

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА И ИЗДЕЛИЙ ГИДРИДА ЦИРКОНИЯ ПОРОШКА ПАЛЛАДИЯ ПРИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ ЦИКЛАХ ГИДРИРОВАНИЯ-ДЕГИДРИРОВАНИЯ С РАЗВИТИЕМ ПРЯМОГО И ОБРАТНОГО $\alpha \rightleftharpoons \beta$ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Д. В. Чулков, П. Г. Бережко, А. Ю. Постников, А. С. Мирясов, Ю. В. Шебалова

РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров Нижегородской обл.
chulkov_vniief@mail.ru

Представлены результаты рентгенодифракционного исследования микроструктурных изменений порошка палладия при последовательных циклах гидрирования-дегидрирования с развитием прямого и обратного $\alpha \rightleftharpoons \beta$ превращений. Анализ микроструктуры проводили на базе полнопрофильного метода моделирования дифракционной картины Whole Powder Pattern Modelling. В качестве рабочих режимов гидрирования и дегидрирования выбраны условия, для которых ранее на массивных образцах палладия было экспериментально установлено явление, так называемого, водородофазового наклепа. Полученные экспериментальные результаты показали, что многократная циклическая водородная обработка (десять циклов) порошка палладия фракции менее 63 мкм не приводит к водородофазовому наклепу. Наибольшее изменение плотности дислокаций и среднего размера ОКР наблюдается при проведении первых двух последовательных циклов гидрирования – дегидрирования.

Введение

В 70-е годы XX века была выдвинута гипотеза и экспериментально подтверждено существование явления управляемого водородофазового наклепа (ВФН) [1]. Данное явление состоит в управляемом переходе металлов в высокопрочные структурные состояния с особыми физическими свойствами, обусловленными воздействием на металл водорода и индуцированных им фазовых превращений. ВФН протекает с развитием внутренней пластической деформации вследствие разности удельных объемов образующихся фаз, а также вследствие формирования локальных градиентов концентрации водорода в матрице металла [2].

Явление ВФН было отмечено и изучено на массивных образцах палладия таких, например, как проволока [3, 4], фольга [5] и монокристаллическая пленка [6]. Было показано, что в определенных условиях как прямое $\alpha \rightarrow \beta$, так и обратное $\beta \rightarrow \alpha$ гидридное превращение массивных образцов палладия может приводить к сильной пластической деформации материала. Существование пластической деформации при водородной обработке палладия подтверждалось как прямыми наблюдениями с использованием просвечивающей

электронной микроскопии [7], так и косвенными методами, одним из которых являлся метод рентгеновской дифракции.

В работе [5] в результате проведения гармонического анализа дифракционного профиля рефлекса (200) палладия было установлено, что ВФН палладиевой фольги ($10,0 \times 5,0 \times 0,1$ мм) при проведении прямого $\alpha \rightarrow \beta$ и обратного $\beta \rightarrow \alpha$ гидридного превращения сопровождается увеличением плотности дислокаций ρ и среднеквадратичной микродеформации $\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}$, а также уменьшением размера блоков мозаики D . При этом было отмечено, что при развитии обратного $\beta \rightarrow \alpha$ превращения имеет место не только наследование дефектов β -фазы, но и их дополнительное продуцирование [5].

В работе [3] с целью исследования явления ВФН при проведении обратного $\beta \rightarrow \alpha$ гидридного превращения при различных температурах десорбции водорода из палладиевой проволоки методом аппроксимации был проведен анализ дифракционных профилей рефлексов (111) и (222) палладия. Для этого в качестве объекта исследования использовали плоский образец, изготовленный из ряда продольно сточенных палладиевых проволок ($6 \times 0,25$ мм). Было показано, что при снижении температуры десорбции водорода от 285 до 170 °С увеличивается плотность дислокаций ρ и микродеформации $\frac{\Delta a}{a}$, а также уменьшаются размеры блоков мозаики D .

Следует отметить, что рентгенодифракционные методы анализа могут предоставить весьма ценную информацию о микроструктуре исследуемого материала. Однако, используемые в работах [3, 5] «классические» [8] методы основаны на достаточно грубых модельных приближениях. Определяемые таким образом параметры микроструктуры весьма сложно интерпретировать в рамках понятий материаловедения [9]. Более того, данные параметры характеризуются низкой точностью и фактически позволяют лишь качественно описать микроструктуру исследуемого поликристаллического материала. С целью более точного и корректного описания микроструктуры на рубеже 20–21 веков были развиты несколько методов, основанных на анализе полного профиля рентгеновской дифрактограммы. На сегодняшний день, возможно, самым эффективным из них является метод Whole Powder Pattern Modelling (WPPM) [10], который позволяет моделировать дифракционную картину из первых принципов на базе параметров моделей, комплексно описывающих микроструктуру исследуемого кристаллического материала и имеющих четко определенный физический смысл.

Целью настоящей работы являлось рентгенодифракционное исследование микроструктурных изменений, возникающих в порошковых образцах палладия (фракции менее 63 мкм) при проведении последовательных циклов гидрирования – дегидрирования с развитием прямых и обратных $\alpha \rightleftharpoons \beta$ превращений. В качестве рабочих режимов гидрирования и дегидрирования выбраны такие, для которых на массивных образцах палладия было экспериментально подтверждено существование явления ВФН [3, 5]. Для рентгенодифракционного анализа микроструктуры использовали метод WPPM.

Объект исследования

В качестве объекта исследования использовали порошок палладия ППд-1 марки ПдАП-1 по ГОСТ СТО 00195200-040-2008 с содержанием палладия не менее 99,97 % масс. Для удаления крупных частиц из общей массы порошка палладия его просеивали через сито с размером ячейки 63 мкм. Для исследований использовали фракцию порошка менее 63 мкм, которая составила 90–95 % от общей массы исходного порошка палладия ППд-1.

Проведение циклов прямых и обратных $\alpha \rightleftharpoons \beta$ гидридных превращений

Гидрирование образцов порошка палладия с развитием прямого $\alpha \rightarrow \beta$ превращения проводилось на стеклянной вакуумной установке типа Сиверта при температуре ~ 300 К и начальном давлении дейтерия ~ 1 атм. Перед насыщением проводилась предварительная активация порошка при температуре 473 К в течение 0,5 ч. Скорость гидрирования определяли по скорости уменьшения давления и процесс прекращали, когда устанавливалось равновесие в системе «металл-газ». Объем поглощенного газа для всех образцов был примерно одинаковым и соответствовал атомному отношению D/Pd, равному примерно 0,63 (β -фаза дейтерида палладия). Обратное $\beta \rightarrow \alpha$ превращение осуществлялось без извлечения порошка из реакционной ампулы при постепенном увеличении температуры до 473К. Скорость дегидрирования определяли по скорости увеличения давления. После достижения постоянного давления порошок палладия выдерживали 0,5 часа при 473К в условиях динамического вакуума. Таким образом, после проведения цикла $\alpha \rightleftharpoons \beta$ гидридного превращения получали полностью дегазированный порошок палладия. В настоящей работе было проведено десять последовательных циклов гидрирования – дегидрирования. После проведения части циклов производили отбор проб для исследования порошка палладия методом рентгеновской дифракции.

Дифракционный эксперимент и пробоподготовка

Регистрацию дифрактограмм проводили на лабораторном порошковом дифрактометре (ДРОН-7, производства ОАО «НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург) в геометрии на отражение Брэгга – Брентано с использованием дублетного рентгеновского $\text{Cu K}\alpha$ -излучения. В качестве счетчика рентгеновских квантов использовали точечный сцинтиляционный детектор. При этом ток рентгеновской трубки составлял 35 мА, напряжение – 40 кВ.

С целью регистрации практически симметричного инструментального профиля в исследуемой области дифракционных углов $2\Theta (\sim 35 - 130^\circ)$ [15] в оптической схеме дифрактометра использовали достаточно узкие щели (расхождение: 1° , первичная щель Соллера: $1,5^\circ$; антирассеивающая щель: 1 мм; вторичная щель Соллера: $1,5^\circ$; приемная щель – 0,25 мм). Данная установка оптической схемы оставалась неизменной при регистрации дифрактограмм образцов палладия.

С целью сокращения времени эксперимента рефлексы стандарта – гексаборида лантана (111), (210), (300), (310), (321), (410), (421), (510) и палладия (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) и (420) регистрировали по отдельности. Время экспозиции для каждого рефлекса устанавливалось таким, чтобы абсолютная интенсивность соответствовала примерно 10 000 импульсов.

Пробоподготовка образцов порошка палладия проводилась следующим образом. Просеянный порошок перемешивали пестиком в агатовой ступке в течение нескольких минут с добавлением этилового спирта. Полученную суспензию закладывали в углубление кюветы для съемки, которую после осушки образца закрепляли вертикально на держателе гониометра. Все изготовленные образцы порошка палладия визуально имели гладкую поверхность. С целью уменьшения влияния текстуры во время регистрации дифрактограмм образцы вращались в плоскости, параллельной оси гониометра.

Рентгенодифракционный метод анализа микроструктуры Whole Powder Pattern Modelling

Метод WPPM [11] реализован в программном обеспечении PM2K (Университет Тренто, Италия) [12]. Метод WPPM работает напрямую с экспериментальными данными, включает в себя преобразование Фурье и стратегию уточнения параметров с использованием нелинейного метода наименьших квадратов (МНК). Преобразование Фурье позволяет одновременно использовать в расчетах все существующие модели микроструктуры, описывающие уширение и форму дифракционного профиля. В настоящей работе хорошее согласование теоретической модели с экспериментальными данными было получено при использовании моделей микроструктуры [13], описывающих дислокации и дефекты упаковки в соответствии с теориями Уилкинса (Wilkins) и Уоррена (Warren) соответственно, а также функцию распределения размера области когерентного рассеяния (ОКР).

Профиль рефлекса является результатом свертки инструментальной функции и функций, описывающих микроструктуру порошкового материала. В Фурье-пространстве операция свертки функций представляется произведением Фурье-трансформант и применительно к микроструктуре порошка палладия интенсивность профиля дифракционного максимума может быть представлена как [13]:

$$I_{hkl}(s) = k(s) \int T^{IP}(L) A_{hkl}^D(L) (A_{hkl}^F + iB_{hkl}^F) A^S(L) e^{2\pi i L s} dL, \quad (1)$$

где L – Фурье переменная; s – переменная обратного пространства, сопряженная с L ($s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} - \frac{2 \sin \theta_B}{\lambda}$, где θ_B – угол Брэгга, λ – длина волны рентгеновского излучения); $k(s)$ – функция от s (включает Поляризационный фактор, фактор Лоренца и квадраты модулей структурных факторов); hkl – кристаллографические индексы Миллера, T^{IP} – Фурье-трансформанта инструментальной функции; A_{hkl}^D , $(A_{hkl}^F + iB_{hkl}^F)$ и $A^S(L)$ – Фурье-трансформанты дислокаци-

онной модели, модели дефектов упаковки и модели распределения размера ОКР соответственно.

Инструментальный профиль был экспериментально определен, с использованием стандарта – гексаборидаланта на (SRM 660b, Национальный институт стандартов и технологий, США) [14]. Ширина и форма рефлексов инструментального профиля были определены аппроксимацией профильной функцией «псевдо-Фойгта» (Voigt), с использованием программного обеспечения РМ2К. Тренды полной ширины на половине высоты (ПШПВ) и параметра формы η как функции от 2Θ параметризовали в соответствии с функциями Кальоти [15]. Фурье-трансформанта инструментального профиля $T^{IP}(L)$ была определена аналитически в программе РМ2К и впоследствии использовалась фиксированной при моделировании дифрактограмм палладия.

В настоящей работе преобладающий вклад в общее уширение рефлексов палладия вносили параметры модели Уилкинса. Введение в функциональный код РМ2К моделей Уоррена и распределения размера ОКР способствовало улучшению согласования теоретической дифрактограммы с экспериментальными данными. Однако, следует отметить, что точность параметров, соответствующих вторичным вкладам в уширение рефлексов является более низкой по сравнению с первичным. При моделировании распределения размера ОКР $g(D)$ использовали дельта – функцию $\delta(\mu)$ в приближении сферической формы ОКР:

$$g(D) = \delta(\mu), \quad (2)$$

где μ – средний размер ОКР (диаметр).

Фурье-трансформанты распределения размера ОКР $A^S(L)$ и модели Уоррена ($A_{hkl}^F + iB_{hkl}^F$) представлены в [13]. Далее по тексту подробнее остановимся на математическом представлении и физической интерпретации параметров модели Уилкинса. В соответствии с теорией Уилкинса Фурье-трансформанта дислокационной модели представляется выражением [16]:

$$A_{hkl}^D(L) = \exp \left[-\frac{\pi}{2d_{hkl}^2} |\bar{b}|^2 \bar{C}_{\{hkl\}} \rho f^* \left(\frac{L}{R_e} \right) L^2 \right], \quad (3)$$

где d_{hkl} – межплоскостное расстояние; $|\bar{b}|$ – модуль вектора Бюргерса; $\bar{C}_{\{hkl\}}$ – средний фактор контраста дислокаций; ρ – плотность смешанных дислокаций (краевых и винтовых); R_e – эффективный внешний радиус отсечки; $f^* \left(\frac{L}{R_e} \right)$ – функция Уилкинса; L – Фурье переменная.

Эффективный внешний радиус отсечки R_e [17] характеризует протяженность упругого деформационного поля, распространяющегося от дислокаций. Интерес представляло определение параметра Уилкинса как $R_e \sqrt{\rho}$ [17]. Значение параметра от ~ 1 до 3 может являться причиной сильной корреляции между дислокациями, вызванной образованием так называемых геометрически необходимых дислокаций, например дислокационных стенок, диполей

и т. п [18]. Тогда как значение параметра Уилкинса выше 3 может свидетельствовать об ограниченно – хаотическом распределении дислокаций (согласно теории Уилкинса). Чем сильнее корреляция, чем больше экранируется поле данной дислокации упругим взаимодействием с соседними, и тем меньше параметр Уилкинса.

Средний фактор контраста $\bar{C}_{\{hkl\}}$ позволяет учитывать влияние различной ориентации деформационных полей дислокаций по отношению к направлению дифракционного вектора рассеивания и может быть представлен выражением [19]:

$$\bar{C}_{\{hkl\}} = (f_e \bar{C}_{\{hkl\},E} + (1 - f_e) \bar{C}_{\{hkl\},S}), \quad (4)$$

$$\bar{C}_{\{hkl\},e} = A_e + B_e H, \quad (5)$$

$$\bar{C}_{\{hkl\},s} = A_s + B_s H, \quad (6)$$

$$H = \frac{h^2 k^2 + l^2 k^2 + h^2 l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}, \quad (7)$$

где $\bar{C}_{\{hkl\},E}$ и $\bar{C}_{\{hkl\},S}$ – средние факторы контраста краевых и винтовых дислокаций соответственно (для материалов с кубической симметрией кристаллической решетки); f_e – эффективная доля краевых дислокаций (эффективная мера характера дислокаций); hkl – кристаллографические индексы Миллера; A_e , B_e , A_s и B_s – коэффициенты, которые рассчитываются из тензора упругости исследуемого порошкового материала при заданной системе скольжения дислокаций.

Кристаллографические плоскости и направления скольжения дислокаций для ГЦК решетки палладия определены [20] системой скольжения $\langle 110 \rangle \{111\}$. В программе ANIZC [21], были рассчитаны коэффициенты A_e , B_e , A_s и B_s для краевых и винтовых дислокаций системы скольжения $\langle 110 \rangle \{111\}$, используя значения упругих постоянных тензора c_{ij} палладия ($c_{11} = 221$; $c_{12} = 171$; $c_{44} = 70,8$ ГПа [22]).

В модели Уилкинса (3) модуль вектора Бюргерса $|\bar{b}|$ определяли [20] для полных дислокаций, как расстояние между двумя соседними узлами ГЦК решетки палладия в направлении $[110]$:

$$|\bar{b}| = \frac{\sqrt{2}a}{2}, \quad (8)$$

где a – параметр элементарной ячейки.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В результате решения задачи оптимизации в РМ2К нелинейным МНК для всех исследуемых образцов порошка палладия были уточнены параметры дислокационной модели Уилкинса – ρ , R_e , f_e ; параметры модели дефектов упаковки Уоррена – концентрации деформационных α и двойниковых β дефектов

упаковки; средний размер ОКР, параметр элементарной ячейки (модуль вектора Бюргерса), сдвиг образца, интенсивности рефлексов и коэффициенты полинома Чебышева (описывающие фон дифрактограммы). Процесс минимизации контролировали, используя критерии GoF и R_{wp} , а также по виду кривой разности экспериментальной и теоретической дифрактограммы [23]. В качестве примера на рис. 1 представлен результат моделирования рефлекса (200) палладия. Все (регистрируемые по отдельности) рефлексы палладия (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) и (420) одновременно моделировались при уточнении параметров микроструктуры. Полученные экспериментальные результаты представлены в табл. 1. В скобках около значений параметров указаны среднеквадратичные отклонения, которые относятся к последней значимой цифре и рассчитаны нелинейным МНК.

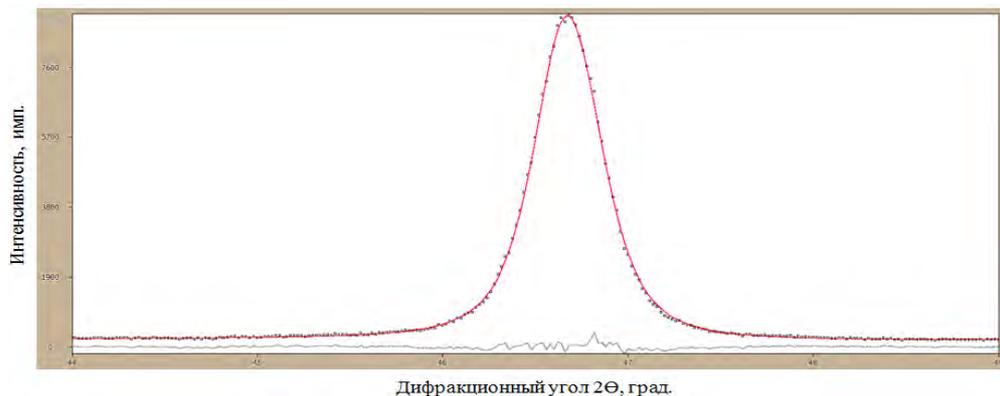


Рис. 1. Моделирование экспериментальной дифрактограммы палладия на примере рефлекса (200) методом WPPM в программе РМ2К. Экспериментальная дифрактограмма отмечена точками, теоретическая – сглаженной кривой; снизу приведена кривая разности значений экспериментальной и теоретической дифрактограмм

Следует отметить, что дифракционные эксперименты проводились без термостатирования образца, и поэтому представленные (см. табл. 1) среднеквадратичные отклонения параметра элементарной ячейки имеют заниженное значение. Измерение температуры в ходе регистрации дифрактограмм проводилось с помощью термопары, закрепленной на держателе образца. При проведении каждого эксперимента температура образца отклонялась не более чем на 4° ¹. Учитывая, что температурный коэффициент линейного расширения палладия равен $1,17 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ и параметр элементарной ячейки чистого палладия соответствует $3,8902 \text{ \AA}$, изменение температуры в пределах 4° способствовало изменению параметра не более чем на $1,82 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ [24]. Можно заключить, что в ходе проведения последовательных циклов $\alpha \rightleftharpoons \beta$ гидридных превращений параметр элементарной ячейки ГЦК решетки палладия не изменяется (в пределах погрешности измерения). Значения параметра являются под-

¹ Для отклонения (разности) температуры указываются градусы, не относящиеся к какой-либо определенной шкале (например, Цельсия или Кельвина, прим. редактора).

тверждением того, что исследовалась микроструктура полностью дегазированного палладия. Других кристаллических фаз в ходе проведения качественного рентгенофазового анализа во всех исследуемых образцах не обнаружено.

Таблица 1

Параметры микроструктуры порошка палладия при проведении десяти последовательных циклов $\alpha \rightleftharpoons \beta$ – гидридных превращений.

Номер цикла	Модель Уилкинса					a , Å	μ , нм	Модель Уоррена		GoF, отн. ед.; R_{wp} , %
	ρ , см ⁻² · 10 ¹¹	R_e , нм	$R_e\sqrt{\rho}$, отн. ед.	f_e , отн. ед.	$ \bar{b} $, Å			α , %	β , %	
0	3,48(7)	10,1 (3)	0,62(2)	0,47(2)	2,75062(4)	3,88997(2)	86,4(15)	0,10(1)	0,64(3)	1,52; 3,34
1	3,86(6)	13,6(3)	0,85(2)	0,32(1)	2,75061(5)	3,88995(2)	71,9(10)	0,15(1)	0,36(3)	1,41; 3,14
2	3,90(6)	13,9	0,87(3)	0,31(1)	2,75061(5)	3,88995(2)	67,0(10)	0,16(1)	0,41(3)	1,53; 3,36
6	3,26(5)	20,8(6)	1,19(4)	0,31(1)	2,75063(5)	3,88998(2)	77,3(14)	0,13(1)	0,43(3)	1,52; 3,36
9	3,36(5)	23,2(6)	1,35(4)	0,28(1)	2,75058(5)	3,88990(2)	74,5(13)	0,15(1)	0,23(3)	1,50; 3,31
10	3,17(4)	28,3(9)	1,59(5)	0,26(1)	2,75060(5)	3,88992(2)	83,8(18)	0,13(1)	0,35(4)	1,46; 3,23

Примечание к табл. 1: в скобках около значений параметров указаны среднеквадратичные отклонения, которые относятся к последней значимой цифре и рассчитаны нелинейным МНК в программе RM2K.

На рис. 2–4 представлены зависимости эффективного внешнего радиуса отсечки, плотности краевых и винтовых дислокаций, среднего размера ОКР, а также плотности смешанных дислокаций от количества циклов $\alpha \rightleftharpoons \beta$ гидридных превращений соответственно. При проведении десяти последовательных циклов гидрирования – дегидрирования изменение значения параметра Уилкинса в области 0,62–1,59 (см. табл. 1) может являться причиной сильного дислокационного взаимодействия, обусловленного образованием дислокационных стенок, диполей и т. п. [18]; увеличение эффективного внешнего радиуса отсечки (см. рис. 2) от 10,1 до 26,2 нм характеризует увеличение протяженности упругого деформационного поля, распространяющего от дислокаций. Уменьшение эффективной доли краевых дислокаций (см. табл. 1) свидетельствует об изменении характера дислокаций. Так, при проведении циклической водородной обработки порошка палладия наблюдается монотонное уменьшение плотности краевых дислокаций, которая уменьшается в 2 раза при проведении десяти последовательных циклов (см. рис. 3). Плотность винтовых дислокаций после проведения первого цикла гидрирования – дегидрирования увеличивается на 30 %, не изменяется при проведении второго цикла и уменьшается примерно на 15 % при проведении шести циклов гидрирования – дегидрирования (см. рис. 3). При дальнейшей циклической водородной обработке плотность винтовых дислокаций практически не изменяется вплоть до десяти последовательных циклов.

Следует обратить внимание, что использование дельта – функции распределения размера ОКР является достаточно грубым приближением. В наших исследованиях введение в функциональный код RM2K двух параметрических аналитических функций распределения ОКР (например, логарифмиче-

ской) и их уточнения приводило к нестабильности нелинейного МНК [25]. Тем не менее, полученные оценки среднего размера ОКР при проведении циклической водородной обработки порошка палладия хорошо согласуются с изменением плотности смешанных дислокаций (см. рис. 4). При проведении первого и второго циклов наблюдается уменьшение среднего размера ОКР примерно на 20 %; при проведении шести циклов средний размер ОКР увеличивается на 10 % и в дальнейшем значительно не изменяется. Наблюдаемое согласование среднего размера ОКР и плотности смешанных дислокаций объясняется тем, что образующиеся дислокации могут формировать границы ОКР.

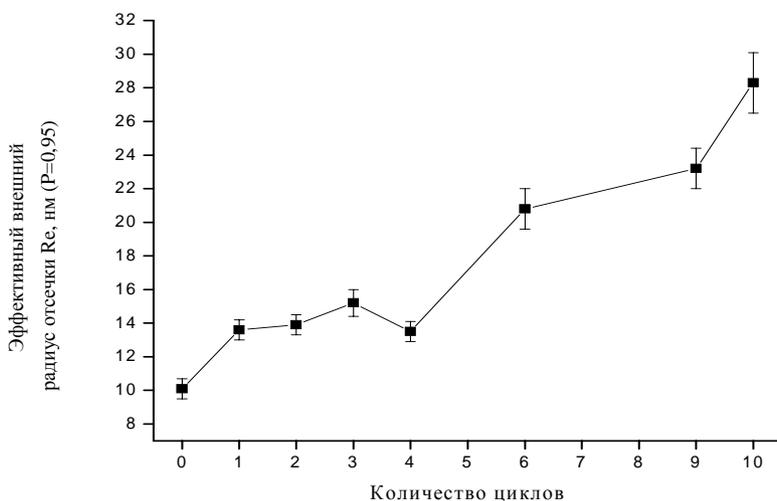


Рис. 2. Изменение эффективного внешнего радиуса отсечки при проведении последовательных циклов $\alpha \rightleftharpoons \beta$ гидридных превращений

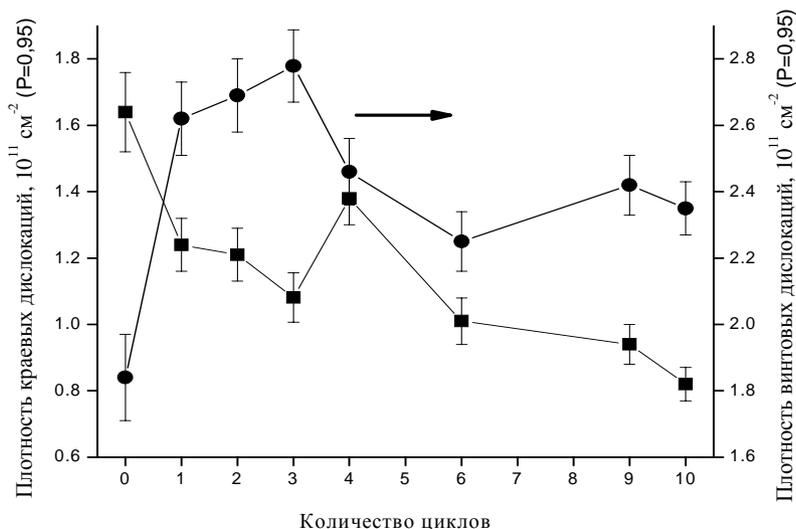


Рис. 3. Изменение плотности краевых (слева) и винтовых (справа) дислокаций при проведении последовательных циклов $\alpha \rightleftharpoons \beta$ гидридных превращений

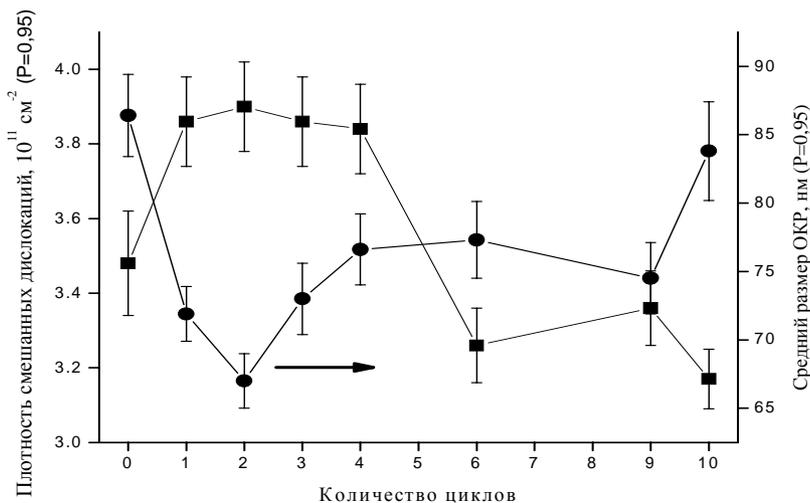


Рис. 4. Изменение среднего размера ОКР (справа) и плотности смешанных дислокаций (слева) при проведении последовательных циклов $\alpha \rightleftharpoons \beta$ гидридных превращений

Как отмечалось ранее, мы использовали режимы гидрирования и дегидрирования, для которых в работах наших предшественников на массивных образцах (фольгах, проволоках и т. п.) палладия было экспериментально подтверждено существование явления ВФН [1, 2]. Полученные нами экспериментальные результаты показали, что циклическая водородная обработка порошка палладия не приводит к интенсивной пластической деформации (наклепу) в отличие от массивных образцов, для которых ВФН сопровождался формированием значительных внутренних напряжений, развивающихся вследствие разности удельных объемов превращающихся α - и β -фаз, а также вследствие формирования локальных градиентов концентрации водорода [4]. Тем не менее, наблюдаемое закономерное изменение параметров микроструктуры (см. табл. 1 и рис. 2–4) свидетельствует о явном влиянии водородной циклической обработки (явление ВФН) на микроструктуру порошка палладия. Возможно, в этом случае определяющее значение имеет размер объекта исследования и напряжения, которые возникают в порошковых частицах палладия (фракции менее 63 мкм), имеют большую возможность релаксировать при выходе дислокаций (см. рис. 3) на поверхность порошковых частиц по сравнению с массивными образцами.

В рамках проведенных исследований интересно отметить работы [26–28], в которых указывается, что для увеличения реакционной способности порошка палладия его необходимо подвергнуть последовательным циклам гидрирования – дегидрирования. Так, авторы работы [26] утверждают, что для активации порошка палладия необходимо провести два цикла гидрирования - дегидрирования, авторы работы [27] – несколько циклов (число не указано), авторы работы [28] – десять циклов. Однако, в работах [26–28] не представлены экспериментальные доказательства повышения реакционной способности порошка палладия по отношению к водороду после циклической водородной обработки.

При проведении экспериментов в настоящей работе мы регулярно осуществляли отбор проб порошка палладия из реакционной ампулы. Уменьшение массы порошка при практически постоянном давлении подаваемого в установку дейтерия способствовало увеличению скорости поглощения газа порошком палладия. Поэтому мы не имели возможности зафиксировать возможное изменение реакционной способности палладия, связанное именно с циклической водородной обработкой. Однако, полученные нами экспериментальные результаты по исследованию микроструктуры палладия теоретически могут объяснять возможные причины повышения реакционной способности порошка палладия по отношению к водороду. Во-первых, выход дислокаций на поверхность порошковых частиц палладия при циклической водородной обработке палладия может способствовать активации их поверхности вследствие увеличения числа активных центров, ускоряющих реакцию диссоциативной адсорбции водорода [29]. Во-вторых, упругие деформационные поля растяжения в палладии являются эффективными областями, в которых осуществляется интенсивный захват изотопов водорода [29]. Можно предполагать, что увеличение протяженности упругого деформационного поля дислокаций при циклической водородной обработке палладия может являться причиной увеличения скорости диффузии водорода в кристаллической матрице палладия. Для доказательства или опровержения этого предположения, как, впрочем, и факта увеличения реакционной способности порошка палладия при проведении последовательных циклов гидрирования-дегидрирования мы будем продолжать дальнейшие исследования.

Выводы

1. Проведено рентгенодифракционное исследование микроструктурных изменений порошка палладия при последовательных циклах гидрирования – дегидрирования с развитием прямого и обратного $\alpha \rightleftharpoons \beta$ превращений. С помощью полнопрофильного метода моделирования дифракционной картины Whole Powder Pattern Modelling в программном обеспечении PM2K установлен характер микроструктурных изменений.

2. Десятикратная циклическая водородная обработка порошка палладия фракции менее 63 мкм не приводит к интенсивной пластической деформации в отличие от массивных образцов, для которых в используемых нами условиях насыщения характерно явление водородофазового наклепа. Возможно, определяющее значение имеет порошковое состояние и размер частиц объекта исследования, в котором напряжения, возникающие в частицах палладия, имеют большую возможность релаксировать при выходе дислокаций на поверхность частиц по сравнению с массивными образцами.

3. В ходе циклической водородной обработки плотность дислокаций и размер ОКР изменяется не монотонно. Наибольшее изменение плотности дислокаций и среднего размера ОКР наблюдается при проведении первых двух последовательных циклов гидрирования – дегидрирования.

Авторы доклада выражают благодарность доктору Matteo Leoni (Университет Тренто, Италия) за предоставленную возможность использовать программное обеспечение PM2K.

Список литературы

1. А.с. 510529 СССР. МКИ С 22F 1/00. Способ упрочнения гидридообразующих материалов и сплавов / В. А. Гольцов, Н. И. Тимофеев. № 1936144/01; заявл. 11.06. 73. опубл. 06.07.76. Бюл. № 14.
2. Гольцов В. А. Явление управляемого водородофазового наклепа и зарождение новой парадигмы материаловедения // Альтернативная энергетика и экология. 2014, № 1. С. 20–41.
3. Жиров Г. И., Гольцов В. А., Шаталова Г. Е., Гляков Д. А. Механические свойства и тонкая структура водородофазонаклепанного палладия // Физика металлов и металловедение. 2006. Т. 101, № 1. С. 103–112.
4. Жиров Г. И. Водородофазовый наклеп палладия в результате обратного $\beta \rightarrow \alpha$ гидридного фазового превращения // Альтернативная энергетика и экология. 2014, № 1. С. 85–96.
5. Гольцов В. А., Лобанов Б. А. Изменение субструктуры палладия при водородофазовом наклепе и последующем отжиге // Доклады АН СССР. 1985. Т. 283, № 3. С. 598–601.
6. Гольцов В. А., Кириллов В. А., Железный В. С. Структурные изменения палладия при водородофазовом наклепе // Доклады АН СССР. 1981. Т. 259, № 2. С. 355–359.
7. Nakamura K. On the hardening and topology changes in palladium resulting from hydrogen absorption-desorption cycling carried out above 588 K // Journal of the Less-Common Metals. 1982. Vol. 84. P. 173–185.
8. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронографический анализ металлов. М: Металлургия, 1963.
9. Mittemeijer E. J., Welzel U. The “state of the art” of the diffraction analysis of crystallite size and lattice strain // Z. Kristallogr. 2008. Vol. 223. P. 552–560.
10. Scardi P., Leoni M. Line profile analysis: pattern modelling versus profile fitting // Journal of Applied Crystallography. 2006. Vol. 39. P. 24–31.
11. Scardi P., Leoni M. Whole powder pattern modelling // Acta Crystallographica. 2002. Vol. A58. P. 190–200.
12. Leoni M., Confente T., Scardi P. PM2K: a flexible program implementing Whole Powder Pattern Modelling // Z. Kristallogr. Suppl. 2006. Vol. 23. P. 249–254.
13. Scardi P. Microstructural properties: lattice defects and domain size effects. Chapter 13 in: Powder Diffraction: Theory and Practice, edited by R. E. Dinnebier and S. J. L. Billinge. (The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008). P. 376–413.
14. Black D. R., Windover D., Henins A., Filliben J., Cline J. P. Standard reference material 660b for x-ray metrology. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 20899.
15. Leoni M., Scardi P. PM2K Users Manual. Version 2.10. Department of Materials Engineering & Industrial Technologies, University of Trento, Italy. 2011, October.

16. Leoni M., Martinez-Garcia J., Scardi P. Dislocation effects in powder diffraction // *Journal of Applied Crystallography*. 2007. Vol. 40. P. 719–724.
17. Leoni M., Martinez-Garcia J., Scardi P. WPPM: advances in the modeling of dislocation line broadening // *Materials Science Forum*. 2010. Vol. 651. P. 173–186.
18. Hughes D. A., Hansen N., Bammann D. J. Geometrically necessary boundaries, incidental dislocation boundaries and geometrically necessary dislocations // *Scripta Materialia*. 2003. Vol. 48. P. 147–153.
19. Ungar T., Dragomir I., Revesz A. A., Borbely A. The contrast factors of dislocations in cubic crystals: the dislocation model of strain anisotropy in practice // *Journal of Applied Crystallography*. 1999. Vol. 32. P. 992–1002.
20. Халл Д. Введение в дислокации. Пер. с англ. М: Атомиздат. 1968. С. 94–96.
21. Borbely A., Dragomir-Cernatescu J., Ribarik G., Ungar T. Computer program ANIZC for the calculation of diffraction contrast factors of dislocations in elastically anisotropic cubic, hexagonal and trigonal crystals // *Journal of Applied Crystallography*. 2003. Vol. 36. P. 160–162.
22. Hsu D. K., Leisure R. G. Elastic constants of palladium and β -phase palladium hydride between 4 and 300 K // *Physical review B*. 1979. Vol. B20, № 4, P. 1339–1344.
23. Toby B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? // *Powder diffraction*. 2006. Vol. 21, № 1. P. 67–70.
24. Химическая энциклопедия. Том 3. М: Большая Российская энциклопедия. 1992. С. 440.
25. Scardi P., Leoni M. Diffraction line profiles from polydisperse crystalline systems // *Acta Crystallographica*. 2001. Vol. A57. P. 604–613.
26. Carstens D. H. W., David W. R. Equilibrium pressure measurements in the beta region of palladium protide and palladium deuteride. Los Alamos National Laboratory Report LA-11456-MS, March 1989.
27. Powell G. L., Kirkpatrick J. R., Conant J. W. Surface effects in the reaction of H and D with Pd-macroscopic manifestations // *Journal of Less-Common Metals*. 1991. Vol. 172–174. P. 867–837.
28. Li G., Lu G., Jaing G. The displacement of hydrogen-deuterium at high flow rate in palladium particle bed // *Fusion Science and Technology*. 2002. Vol. 41, № 3. P. 1112–1115.
29. Верт Ч. Захват водорода в металлах // Водород в металлах. В двух томах. 2. Прикладные аспекты: Пер. с англ. М.: Мир, 1981.

X-RAY DIFFRACTION STUDY OF PALLADIUM POWDER AT CONSECUTIVE HYDRIDING-DEHYDRIDING CYCLING WITH THE DEVELOPMENT OF DIRECT AND REVERSE $\alpha \rightleftharpoons \beta$ TRANSFORMATIONS

D. V. Chulkov, P. G. Berezko, A. Yu. Postnikov, A. S. Meryasov, Y. V. Shabalova

Russian Federal Nuclear Centre – Russia Research Institute of Experimental Physics, Sarov, Nizhni Novgorod Region
chulkov_vniief@mail.ru

A lot of studies that were devoted to the research of microstructure changes in palladium induced by the reaction of the metal palladium with hydrogen isotopes were carried out with the use of bulk specimens such as foils, wires so on. In this study commercial PPD-1 palladium powder of PdAP-1 mark with a powder fraction of a size less than 63 μm was used. An object of the research was the X-ray diffraction study of the microstructure changes in palladium powder at ten consecutive hydride – dehydride cycles with the development of direct and reverse $\alpha \rightleftharpoons \beta$ transformations.

Hydriding of samples with the development of direct $\alpha \rightarrow \beta$ transformation was carried out in a vacuum Sieverts' apparatus at temperature $\sim 300\text{K}$ and initial deuterium pressure ~ 1 atm. Before hydriding the preliminary activation of metal powder was carried out at 473K and during 0.5 hour in vacuum. The hydriding rate was determined by the measurement deuterium pressure decrease rate and the process was stopped when an equilibrium became settled in the metal-gas system. The volume of gas absorbed by the unit of metal mass was approximately the same for all the samples and corresponded to atomic ratio D/Pd equal to about 0.63 (β -phase of palladium deuteride). The reverse $\beta \rightarrow \alpha$ transformation was performed without removal of a powder reaction ampoule by a gradual temperature rise to 473 K. The dehydriding rate was determined by the measurement of deuterium pressure rise rate. When the constant gas pressure became settled the palladium powder was kept for 0.5 hour at 473 K in dynamic vacuum. After executing of some hydriding – dehydriding cycle the sampling of palladium powder specimen for x-ray diffraction study was carried out. So the fully dehydrided palladium crystal matrix was investigated.

In this work the x-ray diffraction study of microstructural changes in the palladium powder was carried with the use Whole Powder Pattern Modelling (WPPM) technique. To take into account the instrumental function the certificated standard reference material – lanthanum hexaboride (NIST SRM 660b, USA) was used. The powder patterns were recorded using conventional X-ray powder diffractometer with Bragg-Brentano's reflection geometry and Cu $K\alpha$ radiation. Simulation was carried out by PM2K software that was developed in University of Trento, Italy. The coefficients entered into the expression of the average dislocation contrast factor for screw and edge dislocations of $\langle 110 \rangle \{111\}$ slip system in f.c.c. lattice of palladium were calculated with the use of computer program ANIZC that was in free access on line.

In this work a good agreement between a theoretical model and experimental data was reached with the use of microstructure models that describe dislocations and faults in accordance with Wilken's theory and Warren's theory, and the function of distribution of the sizes for coherent scattering regions, was obtained. For all investigated specimens of palladium powder the calculated estimates of dislocation density, effective outer cut-off radius (following the definition of Wilkens), Wilken's parameter, effective fraction of edge dislocations, Burgers vector modulus, unit cell parameter, probability of growth and twin faults (Warren's fault model), and of the mean size of coherent scattering region.

It is known from literature that at the accomplishment of hydriding – dehydriding of bulk palladium specimens with the development of direct and reverse $\alpha \rightleftharpoons \beta$ transformations, the deformation strengthening is observed that is caused by an intensive plastic deformation. This phenomenon is called hydrogen-induced phase hardening or hydrogen-induced phase «naklyop» (a term of V. A. Goltsov). It is explained by the processes of stress relaxation, which arise in bulk specimens due to difference of specific volumes of transforming α - and β -phases and also due to raising local hydrogen concentration gradients. The obtained experimental results on studies of palladium powder microstructure allowed us to reveal that cycling hydrogen processing of palladium powder with particle fraction of a size less than $63\mu\text{m}$ do not lead to the intensive plastic deformation (to the «naklyop»), though this phenomenon was observed earlier in bulk palladium. But during this processing the change in microstructure of palladium powder take place. The largest change of dislocation density and of the coherent scattering region size is observed at the carrying out of the first two consecutive cycles of hydriding-dehydriding. In the frame of these studies it is of interest to consider a probable increase of a palladium powder's reactivity toward hydrogen gas at consecutive hydrogenation-dehydrogenation cycling. The studies of this effect will be a probable goal of our subsequent work.