

УДК 669.788:539.37

doi:10.24412/0136-4545-2025-4-29-34

EDN:MBDPRQ

©2025. Ж.Л. Глухова¹

О ФОРМОИЗМЕНЕНИИ НАВОДОРОЖЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ ПЛАСТИН В ПРОЦЕССЕ ИХ ДЕГАЗАЦИИ

В настоящей статье описаны закономерности формоизменения наводороженной палладиевой пластины в процессе ее дегазации. Установленные экспериментально закономерности водородоупругого формоизменения образцов могут быть использованы в технологиях водородной обработки и для решения прикладных задач водородной энергетики.

Ключевые слова: водород в металлах, водородоупругость, палладиевая пластинка, формоизменение

Введение. Безопасное хранение водорода – одна из актуальных задач водородной энергетики. Перспективным является способ хранения водорода в металлгидридах. Поэтому эксперименты по изучению процессов сорбции и десорбции водорода гидридообразующими металлами позволяют решать не только различные теоретические задачи, стоящие перед исследователями взаимодействия водорода с материалами, но и имеют чисто практическое значение.

Процессы диффузии атомов водорода в металлах и возникновение при этом упругих напряжений вызывают разнообразные эффекты, которые являются различными сторонами одного явления – водородоупругости [1]. Распределение водорода, вызываемое градиентами его концентрации, а также деформацией среды, описывается системой связанных дифференциальных уравнений в частных производных, называемых уравнениями водородоупругости [2]. Этой же системой описывается и обратный эффект – деформация металла, вызванная процессом распределения водорода. Её решение в аналитическом виде вызывает трудности. Для решения задач такого рода используются численные методы [3].

Цель настоящей работы – установить закономерности формоизменения наводороженной палладиевой пластины в процессе ее дегазации.

1. Методика проведения исследований. В исследованиях была использована водородо-вакуумная установка, которая позволяет проводить бароупругое нагружение образцов водородом, наблюдать и измерять стрелу прогиба консолюльно закрепленной пластинки в ходе эксперимента. На рисунке 1 показана рабочая камера данной установки, выполненная из нержавеющей стали, и ее связь

¹ Глухова Жанна Лукьяновна – канд. физ.-мат. наук, доцент каф. физики ДонНТУ, Донецк, e-mail: zhglukhova@yandex.ru.

Glukhova Zhanina Lukyanovna – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Donetsk National Technical University, Donetsk, Chair of Physics.

с другими блоками. Образец (1) из палладиевой фольги жестко крепится одним концом в держателе (2). Наблюдение за изгибом образца осуществляется катетометром (3) через окно (4), закрытое оптическим стеклом. Вакуумирование рабочей камеры осуществляется форвакуумным насосом (5). Остаточное давление в камере измеряется термопарным вакуумметром (6). Образец нагревают электропечью (7), контролируя температуру с помощью хромель–алюмелевой термопары (8).

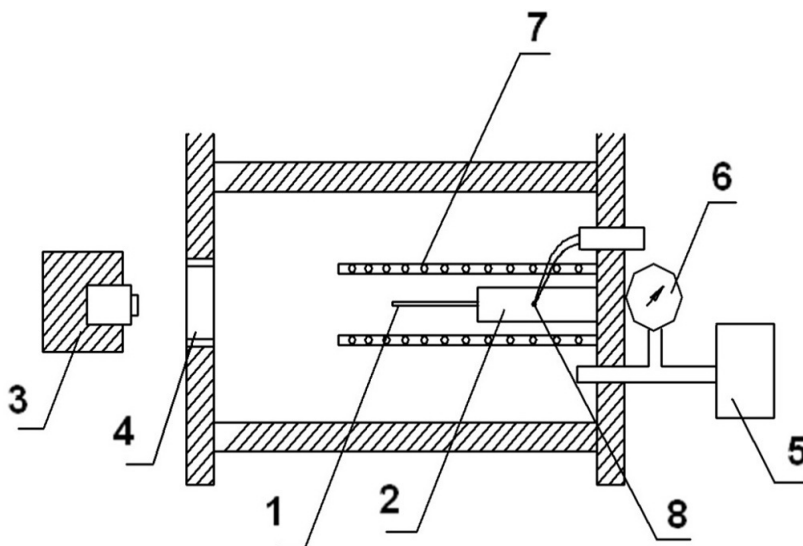


Рис. 1. Рабочая камера водородо-вакуумной установки и ее связь с другими блоками: 1 – образец; 2 – держатель; 3 – катетометр; 4 – окно; 5 – насос; 6 – вакуумметр; 7 – электропечь; 8 – термопара

Установка имеет следующие характеристики:

- остаточное давление газов в рабочей камере 1.32 Па;
- интервал изменения давлений водорода в рабочей камере $10^3 - 2 \times 10^5$ Па;
- интервал изменения температуры образца $20 - 170^\circ \text{C}$;
- точность поддержания температуры $\pm 0.5^\circ \text{C}$;
- точность измерения стрелы прогиба образца ± 0.2 мм.

В качестве материала для исследования используется палладий в силу специфики его взаимодействия с водородом (высокая водородопроницаемость, растворимость и диффузионная подвижность) и большого практического значения этого металла. Палладий, будучи благородным металлом, обеспечивает высокую активность поверхности образцов. Это в сочетании с использованием в экспериментах диффузионно-очищенного водорода гарантирует надежность результатов и установленных закономерностей.

Для исследования формоизменения палладиевой пластины при ее одностороннем и резком насыщении водородом (водородном «ударе») и последующей дегазации использовали палладий, содержащий следующие примеси (в вес. %): Pt – 0.009, Rh – 0.002, Fe – 0.009, Si – 0.001. Из него прокатали фольгу толщиной

0.28 мм и вырезали образцы в виде пластинок размером $68 \times 5.5 \times 0.28$ мм. Образцы отжигали в вакууме (10^{-2} мм рт. ст.) при температуре 600°C в течение одного часа и охлаждали с печью до 20°C . Отжиг проводили на специально выполненной из нержавеющей стали подложке, чтобы исключить возможность внесения деформации при помещении и извлечении образца из камеры для отжига.

Одну сторону образца покрывали медной пленкой способом электролитического осаждения меди из раствора серной кислоты и медного купороса. Электролиз проводили при комнатной температуре, плотность тока равнялась 2–6 А/дм². Толщина медного покрытия, определенная по массе осажденной меди, составляла 1.5 мкм. Пленка такой толщины в интервале температур от 150°C до 100°C представляет собой непроницаемую мембрану для водорода. Таким образом достигалось одностороннее насыщение и дегазация образца.

Эксперименты проводили по следующей схеме. Образец одним концом закрепляли горизонтально в рабочей камере водородо-вакуумной установки таким образом, что ее верхней стороной была та, что покрыта медью. Соответственно, наблюдаемые экспериментально прогибы пластины были направлены вверх. Смещение свободного конца пластинки под воздействием водорода наблюдали через окно рабочей камеры. Величину смещения измеряли катетометром с точностью ± 0.2 мм. После монтажа образца в камере для стабилизации его состояния проводили 3 термоцикла, нагревая и охлаждая образец в вакууме (10^{-2} мм рт. ст.) от комнатной температуры до температуры, при которой проводится серия экспериментов. Стабилизированный таким образом образец нагревали до заданной температуры, которая в процессе эксперимента затем поддерживалась постоянной. Выдерживали образец в вакууме при этой температуре в течение 0.5 часа. Далее осуществляли быстрый (за 1–5 с) напуск диффузионно-очищенного водорода в рабочую камеру до заданного давления. Изобарическая выдержка при этом давлении длилась от 0.5 до 1 часа, пока образец не приходил в стационарное состояние. Затем камера дегазировалась, и водород эвакуировался из образца до достижения стационарного состояния палладиевой пластины (это достигалось в течение от 0.5 до 1 часа).

2. Результаты эксперимента и их анализ. Ранее [4, 5] экспериментально установлено, что при односторонних воздействиях водорода различных давлений и при различных температурах (в процессах сорбции и десорбции водорода) Pd-пластина закономерно изменяет свою форму. При этом за полный цикл (насыщение-дегазация) формоизменение практически полностью обратимо. На первой стадии цикла при насыщении водородом в формоизменении можно условно выделить обратимую и остаточную составляющие. Показано [1], что наблюдаемые экспериментально закономерности поведения остаточного формоизменения на стадии насыщения водородом связаны с торможением водородоупругими напряжениями процесса выравнивания концентрации водорода по толщине пластины. Необратимые формоизменения при насыщении и их поведение в зависимости от давления при различных температурах можно объяснить

остаточными градиентами концентрации, обусловленными синергетическим эффектом влияния водородных концентрационных напряжений на процесс диффузии водорода. Обратимое формоизменение является прямым следствием наличия в образце градиентов концентрации водорода.

Интересным проявлением влияния водородных концентрационных напряжений на распределение водорода в пластине являются формоизменения, наблюдаемые в процессе дегазации образцов в экспериментах, описанных в [1]. На рисунке 2 представлены временные зависимости стрелы прогиба палладиевой пластины при ее одностороннем насыщении водородом (кривая 1), а также при последующей дегазации (кривая 2) при 140°C и давлении водорода 0,9 атм. Кривая 2 представляет абсолютные значения стрелы прогиба пластины при дегазации (так как изгиб пластины происходит в обратном направлении, то условно можно считать Δy отрицательными).

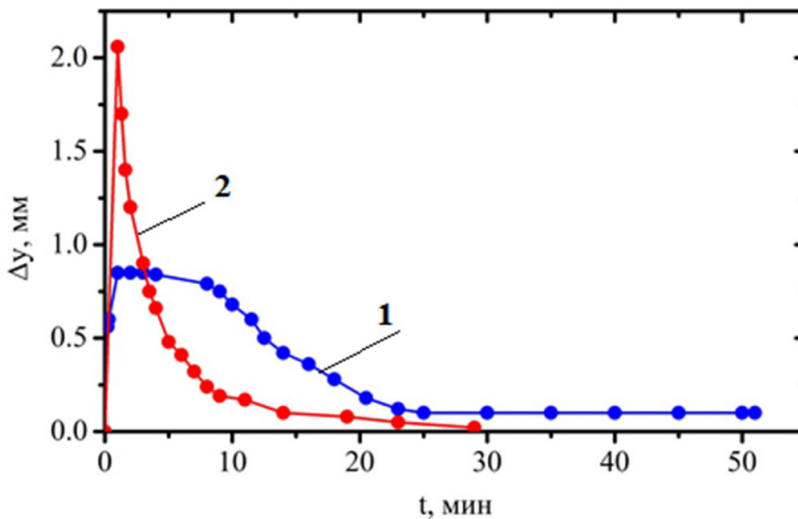


Рис. 2. Временная зависимость стрелы прогиба пластины при ее одностороннем насыщении водородом при 140°C и давлении водорода 0,9 атм., а также последующей дегазации; кривая 1 соответствует процессу насыщения; кривая 2 соответствует процессу дегазации

И первая, и вторая кривые на рисунке 2 показывают, что максимальные значения стрелы прогиба (формоизменения) образца наблюдаются в первые моменты насыщения и дегазации. Однако видно, что максимальные значения стрелы прогиба и ход временной зависимости формоизменения при насыщении пластины и при дегазации существенно отличаются. Максимальные формоизменения напрямую связаны с максимальными градиентами концентрации водорода по толщине пластины. Различия по абсолютной величине значений максимальных формоизменений при насыщении и дегазации можно объяснить разной скоростью изменения концентрации водорода на входной (не покрытой медью) стороне пластины при насыщении и дегазации. И эти различия увеличиваются с увеличением давления в камере при постоянной температуре (см. кривые 1 и 2

на рис. 3). Рост максимального формоизменения с увеличением давления «водородных ударов» при постоянной температуре объясняется возрастанием растворимости водорода в металлах в соответствии с законом Сивертса. При постоянной скорости подачи водорода в камеру с увеличением давления водорода время, в течение которого в приповерхностном слое металла устанавливается концентрация водорода, близкая к равновесной растворимости, увеличивается. Этот фактор и диффузия водорода в металле приводят к уменьшению градиентов концентрации водорода на начальных этапах насыщения образца водородом. Так как дегазация образца происходит при постоянном вакуумировании рабочей камеры, то можно предположить, что уже в первые секунды концентрация в приповерхностном слое пластины уменьшается до минимальных значений, что и вызывает появление максимальных градиентов концентрации по толщине пластины больших, чем при насыщении образца. Скорость диффузии также пропорциональна градиенту концентрации. Поэтому различаются временные зависимости стрелы прогиба пластины: при насыщении – меньшие градиенты концентрации и медленнее уменьшается Δy и при дегазации – большие градиенты концентрации и быстрее уменьшается Δy .

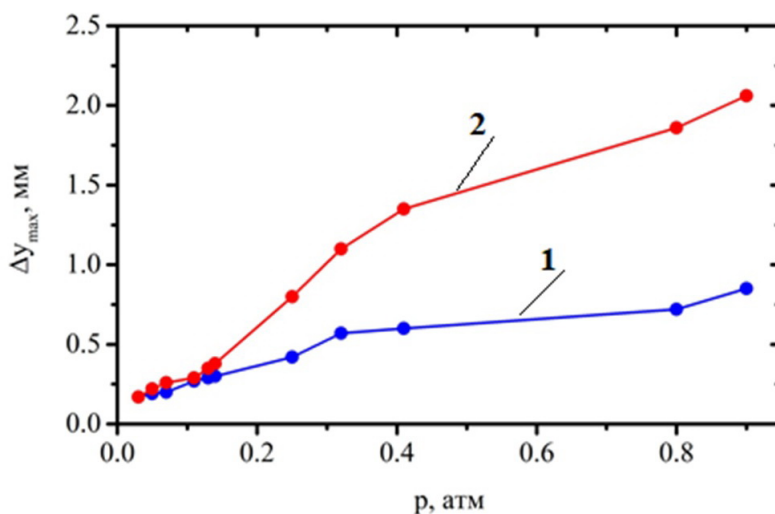


Рис. 3. Зависимость максимального формоизменения пластины от давления водорода при 140°C ; кривая 1 – при ее одностороннем насыщении водородом; кривая 2 – при последующей дегазации

Заключение. Таким образом, наводороженные палладиевые пластины при их последующей дегазации изменяют свою форму закономерным образом. Установленные экспериментально закономерности водородоупругого формоизменения образцов могут быть использованы в технологиях водородной обработки и для решения прикладных задач водородной энергетики.

1. Goltsov V.A. Hydrogen elasticity effect and its importance in diffusion of concentration inhom-

- geneities in metals / V.A Goltsov, Zh.L. Glukhova, A.L. Redko // Int. Journal Hydrogen Energy. – 1997. – Vol. 22. – P. 179–183.
2. Гольцов В.А. Водородоупругое формоизменение палладиевой пластины. Теоретическое описание / В.А. Гольцов, Ж.Л. Глухова // Физика металлов и металловедение. – 2001. – № 3. – С. 21–25.
 3. Молчанов И.И. Численные методы решения некоторых задач теории упругости. – К.: Наукова думка, 1979. – 235 с.
 4. Глухова Ж.Л. Явление водородоупругости в системах металл-водород / Ж.Л. Глухова, В.А. Гольцов // Альтернативная энергетика и экология. – 2014. – № 1. – С. 138–151.
 5. Щеголева Т.А. Методика экспериментального исследования формоизменения металлических пластин / Т.А. Щеголева, Ж.Л. Глухова, А.В. Ветчинов // Журнал теоретической и прикладной механики. – 2021. – № 3 (76). – С. 25–31.

Zh.L. Glukhova

On the shape changes of hydrogenated palladium plates during their degasation.

This article describes the examples of shape changes of a hydrogenated palladium plate during its degassing. The experimentally established examples of hydrogen-elastic shape changes of the samples can be used in hydrogen processing technologies and for solving applied problems in hydrogen energy.

Keywords: *hydrogen in metals, hydrogen elasticity, palladium plate, and shape change.*

*Статья поступила в редакцию 18.11.2025;
доработана 08.12.2025;
рекомендована к печати 19.12.2025.*