

Т-С ДИАГРАММА ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ СИСТЕМЫ Pd-D

А. Н. Морозов

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина
morozov@kipt.kharkov.ua

Представлена Т-С диаграмма фазовых состояний системы Pd-D и предложена кристаллическая структура гидридов палладия (β - и γ -фаз).

Введение

Сведения о равновесии в системах металл–водород довольно обширны [1–5]. Однако, большинство из имеющихся диаграмм системы металл–водород представляют собой проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура–состав. Эти диаграммы не во всех случаях, строго говоря, могут быть использованы для определения состава существующих в равновесии фаз. В монографии [6] подчеркнута существенная роль внешнего давления водорода на фазовое равновесие систем металл–газ. Так, в работе [7], для четырех различных давлений водорода (1 атм., 10^{-2} атм., 10^{-3} атм., 10^{-5} атм.) приведены диаграммы состояния системы Zr-H, показывающие наличие изменений на Т-с диаграммах фазового состава системы в зависимости от внешнего давления водорода.

Помимо этого, в системах металл–водород необходимо различать два типа равновесия, обусловленных наличием либо отсутствием обмена между водородом, содержащимся в металле, и окружающим его молекулярным водородом. Второй тип равновесия реализуется при низких парциальных давлениях водорода либо при его отсутствии. В этом случае устойчивость фазовых состояний системы металл–водород определяет кристаллическая решетка металла. Именно такие диаграммы представляют значительный научный интерес для теории и практики гидридных технологий.

Для рассматриваемой системы Pd-H(D) влияние внешнего давления водорода (дейтерия) есть экспериментально установленным фактом. Так, например, при внешнем давлении водорода $P \sim 21$ бар область сосуществования α - и β -фаз простирается до температуры ~ 590 К [8–10], а при отсутствии внешнего давления – до температуры ~ 340 К [11]. Кроме того, для внешнего давления ~ 13 кбар атомное соотношение $H(D)/Pd = 1$ может быть достигнуто при температуре ~ 300 К [12], такая же концентрация при насыщении ионной имплантацией (в отсутствии внешнего давления) сохраняется в образце до температуры ~ 160 К [11].

Исследованиям, направленным на изучение местоположения атомов водорода (дейтерия) в кристаллической решетке палладия, посвящен ряд работ (например, [10, 13–16]). Ferguson [13] и Anderson [14] методом нейтронной

дифракции зарегистрировали, что атомы водорода в решетке палладия при температурах ниже 50 К находятся как в октаэдрических, так и в тетраэдрических междоузлиях, а при температурах выше 50 К – только в октаэдрических междоузлиях. Это хорошо согласуется с результатами работ, в которых была достигнута максимальная концентрация $N(D)/Pd = 1,0$ при насыщении палладия водородом (дейтерием) из газовой фазы [12, 17–18] и ионной имплантацией [11]. Следует отметить, что в работе [19] получена концентрация $N/Pd \sim 1,2$ (имплантация ионов водорода при ~ 35 К).

Несмотря на то, что из всех систем металл-водород внимание исследователей раньше всего привлекла система Pd-H [20], которая в последующем интенсивно исследовалась, фазовая диаграмма этой системы не построена. В литературе [6, 10, 21–23] приводятся изотермы растворимости водорода в палладии для различных значений температуры и давления (см. рис. 1)

В настоящей работе на основе анализа литературных данных и наших экспериментальных результатов [11] построена T-C диаграмма состояния системы Pd-D, а также предложена кристаллическая структура β - и γ -гидридов палладия.

Фазовая диаграмма

На современном этапе развития представлений о поведении водорода в палладии общепринято, что при наполнении палладия водородом вначале возникает α -фаза, твердый раствор водорода в палладии. Рост α -фазы прослеживался с помощью рентгеноструктурного анализа по плавному изменению параметра решетки палладия от 0,3890 до 0,3894 нм [24–27]. Предельно достижимая концентрация водорода в α -фазе составляет $\sim 0,05$ [4] и убывает с понижением температуры.

Дальнейшее увеличение концентрации водорода в палладии приводит к возникновению β -фазы (β -гидрида Pd), которую, например Левинский [6], назвал как богатый водородом β -твердый раствор. Это сопровождается появлением на рентгенограммах дифракционных линий с увеличенным параметром решетки $a = 0,402$ нм, при этом параметр решетки возрастает скачком и в дальнейшем остается неизменным вплоть до достижения концентрации $N/Pd \sim 0,5 - 0,6$ (N/Pd – атомное соотношение) [25–28]. На рис. 1 пунктиром обозначена область сосуществования α - и β -фаз.

В области концентраций $0,5-0,6 < N/Pd \leq 1$ происходит очередной рост параметра решетки Pd [25–26, 29], который сопровождается изменением энергетического состояния атомов водорода в решетке металла и образованием γ -фазы [11]. На рис. 2 представлены данные по изменению постоянной кристаллической решетки α -, β - и γ -фаз в зависимости от концентрации водорода в палладии. Из рисунка видно, что каждая фаза имеет постоянный параметр кристаллической решетки. При этом возникновение γ -фазы не проявляется отчетливой ступенькой в изменении параметра кристаллической решетки. Это можно объяснить предположив, что выделения γ -фазы представляют собой образования, в центре которых имеется ядро с локальной стехиометрией 1:1, окруженное облаком дейтерия, в пределах которого концентрация плавно

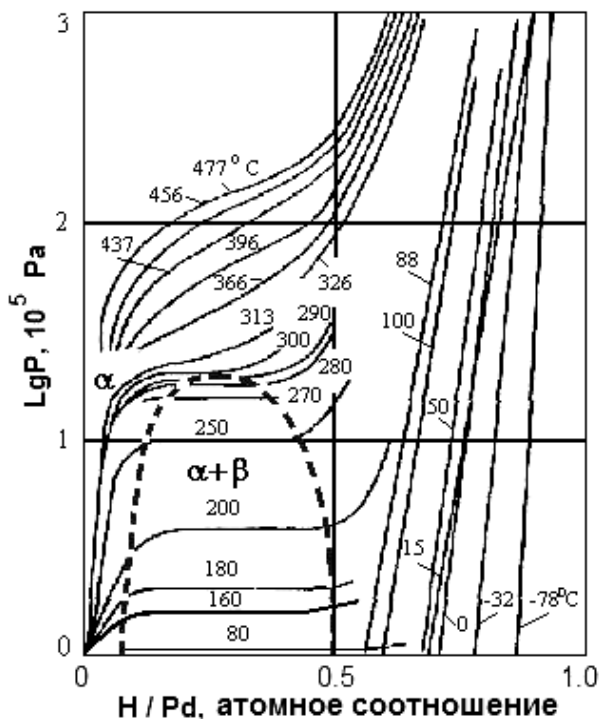


Рис. 1. Изотермы растворимости водорода в системе палладий-водород [6, 10, 22, 23, 24]

убывает от центра к периферии, изменяясь от величины $D/Pd = 1$ до 0,5 [11]. В пределах облака, окружающего ядро γ -фазы изменения параметра подрешетки металла варьируется в зависимости от концентрации дейтерия. Этим обстоятельством, по-видимому, и объясняется тот факт, что рентгеноструктурные исследования указывают на плавный рост параметра подрешетки палладия при повышении концентрации дейтерия от $\sim 0,55$ до 1,0 [29]. При общей концентрации дейтерия в образце близкой к 1,0 ядра γ -фазы почти полностью перекрываются, однако и в этом случае имеется некоторая доля атомов дейтерия в стадии непрерывной миграции.

Этот результат совместно с данными о линейном увеличении объема образца (см. рис. 3) по мере увеличения концентрации водорода в нем [27, 30–34], свидетельствуют, что β - и γ -фазы возникают в виде отдельных выделений, общий размер которых растет до полного фазового перехода во всем объеме. Это достигается при общей концентрации дейтерия в палладии $H/Pd = 0,5$, для β -фазы, и $H/Pd = 1,0$, для γ -фазы [11].

В работе [11] методом термодесорбционной спектроскопии определены как температурные диапазоны существования α -, β - и γ -фаз системы Pd-D так и концентрация дейтерия в образовавшихся гидридных фазах. По результатам

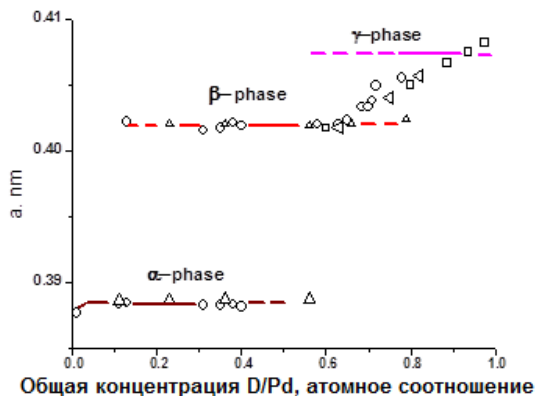


Рис. 2. Параметры кристаллических решеток α -, β - и γ -фаз системы Pd-H в зависимости от концентрации водорода. \circ – Rosenhall [25]; Δ – Krüger and Gehm [26]; \square – Schirber and Morosin [29]; ∇ – Linde data [28]

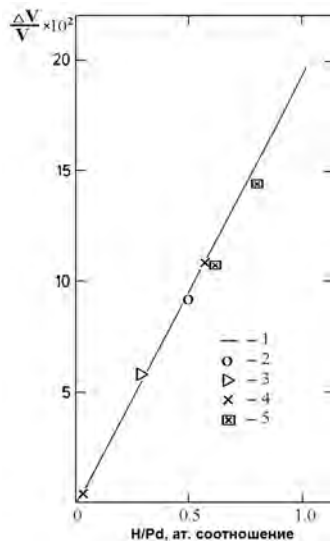


Рис. 3. Относительное изменение объема палладия $\Delta V/V$ в зависимости от концентрации водорода: (1) – Ribaupierre and Manchester data [31]; (2) – Hanawalt data [32]; (3) – Yamada data [33]; (4) – Maeland and Flanagan data [34]; (5) – Aben and Burgers data [27]

исследований выделения дейтерия построены кривые отжига, приведенные на рис. 4. Ступенчатый характер кривых свидетельствует о фазовых переходах при отжиге. Горизонтальные участки на кривых соответствуют стабильным состояниям фаз, а крутоспадающие – области фазового перехода. О таком методе обнаружения новых фаз (путем построения кривых отжига) говорится, например, Фастом в монографии [8]). Кривые, приведенные на рис. 4, а, иллюстрируют поведение при отжиге β -фазы для различных концентраций дейтерия в палладии. Качественно одинаковый ход этих кривых при различных концентрациях согласуется с представлениями об образовании β -фазы в виде отдельных выделений, локальная концентрация дейтерия в которых соответствует стехиометрии β -фазы. С ростом концентрации дейтерия в палладии количество выделений β -фазы и их размер растет до тех пор, пока не заполнит весь объем образца. Это достигается при общей концентрации дейтерия в палладии 0,5. Дальнейшее, даже незначительное, увеличение концентрации приводит к появлению γ -фазы (см. рис. 4, б). Выделения γ -фазы возникают в объеме металла, в котором уже присутствует β -фаза. С ростом концентрации дейтерия в палладии возрастает количество выделений γ -фазы (см. рис. 4, с). Появление γ -фазы приводит, как мы уже отмечали выше, к увеличению параметра решетки металла в том объеме, где возникают выделения γ -фазы. Именно это обстоятельство служит причиной модификации β -фазы в β' -фазу. При

этом локальная концентрация дейтерия в β' -фазе остается такой же, как и в исходной β -фазе, т. е. 0,5. Насыщение в γ -фазе достигается при общей концентрации дейтерия в палладию равным 1,0. Соответственно, локальная концентрация дейтерия, приходящаяся на γ -фазу равна $1 - 0,5 = 0,5$.

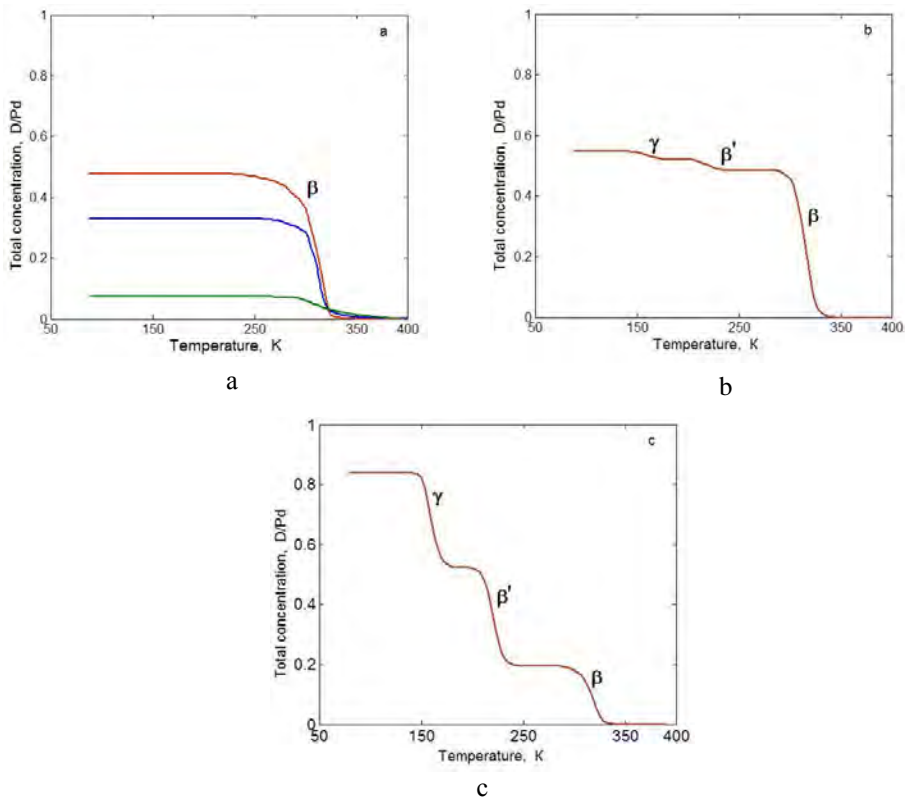


Рис. 4. Кривые отжига, иллюстрирующие изменение фазового состава в системе Pd-D в зависимости от изменения концентрации имплантированного дейтерия: а – для $D/Pd \sim 0,08$, $D/Pd \sim 0,33$ and $D/Pd \sim 0,48$; б – for $D/Pd \sim 0,54$; в – for $D/Pd \sim 0,84$ [11]

На основе вышеизложенного построена Т-с диаграмма фазового состояния системы Pd-D при отсутствии внешнего давления дейтерия, которая представлена на рис. 5 (T – температура, c – концентрация дейтерия/водорода, P – внешнее давление дейтерия/водорода $\leq 10^{-4}$ Па). При построении диаграммы в качестве верхней границы существования фаз приняты температуры максимумов пиков в спектрах термодесорбции дейтерия из палладия [11]. В соответствии с этим, α -фаза существует до температуры ~ 400 К, β -фаза – ~ 320 К; γ -фаза – ~ 160 К. Согласно результатам работы [11] β' -фазе следовало бы приписать температура распада ~ 220 К. Однако, учитывая генетическую связь образования γ - и β' -фаз, разумно предположить, что при изохронном отжиге после распада γ -фазы модифицированная β' -фаза возвратится к исходному состоянию, т. е. β - фазе, имеющую температуру распада ~ 320 К. Изложенные выше рассуждения учтены в представленной фазовой диаграмме системы Pd-D.

Из рис. 5 видно, что концентрация дейтерия в α -фазе с ростом температуры возрастает и достигает максимального значения $\sim 0,05$ при температуре ~ 320 К. Дальнейший рост температуры приводит к уменьшению концентрации дейтерия в палладии, вплоть до полного выделения его при температуре ~ 400 К. Область сосуществования α - и β -фаз простирается до общей концентрации дейтерия в палладии 0,5, при которой весь объем образца переходит в β -фазу.

Диапазон концентраций 0,5–1,0 является областью сосуществования β -, β' - и γ -фаз. При концентрации 1,0 в объеме образца сосуществуют только γ - и β' -фазы. Экспериментальные результаты работы [11] позволяют записать соотношение для этих фаз:

$$n_\gamma = n_{\beta'}, \quad (1)$$

где n_γ и $n_{\beta'}$ – общие концентрации дейтерия, выделившегося в γ - и β' -фазах, соответственно. Т. к. β' -фаза представляет собой модифицированную β -фазу, имеет место соотношение:

$$n_\beta + n_{\beta'} = 0,5, \quad (2)$$

где n_β и $n_{\beta'}$ – общие концентрации дейтерия, выделившегося в β - и β' -фазах, соответственно. Приведенные уравнения (1) и (2) позволяют рассчитать, зная общую концентрацию дейтерия в палладии, вклад каждой фазовой компоненты.

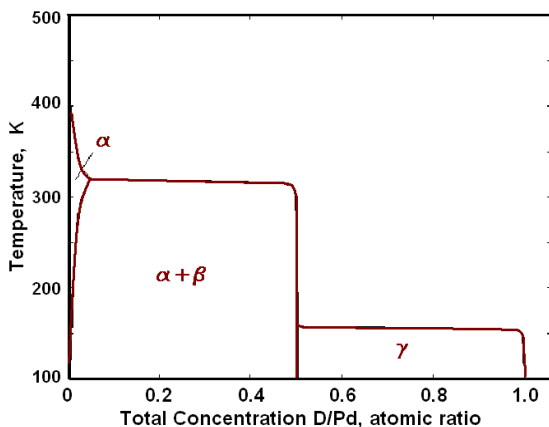


Рис. 5. Т-С диаграмма фазовых состояний системы Pd-D (при внешнем давлении водорода $P \leq 10^{-4}$ Па)

Кристаллическая структура

В работе [11] показано, что **β -фаза имеет стехиометрию Pd_2D и дейтерий образует устойчивую подрешетку в палладии.** Исходя из представления, что атомы дейтерия в палладии находятся в заряженном состоянии, только в октаэдрических междуузлиях и на одинаковом расстоянии друг от друга, можно представить как кинетику процесса заполнения ГЦК-решетки палладия дейтерием, так и окончательное размещение атомов дейтерия в β -фазе (гидрид палладия Pd_2D). На рис. 6 представлена кристаллическая структура β -фазы. Подрешетка дейтерия в β -фазе представляет собой структуру алмаза, что со-

гласуется с результатами нейтронографических исследований работы [13]. В спектрах, приведенных на рис. 7 отчетливо видно изменение дифракционной картины гидроида палладия по сравнению с палладием, что проявляется в изменении интенсивности дифракционных линий. Наиболее интенсивной стала первая линия, которая является результатом наложения дифракции нейтронов как от решетки палладия, так и подрешетки водорода (наиболее интенсивная линия структуры алмаза). Эти данные являются дополнительным аргументом о представлении, что кристаллическая структура подрешетки дейтерия в гидриде палладия – алмазная.

При неупорядоченном (хаотическом) заполнении дейтерием октаэдрических междоузлий при образовании β -фазы, как утверждает ряд авторов [8, 24, 35], следует ожидать такого же неупорядоченного размещения дейтерия, связанного с γ -фазой. В этом случае, в связи с неразличимостью атомов дейтерия, принадлежащих разным фазам, следовало бы ожидать и исчезновения различия между фазами, т. е. возникновение единой фазы, свойства которой, в принципе, могут отличаться от свойств составляющих фаз. Однако, как видно из рис. 4 смешивания γ - и β -фаз не происходит. Поведение γ - и $\beta(\beta')$ -фаз свидетельствует о том, что мы имеем дело со смесью двух независимых фаз, каждая из которых обладает собственными термодинамическими параметрами. Такое поведение, возможно только в том случае, если β -фаза с самого начала имеет упорядоченное расположение атомов дейтерия в кристаллической решетке, т. е. дейтерий образует устойчивую подрешетку в металле. В этом случае, как следствие, дейтерий γ -фазы образует собственную подрешетку в палладии. Структура этой решетки должна представлять собой разность между решеткой, образованной всеми октаэдрическими междоузлиями в палладии минус октаэдрические междоузлия, занятые подрешеткой дейтерия в β -фазе. На рис. 8 приведена кристаллическая структура гидроида палладия

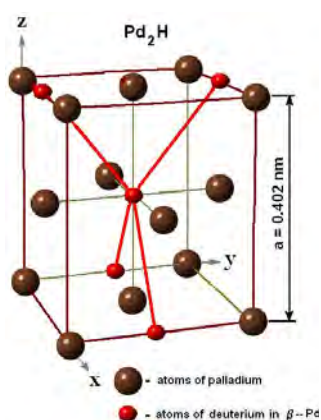


Рис. 6. Кристаллическая структура дейтерида палладия Pd₂H (β -фаза)

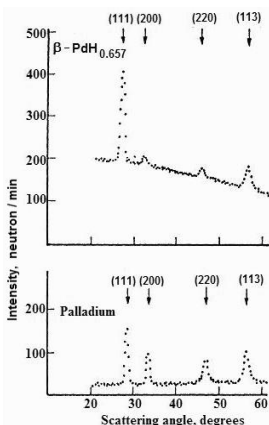


Рис. 7. Спектры дифракции нейтронов для системы PdH_{0,657} и чистого палладия при комнатной температуре [13]

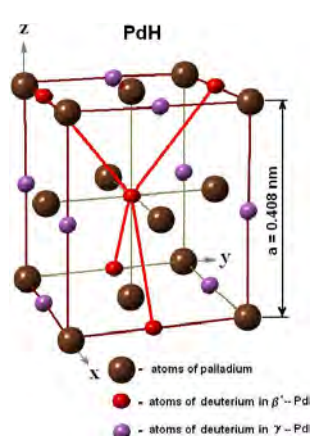


Рис. 8. Кристаллическая структура дейтерида палладия PdH (γ -фаза)

со стехиометрией PdD, где отчетливо видны кристаллические структуры подрешеток палладия и дейтерия в β' - и γ -фазах. Следует подчеркнуть, что эти две кристаллические структуры (β' - и γ -фазы), образующие две устойчивые подрешетки дейтерия в палладии не смешиваются, о чем свидетельствуют различные термодинамические характеристики (температурные диапазоны устойчивости, энергии активации развала) этих фаз [11].

Выводы

При насыщении палладия водородом вначале образуется твердый раствор водорода в палладии (α -фаза): ГЦК-структура с параметром решетки 0,3894 нм.

Увеличение концентрации внедренного дейтерия/водорода сопровождается образованием β -гидрида палладия со стехиометрией Pd₂D. Параметр решетки ГЦК структуры β -гидрида палладия $a = 0,402$ нм. Подрешетка дейтерия в β -фазе представляет собой структуру алмаза.

При дальнейшем увеличении концентрации внедренного дейтерия/водорода образуется γ -гидрид палладия со стехиометрией PdD. Этот гидрид имеет структуру типа NaCl с параметром решетки $a \sim 0,408$ нм.

При отсутствии внешнего давления дейтерия ($P \leq 10^{-4}$ Па) распад твердого раствора водорода в палладии (α -фаза) происходит при температуре ~ 400 К, гидрида Pd₂D (β -фаза) при ~ 320 К, гидрида PdD (γ -фаза) при ~ 160 К.

На основе данных о температурных диапазонах существования гидридных фаз в палладии построена Т-с диаграмма фазового состояния системы Pd-D.

Список литературы

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. т. 1. М.: Металлургиздат, 1962, 608 с.; т. 2. М.: Металлургиздат, 1962, 609 с.
2. Эллиот Р. П. Структуры двойных сплавов. т. 1. М.: Металлургия, 1970, 456 с.; т. 2. М.: Металлургия, 1970, 472 с.
3. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем. т. 2. М.: Металлургиздат, 1962.
4. Лякишев Н. П. (Ред.) Диаграммы состояния двойных металлических систем. т. 2. М.: Машиностроение, 1997, 1024 с.
5. Manchester F. D. (Ed) Phase Diagrams of Binary Hydrogen Alloys, ASM International, Materials Park, OH, 2000.
6. Левинский Ю. В. р-Т-х- Диаграммы состояния двойных металлических систем. т. 1. М.: Металлургия, 1990, 400 с.; т. 2. М.: Металлургия, 1990, 400 с.; Левинский Ю. В. Диаграммы состояния металлов с газами. М.: Металлургия, 1975, 295 с.
7. Левинский Ю. В., Андриевский Р. А., Бойко Е. Б. Металлы, т. 1, с. 182 (1975).
8. Fast J. D. Interaction of Metals and Gases. Vol. 2, New York, Academic Press, с. 289 (1971).
9. Gillespie L. J., Downs, J. Am. Chem. Soc. Vol. 61, с. 2496 (1939).

10. Lewis F. A., Alodejem A. (Eds.) *Solid State Phenomena*, Vol. 73–75, Hydrogen in Metal System II, Switzerland, 2000; F. A. Lewis, *The Palladium Hydrogen System*, London, New York, Academic Press. 1967.
11. Rybalko V. F., Morozov A. N., Neklyudov I. M., Kulish V. G. Observation of new phases in Pd-D systems. *Phys. Lett.*, Vol. 287A, p. 175 (2001).
12. Baranowski B. in: *Hydrogen in Metals II*, Alefeld G., Völkl J. (Eds.). Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978.
13. Ferguson G. A., Schindler A. I., Tanaka T., Morita T. Neutron Diffraction Study of Temperature-Dependent Properties of Palladium Containing Absorbed Hydrogen. *Phys. Rev.*, Vol. 137, p. 483 (1965).
14. Anderson I. S., Ross D. K., Carlile C. J. The structure of the γ phase of palladium deuteride. *Physics Letters A*, Vol. 68, N 2, p. 249 (1978).
15. Bugeat J. P., Ligeon E. Lattice location and trapping of hydrogen implanted in FCC metals. *Physics Letters A*, Vol. 71, N 1, p. 93 (1979).
16. Jacobs J. K., Manchester F. D. Thermal and motional aspects of the 50 K transition in PdH and PdD. *Journal of the Less Common Metals*, Vol. 49, p. 67 (1976).
17. Tkacz M., Baranowski B. *Roczn. Chemii*. Vol. 50, p. 2159 (1976).
18. Skoskiewicz T., Szafranski A. W., Bujnowski W., Baranowski B. *J. Phys. C*. Vol. 7, p. 2670 (1974).
19. Möller W., Besenbacher F., Bottiger J. Saturation and isotope mixing during low-temperature implantations of hydrogen into metals. *Applied Physics A*, Vol. 27, N 1, p. 19 (1982).
20. Graham T. *Phil. Trans. Roy. Soc.* Vol. 156, p. 415 (1866).
21. Gillespie L. J., Galstaun L. S. The Palladium-Hydrogen Equilibrium and New Palladium Hydrides. *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol. 58, N 12, p. 2565 (1936).
22. Levine P. L., Weale K. E. *Trans. Farad. Soc.* Vol. 56, p. 357 (1960).
23. Перминов П. С., Орлов А. А., Фрумкин А. Н. *ДАН СССР*, т. 84, с. 749 (1952).
24. Wicke E., Brodowsky H. in: *Hydrogen in Metals II*. Alefeld G., Völkl J. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978.
25. Rosenhall G. *Ann. Phys.* Vol. 18, p.150 (1933).
26. Kr ger F., Gehm G. *Ann. Phys.* Vol. 16, p. 174 (1933).
27. Aben P. C., Burgers W. G. *Trans. Faraday Soc.* Vol. 58, p. 1989 (1962).
28. Galaktionova N. A. *Hydrogen in Metals*, Moscow, 1959 (in Russian).
29. Schirber J. E., Morosin B. *Phys. Rev. B*. Vol. 12, p. 117 (1975).
30. Peisl H. in: *Hydrogen in Metals I*. Alefeld G., Völkl J. (Eds.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978.
31. Ribaupierre Y., Manchester F. D. *J. Phys. C: Solid State Phys.* Vol. 7, p. 2126 (1974).
32. Hanawalt J. D. *Phys. Rev.* Vol. 33, p. 444 (1929).
33. Yamada M. *Phil. Mag.* Vol. 45, p. 241 (1923).
34. Maeland A. J., Flanagan T. B. *J. Phys. Chem.* Vol. 68, p. 1419 (1964).
35. Андриевский Р. А., Уманский Я. С. Фазы внедрения. М.: Наука, с. 240 (1977).