

ВЛИЯНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ НА ДИФфуЗИОННУЮ ПОДВИЖНОСТЬ АТОМОВ ИНДИЯ В ФОЛЬГАХ СПЛАВА Pd-In-Ru

И. С. Левин, В. М. Авдюхина, О. В. Акимова, Г. П. Ревкевич

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
физический факультет, 119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2
vmaphys@gmail.com

Используя метод прецизионной рентгеновской дифрактометрии, проведен анализ изменения периода решетки, величины упругих напряжений, интегральной интенсивности и интегральной ширины для ряда дифракционных максимумов фольги сплава Pd-In-Ru толщиной 50 мкм в процессе ее длительной релаксации в нормальных условиях после электролитического гидрирования. Обнаружены немонотонные изменения концентрации атомов индия в приповерхностном слое фольги, увеличение диффузионной подвижности атомов индия, в том числе и для больших времен релаксации после гидрирования.

Введение

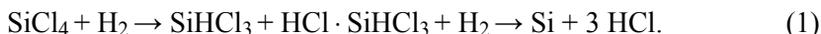
В настоящее время чистый водород используется во многих технологических сферах. В частности, водород применяется в металлургии (для восстановления некоторых цветных металлов из их оксидов), в химической промышленности (для синтеза хлороводорода, аммиака для дальнейшего получения азотных удобрений, и др.), в стекольной, пищевой и др. областях. В свете развития микроэлектроники и солнечной энергетики водород нашел свое применение в получении особо чистого кремния для микросхем и солнечных батарей. Помимо всего прочего, чистый водород – перспективное топливо в развивающейся водородной энергетике, что особенно важно в свете постепенно истощающихся запасов традиционных углеводородов и экологических последствий их использования.

В связи с этим встает вопрос о получении достаточно чистого водорода в необходимых количествах. В природе водород, как правило, существует либо в связанном виде, либо в составе различных газовых смесей. В настоящее время наиболее экологически чистым способом его получения является способ, основанный на использовании водородопроницаемых мембран в качестве фильтров для промышленных сбросовых газовых смесей. Для получения особо чистого водорода (99,9999 %) используются фильтры из фольг чистого палладия, который обладает высокой степенью водородопроницаемости [1]. Однако слабым звеном эксплуатации таких фольг является их недостаточная надежность, поскольку под воздействием водорода они быстро разрушаются. Для увеличения срока их службы используют допирование чистого палладия атомами раз-

личных металлов с целью повышения как водородопроницаемости, так и твердости, прочности и пластичности мембран, что особенно важно, поскольку мембраны представляют собой фольги толщиной несколько десятков микрометров.

Несомненно, что характер изменения прочностных характеристик мембран существенным образом будет зависеть от структурной эволюции фольги после гидрогенизации. Для ряда сплавов на основе палладия известно, что эволюция структурных характеристик в них носит немонотонный характер, который сохраняется десятки тысяч часов после гидрирования, даже тогда, когда в системе практически не остается водорода [2–4]. Прежде всего, речь идет о немонотонном перераспределении атомов компонент в матрице палладиевого сплава. Этот процесс может идти достаточно быстро вследствие того, что при гидрировании в матрице сплава может образовываться большое количество вакансий [5–6], которые способствуют существенному увеличению коэффициента диффузии компонент сплава. Ясно, что заранее предсказать ход изменения структурной эволюции в водородосодержащих сплавах нельзя, поскольку такие системы являются открытыми и неравновесными.

В настоящее время одними из перспективных мембран для получения особо чистого водорода считаются сплавы системы Pd-In-Ru, способность которых поглощать водород в некотором интервале концентраций индия в 2–3 раза выше, чем у сплавов системы Pd-Ag и В₁, используемых в настоящее время для получения особо чистого водорода [7]. Прочностные характеристики таких сплавов также превосходят фольги чистого палладия. Кроме того, для разделения смесей хлорсиланов с водородом также стали использовать мембраны системы Pd-In-Ru. Использование мембранной технологии обеспечивает возможность реализации безотходной, технологически замкнутой схемы получения высокочистого кремния, который широко используется в микроэлектронике и в солнечной энергетике [8]. Схема этого процесса приведена ниже:



Поскольку данных об изучении структурных характеристик сплавов Pd-In-Ru и Pd-In-Ru-H в литературе нет, то именно фольги сплавов этой системы в процессе релаксации после гидрирования стали объектом исследования данной работы.

Методика исследования и приготовления образцов

Изучался образец сплава Pd-5,3 ат. % In-0,5 ат. % Ru. Фольга, толщиной 50 мкм, была получена в ИМЕТ РАН им. Байкова методом электродугового сплавления и холодной прокаткой заготовок на четырехвалковом прокатном стане с промежуточными вакуумными отжигами (при температуре 900 °С в течение 1 ч). Изготовление исследуемой 50 мкм фольги осуществлялось за двадцать проходов.

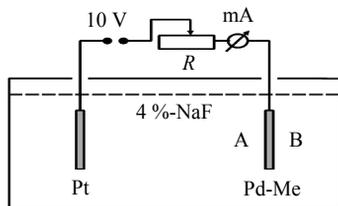


Рис. 1. Схема гидрирования образца

Образец электролитически насыщался водородом (электролит – 4 % водный раствор NaF) в течение 0,5 ч при плотности тока 10 mA/cm^2 . После насыщения образец хранился в нормальных условиях. Схема гидрирования приведена на рис. 1. Дифракционная картина регулярно фиксировалась в течение 500 ч и через 8200 ч после гидрирования с обеих сторон фольги:

со стороны насыщения (сторона «А») и со стороны, противоположной стороне насыщения (сторона «В»).

Работа выполнялась методами рентгеновской дифрактометрии с использованием монохроматизированного $\text{Cu-K}\alpha_1$ излучения. При используемой схеме фокусировки рентгеновских лучей по Бреггу-Брентано объем областей когерентного рассеяния (ОКР), участвующих в образовании любого дифракционного максимума, остается одним и тем же, тогда как глубина проникновения рентгеновских лучей (РЛ) зависит от угла дифракции. Так, 99 % интенсивности дифракционной линии (111) (при используемой длине волны рентгеновского излучения) регистрируется от слоя глубиной в 3 мкм от поверхности образца, а линии (400) – от слоя в 6 мкм. Вследствие этого данные, полученные из анализа дифракционной картины линий (111) и (200), могут характеризовать состояние фольги сплава в приповерхностном слое (от 0 до 3 мкм), а данные, полученные из дифракционных максимумов (222) и (400) – состояние системы в полном облучаемом слое фольги (от 0 до 6 мкм).

Учитывая небольшую концентрацию атомов рутения в исследуемом сплаве и то, что атомные радиусы палладия и рутения различаются всего на 2 %, при определении концентрации атомов индия из расчетов периода решетки использовалась зависимость Вегарда для сплава Pd-In [9], а для анализа данных, полученных после насыщения образца водородом, использовалась диаграмма состояния системы Pd-In-H [9], которые представлены на рис. 2.

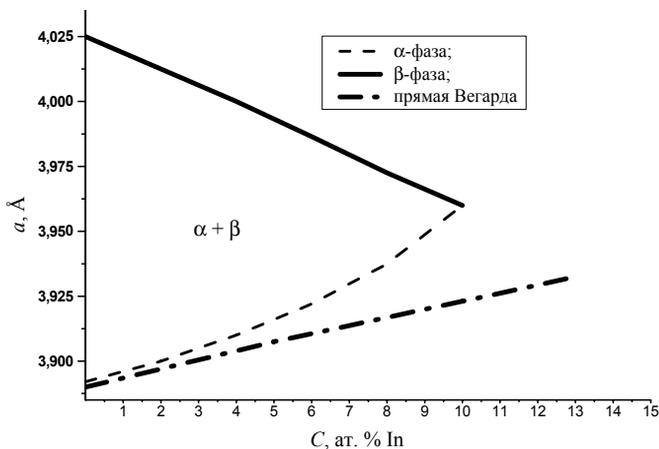


Рис. 2. Диаграмма состояния системы Pd-In-H и прямая Вегарда для системы Pd-In [9]

Анализ формы дифракционных максимумов проводился с использованием пакета программ «Fityk-0.9.4.» и «Origin-7.5», которые позволяли определять характеристики дифракционных кривых в случае их сложной формы.

Известно [10], что насыщение водородом отожженных и деформированных образцов приводит к тому, что величина периода решетки кубических систем a_{hkl} становится зависящей от индексов дифракционной линии (hkl). Наблюдаемая зависимость хорошо описывается формулой Ройсса [11]:

$$a_{hkl} = a_0 + a_0 \sigma K_{hkl}, \quad (2)$$

где a_0 – период неискаженной кубической решетки; σ – величина упругих напряжений, направленных вдоль поверхности образца; K_{hkl} – параметр, зависящий от упругих постоянных кристалла и кристаллографического направления:

$$K_{hkl} = S_{12} + \left(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2} S_{44} \right) \frac{h^2 k^2 + h^2 l^2 + k^2 l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}, \quad (3)$$

где S_{11} , S_{12} , S_{44} – коэффициенты упругой податливости.

В (2) величина σ может иметь разный знак. Так $\sigma > 0$, если упругие напряжения являются напряжениями растяжения, а $\sigma < 0$ – если напряжениями сжатия. Дефектами, обеспечивающими аналогичный эффект зависимости a_{hkl} от индексов дифракционных линий, являются плоские дефекты большого размера, удельный объем которых отличается от удельного объема матрицы сплава. В [11] дефекты, имеющие больший удельный объем, чем матрица, были названы D-М (дефект-металл) – комплексами, а дефекты, имеющие меньший удельный объем – Н-D-M-V-(водород-дефект-металл-вакансия) комплексами. При насыщении водородом в матрице сплава образуется большое количество вакансий, за счет чего в отожженных (и деформированных) образцах возникают плоские дефекты, которые затем обогащаются водородом, атомами металла и вакансиями [12]. В этом случае $\sigma > 0$ и дефектами являются Н-D-M-V-комплексы. Абсолютная величина упругих напряжений зависит от количества таких комплексов и их мощности. При дегазации (в процессе релаксации) водород и вакансии могут уходить из Н-D-M-V-комплексов и дефекты трансформируются в D-М-комплексы ($\sigma < 0$).

После насыщения исследуемого образца водородом наблюдались две системы дифракционных линий, относящиеся к богатой водородом β - и обедненной водородом α -фазам. Для β -фазы, доля которой после гидрирования для ряда дифракционных максимумов была близка к 95 %, регистрировались дифракционные линии (111), (200), (220) (222) и (400), а для α -фазы только линии (111) и (200).

Заметим, что периоды решетки, рассчитанные из положения максимума дифракционной линии для двух порядков отражения по (2), должны быть одинаковыми только в случае, если атомы водорода и индия однородно распределены по всей глубине исследуемого образца. В противном случае рассчитанные из эксперимента периоды решетки a_{hkl} и a_{2h2k2l} будут разными.

Количество растворенного в решетке водорода $n_{\text{H}}/n_{\text{Pd-In}}$ определялось из соотношения:

$$n_{\text{H}}/n_{\text{Pd-In}} = 4,22\Delta a (\text{\AA}), \quad (4)$$

где Δa – увеличение периода решетки за счет вхождения водорода в матрицу сплава по сравнению с исходным периодом решетки без водорода.

Концентрация вакансий оценивалась, когда в матрице сплава практически отсутствовали атомы водорода. Расчет концентрации одиночных вакансий проводился по формуле:

$$n_{\text{vac}} = \frac{3\Delta a}{0,22a}, \quad (5)$$

где Δa – уменьшение периода решетки за счет вакансий, находящихся в матрице; a – средний период решетки, (0,22)-изменение объема при образовании одной вакансии.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Как было сказано выше, гидрирование приводит к образованию в фольге исследуемого сплава двух фаз, обогащенных водородом: β -фазы, содержащей количество водорода $n_{\text{H}}/n_{\text{Pd-In}} = 0,35$, и α -фазы с содержанием водорода $n_{\text{H}}/n_{\text{Pd-In}} = 0,04$.

Было установлено, что процесс $\beta \rightarrow \alpha$ превращения со стороны «А» характеризуется наличием инкубационного периода. Он составляет порядка 300 ч для ОКР (100) и 150 ч для ОКР (111) и может быть описан дебаевским законом

$$P = P_0 \exp(-t/\tau), \quad (6)$$

где P – содержание β -фазы; P_0 – исходное содержание этой фазы на момент насыщения. Был проведен расчет времени релаксации, который показал, что величина τ для ОКР (100) составляет порядка 2200 ч, а для ОКР (111) – 4500 ч.

Таким образом, если скорость $\beta \rightarrow \alpha$ превращения со стороны «А» остается постоянной все время наблюдения, то в соответствии с дебаевским законом можно рассчитать значения содержания β -фазы после 8200 ч релаксации. Расчеты показали, что для ОКР (100) доля β -фазы должна составлять 2,5 %, тогда как для ОКР (111) она должна составить порядка 14,5 %. Проведенные измерения показали, что действительно, для ОКР(100) после 8200 ч релаксации дифракционные линии, соответствующие β -фазе, в исследуемом образце не обнаружались; в ОКР (111) ее наличие было зафиксировано. Различие в остаточной концентрации β -фазы для областей разной ориентировки дополнительно свидетельствует о различной скорости протекания фазового $\beta \rightarrow \alpha$ превращения для разных ОКР: она выше для ОКР (100) и ниже для ОКР (111).

Со стороны «В» образца в ОКР (111) β -фаза образовалась в меньшем количестве, чем со стороны насыщения, и ход изменения ее содержания отли-

чался от стороны «А». На 500 ч релаксации концентрация β -фазы практически не изменилась, т. е. можно констатировать, что скорость $\beta \rightarrow \alpha$ превращения в ОКР (111) мала.

Для ОКР (100) процесс $\beta \rightarrow \alpha$ превращения характеризовался наличием двух инкубационных периодов: 0–150 и 220–400 ч релаксации. За 500 ч доля β -фазы в ОКР этой ориентировки уменьшилась на 25 %. Если предположить, что процесс $\beta \rightarrow \alpha$ превращения может быть описан также дебаевским законом и он остается неизменным на протяжении всего времени наблюдения, то на 8200 ч релаксации в исследуемой фольге количество β -фазы со стороны «В» для ОКР (111) должно быть больше, чем со стороны насыщения. Однако, проведенные измерения показали, что это не так. Дифракционных максимумов, относящихся к β -фазе со стороны «В», через 8200 ч нам обнаружить практически не удалось. Это свидетельствует, о том, что закон дегазации со стороны «В» в процессе длительной релаксации не оставался дебаевским.

Был проведен анализ формы дифракционных линий после гидрогенизации. На рис. 3 приведены экспериментальные дифрактограммы линий β -фазы (111), (200), (220) и (400) для ряда состояний со стороны насыщения («А»). В исходном состоянии все дифракционные максимумы были симметричными (рис. 3,а) и хорошо описывались функцией Гаусса. После гидрирования в первые часы релаксации дифракционные линии (111) и (200) также остались симметричными, однако их ширина возрасла в полтора раза по сравнению с исходным состоянием (рис. 3,б). Следует отметить, что поскольку период решетки в зависимости от концентрации атомов индия существенно больше меняется для β -фазы, чем для твердого раствора замещения (рис. 2), то если распределение атомов индия в матрице исследуемого сплава не является δ -функцией, то ширина линий при образовании β -фазы должна возрасти. Уширение линий α -фазы (в области 4–6 ат. % In) будет заметно меньше.

Из рис. 3,б также видно, что через 1ч после гидрирования форма линий (220) становится слегка асимметричной, а асимметрия линии (400) проявляется в еще большей степени. Если эти дифракционные линии разложить на составляющие, которые описываются функциями Гаусса, то со стороны больших углов дифракции появляется дополнительный пик. Заметим, что линия (111) регистрируется в первые полчаса после насыщения, а линия (400) – по прошествии 3,5 ч.

При увеличении времени релаксации до 25 ч (рис. 3,в) асимметричными становятся также и дифракционные линии (111) и (200). Однако на дифрактограммах этих линий дополнительный пик появляется со стороны меньших углов дифракции. Линия (220) имеет два дополнительных пика; у линии (400), по-прежнему, наблюдается пик со стороны больших углов дифракции.

Подобная картина наблюдается и для 75 ч релаксации (рис. 3,г). Затем линии (111) и (200) становятся вновь симметричными, а асимметрия линий (220) и (400) проявляется в меньшей степени (рис. 3,д).

Проведенный анализ показал, что появление дополнительных пиков на дифрактограммах линий (200) и (400) с разных сторон от основного пика однозначно свидетельствует о том, что характер распределения индия по глу-

бине образца оказывается разным на разных глубинах фольги, поскольку в противном случае дополнительные пики наблюдались бы на всех дифрактограммах с одной стороны от основного пика.

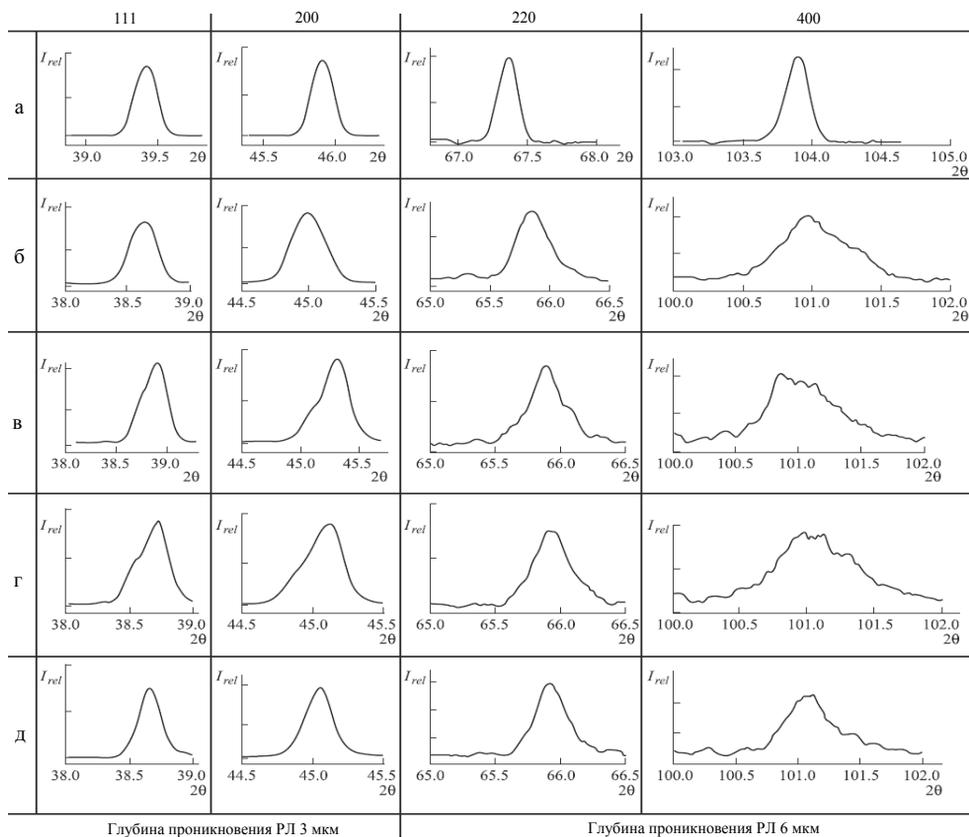


Рис. 3. Дифрактограммы линий β -фазы (111), (200), (220) и (400) для ряда состояний: а – исходное состояние; б – 1 ч после гидрирования; в – 28 ч после гидрирования; г – 78 ч после гидрирования; д – 315 ч после гидрирования

Были проведены расчеты величины a_{hkl} для линий β -фазы, представленные на рис. 4. Видно, что в течение первых трех часов релаксации для стороны «А» a_{111} и a_{200} практически совпадают, затем a_{111} становится больше a_{200} . Последнее означает, что большая часть образовавшихся при насыщении вакансий к 25 ч релаксации трансформировалась в дислокационные петли, которые поглотили водород, вакансии и атомы металла, т. е. образовались Н-D-M-V-комплексы. После 100 ч релаксации a_{111} становится меньше a_{200} . Это есть результат того, что из Н-D-M-V- комплексов начинают постепенно уходить водород и вакансии.

Необычным является то, что в течение всего времени релаксации a_{400} меньше a_{200} . Это возможно лишь в том случае, если распределение индия и водорода в полном слое (за это отвечает a_{400}) и в приповерхностном слое (за это отвечает a_{200}) разное.

Ход кривых для стороны «В», как видно из рис. 4, существенно отличается от того, что наблюдалось со стороны насыщения. Действительно, не наблюдается рост величины a_{111} в первые часы релаксации (с этой стороны дифракционная картина фиксировалась начиная с 10 ч релаксации), а затем ее существенное падение. Похожим образом менялась и величина a_{200} . Сохранялось только соотношение между этими величинами: сначала a_{111} больше a_{200} , затем a_{200} больше a_{111} . Это означает, что к 10 ч релаксации со стороны «В» в матрице сплава существуют Н-D-M-V-комплексы, которые затем теряют водород и вакансии. Период a_{400} меняется аналогично тому, что наблюдалось со стороны насыщения, но по отношению к периоду решетки a_{200} эти изменения имеют другой характер. Так, для трех состояний $a_{400} = a_{200}$, а для одного состояния $a_{400} > a_{200}$. В остальных случаях $a_{400} < a_{200}$, но разница между их величинами существенно меньше, чем со стороны насыщения. Период решетки ОКР (110) для всех состояний меньше периодов решетки в остальных ОКР.

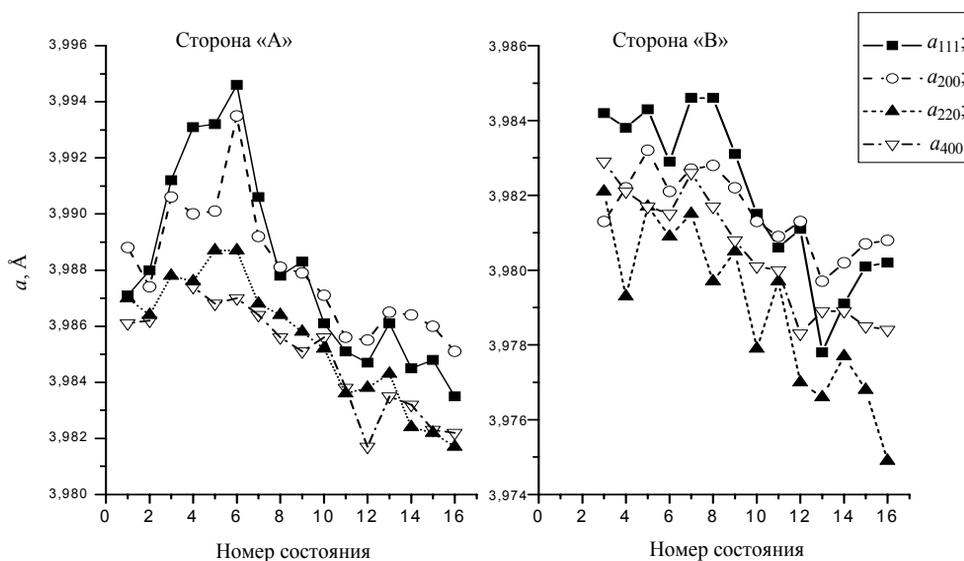


Рис. 4. Изменение a_{hkl} в процессе релаксации

Приведенные данные дают возможность заключить, что со стороны «В» изменение величин a_{hkl} носит другой характер, чем со стороны насыщения.

Были рассчитаны величины a_0 для приповерхностного и полного слоев. Результаты расчетов приведены на рис. 5.

Из рисунка видно, что в первые часы релаксации величины a_0 для приповерхностного слоя и для полного слоя со стороны «А» в пределах ошибок их определения совпадают. Согласно диаграмме состояния системы Pd-In-H при концентрации индия 5,3 ат. % β -фаза должна иметь период решетки, равный 3,990 Å. Однако найденный из эксперимента период решетки ($a_0 = 3,987$ Å) оказался заметно меньшим. Наблюдаемое уменьшение периода решетки мож-

но объяснить образованием в процессе насыщения образца водородом большого количества одиночных вакансий в матрице сплава. Расчет показывает, что концентрация вакансий составляет 1,2 %.

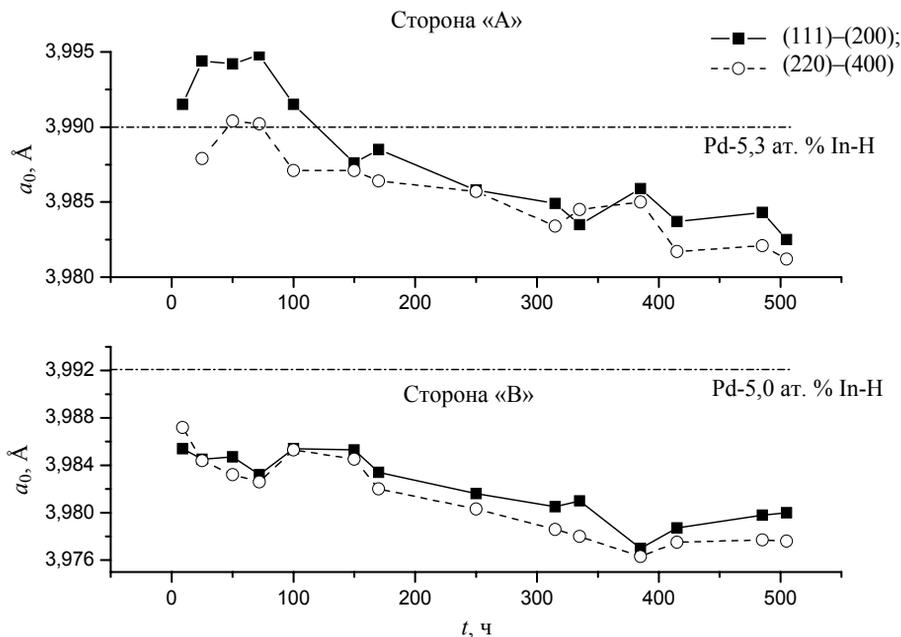


Рис. 5. Изменение периода решетки от времени релаксации для поверхностного (3 мкм) и полного (6 мкм) слоев

Из рис. 5 видно, что при дальнейшем увеличении времени релаксации периоды решетки в приповерхностном и полном слоях возрастают, но в существенно разной степени. Увеличение периода решетки для приповерхностного слоя со стороны «А» идет с большей скоростью: за 25 ч релаксации он вырос до величины 3,995 Å, превысив период решетки для β-фазы сплава с 5,3 ат. % In (соответствующая прямая проведена на рис. 5 пунктиром). В полном слое период решетки достигает своего максимального значения лишь к 50 ч релаксации. Полученный результат означает, что за 25 ч релаксации в приповерхностном слое и 50 ч в полном слое основная часть вакансий ушла на образование дислокационных петель большого радиуса, а затем и H-D-M-V-комплексов.

Как следует из диаграммы состояния системы Pd-In-H (рис. 2), движение по кривой $\beta_{\text{мин}}$ в сторону увеличения периода решетки означает рост содержания водорода и уменьшение концентрации индия. Установлено, что в β-фазе с периодом решетки $a_0 = 3,995 \text{ \AA}$ содержание водорода ($n_{\text{H}}/n_{\text{Pd-In}}$) равно 0,38, а концентрация индия – 4,7 ат. %. Достигнутое в приповерхностном слое состояние сохраняется вплоть до 75 ч релаксации. В полном слое средняя концентрация индия равна 5,3 ат. %, а количество водорода равно 0,35. Таким образом, можно утверждать, что перемещение водорода, индия и вакансий в течение 25 ч релаксации после гидрирования со стороны «А» идет лишь внутри полного слоя.

При дальнейшем увеличении времени релаксации до 100 ч (т. е. за следующие 25 ч релаксации) период решетки в приповерхностном слое уменьшается до 3,991 Å, т. е. концентрация индия возрастает до 5,2 ат. %, а содержание водорода уменьшается до 0,35. В полном слое величина a_0 также уменьшается (до 3,987 Å), т. е. средняя концентрация индия возрастает до 5,8 ат. %, а количество водорода уменьшается.

Приведенные данные показывают, что за указанные 25 ч релаксации β -фаза начинает терять часть водорода, а индий начинает поступать из более глубоких слоев (больше 6 мкм) образца к поверхности.

После 100 ч релаксации общая тенденция заключается в том, что концентрация индия в приповерхностном и полном слоях возрастает, а содержание водорода уменьшается о чем свидетельствует изменение периода решетки. Однако, уменьшение периодов решетки происходит немонотонно. Немонотонное изменение периодов решетки можно связать с немонотонным изменением состояния дефектных комплексов (перемещение водорода и вакансий из дефектных комплексов в матрицу и обратно). Подобные немонотонное перемещение водорода и вакансий наблюдалось и в [2–4].

К 500 ч релаксации концентрация индия в полном слое со стороны «А» повышается до (6,6–6,7) ат. %, а количество водорода ($n_{\text{H}}/n_{\text{Pd-In}}$) уменьшается до 0,3.

Со стороны «В», как видно из рис. 5, все значения a_0 лежат ниже прямой Pd-5,0 ат. % In-H. Полученный результат нельзя объяснить одним лишь наличием одиночных вакансий в матрице сплава, поскольку в этом состоянии в матрице существуют наиболее мощные H-D-M-V комплексы, т. е. основная часть одиночных вакансий уже трансформировалась в указанные комплексы. Заметим, что для стороны насыщения к 10 ч релаксации в матрице остается малое количество одиночных вакансий. Полученный результат свидетельствует о том, что уменьшение периода решетки по сравнению с тем, что должно быть согласно диаграмме состояния, обусловлено изменением концентрации индия и водорода.

На рис. 6 приведены рассчитанные величины концентрации атомов индия в приповерхностном, более глубоком и полном слоях для обеих сторон фольги. Как видно из рис. 6, концентрация индия в приповерхностном слое со стороны «А» практически всегда меньше его концентрации в полном слое и тем более меньше, чем во второй половине полного слоя. Поскольку до 25 ч релаксации на экспериментально определяемые периоды решетки сказывается наличие одиночных вакансий, то приведены данные, лишь начиная с 25 ч.

К этому времени релаксации концентрация индия в приповерхностном слое со стороны «А» существенно меньше, чем во второй половине слоя. Это возможно в двух случаях: либо уже в процессе насыщения вследствие градиента в количестве водорода по глубине индий перемещается вглубь образца; либо индий в процессе релаксации уходит вглубь образца за счет того, что ОКР β -фазы поглощают водород, растворенный в границах между ними. Рост количества водорода в β -фазе приводит к уходу из нее атомов индия. На рис. 6 видно, что достигнутое состояние сохраняется в течение 50 ч. Начиная со 100 ч релаксации, индий начинает двигаться к поверхности образца из глубины, большей, чем 6 мкм. Поэтому естественно, что его концентрация со стороны «А» во второй половине полного слоя больше, чем в приповерхностном слое.

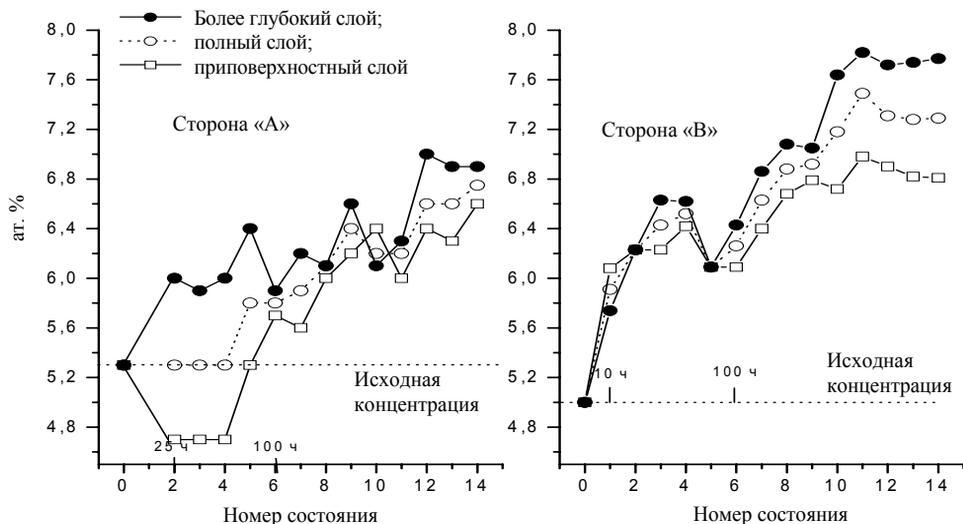


Рис. 6. Изменение концентрации атомов индия по слоям в процессе релаксации

Со стороны «В» для первого состояния (10 ч) средняя концентрация индия в полном слое равна 5,91 ат. % индия, при этом она выше в верхнем слое (6,06 ат. %), чем в нижнем (5,74 ат. %). В полном слое концентрация индия почти на 1 % (0,91 %) больше, чем в исходном состоянии (рис. 6).

Анализ экспериментальных данных показал, что повышение концентрации индия в полном слое со стороны «В» произошло еще в процессе насыщения образца водородом. Это утверждение основывается на том, что, если бы индий шел из глубины образца к поверхности в течение десятичасовой релаксации после гидрирования, то его концентрация должна была бы быть больше в нижнем слое, чем в верхнем. Однако это не так. Значит, в течение первых 10 ч релаксации в основном идет перераспределение атомов индия внутри полного слоя. Эту точку зрения подтверждает и тот факт, что через следующие 15 ч релаксации по всему облучаемому (полному) слою, концентрация индия в исследуемой фольге со стороны «В» остается неизменной. Естественно, что идущий из глубины индий в меньшем количестве доходит до верхнего слоя, чем до нижнего. При этом в приповерхностном слое концентрация индия возрастает на 0,15 ат. %, а в более глубоком слое она увеличивается на 0,45 ат. %. Таким образом, можно заключить, что со стороны «В» индий интенсивно поступает из слоев, более глубоких, чем облучаемый слой.

При увеличении времени релаксации до 50 ч индий продолжает поступать из более глубоких слоев, однако его концентрация возрастает только в нижнем слое, а в верхнем (приповерхностном) она остается неизменной. За следующие 25 ч релаксации (от 50 до 75 ч) наблюдали увеличение концентрации индия в верхнем слое и ее неизменное значение в нижнем слое. Очевидно, что это может происходить лишь в том случае, если индий продолжает поступать из более глубоких слоев к поверхности образца. Стоит заметить, что интенсивность потока уменьшается: за предыдущие 25 ч концентрация индия выросла на 0,2 ат. %, а на данном временном интервале всего на 0,1 ат. %.

При дальнейшем увеличении времени релаксации (от 75 до 100 ч релаксации) атомы индия интенсивно начинают двигаться в противоположную сторону, т. е. внутрь образца. В нижнем слое концентрация индия уменьшается на 0,5 ат. %, а в верхнем – на 0,3 ат. %. Можно заключить, что, на 75 ч релаксации концентрация индия стала одинаковой по всему облучаемому слою и уменьшилась с 6,5 до 6,2 ат. %.

На временном интервале (100–150) ч релаксации наблюдалась ситуация, аналогичная той, которая наблюдалась ранее: атомы индия поступают из глубины образца, но скорость их продвижения невелика, и концентрация индия увеличивается только в нижнем слое. В приповерхностном слое она остается неизменной. Таким образом, за следующие 50 ч релаксации атомы индия не успевают дойти до поверхности фольги со стороны «В».

Приведенные выше экспериментальные данные и их анализ показали, что в результате 500 ч релаксации после гидрирования фольги концентрация индия в ней повышается с обеих сторон образца. Так, в слое толщиной в 3 мм со стороны «А» концентрация индия составляет 6,5 ат. %, что на 1,2 ат. % больше, чем в исходном состоянии, а с противоположной стороны – 6,8 ат. %, что на 1,8 ат. % больше, чем в исходном состоянии. Перераспределение индия по глубине образца происходит еще в процессе насыщения его водородом. При этом со стороны насыщения концентрация атомов индия уменьшается, а с противоположной стороны, наоборот, возрастает.

Длительная релаксация (8200 ч) привела к существенному увеличению разброса концентрации атомов индия в ОКР всех ориентаций с обеих сторон фольги, что хорошо видно из рис.7, на котором представлены результаты расчетов ширины кривой распределения ОКР (на середине высоты дифракционных максимумов) по концентрации в ней индия ($\Delta a/a$) для обеих сторон фольги. Из рисунка видно, что если до насыщения водородом со стороны «А» величина $\Delta a/a$ была практически одинаковой для всех ОКР, то после гидрирования и длительной релаксации это отношение существенно зависит от ОКР. Причем если ($\Delta a/a$) для (111)–(222) и (200)–(400) отличаются со стороны «А» незначительно, то со стороны «В» $(\Delta a/a)_{222} < (\Delta a/a)_{111}$, а $(\Delta a/a)_{400} > (\Delta a/a)_{200}$.

Было установлено, что средняя концентрация атомов индия по сравнению с 500 ч релаксации для основной фазы уменьшилась с обеих сторон исследуемой фольги.

На момент времени 8200 ч установлено, что средний период решетки (рассчитанный по центру тяжести дифракционных максимумов) для этого времени со стороны «А» оказался равным $(3,9091 \pm 0,0006) \text{ \AA}$, что соответствует концентрации индия в $(5,7 \pm 0,2)$ ат. %. Величина упругих напряжений близка к нулю. Таким образом, столь длительное вылеживание фольги приводит ее среднюю концентрацию к значениям, которые больше, чем для исходного состояния, на 0,4 ат. %. Причем, для поверхностного слоя (3 мкм) концентрация атомов индия составляет 5,6 ат. %, а на глубине 6 мкм – 6,05 ат. %.

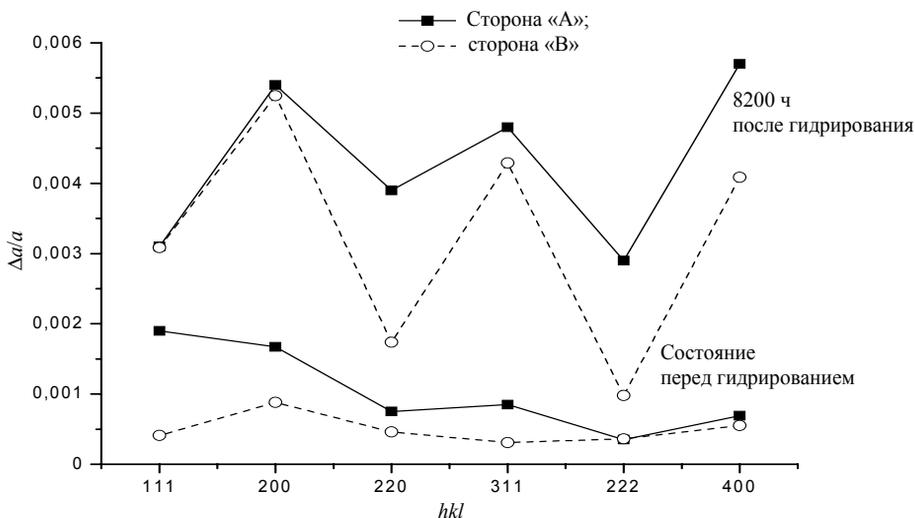


Рис. 7. Изменение величины $\Delta a/a$ на половине ширины дифракционных максимумов

Со стороны «В» расчеты показали, что $a_0 = (3,9088 \pm 0,0009) \text{ \AA}$, $\sigma = -(20 \pm 5) \text{ кг/мм}^2$. Данный период решетки соответствует концентрации индия $C = (5,6 \pm 0,1) \text{ ат. \%}$. Отрицательный знак упругих напряжений означает, что в фольге сплава со стороны «В» имеются дефектные комплексы типа D-M. На глубине до 3 мкм концентрация атомов индия составляет 6,5 ат. %, а на глубине до 6 мкм – 5,75 ат. % In.

Из вышесказанного можно сделать вывод, что и со стороны, противоположной насыщению, концентрация индия также увеличилась, причем, в большей степени, чем со стороны насыщения.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют об увеличении диффузионной подвижности атомов индия после гидрирования фольги в процессе релаксации и их перемещении преимущественно из глубины образца к поверхности. При этом скорость перемещения атомов индия имеет ориентационную зависимость.

После столь длительной релаксации фольги в ней значительно возросло количество дополнительных фаз. При этом увеличилась область концентрации индия в этих фазах: от чистого палладия с вакансиями до фазы, содержащей 18 ат. % In.

На рис. 8 в качестве примера приведены (в одном масштабе) экспериментальные рентгенограммы и их разложение на гауссовские кривые для ОКР (311) для исходного (рис. 8,а) и 8200 ч релаксации (рис. 8,б) со стороны «А».

Видно, что ширина основного максимума на половине высоты выросла более, чем в три раза. Левые пики (от основного максимума) содержат 6 и 7 ат. % In соответственно, а правый пик содержит 2,5 ат. % In и 3,5 % вакансий.

Обращает на себя внимание тот факт, что доля фаз, содержащих малое количество атомов индия и вакансий, стала заметно больше, чем доля фаз, содержащих большую концентрацию атомов индия. В приповерхностном слое общая доля тех и других фаз примерно одинакова.

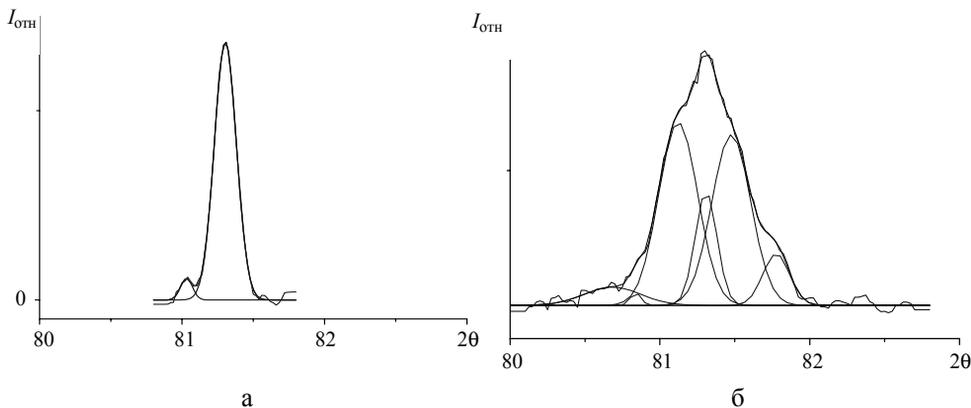


Рис. 8. Дифрактограммы дифракционного максимума линии (311) со стороны насыщения для исходного состояния (а) и 8200 ч релаксации после насыщения (б)

Расчеты показали, что наибольший объем дополнительных фаз наблюдается среди ОКР (111) после гидрирования фольги и релаксации. Причем, объем дополнительных фаз меньше со стороны «А». Среди ОКР (111) наименьший объем по сравнению с ОКР(100) и (311) занимают фазы Pd-Vac. После гидрирования и 8200 ч релаксации объем всех дополнительных фаз со стороны «В» увеличивается в 2 раза.

Для полного слоя (в расчет брались дифрактограммы линий (222) и (400)) было установлено, что суммарная доля фаз Pd-In больше со стороны «В», чем со стороны «А» (33 % против 13 %). Кроме того, концентрация вакансий с обеих сторон фольги одинакова и равна 3,5 ат. %. Также установлено, что чем больше суммарный объем дополнительных фаз, тем меньше $\Delta a/a$, т. е. ширина кривой распределения ОКР по концентрации в ней индия.

Заключение

Вся совокупность полученных экспериментальных данных свидетельствует не только о существовании структурных превращений в фольге сплава Pd-5,3 ат. % In-0,5 ат. % Ru после гидрогенизации, но и о немонотонном характере структурной эволюции в ней в процессе релаксации. Немонотонный характер структурной эволюции был обнаружен нами и для других фольг сплавов палладия [11–12].

Поскольку фольги сплава Pd-In-Ru являются перспективным материалом при создании мембран для получения особо чистого водорода из сбросовых газовых смесей и используются для получения особо чистого кремния, то наблюдаемые в эксперименте изменения структурного состояния этих фольг после гидрирования в процессе релаксации будут влиять на эксплуатационные характеристики фольг и фильтров на их основе, поскольку концентрация атомов индия существенно меняется по глубине образца после гидрирования и в процессе релаксации, и эти изменения носят немонотонный характер.

Список литературы

1. Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. Мир, 1981, Т. 2. С. 430.
2. Авдюхина В. М., Ревкевич Г. П., Кацнельсон А. А. Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2006. № 12. С. 1.
3. Avdyukhina V. M., Anishchenko A. A., Katsnel'son A. A. et al. Inter. journal of hydrogen energy. 2006. Vol. 31. P. 217.
4. Авдюхина В. М., Ревкевич Г. П., Кацнельсон А. А. Альтернативная энергетика и экология. 2006. № 6. С. 53.
5. Fukai Y. Journal of alloys and compounds. 2003. Vol. 356–357. P. 263.
6. Авдюхина В. М., Анищенко А. А., Кацнельсон А. А., Ревкевич Г. П. // ФТТ. 2005. Т. 47. Вып. 3. С. 387.
7. Бурханов Г. С., Горина Н. Б., Кольчугина Н. Б., Рошан Н. Р. // Рос. Хим. Журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2006. № 4. С. 36.
8. Kouji Yasuda, Kunio Saegusa, Toru H. Okabe // Metallurgical and Materials Transactions B. 2011. Vol. 42, N 1. P. 37.
9. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н. И. Лякишева. Книга 1. Т. 3. М.: Машиностроение, 1999. С. 872.
10. Уманский Я. С. Рентгенография металлов. Metallurgizdat, 1960. С. 448.
11. Avdyukhina V. M., Anishchenko A. A., Katsnel'son A. A., Revkevich G. P. // Physics of the solid state. 2004. Vol. 46, N 2. P. 265.
12. Авдюхина В. М., Ревкевич Г. П., Назмутдинов А. З. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007. № 10. С. 9.