

УДК 546.98+539.26

Рентгенодифракционное исследование порошка палладия при последовательных циклах гидрирования–дегидрирования с развитием прямого $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращений

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

Представлены рентгенодифракционные исследования микроструктурных изменений, возникающих в порошке палладия при проведении многократных циклов гидрирования–дегидрирования. В качестве метода для анализа микроструктуры использовали современный подход Whole Powder Pattern Modelling, разработанный в начале XXI века в Италии (в Университете Тренто) и реализованный в программном обеспечении PM2K. В результате моделирования зарегистрированных дифрактограмм палладия получено хорошее согласование теоретической модели с экспериментальными данными. Приведено обсуждение полученных экспериментальных результатов.

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 превращающихся фаз, а также вследствие формирования локальных градиентов концентрации водорода [2].

Явление ВФН было изучено на таких массивных образцах палладия, как, например, 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 ($10 \times 5 \times 0,1$ мм) при проведении прямого $\alpha \rightarrow \beta$ - и обратного $\beta \rightarrow \alpha$ -гидридного превращения сопровождается увеличением плотности дислокаций ρ и среднеквадратичной микродеформации $\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle}$, 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. При этом 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 (т. е. при увеличении разности удельных объемов образующихся фаз) 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» методы [8] имеют значительные модельные ограничения, что практически исключает возможность получения адекватной структурной информации. Рассчитанные 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 XX–XXI 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 [10], который позволяет моделировать дифракционную картину, исходя 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 Whole Powder Pattern Modeling.

Объект исследования

В качестве объекта исследования использовали порошок палладия ППд-1 марки ПдАП-1 по ГОСТ СТО 00195200-040-2008 с массовой долей палладия не менее 99,97 %. Для удаления крупных частиц из общей массы порошка палладия его просеивали через сито с размером ячеек 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 Сивертса 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 473 К. Скорость дегидрирования определяли по скорости увеличения давления. После достижения постоянного давления порошок палладия выдерживали 0,5 ч при 473 К в условиях динамического вакуума. В настоящей работе было проведено десять последовательных циклов гидрирования–дегидрирования. После некоторых циклов отбирали пробы для исследования порошка палладия методом рентгеновской дифракции.

Дифракционный эксперимент и пробоподготовка

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

С целью регистрации практически симметричного инструментального профиля в исследуемой области дифракционных углов 2θ (~ 35 – 130°) [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 устанавливалось таким, чтобы абсолютная интенсивность каждого рефлекса соответствовала примерно 10 000 импульсов.

Пробоподготовка образцов порошка палладия проводилась следующим образом. Просеянный порошок перемешивали пестиком в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в течение нескольких минут. Полученную суспензию закладывали в углубление кюветы для съемки, которую после высыхания 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 Whole Powder Pattern Modelling (WPPM) [11] реализован в программном обеспечении РМ2К (Университет Тренто, Италия) [12]. WPPM работает напрямую с экспериментальными данными, включает в себя мощность преобразования 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 областей 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 [13] как

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

где L – Фурье-переменная; s – переменная обратного пространства, сопряженная с L ($s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} - \frac{2 \sin \theta_B}{\lambda}$, здесь 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 дислокационной модели, модели дефектов упаковки и модели распределения размера ОКР соответственно.

Инструментальный профиль был экспериментально определен с использованием стандарта – гексаборида лантана (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 ПШПВ (полной ширины на половине высоты) 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 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 первичными. 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 [16] выражением

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

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

Эффективный внешний радиус отсечки R_B [17] характеризует протяженность упругого деформационного поля, распространяющегося от дислокаций. Интерес представляло определение параметра Уилкинса как $R_B\sqrt{\rho}$ [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 экранруется поле данной дислокации упругим взаимодействием с соседними, 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]:

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

$$\bar{C}_{\{hkl\},E} = A_B + B_B H, \quad (5)$$

$$\bar{C}_{\{hkl\},S} = A_S + B_S H, \quad (6)$$

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

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_B – эффективная доля краевых дислокаций (эффективная мера характера дислокаций); hkl – кристаллографические индексы Миллера; A_B , B_B , 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_B , B_B , A_S и B_S для краевых и винтовых дислокаций системы скольже-

ния $\langle 110 \rangle \{111\}$ с использованием значений упругих постоянных тензора c_{ij} палладия ($c_{11} = 221$ ГПа; $c_{12} = 171$ ГПа; $c_{44} = 70,8$ ГПа [22]).

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

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

где a – параметр элементарной ячейки.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В результате проведенной минимизации нелинейным МНК в PM2K для всех исследуемых образцов порошка палладия были уточнены параметры дислокационной модели Уилкинса (ρ , R_B , f_B), 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 вид кривой разности экспериментальной и теоретической дифрактограмм [23]. В качестве примера на рис. 1 представлены фрагменты 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 таблице.

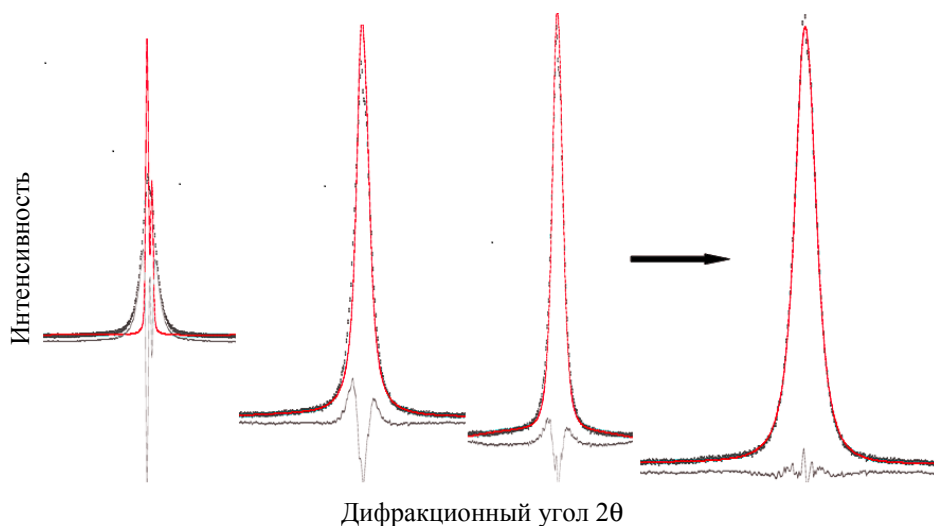


Рис. 1. Фрагменты моделирования микроструктуры порошка палладия на примере рефлекса (200) методом Whole Powder Pattern Modelling в программном обеспечении PM2K (теоретическая дифрактограмма – сплошная кривая, экспериментальная – точки; снизу – кривая разности экспериментальной и теоретической дифрактограмм)

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

Номер цикла	Модель Уилкинса							$a, \text{Å}$	$\mu, \text{нм}$	Модель Уоррена		$G\sigma F,$ отн. ед.; $R_{\text{впр}}, \%$
	$\rho, \text{см}^{-2} \cdot 10^{11}$	$R_{\text{в}}, \text{нм}$	$R_{\text{в}}\sqrt{\rho},$ отн. ед.	$f_{\text{в}},$ отн. ед.	$ \bar{b} , \text{Å}$	$\alpha, \%$	$\beta, \%$					
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		
3	3,86(6)	15,2(4)	0,95(3)	0,28(1)	2,75054(5)	3,88984(2)	73,0(13)	0,14(1)	0,38(3)	1,41; 3,08		
5	3,46(6)	20,4(5)	1,20(3)	0,27(1)	2,75075(5)	3,89014(2)	74,6(13)	0,16(1)	0,26(3)	1,46; 3,30		
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		
7	3,26(5)	21,5(6)	1,23(3)	0,28(1)	2,75077(5)	3,89018(2)	80,0(16)	0,16(1)	0,26(3)	1,44; 3,28		
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. В скобках около значений параметров указаны среднеквадратичные отклонения, которые относятся к последней значимой цифре и рассчитаны нелинейным МНК в программе RM2K.

Следует отметить, что дифракционные эксперименты проводились без термостатирования образца, поэтому представленные (см. таблицу) среднеквадратичные отклонения параметра элементарной ячейки имеют заниженное значение. Измерение температуры в ходе регистрации дифрактограмм проводилось с помощью термодпары, закрепленной на держателе образца. При проведении каждого эксперимента температура образца варьировалась не более чем на 4 °С. С учетом того, что температурный коэффициент линейного расширения палладия равен $1,17 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ и параметр элементарной ячейки чистого палладия соответствует 3,8902 Å, изменение температуры в пределах 4 °С способствовало изменению параметра не более чем на $1,82 \cdot 10^{-4} \text{ Å}$ [24]. Можно заключить, что в ходе проведения последовательных циклов $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -гидридных превращений параметр элементарной ячейки ГЦК решетки палладия изменяется в пределах погрешности измерения. Значения параметра являются подтверждением того, что исследовалась микроструктура обезгаженного палладия. Других кристаллических фаз в ходе проведения качественного рентгенофазового анализа во всех исследуемых образцах не обнаружено.

При проведении десяти последовательных циклов гидрирования–дегидрирования наблюдается увеличение эффективного внешнего радиуса отсечки от 10,1 до 26,2 нм, что характеризует увеличение протяженности упругого деформационного поля, распространяющегося от дислокаций (см. таблицу). Однако значения параметра Уилкинса в области 0,62–1,59 показывают, что взаимодействие между дислокациями остается сильным [18] при всех циклах водородной обработки, т. е. дислокации формируют стенки, диполи или мультиполи, но не распределены хаотично в кристаллической матрице порошковых частиц палладия. Уменьшение эффективной доли краевых дислокаций при проведении циклической водородной обработки свидетельствует об изменении характера дислокаций (см. таблицу). Так, плотность краевых дислокаций монотонно уменьшается при проведении пяти циклов гидрирования–дегидрирования и при дальнейшей водородной обработке не изменяется вплоть до десяти циклов (рис. 2). При проведении первых двух–трех циклов

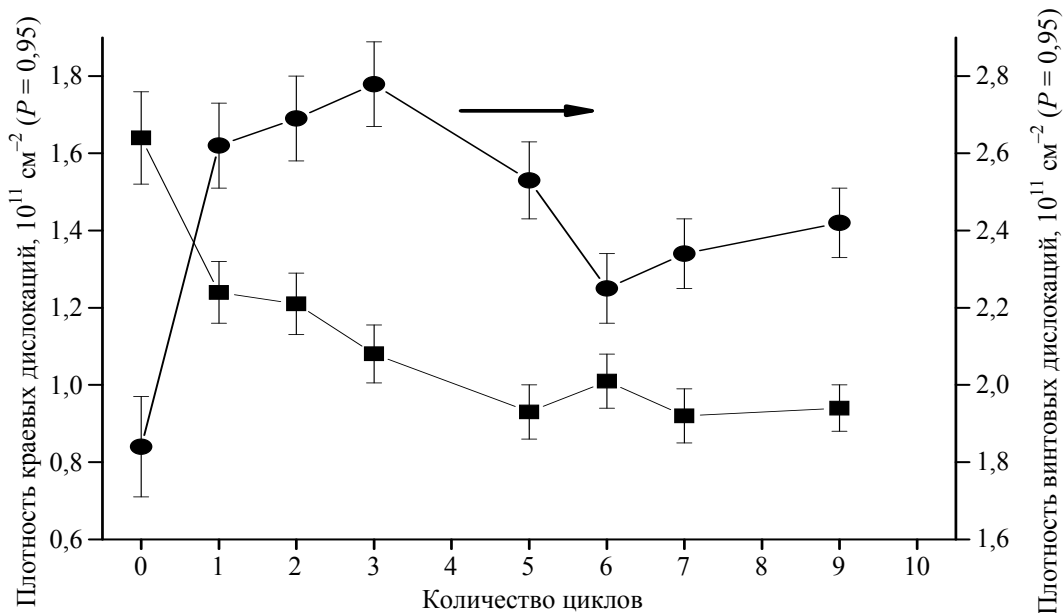


Рис. 2. Изменение плотности краевых (слева) и винтовых (справа) дислокаций при проведении последовательных циклов $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -гидридных превращений

водородной обработки плотность винтовых дислокаций, напротив, увеличивается на 50 %, а затем снижается, достигая минимального значения при проведении шести циклов (см. рис. 2). При дальнейшей циклической водородной обработке до десяти циклов плотность винтовых дислокаций незначительно возрастает, на 8 %. Отметим, что циклическая водородная обработка порошка палладия практически не приводит к изменению количества деформационных и двойниковых дефектов упаковки, концентрация которых остается достаточно низкой вплоть до десяти циклов водородной обработки (см. таблицу).

Следует обратить внимание, что использование дельта-функции распределения размера ОКР является достаточно грубым приближением. В наших исследованиях введение в функциональный код PM2K двухпараметрических аналитических функций распределения ОКР (например, логарифмической) 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 (рис. 3). Это обусловлено тем, что образующиеся дислокации в кристаллической матрице палладия при проведении первых двух–трех циклов водородной обработки формируют границы ОКР, таким образом уменьшая их пространственную протяженность. При дальнейшей циклической водородной обработке до семи циклов возникает релаксация напряжений и плотность дислокаций уменьшается, что приводит к увеличению размеров ОКР. Уменьшение количества дислокаций может являться следствием их выхода на поверхность порошковых частиц палладия или их аннигиляции. После семи циклов водородной обработки плотность смешанных дислокаций незначительно возрастает, что приводит к уменьшению размеров ОКР.

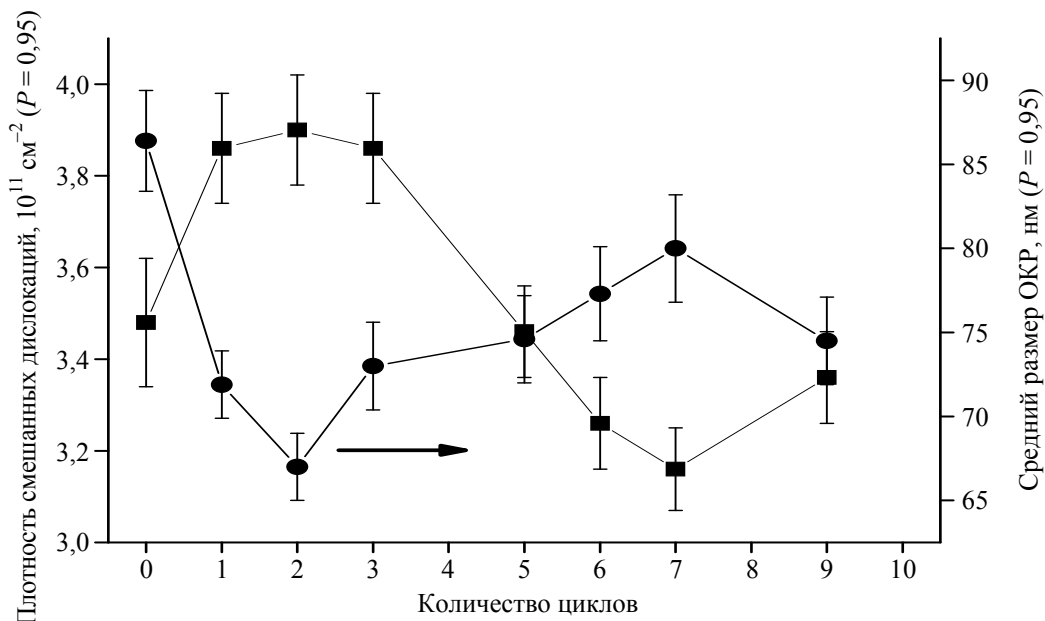


Рис. 3. Изменение среднего размера ОКР (справа) и плотности смешанных дислокаций (слева) при проведении последовательных циклов $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -гидридных превращений

Полученные экспериментальные результаты показывают, что циклическая водородная обработка порошка палладия не приводит к интенсивной пластической деформации в отличие от массивных образцов [4]. Тем не менее наблюдаемое закономерное изменение параметров микроструктуры (см. таблицу и рис. 2, 3) свидетельствует о явном влиянии водородной циклической обработки на микроструктуру порошка палладия. Возможно, в этом случае определяющее значе-

ние имеет размер объекта исследования и напряжения, которые возникают в порошковых частицах палладия (фракции менее 63 мкм), имеют бóльшую возможность, по сравнению с массивными образцами, релаксировать при выходе дислокаций на поверхность порошковых частиц (см. рис. 2). При этом следует обратить внимание, что процессы пластического течения палладия при его многократной циклической водородной обработке являются немонотонными.

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. Для доказательства или опровержения данного эффекта мы будем продолжать дальнейшие исследования. Особый интерес представляет исследование микроструктуры порошка палладия при совместном использовании методов просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции.

Выводы

Показано, что десятикратная циклическая водородная обработка порошка палладия фракции менее 63 мкм не приводит к интенсивной пластической деформации в отличие от массивных образцов, но закономерно изменяет микроструктуру материала. При этом процессы пластического течения палладия носят немонотонный характер. Наибольшее изменение плотности дислокаций и среднего размера ОКР наблюдается при проведении первых двух–трех последовательных циклов гидрирования–дегидрирования.

Авторы статьи выражают благодарность доктору Матео Леони (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 // Открытия. Изобретения. 1976. № 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, 256 с.
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 // *Powder Diffraction: Theory and Practice* / Edited by R. E. Dinnebier, 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. – М: Большая Российская энциклопедия. 1992. Т. 3. 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. Т. 2. Прикладные аспекты / Перевод 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. Berezhko, A. Yu. Postnikov, A. S. Meryasov, Y. V. Shabalova

The results of X-ray study of the microstructure changes occurred in palladium powder as a result of multiple hydriding–dehydriding cycles is represented. A state-of-the-art technique of Whole Powder Pattern Modelling developed in early XXI century in Italy (in the University of Trento) and implemented in the PM2K software was used for analysis of the palladium microstructure. A good correlation of the theoretical model with the experimental data was reached as a result of modeling of the recorded diffraction patterns. The obtained experimental results are discussed.