

## СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВЕ Pd<sub>3</sub>Ni 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 Pd<sub>3</sub>Ni 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/см<sup>2</sup> в течение 0,5 ч. После гидрирования релаксация образца проходила на воздухе в нормальных условиях.

Запись рентгеновских дифракционных спектров проводилась на монокроматизированном Cu-K<sub>α1</sub> 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<sub>α2</sub>-излучения (ее интенсивность составляла не более 3–5 % от интенсивности линии K<sub>α1</sub>), 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 рассеивающему 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 ( $\epsilon$ ) [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  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $\theta$  – угол дифракции,  $\beta$  – 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/мм<sup>2</sup>. 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).

Таблица 1

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

| hkl   | Исходное состояние<br>$I_{\text{норм.}} \text{, отн.ед.}$ | Среднее после релаксации<br>$I_{\text{норм.}} \text{, отн.ед.}$ |
|-------|---|---|
| (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  $\beta$ -фаза и  $\alpha$ -фаза, концентрация водорода в которой незначительна, имеющие ГЦК решетку [9]. Однако гидрирование при вышеуказанных условиях не привело к образованию в образце  $\beta$ -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  $\beta$ -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  $\beta$ -фазы в исследуемом образце при имеющейся дефектной структуре.

Однако были обнаружены процессы трансформации формы дифракционных линий  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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].

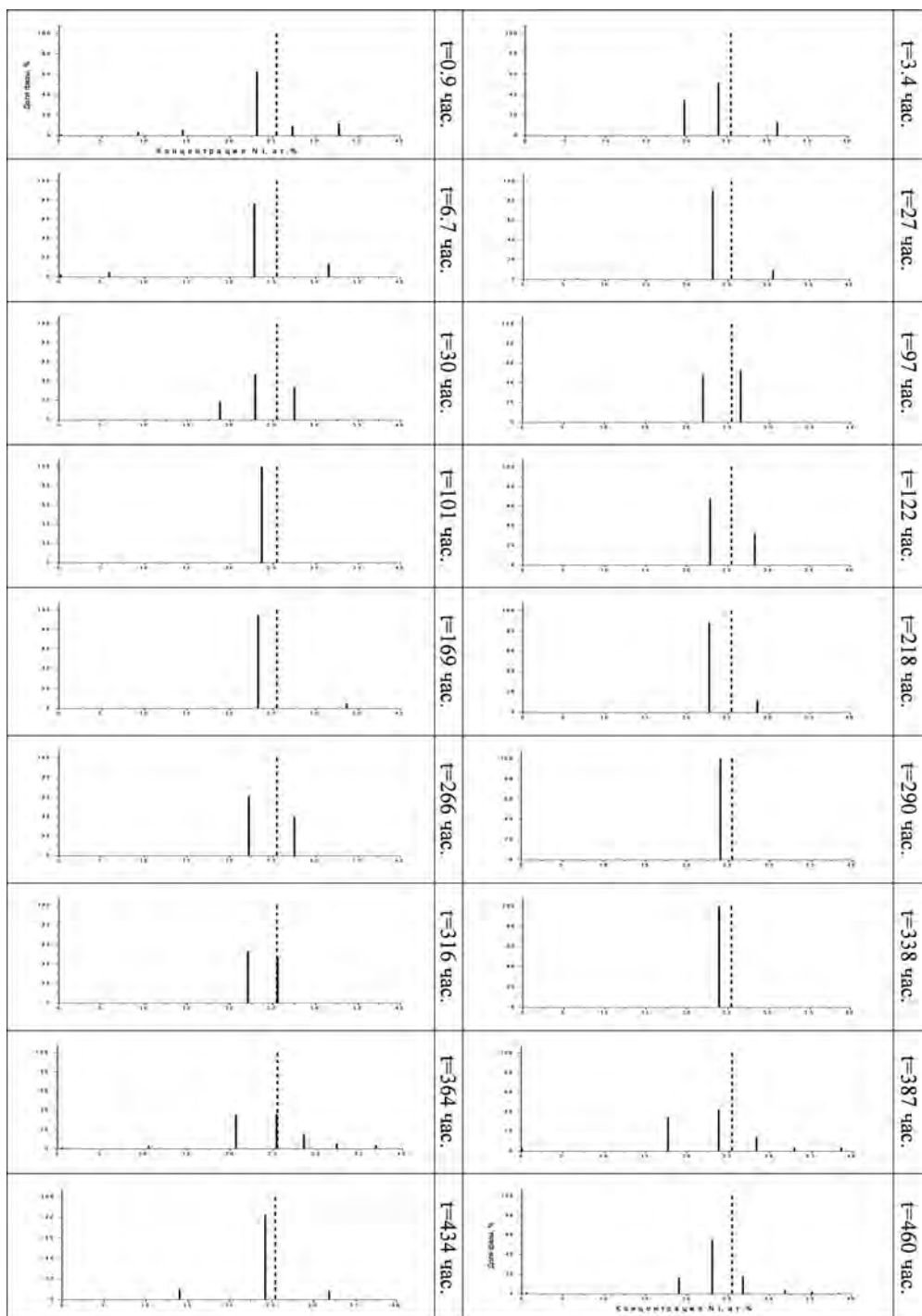


Рис. 1. Штрих-диаграммы дифракционного максимума (200) для разных времен релаксации после гидрирования сплава

В дальнейшем, как видно из рис. 1, происходило немонотонное 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  $(26.3 \pm 0.1)$  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  $\beta$ -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 аperiodический (стохастический) характер;

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

- впервые установлено, что немонотонные фазовые превращения происходили в отсутствие богатой водородом  $\beta$ -фазы в образце.

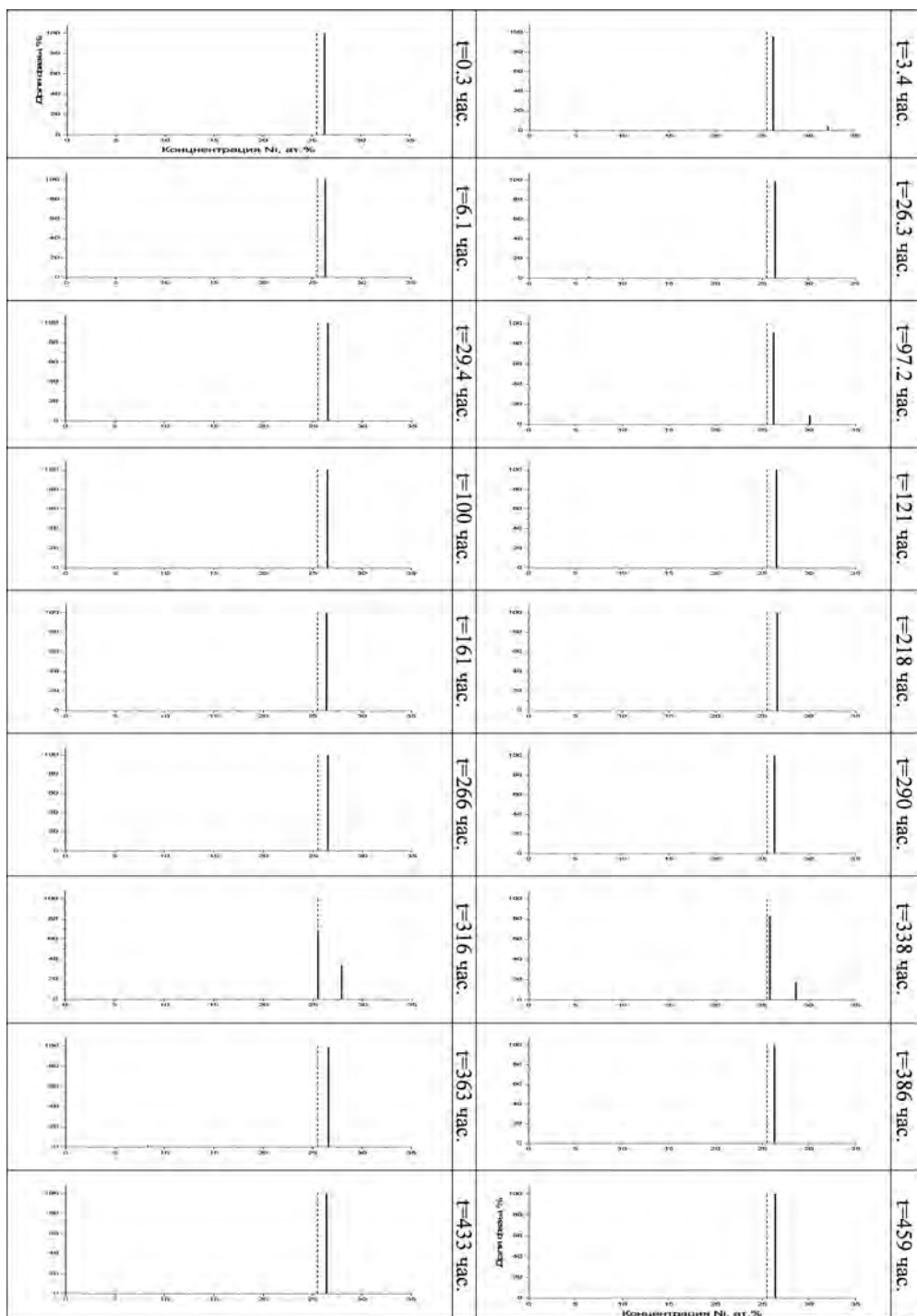


Рис. 2. Штрих-диаграммы дифракционного максимума (111) для разных времен релаксации после гидрирования сплава



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.

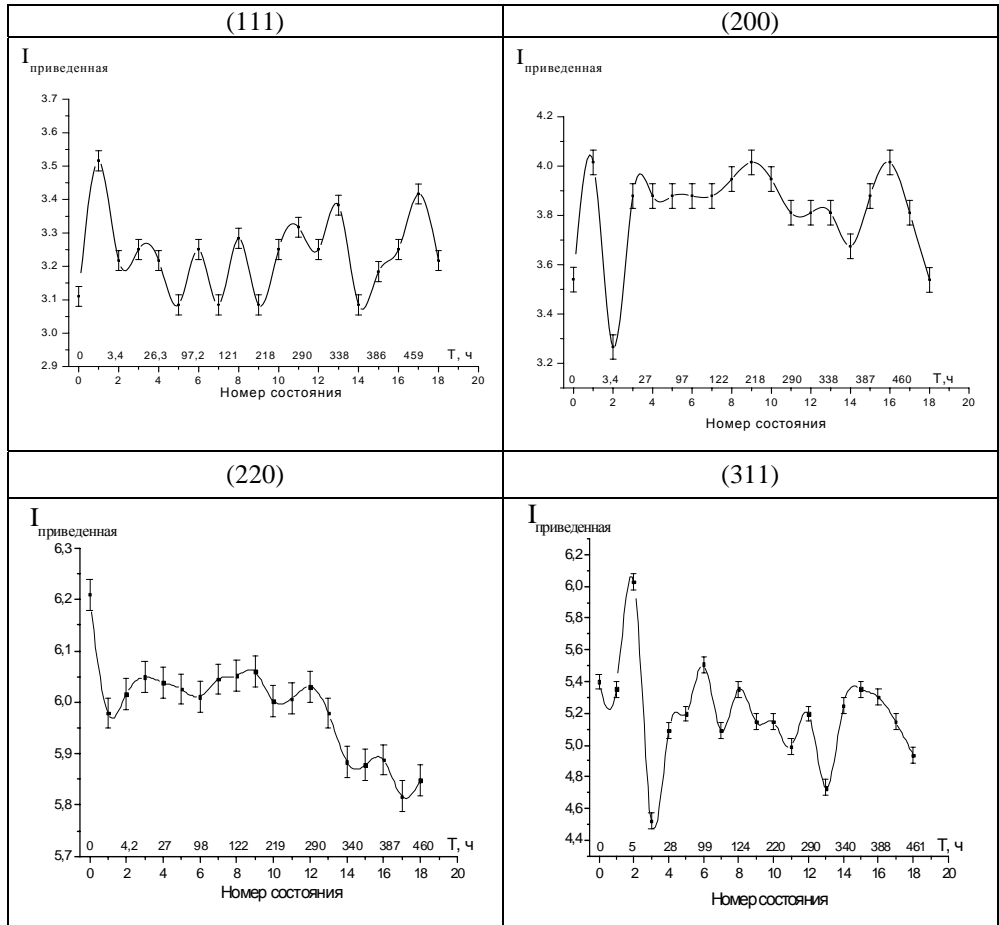


Рис. 3. Изменение приведенной интегральной интенсивности в процессе релаксации образца после гидрирования

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.

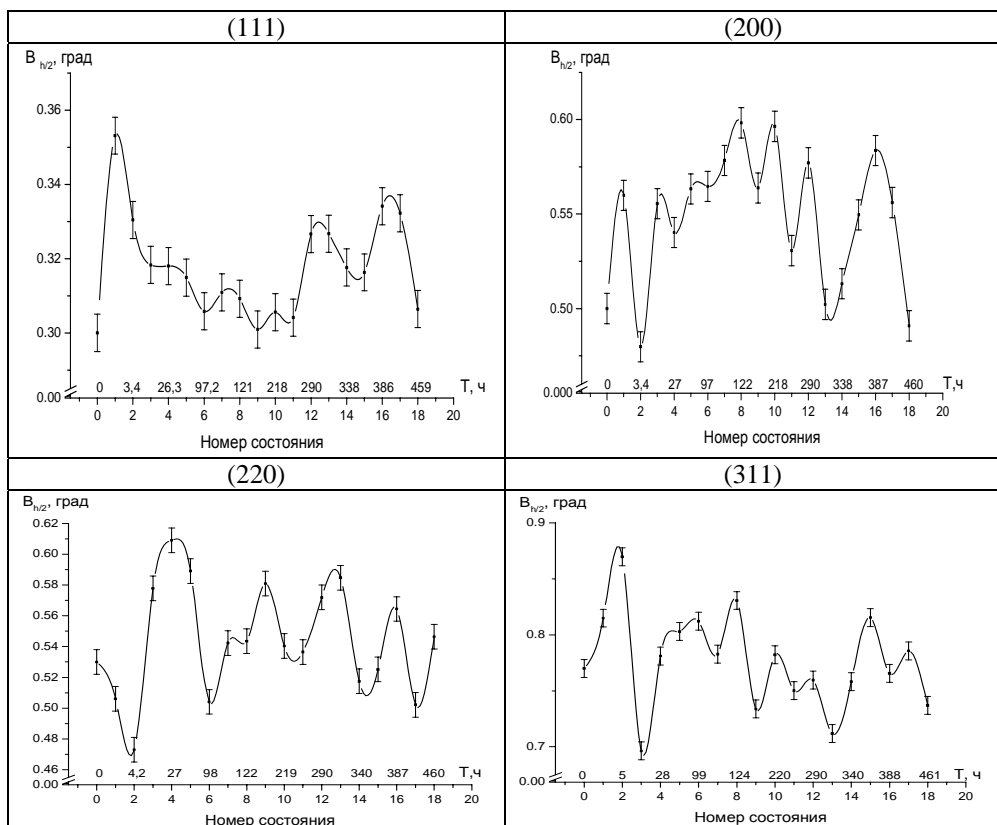


Рис. 4. Изменение интегральной ширины дифракционных линий в процессе релаксации образца после гидрирования

Таким образом можно заключить, что после гидрогенизации исследуемого сплава для  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $2\theta$ -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 энергетики // 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. Рентгенкинетическое 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.