



УДК 669.234.017.3:669.788
DOI: 10.21122/1683-6065-2018-92-3-110-117

Поступила 28.06.2018
Received 28.06.2018

ГРАДИЕНТНЫЙ МАТЕРИАЛ PD-PDH_x

М. В. ГОЛЬЦОВА, Г. И. ЖИРОВ, Д. А. НАЗАРОВ, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 65. E-mail: pmstm@bntu.by

В работе проведен анализ видеозаписи изгиба палладиевой пластины при ее одностороннем насыщении газообразным водородом в условиях $T = 130$ °С, ступенчатые напуски водорода до $P_{H_2} = 0,01, 0,033, 0,05$ МПа. Для экспериментов были использованы палладий чистотой 99,98% в виде пластины размером $68 \times 5,5 \times 0,27$ мм, электролитически покрытый медью с одной стороны, и специально сконструированная водородо-вакуумная установка. Показано, что изгиб пластины развивается в два этапа: вначале быстро достигает величины, значительно превосходящей толщину пластины, затем пластина распрямляется. Этап распрямления в данных условиях эксперимента длится значительно медленнее этапа изгиба, при этом распрямление пластины происходит не полностью, а с сохранением незначительного остаточного формоизменения. Повторные напуски водорода приводят к снижению величины максимального изгиба пластины. Первопричиной изгиба палладиевой пластины при одностороннем насыщении водородом являются возникающие градиенты концентрации водорода, вызывающие, в свою очередь, градиенты дилатации кристаллической решетки металла. Однако ответственность за обратимое поведение палладиевой пластины при изгибе несет временно существующий градиентный материал Pd-PdH_x: в первоначальные этапы насыщения вблизи поверхности, насыщаемой водородом, в пластине формируется твердый раствор водорода в палладии PdH_x, в то время как более глубокие слои пластины со стороны медного покрытия еще свободны от водорода. По мере выравнивания концентрации водорода в пластине по сечению происходит ее распрямление.

В рамках обсужденной модели рассчитаны параметры временно существующего градиентного материала Pd-PdH_x. Результаты работы представляют интерес для разработки водородных сенсоров-датчиков утечек водорода.

Ключевые слова. Внутренние напряжения, палладий, наводораживание, локализованный слой, формоизменение, изгиб.

Для цитирования. Гольцова М. В. Градиентный материал Pd-PdH_x / М. В. Гольцова, Г. И. Жиров, Д. А. Назаров // Литье и металлургия, 2018. Т. 92. № 3. С. 110–117. DOI: 10.21122/1683-6065-2018-92-3-110-117.

GRADIENT MATERIAL PD-PDH_x

M. V. GOLTSOVA, G. I. ZHIROV, D. A. NAZAROV, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosti ave. E-mail: pmstm@bntu.by

There was analyzed videotape recording of palladium plate bending during its one-side saturation with hydrogen in experimental conditions of isothermal temperature 130 °C, step hydrogening up to $P_{H_2} = 0,01, 0,033, 0,05$ MPa. For experiments pure palladium plate of $(68 \times 5,5 \times 0,27)$ mm size electrolytically covered with copper was used as well as specially constructed hydrogen vacuum device. It is shown, that palladium plate bending processes in two stages. In the first stage it is very intensive and quickly reaches values much more than plates thickness. In the second stage the plate is returning to initial state but fixing a small residual form changing. The second stage is much more slow than the first one. Repeated hydrogening lead to a decrease in the maximum bending of the plate. It is shown that the bending is caused by internal stresses induced by hydrogen concentration gradients but the responsibility of such a behavior possessed by temporarily existing gradient material Pd-PdH_x. In the first moments of saturation the layer of PdH_x is formed in palladium subsurface layers and a side near copper is free from hydrogen. As hydrogen concentration in plate becomes equal through the plate thickness, the plate returns to initial form.

There were calculated parameters of temporarily existing gradient material Pd-PdH_x in frames of model discussed. Results of the work are of interest for development of hydrogen sensors.

Keywords. Internal stresses, palladium, hydrogenation, localized layer, form-changing, bending.

For citation. Goltsova M. V., Zhirov G. I., Nazarov D. A. Gradient material Pd-PdH_x. Lit'e i metallurgija = Foundry production and metallurgy, 2018, vol. 92, no. 3, pp. 110–117. DOI: 10.21122/1683-6065-2018-92-3-110-117.

Введение

Внутренние напряжения в металлах, покрытиях, отливках, сварных соединениях и других металлических материалах и изделиях являются одним из основных вопросов металлургии и материаловедения. Впервые внутренние напряжения начал изучать в 1886 г. русский инженер Николай Вениаминович Ка-

лакуцкий. Его авторству принадлежат объяснение механизма образования внутренних напряжений, разработки методики их количественного определения и способов удаления вредных и создания полезных остаточных напряжений. Эти результаты были впервые изложены в [1]. К настоящему времени издано большое количество работ, посвященных внутренним напряжениям в стали и сплавах различной природы, например, [2].

Внутренние напряжения подразделяют в зависимости от объемов, в которых они уравниваются. Наиболее заметными по своему влиянию являются напряжения первого рода, уравнивающиеся в объемах всего изделия. Именно они вызывают коробление деталей и заготовок и в случае, если по своей величине превзойдут предел прочности, – образование трещин.

При термической обработке основным фактором, определяющим уровень возникающих внутренних напряжений, является прежде всего скорость охлаждения, затем форма детали. Быстрая скорость охлаждения вызывает возникновение градиента температур по сечению либо между различными частями детали. Чем больше неравномерность охлаждения, тем больше градиент температур, тем соответственно больше возникающие термические напряжения.

В [3] было показано, что при неравномерном насыщении металла водородом возникающий градиент концентрации водорода вызывает в металле появление внутренних напряжений первого рода, что приводит к формоизменению (короблению) испытуемого образца. Если возникающие водородные концентрационные напряжения не превосходят предел упругости образца, то они описываются уравнениями, подобными уравнениям термоупругости. Описываемое явление по аналогии с термоупругостью получило название «водородоупругость» [4] и было подробно исследовано на модельном для систем Me-H-материале – палладии экспериментально и теоретически [5] вначале при низких (100–150 °C) [6–8], затем при высоких температурах [9–12].

Основной особенностью водородного воздействия на палладий является, во-первых, его обратимость: на начальных этапах одностороннего проникновения водорода в палладий происходят изгибы образца, при последующей выдержке – пластина распрямляется практически полностью (в некоторых случаях остается остаточное формоизменение). Во-вторых, при определенных условиях упругие обратимые изгибы палладиевой пластины, вызванные проникновением водорода, по своему значению более чем в 3 раза превосходят значение обратимых изгибов палладиевой пластины в упругой области при чисто механическом нагружении. Иными словами, существуют условия (насыщение водородом), при которых упругая область материала увеличивается в 3 раза и материал при насыщении водородом демонстрирует обратимые изгибы такой величины, которые при обычном механическом нагружении неизбежно бы вызвали пластическую деформацию.

В работе [9] разработана феноменологическая модель наблюдаемого явления. Согласно этой модели, ответственность за аномально большие изгибы палладиевой пластины под воздействием градиентов концентрации водорода несет образующийся временно существующий (до момента выравнивания концентрации по сечению образца) слой PdH_x . Концентрация водорода в этом слое соответствует равновесной концентрации водорода на поверхности образца. Внутренние слои пластины в начальный период одностороннего насыщения являются чистым от водорода металлом. Таким образом, одностороннее насыщение палладиевой пластины водородом приводит к образованию временно существующего градиентного материала $Pd-PdH_x$.

Градиентные материалы – это материалы, функциональные свойства которых изменяются по крайней мере в одном измерении частицы, пленки или объемного образца [13] вследствие изменения химического состава (либо структуры материала). Классическое получение градиентных (либо, как их еще называют, функционально-градиентных) материалов – сварка, пайка материалов с различающимися свойствами, спекание разнородных слоев, изменение степени модификации поверхности либо степени наполнения (для полимеров). Эти материалы в основном используются для работы в условиях больших градиентов механических напряжений и температуры. Временно существующий градиентный материал $Pd-PdH_x$ образуется и работает в условиях возникновения больших градиентов концентрации водорода.

К настоящему времени достаточно хорошо изучены закономерности поэтапного развития формоизменения (коробления) палладиевой пластины в широком интервале температур и давлений. Модель градиентного сплава использовали в этих работах для объяснения наблюдаемого феномена, однако параметры образующегося в результате одностороннего насыщения сплава не обсуждались. В настоящей работе поставлена задача осуществить расчет некоторых параметров образующегося в результате одностороннего насыщения водородом градиентного сплава $Pd-PdH_x$.

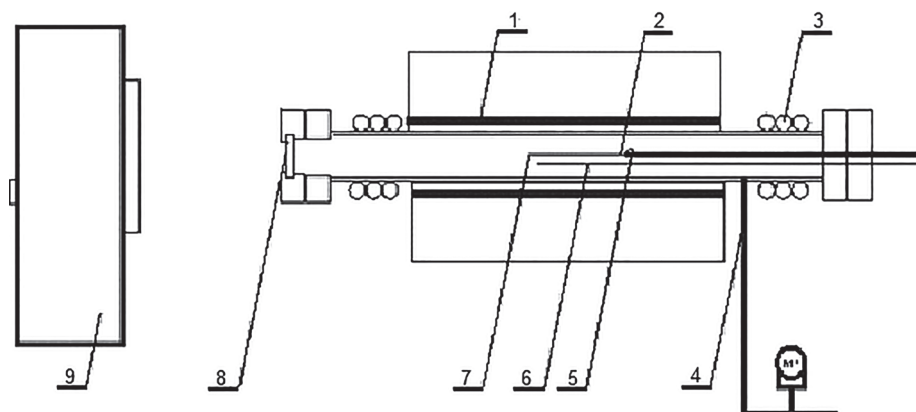


Рис. 1. Рабочая камера установки ВВУ-4 и блок для наблюдения: 1 – электропечь; 2 – образец; 3 – холодильники; 4 – патрубок для подачи водорода – окно; 5 – держатель; 6 – хромель–алюмелевая термопара; 7 – свободный конец образца; 8 – окно; 9 – катетометр

Материал и методика эксперимента

В работе использовали палладий чистотой 99,98%. Пластины размером 68×5,5×0,27 мм, отполированные на войлочном полотне с обеих сторон и обезжиренные затем спиртом, были изогнуты в форме буквы «Г», но таким образом, чтобы длина загнутого конца составляла 3 мм. Образцы закрепляли на обезжиренной подложке из нержавеющей стали и проводили полный отжиг в вакууме (~1,33 Па) при температуре 700 °С в течение 1 ч.

Чтобы нанести одностороннее электролитическое покрытие, одну сторону палладиевой пластины покрывали цапон-лаком. Другую сторону обрабатывали в водном растворе серной кислоты (4,25%) с растворенным в нем медным купоросом в течение 30 с при плотности тока 5–7 А/дм². Толщина медного покрытия составила ~0,75 мкм. Перед экспериментом цапон-лак с защищенной стороны снимали спиртом.

Эксперименты проводили в специально сконструированной водородо-вакуумной установке ВВУ-4 [9], которая состоит из рабочей камеры (рис. 1) и вспомогательных блоков. Образец 2 одним торцом закрепляли в держателе 5, при этом сторона образца с медным покрытием располагалась сверху. После закрепления рабочая часть образца составляла 60 мм.

Для снятия остаточных напряжений образец подвергали низкотемпературному вакуумному отжигу непосредственно в рабочей камере: нагрев до температуры эксперимента со скоростью 3 К/мин и охлаждение с печью. После трех циклов отжига образец переставал реагировать (слегка изгибаться) на дальнейшие нагревы и охлаждения.

Эксперименты проводили в следующем порядке.

Образец нагревали со скоростью 3 К/мин до температуры эксперимента 130 °С и выдерживали при этой температуре 20 мин. После этого в рабочую камеру подавали диффузионно очищенный водород через патрубок 4 до давления 0,01 МПа. Регистрацию изменений стрелы прогиба свободного торца образца осуществляли через кварцевое окно 9. Для этого использовали катетометр с подсоединенной к нему видеокамерой Samsung. После того, как образец приходил в стабильное состояние, его выдерживали в данных условиях дополнительно 10 мин, и затем подавали следующую порцию водорода – при той же температуре, поднимая давление водорода от 0,01 до 0,033 МПа, регистрируя и выдерживая образец до стабилизации его формы, с дополнительной выдержкой после стабилизации в течение 10 мин. Таким образом, был осуществлен трехкратный напуск водорода в рабочую камеру, в третьем случае конечное давление водорода после стабилизации образца было повышено от 0,033 до 0,050 МПа. Значения конечных давлений в рабочей камере выбирали из тех соображений, чтобы осуществить многократный напуск, но работать в области твердого раствора водорода в палладии, не превышая критическое давление водорода (равное для 130 °С – 0,059 МПа) с целью избежать развития в образце гидридного превращения.

Полученную видеозапись затем расшифровывали кадр за кадром в программе Pinnacle Studio. Использование видеозаписи было особенно важно в тех случаях, когда изгиб образца развивался в течение нескольких секунд. Ошибка измерения величины стрелы прогиба при видеозаписи составила 0,03 мм.

Эксперименты проводили в изотермических условиях. Измерение и поддержание температуры постоянной осуществляли с помощью прибора «ТРИЦ-02 плюс» с точностью ±1 К.

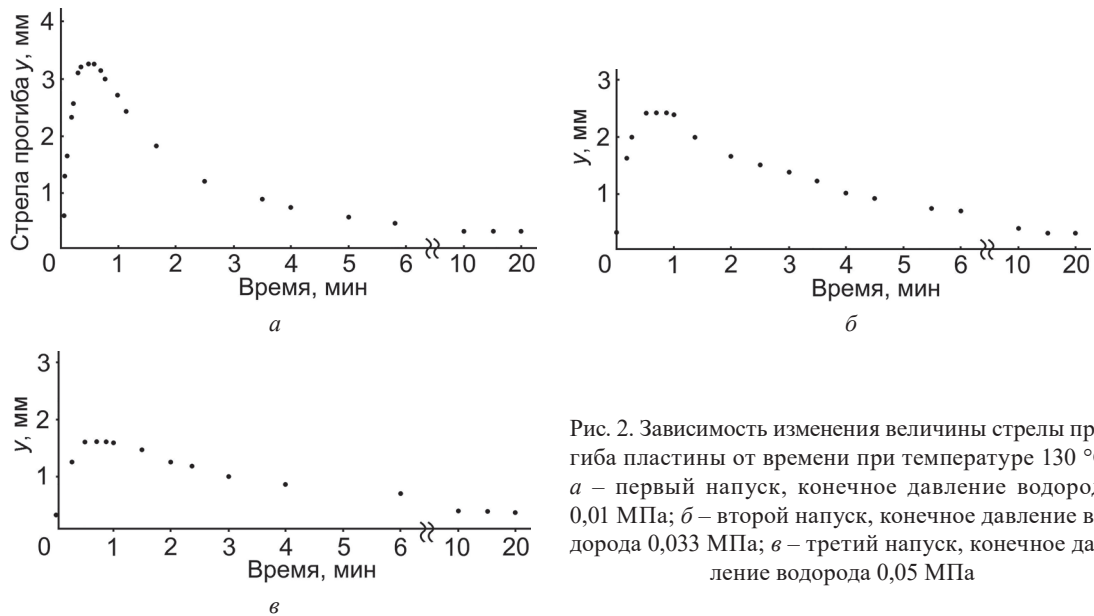


Рис. 2. Зависимость изменения величины стрелы прогиба пластины от времени при температуре 130 °С: *a* – первый напуск, конечное давление водорода 0,01 МПа; *б* – второй напуск, конечное давление водорода 0,033 МПа; *в* – третий напуск, конечное давление водорода 0,05 МПа

Результаты экспериментов и их обсуждение

Зависимость величины стрелы прогиба пластины от времени приведена на рис. 2. Анализ полученных результатов показывает следующее.

При первом напуске условия одностороннего насыщения водородом были 130 °С, $P_{H_2} = 0,01$ МПа. Реакция палладиевой пластины на водородное воздействие в данных условиях эксперимента развивалась в несколько этапов. Важно, что напуск водорода в рабочую камеру длился 2,56 с, и уже во время напуска пластина претерпела сильный изгиб: через 3 с (рис. 2, *a*) стрела прогиба достигла 0,6 мм. Интенсивный изгиб пластины продолжался до некоего максимального значения (в данном случае пластина достигла максимального изгиба, равного 3,24 мм за 29 с).

В течение последующих 6 с пластина пребывала в состоянии максимального изгиба. Затем, начав в первые 30 с перехода через максимум формоизменения распрямляться так же интенсивно, как и изгибалась (рис. 3), пластина быстро затормозила распрямление. В целом этап распрямления длился в 8 раз медленнее этапа изгиба. При этом распрямление пластины прошло не полностью, а с сохранением остаточного формоизменения, равного 0,36 мм, которое в течение 15 мин дополнительной выдержки не изменялось (рис. 2, *a*).

После выдержки осуществляли второй напуск водорода, повысив давление водорода в рабочей камере до 0,033 МПа (рис. 2, *б*). Повторный напуск вызвал формоизменение пластины, так же развивающееся в два этапа, и в целом подобную первичному напуску динамику процесса, однако пик изгиба достиг меньшей величины (2,4 мм против 3,24 мм в первом напуске). Время достижения пика практически не изменилось: при первом напуске пиковое значение изгиба составило 29 с, при повторном напуске – 30 с. Время пребывания пластины в максимально изогнутом положении возросло до 30 с. Остаточное формоизменение после второго напуска, так же как и в первом случае, составило 0,3 мм.

При третьем напуске водорода (рис. 2, *в*) наблюдалось дальнейшее уменьшение пикового значения изгиба (его максимальное значение составило 1,59 мм), другие характерные моменты остались неизменными. Образец также пребывал в максимально изогнутом состоянии в течение 20 с, распрямился с сохранением того же значения остаточного формоизменения 0,3 мм.

Обсудим полученные результаты.

Наблюдаемая величина изгиба с точки зрения теории упругости [14] является большой в том смысле, что эта величина намного больше толщины испытываемой пластины (0,27 мм). Это означает [14], что срединная поверхность пластины также испытывает деформации растяжения, удлиняется и в материале испытываемого образца наряду с нормальными напряжениями

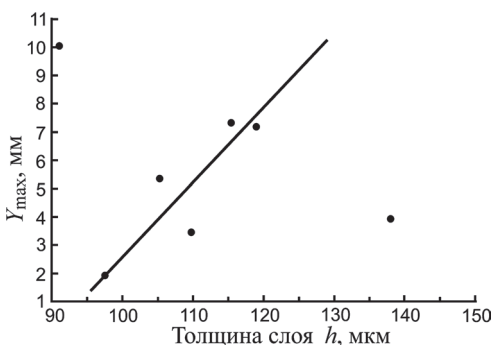


Рис. 3. Зависимость максимальных изгибов пластины от толщины локализованного слоя

от изгиба возникают и нормальные напряжения от растяжения (так называемые «мембранные напряжения»). Такая пластина, согласно теории упругости, не является жесткой и в этом случае упругая характеристика пластины становится нелинейной. Однако не представляет сомнения, что первопричина изгиба палладиевой пластины при одностороннем насыщении водородом – возникающие градиенты концентрации водорода.

Общеизвестно, что водород, как любая примесь внедрения [15], расширяет кристаллическую решетку металла. В результате того, что по условиям эксперимента свободное проникновение водорода в палладий осуществляется только с одной стороны (медное покрытие является барьером), происходит дилатация внешних слоев металла. Соответственно внешние слои с большим параметром решетки стремятся расшириться и испытывают соответственно напряжения сжатия. Поскольку водород проникает в пластину по всей поверхности, его воздействие эквивалентно распределенной нагрузке.

Фактически при одностороннем насыщении водородом палладиевой пластины образование временно существующего материала Pd-PdH_x проявляет себя через изгиб испытываемой пластины. Медным покрытием в данном случае пренебрегаем, поскольку именно образование временного локализованного слоя твердого раствора водорода в палладии PdH_x является регулирующим изгиб пластины параметром – наличие медного покрытия в отсутствие водородного воздействия к изгибу пластины не приводит. Основное отличие временно существующего градиентного материала состоит в том, что ширина образующегося слоя PdH_x является изменяющейся в процессе насыщения водородом величиной. Само существование в одном образце слоев с разной величиной периода кристаллической решетки (кристаллическая решетка слоя PdH_x в результате проникновения водорода претерпела дилатацию) представляет собой аналогию с биметаллическими пластинами, работа которых также основана на неодинаковой дилатации кристаллической решетки слоев, обладающих разным коэффициентом температурного расширения [14, с. 367]. В таких материалах, претерпевающих в результате внешнего воздействия разную степень расширения кристаллической решетки, слой с большим параметром решетки будет подвергаться изгибу и сжатию, а второй слой – изгибу и растяжению [14]. Эти слои теоретически должны быть разделены срединной плоскостью, в которой напряжений нет. Такова природа возникновения внутренних напряжений, возникающих вследствие неравномерного (одностороннего) насыщения образца водородом.

Наша модель, так же как и в работе [9], заключается в том, что максимальный изгиб пластины соответствует образованию локализованного в приповерхностных слоях образца слоя PdH_x за счет сил межатомного притяжения. При этом, по нашим оценкам, согласно диаграмме состояния Pd-H [15], максимальное содержание водорода в таком слое в условиях данного эксперимента будет составлять H/Pd ~ 0,037, где 0,037 – соотношение атомов водорода к атомам палладия. Эта величина соответствует разбавленным твердым растворам водорода в палладии, тем удивительнее столь сильный отклик пластины на одностороннее насыщение. Согласно литературным данным [15, 16], такое содержание водорода в палладии вызывает изменение модуля упругости.

Когда водород из внешнего локализованного слоя начинает проникать в более глубокие слои образца, градиент дилатации кристаллической решетки уменьшится и пластина начинает распрямляться. Следовательно, индуцируемое водородом формоизменение пластины будет определяться двумя факторами: коэффициентом диффузии водорода $D(T)$ и растворимостью водорода в металле, $n_0(T, P_{H_2})$. При этом $D(T)$ определяет толщину автолокализованного слоя водорода, а $n_0(T, P_{H_2})$ – изменение его геометрических размеров по сравнению со слоем исходного металла, ненасыщенного водородом.

Используя данное в математической теории диффузии [16] решение одномерной диффузионной задачи с переменным коэффициентом диффузии D , являющимся степенной функцией концентрации (n) диффузанта, можно рассчитать ширину образовавшегося локализованного слоя PdH_x как глубину проникновения фронта диффузанта в момент времени t . Для этого используем формулу

$$h = 2w \sqrt{D_0 t},$$

где h – искомая толщина слоя PdH_x; D_0 – коэффициент диффузии водорода при данной температуре эксперимента, для $T = 130$ °C $D_0 = 3,95 \cdot 10^{-10}$ м²/с; t – время достижения максимального изгиба пластины; w – константа, определяющая движение фронта диффузанта с конечной скоростью.

В работе [16] показано, что для случая локализованного слоя $w = 0,36$.

Расчет показывает, что в условиях нашего эксперимента толщина локализованного слоя PdH_x составляет 77 мкм. Это означает, что слой свободного от водорода палладия составляет $270 - 77 = 193$ мкм. На грани-

це этих слоев относительные удлинения обоих материалов (Pd и PdH_x) будут равны для сохранения целостности пластины.

Воспользовавшись формулами для расчета пластин на изгиб [14] и аналогиями термо- и водородоупругости, можно приближенно оценить величины нормальной силы и изгибающих моментов в слоях, а также действующие в них напряжения. Сложности заключаются в том, что поскольку испытываемая пластина по величине изгибов, индуцированных водородом, проявляет себя гибкой мембраной [14], ее упругая характеристика становится нелинейной и соответственно расчет мембраны в этой области необходимо выполнять на основе нелинейной теории упругости. Такие расчеты еще станут предметом наших будущих работ. Отметим следующее.

Несомненно, если гипотеза о локализации водорода вблизи внешней поверхности образца и образовании локализованного слоя PdH_x в начальные этапы одностороннего наводороживания пластины верная, то должна быть определенная зависимость между формированием локализованного слоя PdH_x и формоизменением исследуемой пластины. Чтобы проверить эту гипотезу, воспользуемся результатами работы [9], в которой было исследовано формоизменение палладиевой пластины при одностороннем наводороживании в изотермических условиях при $T = 240$ °С, но при различных давлениях газообразного водорода. Проведенные нами расчеты зависимости максимального формоизменения пластины y_{max} от толщины h локализованного слоя PdH_x представлены на рис. 3. Хорошо прослеживается корреляция: чем больше толщина сформированного локализованного слоя PdH_x , тем больше максимальный изгиб пластины. Очень важно, что в работе [9] после каждого напуска водорода проводили полную дегазацию испытываемого образца, поэтому каждый напуск водорода можно считать однократным. В то время как в эксперименте, описанном в данной работе, повторные напуски водорода проводили без промежуточных дегазаций и являлись многократными. Сходства и различия воздействий одно- и многократного напуска водорода на реакцию палладиевой пластины при ее одностороннем насыщении водородом еще будут обсуждаться в наших следующих работах.

Практическая значимость работы

Наблюдаемый эффект обратимых изгибов палладиевой пластины под воздействием водорода, как отмечалось выше, это часть более общего явления водородоупругости, и, кроме общенаучного значения, может иметь конкретное практическое применение. Водород в настоящее время используется в металлургическом производстве (для восстановления некоторых цветных металлов из их оксидов), электронной промышленности (на различных этапах производства чипов), нефтехимической (в гидрогенизационных процессах нефтепереработки), химической промышленности (для синтеза хлороводорода и аммиака). Но особый интерес к использованию водорода возник в последние годы в связи с развитием водородной энергетики, в проектах которой водород применяется как в связанном, так и в свободном состоянии. Будучи взрывоопасным элементом в смеси с кислородом, водород требует качественного контроля за его содержанием в атмосфере. Предлагаемые в настоящее время водородные сенсоры (датчики утечек водорода) основаны на различных принципах действия, как правило, на различиях свойств рабочих элементов сенсора в обычном состоянии и в среде водорода, например, на изменении электросопротивления [17], теплопроводности [18], акустических [19] и других свойств. Разрабатываются новые материалы, способные давать наиболее быстрый отклик на изменение состава атмосферы при более низких температурах эксплуатации. Работы по этой тематике не теряют своей актуальности [20, 21].

Проведенные нами исследования открывают возможности разработки быстродействующего водородного сенсора, работающего в широком интервале температур и концентраций водорода, принцип действия которого основан на явлении формоизменения (изгибов) палладиевой пластины с односторонним медным покрытием при насыщении водородом.

Выводы

1. Проведено исследование процесса одностороннего насыщения палладиевой пластины газообразным водородом. В условиях $T = 110$ °С, $P_{\text{H}_2} = 0,01$ МПа пластина изгибается до определенной максимальной величины изгиба и затем при постоянном давлении водорода распрямляется с сохранением остаточного формоизменения. Повторные напуски водорода приводят к снижению величины максимального изгиба пластины.

2. Ответственность за реакцию палладиевой пластины на одностороннее наводороживание несет образующийся в начальные моменты насыщения водородом локализованный слой твердого раствора водорода в палладии PdH_x. Рассчитана толщина локализованного слоя. Показано, что дальнейшие расчеты палладиевых пластин на изгиб в результате водородного воздействия возможны с использованием нелинейной теории упругости.

3. Результаты работы представляют интерес для разработки быстродействующих водородных сенсоров, работающих в широком интервале температур и концентраций водорода.

Выражаем благодарность ассистенту Донецкого национального технического университета Е. Н. Любименко за участие в экспериментальной части работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Большая советская энциклопедия. Электронный ресурс. URL: <https://dic.academic.ru/dic.nsf/bse/>.
2. Коваленко А. Д. **Термоупругость**. Киев: Вища шк., 1975. 216 с.
3. Гольцов В. А. Формоизменение палладиевой пластины под воздействием водорода / В. А. Гольцов, Р. В. Котельва, Т. А. Рюмшина и др. // Физика металлов и металловедение. 1990. Т. 10. С. 135–141.
4. Goltsov V. A., Glukhova Zh. L., Redko A. L. Hydrogen Elasticity effect and its importance in diffusion of concentration inhomogeneities in metals // Intern. J. Hydrogen Energy. 1997. Vol. 22. P. 179–183.
5. Гольцов В. А. Водородоупругое формоизменение палладиевой пластины. Теоретическое описание / В. А. Гольцов, Ж. Л. Глухова // Физика металлов и металловедение. 2001. Т. 91. № 3. С. 21–25.
6. Kotelva R. V., Glukhova Zh. L. Form Changing of Palladium under Hydrogen Treatment // Int. J. Hydrogen Energy. 1997. Vol. 22. no. 2/3. P. 175–177.
7. Гольцов В. А. Формоизменение палладиевой пластины при ее одностороннем насыщении водородом и последующей дегазации / В. А. Гольцов, Ж. Л. Глухова, Р. В. Котельва // Физика металлов и металловедение. 1997. Т. 84. Вып. 5. С. 157–160.
8. Гольцов В. А. Упругое изменение формы палладиевой пластины под действием водорода. Результаты эксперимента / В. А. Гольцов, Ж. Л. Глухова // Физика металлов и металловедение. 2000. Т. 90. № 4. С. 68–73.
9. Гольцова М. В. Особенности формирования градиентного сплава палладий-водород и формоизменение палладиевой пластины в процессе одностороннего насыщения водородом / М. В. Гольцова, Е. Н. Любименко // Физика металлов и металловедение. 2011. Т. 112. № 4. С. 393–403.
10. Гольцова М. В. Влияние температуры на формоизменение палладиевой пластины при ее одностороннем насыщении водородом / М. В. Гольцова, Е. Н. Любименко // Физика металлов и металловедение. 2012. Т. 113. № 2. С. 150–158.
11. Гольцова М. В. Формоизменение палладиевой пластины при ее одностороннем насыщении водородом: влияние скорости роста давления газообразного водорода / М. В. Гольцова, Е. Н. Любименко // Физика металлов и металловедение. 2012. Т. 113. № 11. С. 1073–1079.
12. Любименко Е. Н. Формоизменение палладиевой пластины, индуцированное малыми односторонними водородными воздействиями / Е. Н. Любименко, М. В. Гольцова // Металлофизика и новейшие технологии. 2014. Т. 36. № 2. С. 247–258.
13. Энциклопедический словарь нанотехнологий. Электронный ресурс. URL: <https://dic.academic.ru/dic.nsf/nanotechnology/>.
14. Подскребко М. Д. Сопrotивление материалов. Основы теории упругости, пластичности, ползучести и механики разрушения / М. Д. Подскребко. Минск: Выш. шк., 2009. 670 с.
15. Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. М.: Мир, 1981. 912 с.
16. Райченко А. И. Математическая теория диффузии в приложениях. Киев: Наукова думка, 1981. 389 с.
17. Романова И. Высокочувствительные датчики газа // Электроника: наука, технология, бизнес. 2011. № 1. URL: http://www.electronics.ru/files/article_pdf/2/article_2860_724.pdf.
18. Simon I., Arndt M. Thermal and gas-sensing properties of a micromachined thermal conductivity sensor for the detection of hydrogen in automotive applications // Sensors and Actuators A: Physical. 2002. Vol. 97–98. P. 104–108.
19. Jakubik W. P., Urbańczyk M. W., Kochowski S., Bodzenta J. Bilayer structure for hydrogen detection in a surface acoustic wave sensor system // Sensors and Actuators B: Chemical. 2002. Vol. 82, Issues 2–3. P. 265–271.
20. Hassan K., Iftekhar Uddin A. S. M., Chung Gwiy-Sang. Fast-response hydrogen sensors based on discrete Pt/Pd bimetallic ultra-thin films // Sensors and Actuators B: Chemical. 2016. Vol. 234. P. 435–445.
21. Zhang D., Sun Yan'e, Jiang Chuanxing, Zhang Yong. Room temperature hydrogen gas sensor based on palladium decorated tin oxide/molybdenum disulfide ternary hybrid via hydrothermal route // Sensors and Actuators B: Chemical. 2017. Vol. 242. P. 15–24.

REFERENCES

1. Bol'shaja sovetskaja jenciklopedija. Jelektronnyj resurs [Big Soviet Encyclopedia. Electronic source] URL: <https://dic.academic.ru/dic.nsf/bse/>.
2. Kovalenko A. D. **Termouprugost'** [Thermoelasticity]. Kiev, Vishha shkola Publ., 1975. 216 p.
3. Gol'cov V. A. Formoizmenenie palladievoj plastiny pod vozdejstviem vodoroda [Form-changing of palladium plate under hydrogen action] / V. A. Gol'cov, R. V. Kotel'va, T. A. Rjumshina i dr. *Fizika metallov i metallovedenie = Physics of Metals and Metallography*, 1990, no. 10, pp. 135–141.
4. Goltsov V. A., Glukhova Zh. L., Redko A. L. Hydrogen Elasticity effect and its importance in diffusion of concentration inhomogeneities in metals. *Intern. J. Hydrogen Energy*, 1997, Vol. 22, pp. 179–183.
5. Gol'cov V. A., Gluhova Zh. L. Vodorodouprugoe formoizmenenie palladievoj plastiny. Teoreticheskoe opisanie [Hydrogen elastic form changing of palladium plate. Theoretical Description]. *Fizika metallov i metallovedenie = Physics of Metals and Metallography*, 2001, vol. 91, no. 3, pp. 21–25.
6. Kotelva R. V., Glukhova Zh. L. Form Changing of Palladium under Hydrogen Treatment. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1997, vol. 22, no. 2/3, pp. 175–177.

7. **Gol'cov V. A., Gluhova Zh. L., Kotel'va R. V.** Formoizmenenie palladievoj plastiny pri ee odnostonnem nasyshhenii vodorodom i posledujushhej degazacii [Form changing of palladium plate under its one side hydrogenation and following degassing]. *Fizika metallov i metallovedenie = Physics of Metals and Metallography*, 1997, vol. 84, no. 5, pp. 157–160.
8. **Gol'cov V. A., Gluhova Zh. L.** Uprugoe izmenenie formy palladievoj plastiny pod dejstviem vodoroda. Rezul'taty jeksperimenta [Elastic form changing of palladium plate under hydrogen action. Experimental results]. *Fizika metallov i metallovedenie = Physics of Metals and Metallography*, 2000, vol. 90, no. 4, pp. 68–73.
9. **Gol'cova M. V., Ljubimenko E. N.** Osobennosti formirovanija gradientnogo splava palladij-vodorod i formoizmenenie palladievoj plastiny v processe odnostonnogo nasyshhenija vodorodom [Peculiarities of palladium-hydrogen gradient alloy formation and form-changing of palladium plate in process of one-side saturation with hydrogen]. *Fizika metallov i metallovedenie = Physics of Metals and Metallography*, 2011, vol. 112, no. 4, pp. 393–403.
10. **Gol'cova M. V., Ljubimenko E. N.** Vlijanie temperatury na formoizmenenie palladievoj plastiny pri ejo odnostonnem nasyshhenii vodorodom [Influence of temperature on palladium plate form change at its one-side saturation with hydrogen]. *Fizika metallov i metallovedenie = Physics of Metals and Metallography*, 2012, vol. 113, no. 2, pp. 150–158.
11. **Gol'cova M. V., Ljubimenko E. N.** Formoizmenenie palladievoj plastiny pri ejo odnostonnem nasyshhenii vodorodom: vlijanie skorosti rosta davlenija gazoobraznogo vodoroda [Palladium plate form-change at its one-side saturation with hydrogen: hydrogen pressure increasing rate influence]. *Fizika metallov i metallovedenie = Physics of Metals and Metallography*, 2012, vol. 113, no. 11, pp. 1073–1079.
12. **Ljubimenko E. N., Gol'cova M. V.** Formoizmenenie palladievoj plastiny, inducirovannoe malymi odnostonnimi vodorodnymi vozdeystvijami [Form changing of palladium plate, induced by small one-side hydrogen actions]. *Metallofizika i novejsie tehnologii = Metal Physics and Advanced Technologies*, 2014, vol. 36, no. 2, pp. 247–258.
13. **Jenciklopedicheskij slovar' nanotehnologij. Jelektronnyj resurs** [Encyclopedical dictionary of nanotechnologies]. <https://dic.academic.ru/dic.nsf/nanotechnology>.
14. **Podskrebko M. D.** *Soprotivlenie materialov. Osnovy teorii uprugosti, plastichnosti, polzuchesti i mehaniki razrushenija* [Strength of materials. Fundamentals of the theory of elasticity, plasticity, creep and fracture mechanics]. Minsk, Vyshejschaya shkola Publ., 2009, 670 p.
15. **Vodorod v metallah** [Hydrogen in metals]. Moscow, Mir Publ., 1981. 912 p.
16. **Rajchenko A. I.** *Matematicheskaja teorija diffuzii v prilozhenijah* [Mathematical theory of diffusion in applications]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1981, 389 pp.
17. **Romanova I.** Vysokochuvstvitel'nye datchiki gaza [High sensitive gas sensors]. *Jelektronika: nauka, tehnologija, biznes = Electronics: science, technology, business*, 2011, no. 1, URL: http://www.electronics.ru/files/article_pdf/2/article_2860_724.pdf.
18. **Simon I., Arndt M.** Thermal and gas-sensing properties of a micromachined thermal conductivity sensor for the detection of hydrogen in automotive applications. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2002, vol. 97–98, pp. 104–108.
19. **Jakubik W. P., Urbańczyk M. W., Kochowski S., Bodzenta J.** Bilayer structure for hydrogen detection in a surface acoustic wave sensor system. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2002, vol. 82, Issues 2–3, pp. 265–271.
20. **Hassan K., Iftekhar Uddin A. S. M., Chung Gwi-Sang.** Fast-response hydrogen sensors based on discrete Pt/Pd bimetallic ultra-thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, vol. 234, pp. 435–445.
21. **Zhang D., Sun Yan'e, Jiang Chuanxing, Zhang Yong.** Room temperature hydrogen gas sensor based on palladium decorated tin oxide/molybdenum disulfide ternary hybrid via hydrothermal route. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, vol. 242, pp. 15–24.