

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВЕ Pd₃Ni ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ

И. С. Левин, В. М. Авдюхина, А. А. Белоусова

Физический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва
is.levin@physics.msu.ru

Проведены рентгенодифракционные исследования однофазного образца сплава Pd-25.2 ат.% Ni в течение 500 ч релаксации после электролитического насыщения его водородом. Совокупность полученных экспериментальных данных свидетельствовала о нетривиальной эволюции структурно-фазовых превращений в нем в течение всего времени исследования.

Введение

Проблемы, связанные с присутствием водорода в металлах и сплавах, находятся в центре внимания широкого круга исследователей: физиков, химиков металлургов и др. Это связано с тем, что водород способен оказывать сильное влияние на физико-химические свойства материалов. Например, добавление в палладий атомов водорода приводит к появлению у него сверхпроводящих свойств, тогда как добавка водорода в сверхпроводящий ниобий является причиной их исчезновения [1].

Проблема присутствия водорода в металлах и сплавах становится еще более актуальной в настоящее время в связи с перспективой развития водородной энергетики [2]. Это направление включает в себя такие аспекты, как: производство водорода, его длительное хранение, транспортировку и использование как энергоносителя, взамен традиционных видов топлива. В связи с этим исключительно важным становится установление характера влияния водорода на такие характеристики водородсодержащих материалов, как их долговечность и стабильность в процессе эксплуатации. С этой точки зрения изучение характера изменения фазового состава и дефектной структуры таких материалов в процессе релаксации является важным и актуальным, поскольку именно они определяют механические свойства систем металл-водород.

Сложность решения вышеперечисленных проблем заключается в том, что до настоящего времени из-за неполноты теории нельзя заранее предсказать характер и глубину изменения свойств гидрированных систем. Для накопления экспериментального материала проведение исследований водородсодержащих систем целесообразно проводить в металлах и сплавах, хорошо поглощающих водород, к которым относятся палладий и сплавы на его основе. Кроме того, фольги на основе сплавов палладия являются единственными фильтрами, позволяющими получать водород высокой степени чистоты и разделять его изотопы [3]. Поэтому выяснение различных особенностей структурно-фазовой

эволюции в водородсодержащих сплавах, определение характера ее развития во времени, продолжительности существования, зависимости от дефектного состояния системы и условий гидrogenизации является весьма актуальной задачей.

Водород способен взаимодействовать с различного рода дефектами, содержащимися в реальных твердых телах [4–6]. Накопление водорода в дефектных комплексах может вызвать значительное ухудшение эксплуатационных характеристик материалов. В связи с этим изучение процессов взаимодействия водорода с несовершенствами структуры металлов и сплавов также представляет большой практический интерес.

Учитывая вышесказанное, в работе представлены результаты рентген-дифракционного исследования поведения структурно-фазовых характеристик деформированного сплава Pd₃Ni после его электролитического гидрирования в процессе релаксации (старения).

Методика испытаний

Исследуемый сплав был выплавлен из высокочистых компонентов в электродуговой печи. Образец был приготовлен путем сошлифовывания части слитка сплава и полировки образовавшейся поверхности, поэтому исходное состояние образца было деформированным. Далее он электролитически насыщался водородом при плотности тока 80 мА/см² в течение 0,5 ч. После гидрирования релаксация образца проходила на воздухе в нормальных условиях.

Запись рентгеновских дифракционных спектров проводилась на монокроматизированном Cu-K_{α1} излучении дифрактометра ДРОН-УМ2. Дифракционные максимумы фиксировались в режиме поточечного сканирования с шагом 0,01–0,025°; время сканирования менялось от 10 до 60 секунд в точке в зависимости от интенсивности дифракционных линий. Все величины интенсивностей приводились к одному времени экспозиции. Экспериментальные исследования проводились при использовании фокусировки по Бреггу – Брентано, что позволяло сохранять рассеивающий объем образца для всех дифракционных максимумов.

Перед началом эксперимента проводилась проверка юстировки установки: определялось положение нуля счетчика, отсутствие длины волны Cu-K_{α2}-излучения (ее интенсивность составляла не более 3–5 % от интенсивности линии K_{α1}), определялась точность установки плоскости держателя образцов относительно оси гониометра. С этой целью проводилось прецизионное измерение периода решетки для образца эталона, в качестве которого использовался отожженный образец меди. В начале и в конце каждого цикла измерений проводилась съемка рефлексов (111) и (222) исследуемого образца. Далее проводился расчет a_{hkl} и a_{2h2k2l} , по которым определялся наклон прямой зависимости a_{hkl} как функции $f(\cos(\theta)\text{ctg}(\theta))$. Соответствующая поправка вводилась в дальнейшие расчеты периода решетки образца. Такая методика позволяла проводить корректное сравнение результатов эксперимента, выполненных в различные временные отрезки рентгендифракционных спектров.

В эксперименте фиксировались дифракционные максимумы (111), (200), (220), (311), (222) и (400) для сплава Pd-Ni и дифракционные максимумы (111),

(200), (220), (311) после его гидрирования, поскольку интенсивность дифракционных линий (222) и (400) была невелика. Экспериментально полученные дифракционные кривые сглаживались методом Савицкого-Голая по 9-ти точкам с помощью программы «Origin-8.5». Преимущество использования данного метода сглаживания состоит в том, что он имеет тенденцию сохранять особенности динамического ряда, такие, как локальные максимумы и минимумы, ширину и форму кривой.

Анализ формы дифракционных профилей проводился с использованием пакетов программ «Fityk-0.9» и «Origin-8.5», которые позволяли определять характеристики дифракционных максимумов и в случае их сложной формы.

Полученные экспериментально значения интегральной интенсивности нормировались на теоретически рассчитанные интенсивности дифракционных данных, используя соотношение:

$$I_{\text{норм}} = I_{\text{прив}} = \frac{I}{n_0^2 f^2 K(\theta) \exp(-2M)}, \quad (1)$$

где n – число элементарных ячеек в единице объема, f – форм-фактор, e^{-2M} – температурный фактор, $K(\theta)$ – поляризационный множитель [7].

По соотношению нормированных интенсивностей, которые пропорциональны рассеиваемому объему, было установлено, что в исходном состоянии в образце существовала текстура по направлению $\ll 110 \gg$.

Был проведен расчет интегральной ширины дифракционных линий, поскольку она является характеристикой дефектной структуры материала. По отношению интегральных ширин для двух порядков отражения можно проследить за изменением размера (D) областей когерентного рассеяния (ОКР) и величины микродеформаций (ϵ) [7]. К сожалению, отсутствие экспериментальных данных по вторым порядкам отражений ((222) и (400)) не позволило определить данные характеристики исследуемого сплава. Поэтому оценка размера блоков мозаики была проведена по формуле Селякова-Шеррера [7]:

$$D = \frac{n\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, θ – угол дифракции, β – уширение дифракционного максимума, $n \approx 0,9$. Уширение дифракционного максимума в случае аппроксимирующей функции Лоренца определялось как [7]:

$$\beta = B - b, \quad (3)$$

где B – интегральная ширина дифракционного максимума образца, b – интегральная ширина дифракционного пика эталона.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Экспериментально полученные дифрактограммы линий для исходного состояния образца представляли собой симметричные, описываемые одной функцией Лоренца, кривые, имеющие значительную ширину. Расчеты показали, что период решетки оказался равным $(3,8210 \pm 0,0005) \text{ \AA}$, что соответству-

ет концентрации атомов никеля в образце ($25,2 \pm 0,1$) ат.%, а величина упругих напряжений была отрицательной и равной $\sigma = -(82 \pm 4)$ кг/мм². Таким образом можно констатировать, что в исходном состоянии в образце присутствовали мощные дефектные *D-M* (дефект-металл)-комплексы, имеющие больший удельный объем, чем матрица сплава [8]. Наличие подобных дефектных комплексов приводит к возникновению упругих напряжений в образце, что в свою очередь характеризуется тем, что параметры решетки a_{hkl} , рассчитанные из положения максимумов разных дифракционных линий (hkl), оказываются разными, хотя кристалл в целом остается кубическим.

В табл. 1 представлены результаты расчетов экспериментальной приведенной интегральной интенсивности для исходного состояния образца и усредненные значения приведенной интенсивности для всех состояний в процессе релаксации (500 ч).

Т а б л и ц а 1

Нормированные интенсивности для исходного состояния и усредненные для всех состояний в процессе релаксации (500 ч)

hkl	Исходное состояние $I_{\text{норм.}} \text{ отн.ед.}$	Среднее после релаксации $I_{\text{норм.}} \text{ отн.ед.}$
(111)	3,11	3,24
(200)	3,54	3,83
(220)	6,21	5,98
(311)	5,40	5,18

Видно, что в процессе релаксации образца после гидрирования для дифракционных линий (111) и (200) приведенные усредненные для всех состояний интегральные интенсивности несколько увеличились, что может свидетельствовать о том, что произошел разворот областей когерентного рассеяния, параллельных входной поверхности образца. Для дифракционных максимумов (220) и (311) наблюдается уменьшение, т. е. количество ОКР (110) и (311), параллельных входной поверхности, уменьшилось по сравнению с исходным состоянием образца. Также видно, что гидрирование привело к частичному уменьшению текстуры по направлению $\langle\langle 110 \rangle\rangle$.

Расчет размеров блоков мозаики показал (табл. 2), что сразу после гидрирования величина *D* уменьшилась для (111) и (200), тогда как для (220) и (311) она практически не изменилась. Причем, для ОКР(111) размельчение блоков было максимальным и составило порядка 36 %. Длительная релаксация практически вернула размер *D* к значениям исходного состояния.

Согласно литературным данным, при гидрировании системы Pd-Ni в ней должны наблюдаться богатая водородом β -фаза и α -фаза, концентрация водорода в которой незначительна, имеющие ГЦК решетку [9]. Однако гидрирование при вышеуказанных условиях не привело к образованию в образце β -фазы. Скорее всего, это связано с достаточно мощными дефектными комплексами в исходном состоянии образца, которые создают в нем упругие напряжения сжатия вдоль поверхности образца.

Т а б л и ц а 2

Размер ОКР для разных состояний образца

hkl	$D \cdot 10^{-5}$ см исх. сост.	$D \cdot 10^{-5}$ см сразу после гидрирования	$D \cdot 10^{-5}$ см 500 ч релаксации
111	0,57	0,42	0,55
200	0,25	0,22	0,26
220	0,26	0,27	0,24
311	0,17	0,16	0,18

Известно [10], что необходимым условием зарождения β -фазы является либо уменьшение температуры эксперимента, либо увеличение температуры фазового $\alpha \rightarrow \beta$ превращения. Поскольку гидрирование велось при комнатной температуре, то эффективное переохлаждение может быть достигнуто за счет повышения давления при гидрировании, которое определяется плотностью тока (j) гидрирования. При электрохимическом насыщении давление связано с плотностью тока следующим соотношением [10]:

$$P(\text{атм}) = 1,7 \cdot 10^4 j \quad (\text{mA}/\text{cm}^2). \quad (4)$$

При используемой плотности тока в $80 \text{ mA}/\text{cm}^2$ приложенное давление составляет порядка 1360 атм. Скорее всего, данного давления недостаточно для образования зародышей β -фазы в исследуемом образце при имеющейся дефектной структуре.

Однако были обнаружены процессы трансформации формы дифракционных линий α -фазы в более сложные, чем в исходном состоянии образца, которые трансформировались то в одиночные, то в «многопиковые» в процессе 500-часовой релаксации.

Для интерпретации характера фазовой эволюции и ее основных черт для α -фазы сплава Pd-25.2 ат.%Ni на рис. 1 приведены штрих-диаграммы дифракционного максимума (200) (по осям диаграмм представлены: по оси абсцисс – концентрация атомов никеля в фазах, по оси ординат – интегральная интенсивность максимумов в долях от общей интегральной интенсивности (доля фаз)), поскольку именно для него эффекты изменения упругих напряжений в образце должны быть наиболее значительными. Пунктиром на рисунке отмечена концентрация атомов никеля в образце до гидрирования.

Из рис. 1 видно, после гидрирования произошел распад одиночной в исходном состоянии дифракционной линии (200) на шесть составляющих, соответствующих разным концентрациям атомов никеля в образце. Появились фазы, концентрация никеля в которых как больше, так и меньше, чем в исходном состоянии образца. Также видно, что доли этих фаз различны. Это свидетельствует о том, что уже спустя час после гидрирования произошло увеличение диффузионной способности перемещения атомов никеля в приповерхностном слое образца, поскольку интегральная интенсивность дифракционной линии (200) более чем на 80 % получена от слоя толщиной 3 мкм при использовании $\text{Cu-K}\alpha_1$ -излучения. Увеличение диффузионной подвижности атомов компонент сплава связано с тем, что при гидрировании в матрицу сплава поступает большая концентрация вакансий [11–12].

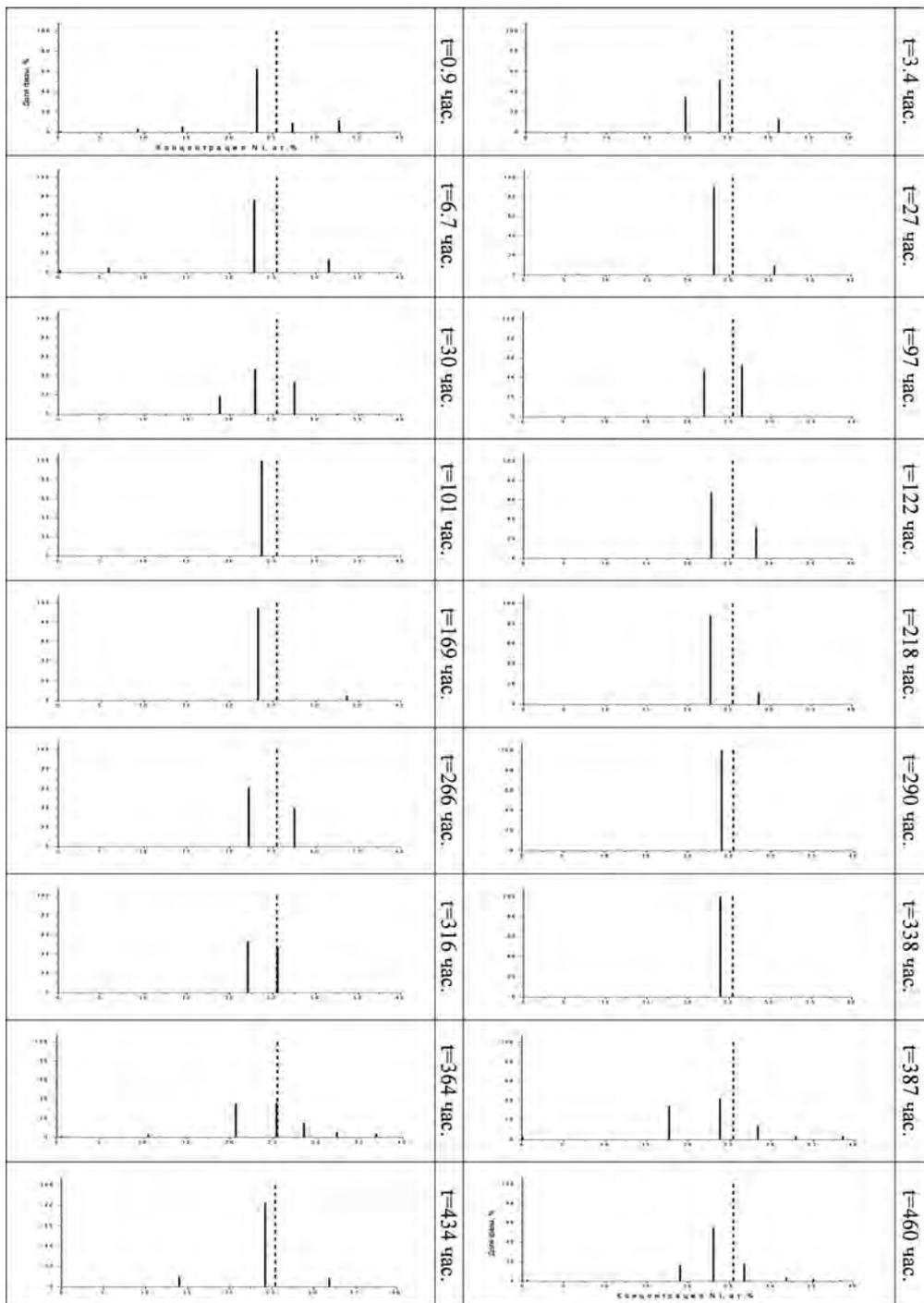


Рис. 1. Штрих-диаграммы дифракционного максимума (200) для разных времен релаксации после гидрирования сплава

В дальнейшем, как видно из рис. 1, происходило немонокотное изменение количества составляющих дифракционного максимума (200) и их долей.

Заметим, что для состояний, наблюдавшихся для времен релаксации 101, 290 и 338 ч, для которых наблюдались одиночные дифракционные линии, рассчитанный период решетки был одинаков и составлял $a_{200} = (3,837 \pm 0,001) \text{ \AA}$. Это свидетельствует о том, что для этих состояний в ОКР (100) присутствовала либо фаза с одинаковой концентрацией атомов никеля, либо концентрация атомов никеля в ней немного отличалась, поскольку содержала разное количество вакансий. Тем не менее, концентрация атомов никеля для ОКР(100) была ниже, чем в исходном состоянии. Можно заключить, что данная величина концентрации атомов никеля (23,9 ат.%) является наиболее устойчивой после гидрогенизации сплава, и для нее термодинамический потенциал имеет глубокий минимум [10].

На рис. 2 представлены штрих-диаграммы для дифракционного максимума (111). Видно, что они существенным образом отличаются от штрих-диаграмм дифракционного максимума (200). Действительно, для всего времени наблюдения на дифрактограммах данной ОКР всегда присутствовала дифракционная линия, соответствующая фазе с (26.3 ± 0.1) ат.% никеля, доля которой велика. Лишь для времен релаксации 3.4, 6.1, 97.2, 316, 338 и 363 ч для рефлекса (111) наблюдали две дифракционные линии, причем интегральная интенсивность второй линии была, как правило, мала.

Многопиковые составляющие дифракционного максимума наблюдались также для большинства состояний и в случае линий (220) и (311).

Таким образом можно заключить, что после гидрогенизации исследуемого сплава *Pd-Ni* в разное время в нем установлено сосуществование областей, содержащих различные концентрации атомов никеля и вакансий, а также дефектных комплексов. В процессе релаксации атомы никеля и вакансии перемещаются между ловушками (дефектными областями) и матрицами сосуществующих фаз. Именно динамическим характером ловушек можно объяснить наблюдавшиеся экспериментально небольшие колебания угловых положений составляющих дифракционных максимумов.

Качественная картина обнаруженных трансформаций формы и углового положения дифракционных максимумов в сплаве Pd-25.2ат.%Ni можно обобщить следующим образом:

- большое количество дефектных (*D-M*) комплексов уже в исходном состоянии образца является возможной причиной отсутствия β -фазы в образце при данных условиях гидрирования;

- обнаружено усложнение формы дифракционных линий в процессе релаксации образца, которые трансформируются то в одиночные, то «многопиковые». Данные процессы носят аперидический (стохастический) характер;

- суммарная доля дополнительных сосуществующих фаз максимальна в ОКР(100) и минимальна в ОКР(111);

- впервые установлено, что немонокотные фазовые превращения происходили в отсутствие богатой водородом β -фазы в образце.

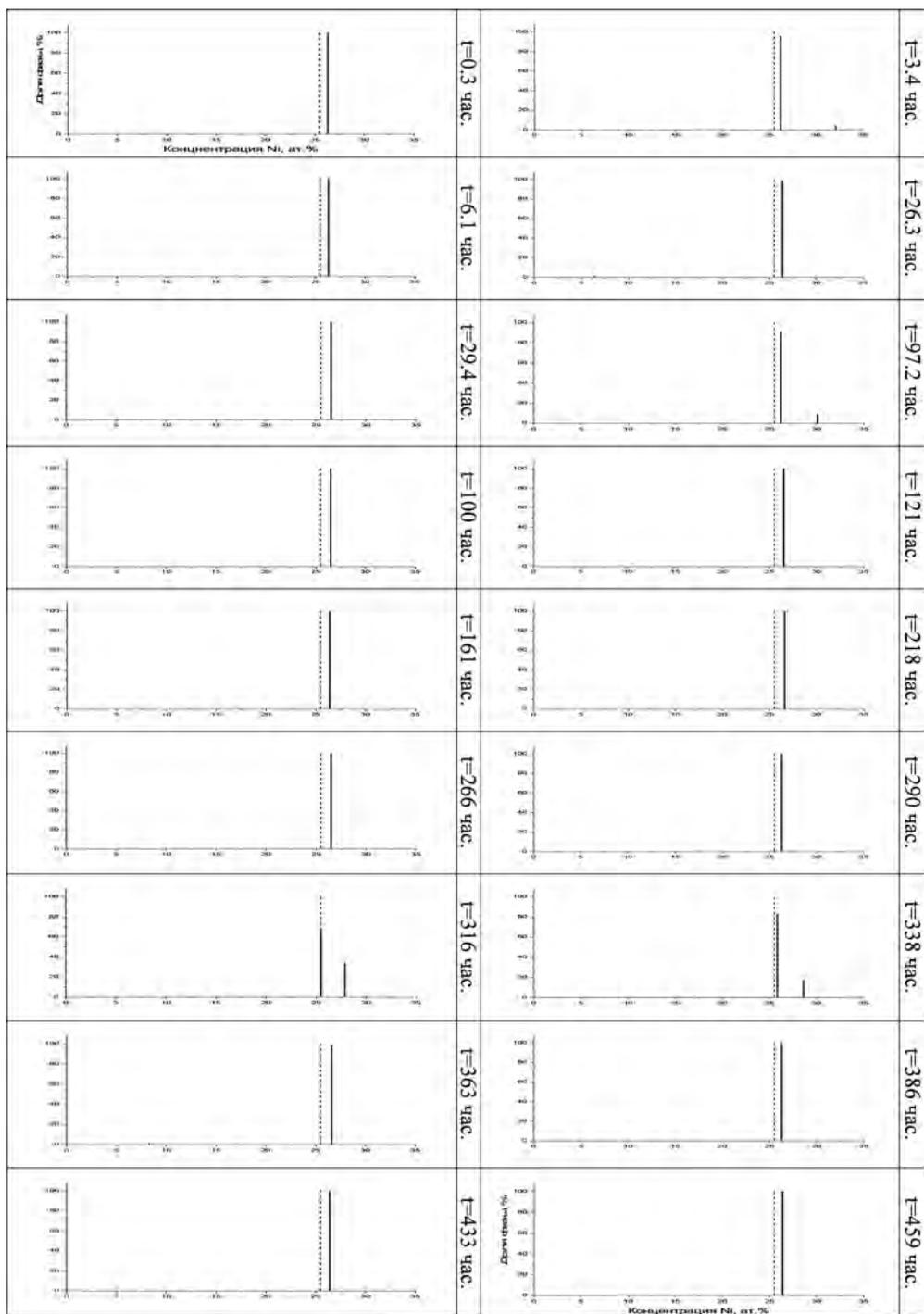


Рис. 2. Штрих-диаграммы дифракционного максимума (111) для разных времен релаксации после гидрирования сплава

На рис. 3 приведены графики изменения приведенной интегральной интенсивностей дифракционных линий (111), (200), (220), (311) в зависимости от номера состояния (снизу)/времени релаксации (сверху) образца после его гидрирования.

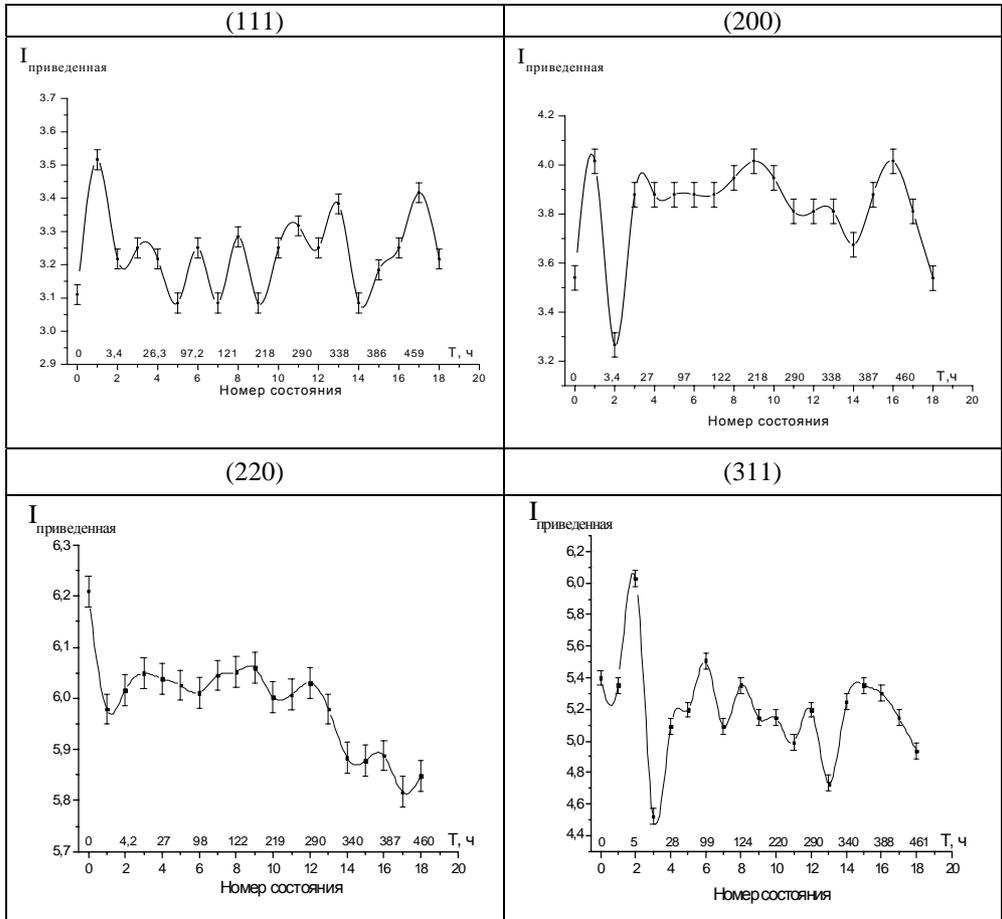


Рис. 3. Изменение приведенной интегральной интенсивности в процессе релаксации образца после гидрирования

Обращает на себя внимание, что вышеуказанная зависимость для всех дифракционных линий носит осциллирующий характер.

На рис. 4 представлено изменение ширины дифракционных линий (111), (200), (220), (311) на половине высоты от номера состояния (снизу)/времени релаксации образца после гидрирования (сверху).

Видно, что зависимость $B_{h/2}(t)$ носит, как и $I(t)$, осциллирующий характер, зависящий от индексов hkl дифракционной линии.

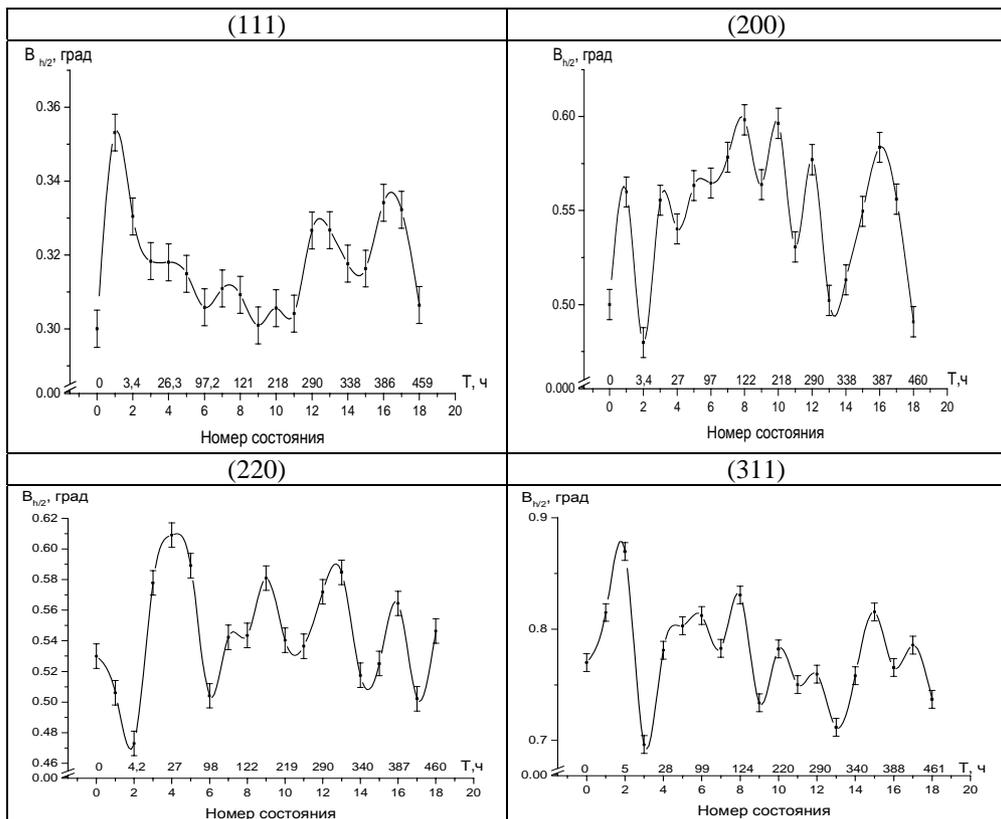


Рис. 4. Изменение интегральной ширины дифракционных линий в процессе релаксации образца после гидрирования

Таким образом можно заключить, что после гидрогенизации исследуемого сплава для α -фазы наблюдали стохастический характер изменения как интегральной интенсивности, так и полуширины дифракционных линий. Это связано с тем, что происходит как изменение разворота блоков мозаики, параллельных входной поверхности образца, так и немонотонные изменение дефектной структуры α -фазы в течение 500-часовой релаксации образца после его гидрирования.

Для объяснения полученных результатов можно предположить, что при гидрировании сплава водород сначала устремляется в области с повышенной концентрацией атомов палладия, поскольку палладий лучше растворяет водород, чем никель. Это приводит к возникновению обогащенных водородом термодинамически неустойчивых областей (кластеров) большего удельного объема. Понижение степени этой неустойчивости происходит за счет того, что вакансии, поступившие в матрицу сплава при гидрировании, устремляются в эти области. Это ведет к дефициту вакансий в богатых никелем областях матрицы, и он обуславливает появление движущей силы для возвратного потока вакансий. Результатом совокупности этих процессов и являются как колебания интенсивностей дифракционных максимумов, так и ее резкие «срывы». Последние могут быть связаны с периодическим (но с большим периодом) воз-

никновением вакансионных дислокационных кластеров такого радиуса, который обеспечивает и размытие дифракционных максимумов, и их резкое ослабление.

Полученные экспериментальные данные также показали, что положения максимумов составляющих дифракционных пиков сплава Pd-Ni-H распределены в 2θ -пространстве квазидискретно. Одним из значимых факторов, определяющих существование и особенности обнаруженного явления, является то, что дискретный характер структурной эволюции наблюдался практически в отсутствие водорода в исследуемом сплаве после гидрогенизации. Поэтому можно заключить, что вошедшие в результате гидрирования вакансии и их миграция в процессе релаксации между дефектными комплексами и матрицей являются движущей силой этого явления.

Список литературы

1. Максимов Е. Г., Панкратов О. А. Водород в металлах // УФН. 1975. Т. 116, № 3. С. 385.
2. Пономарев–Степной Н. Н., Столяревский А. Я. Атомно-водородная энергетика – пути развития // Энергия. 2004. № 1. С. 3.
3. Бурханов Г. С., Горина Н. Б., Кольчугина Н. Б., Рошан Н. Р. Сплавы палладия для водородной энергетике // Журнал российского химического общества им. Д. И. Менделеева. 2006. Т. 50, № 4. С. 36.
4. Гельд П. В., Рябов Р. А., Кодес Е. С. Водород и несовершенства структуры металлов. М.: Металлургия, 1979.
5. Авдюхина В. М., Анищенко А. А., Кацнельсон А. А., Ревкевич Г. П. Особенности структурных превращений при релаксации неравновесных систем Pd–Me–H // Перспективные материалы. 2001. № 6. С. 12.
6. Myers S. M., Baskes M. I., Birnbaum H. K. et al. Hydrogen interaction with defects in crystalline solids // Reviews of Modern Physics. 1992. Vol. 64, № 2, P. 559.
7. Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: МГУ, 1978.
8. Авдюхина В. М., Анищенко А. А., Кацнельсон А. А., Ревкевич Г. П. Рентгенинженерное изучение структурной релаксации сплавов после насыщения водородом // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2003. Т. 69, № 9. С. 25.
9. Sakamoto Y., K. Yuwasa, K. Hirayama. X-ray investigation of the absorption of hydrogen by several palladium and nickel solid solution alloys // Journal of the Less. Common Metals. 1982. Vol. 88. P. 115.
10. Олемской А. И., Кацнельсон А. А. Синергетика конденсированной среды. М.: УРСС, 2003.
11. Авдюхина В. М., Анищенко А. А., Кацнельсон А. А., Ревкевич Г. П. Роль вакансий в структурной релаксации сплава Pd–Mo после гидрогенизации // ФТТ. 2004. Т. 46, № 2. С. 259.
12. Fukai Y. Formation of superabundant vacancies in Me–H alloys and some of its consequences: a review // J. All. and Comp. 2003. Vol. 356. P. 263.