

СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.788:539.219.3

РОЛЬ ВАКАНСИЙ ПРИ РЕЛАКСАЦИИ ФОЛЬГИ  
СПЛАВА Pd–5.3 ат. % In–0.5 ат. % Ru ПОСЛЕ ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА

© 2016 г. О. В. Акимова\*, В. М. Авдюхина\*, И. В. Щетинин\*\*

\*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет,  
119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

\*\*НИТУ “МИСиС” “Центр рентгеноструктурных исследований”, 119049 Москва, Ленинский проспект, д. 4  
e-mail: akimova@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 05.05.2015 г.;  
в окончательном варианте – 05.06. 2015 г.

Проведено рентгенодифракционное исследование фольги сплава Pd–5.3 ат. % In–0.5 ат. % Ru после электролитического гидрирования и длительной (55 000 часов) релаксации. Обнаружены дифракционные максимумы, отвечающие фазам с различной концентрацией атомов индия и фазам палладия, обогащенным вакансиями. Наблюдавшиеся фазовые превращения происходят в отсутствие водорода, преимущественно за счет миграции вакансий, поступивших при гидрировании и сохранившихся в дефектных комплексах и в матрице сплава до момента исследования.

*Ключевые слова:* водород в металлах, вакансии, сплавы на основе палладия, фазовые превращения, рентгеновская дифрактометрия.

DOI: 10.7868/S0015323016020029

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время водород широко применяется в различных технологических процессах. При мембранном способе получения водорода высокой степени чистоты, особо востребованного в пищевой и медицинской промышленности, в качестве селективных фильтров широко используются сплавы на основе палладия [1]. Необходимым условием успешной и эффективной работы таких мембран является устойчивость их фазового состава, так как гидрогенизация металлов и сплавов инициирует существенную перестройку их кристаллической структуры [2, 3], что значительно снижает производительность процессов получения водорода [4, 5].

При рентгенографическом исследовании ряда сплавов на основе палладия установлено, что гидрирование приводит к немонотонным фазовым превращениям. Кроме того, оно провоцирует возникновение многочисленных дефектов типа вакансий и их комплексов, которые значительно ускоряют диффузионные процессы в металлах и сплавах. При релаксации открытых неравновесных систем, которыми являются системы Me–H, происходят преобразования дефектной структуры по многоуровневому сценарию [6]. Они могут продолжаться довольно длительное время, в том числе и когда в системе практически не остается водорода.

В связи с необходимостью изучения сложной кинетики возможных фазовых превращений в сплавах после десорбции водорода было проведе-

но исследование состояния длительной релаксации фольги сплава Pd–5.3 ат. % In–0.5 ат. % Ru. Начальный этап изучения влияния гидрогенизации на структурное состояние указанного сплава представлен в работах [7–10].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Съемка рентгеновских дифракционных спектров была произведена на дифрактометре “Rigaku SmartLab” с использованием монохроматизированного  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучения. Использовалась схема фокусировки по методу параллельного пучка. С помощью пакета программ “Fityk” и “Origin” определялись угловые положения, мера ширины и интегральные интенсивности дифракционных максимумов.

При указанной схеме фокусировки объем образца, участвующий в образовании любого дифракционного максимума, остается постоянным. Расчет глубины слоя, формирующего дифракционный пик, проводился согласно [11]:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{2\mu}{\sin(\theta)} x\right), \quad (1)$$

где  $I_0$  – интенсивность первичного пучка,  $\mu$  – коэффициент поглощения,  $x$  – толщина рассеивающего слоя. Для исследуемого образца при использовании  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучения дифракционные линии первых порядков отражений получены от приповерхностного слоя толщиной 3 мкм, а линии вторых порядков отражений – от слоя толщиной до 6 мкм.

При определении концентрации атомов индия для состояний твердого раствора сплава перед электролитическим гидрированием и после длительной релаксации (8200 и 55000 ч) использовалась зависимость Вегарда для сплава Pd–In [12]. Это обусловлено отсутствием в литературе фазовой диаграммы тройной (Pd–In–Ru) системы и тем, что концентрация атомов рутения составляет в исследованной фольге всего 0.5 ат. %, при этом атомные радиусы палладия и рутения близки (отличаются на 2%).

При представлении экспериментальных данных указано среднее время, прошедшее после электролитического насыщения образца водородом.

Гидрирование проводилось в течение 0.5 ч при плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup>, электролит – 4% водный раствор NaF. После насыщения образец хранился при комнатной температуре на воздухе.

Дифракционная картина фиксировалась с обеих сторон фольги. Сторона, которая была обращена к аноду, для краткости обозначена как сторона “А”, противоположная – сторона “В”. Все экспериментально полученные интенсивности дифракционных максимумов нормировались на теоретически рассчитанную интенсивность, что позволяло судить о наличии текстуры в образце, влиянии эффектов экстинкции и дефектов первого класса [7–8].

В [2] было установлено, что для сплавов на основе палладия параметры решетки  $a_{hkl}$ , рассчитываемые из положений максимумов дифракционных линий, зависят от индексов кристаллографического направления  $hkl$ . Наблюдаемая зависимость хорошо описывается формулой Ройсса [13]:

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

где  $a_0$  – период кубической решетки матрицы сплава;  $\sigma$  – величина упругих микронапряжений,  $K_{hkl}$  – коэффициент, зависящий от постоянных упругой податливости сплава и индексов кристаллографического направления [7]. Величина отрицательная для сплавов на основе палладия при небольших концентрациях легирующей примеси.

Отрицательное значение величины  $\sigma$ , рассчитываемое (2) методом наименьших квадратов, свидетельствует о росте межплоскостных расстояний, характерном при наличии в решетке сплава дефектных комплексов типа  $D-M$  (дефект–металл).

После гидрирования  $D-M$  комплексы могут поглощать водород и вакансии, что приводит к изменению знака упругих напряжений из-за уменьшения удельного объема дефектных областей [2].

Если атомы палладия и индия однородно распределены по всей глубине изучаемого слоя металла, то параметры решетки ( $a_{hkl}$ ), рассчитанные по двум порядкам отражения одного кристаллографического направления, должны быть равны.

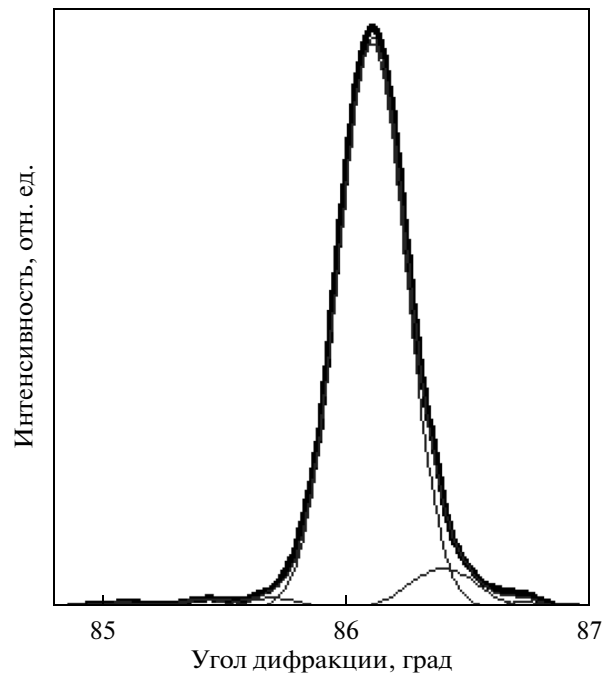


Рис. 1. Дифракционная линия (222) стороны “А” для состояния релаксации 55000 часов.

В противном случае следует говорить о возникших в результате гидрирования изменениях в распределении легирующего компонента по глубине залегания [8, 10].

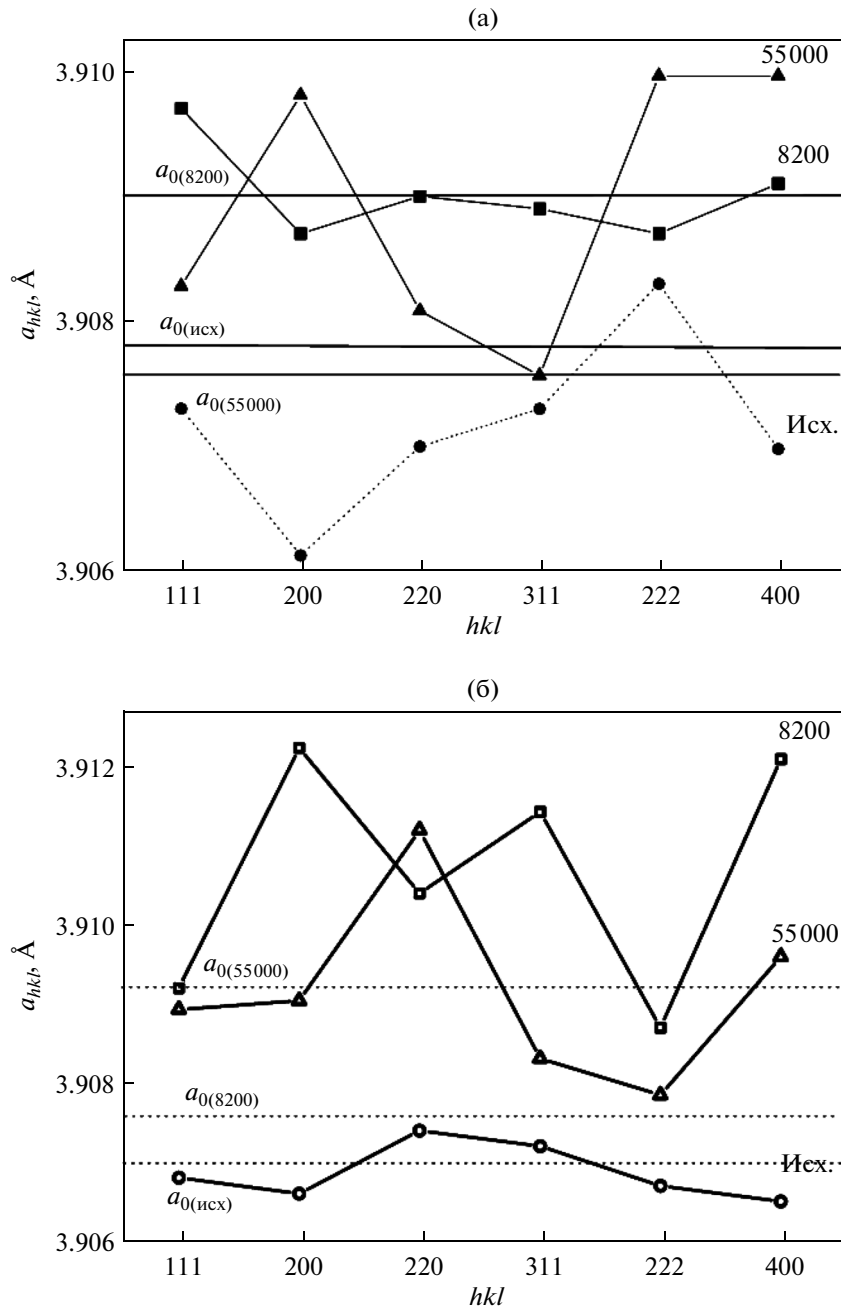
Расчет концентрации вакансий в фазах, для которых  $a_{hkl} < 3.8902 \text{ \AA}$  (период решетки палладия), производился по формуле

$$n_{vac} = \frac{3\Delta a}{a \cdot 0.22}, \quad (3)$$

где  $\Delta a$  – уменьшение периода решетки за счет поступления вакансий в матрицу сплава, (0.22) – изменение объема при образовании одной вакансии [14].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В [7–9] было установлено, что на протяжении 8200 ч релаксации после электролитического гидрирования на дифрактограммах для кристаллографического направления  $\langle 111 \rangle$  было обнаружено большее число дифракционных пиков малой интенсивности вблизи основного дифракционного максимума по сравнению с дифрактограммами других кристаллографических направлений. Данная закономерность выявлена для обеих сторон фольги. Пики малой интенсивности на дифрактограммах всех кристаллографических направлений и соответствующие им в образце фазы, по аналогии с [7–9], названы “дополнительными”.



**Рис. 2.** Значения  $a_{hkl}$  и  $a_0$  состояний исходного, 8200 и 55000 часов релаксации:

а) стороны фольги "А": —■—  $a_{hkl}$  состояния 8200; —●—  $a_{hkl}$  исходного состояния; —▲—  $a_{hkl}$  состояния 55000.  
 б) стороны фольги "В": —□—  $a_{hkl}$  состояния 8200; —○—  $a_{hkl}$  исходного состояния; —△—  $a_{hkl}$  состояния 55000.

На дифрактограммах состояния 55000 ч после гидрирования также наблюдались сложные профили дифракционных кривых. На рис. 1 хорошо видна многопиковость дифракционной кривой (222) стороны "А". При сравнении с аналогичной дифракционной кривой для состояния 8200 ч этой же стороны выявлено, что интенсивность дополнительных пиков на представленной дифракционной кривой значительно снизилась. Было установ-

лено, что за длительный промежуток времени (47000 ч система не вернулась в исходное состояние. При этом значительно уменьшилась доля фаз, обогащенных вакансиями, в сравнении с состоянием сплава 8200 ч релаксации [9].

Величины  $a_{hkl}$  для трех состояний (исходное, 8200, 55000 ч) исследуемого сплава и соответствующие им величины  $a_0$  приведены на рис. 2 для обеих сторон фольги.

Концентрация атомов индия и доли дополнительных фаз для состояния 55000 часов релаксации фольги сплава Pd–5.3 ат. % In–0.5 ат. % Ru

<i>hkl</i>	$(C \pm 0.1)$ ат. % In	Доля фаз, ( $\pm 0.3$ )%	$(C \pm 0.1)$ ат. % In	Доля фаз, ( $\pm 0.3$ ) %
	Сторона “А”		Сторона “В”	
111	10.6	4.5	15.2	1.4
	1.0	3.8		
200	0, $C_v = 4.6\%$		14.9	1.8
220	11.7	3.0	13.1	2.1
	1.3	3.7		
	0, $C_v = 8.4\%$			
311	15.6	1.1	8.3	9.0
	10.8	4.1		
	2.5	1.3		
	0, $C_v = 3.2\%$			
222	17.4	7.4	19.9	1.6
	13.4	6.6		
	9.7	16.3		
	1.7	7.8		
	0, $C_v = 1.6\%$			
400	20.8	1.9	20.6	1.5
	14.0	2.9		
	11.0	7.3		
	2.5	3.0		
	0.8	6.0		
	0, $C_v = 4.3\%$			
		1.6	0.7	6.2
			0, $C_v = 4.4\%$	1.7

Расчеты показали, что для исходного состояния стороны “А”  $a_0 = (3.9077 \pm 0.0001) \text{ \AA}$ . Для исходного состояния стороны “В”  $a_0 = (3.9070 \pm 0.0001) \text{ \AA}$ . Для состояний релаксации сплава 8200 и 55000 часов со стороны “А”:  $a_{0(8200)} = (3.9090 \pm 0.0004) \text{ \AA}$  и  $a_{0(55000)} = (3.9075 \pm 0.0004) \text{ \AA}$ . Для тех же состояний стороны “В”:  $a_{0(8200)} = (3.9076 \pm 0.0004) \text{ \AA}$  и  $a_{0(55000)} = (3.9093 \pm 0.0004) \text{ \AA}$ .

Таким образом, через 47000 ч после выхода из фольги водорода матрица сплава со стороны “А” практически вернулась по концентрации атомов индия к состоянию до электролитической гидрогенизации, поскольку величины  $a_0$  для исходного состояния и состояния 55000 ч в пределах ошибки измерения совпадают. Часть атомов индия, вероятнее всего, увеличила мощность  $D$ – $M$ -комплексов с этой стороны, поскольку произошло изменение величины упругих напряжений ( $\sigma_{8200} = 0 \text{ кг/мм}^2$ , а величина  $\sigma_{55000} = (-12 \pm 2) \text{ кг/мм}^2$ ). Изменение знака  $\sigma_{55000}$  можно объяснить тем, что вакансии перешли из дефектных комплексов в матрицу сплава, уменьшив период решетки для данного состояния, а атомы индия (за счет увеличения их

подвижности в матрице сплава при приходе вакансий) – перешли в дефектные комплексы.

В таблице представлены результаты расчетов доли дополнительных фаз и концентрации атомов индия в них для состояния релаксации фольги 55000 ч. Так для состояния 8200 ч стороны “А” сплав содержал 3.9% фаз, обогащенных вакансиями, (назовем их “вакансионными”) в приповерхностном слое (3 мкм) и 13.3% в полном слое (до 6 мкм) [9]. Через 47000 ч эволюции системы в отсутствие водорода в матрице сплава доля таких “вакансионных” фаз составила всего 1.5% в приповерхностном слое фольги и 10% – в полном.

Со стороны “В” за тот же интервал времени произошло увеличение периода решетки матрицы сплава, соответствующее повышению концентрации атомов индия на 0.4 ат. %. Наиболее вероятно, что такое увеличение периода решетки произошло за счет того, что атомы индия перешли из дефектных комплексов в матрицу сплава в результате увеличения их диффузионной подвижности вакансиями. Уход атомов индия из дефектных комплексов подтверждается уменьшением абсолютной величины упругих напряжений

( $\sigma_{8200} = (-19 \pm 2)$  кг/мм<sup>2</sup>,  $\sigma_{55000} = 0$  кг/мм<sup>2</sup>), что соответствует уменьшению мощности дефектных комплексов. Вышеуказанные изменения величин  $a_0$  и  $\sigma$  свидетельствуют о сложных кооперативных перемещениях атомов металлов и вакансий в матрице сплава. Уменьшение мощности дефектных комплексов происходит как при перемещении в дефектные комплексы вакансий из матрицы сплава, так и при уходе из комплексов атомов индия.

В приповерхностном слое стороны “В” как для состояния 8200, так и 55000 ч релаксации, дифракционные максимумы, отвечающие за фазы с вакансиями, не наблюдались. В полном слое доля фаз с вакансиями за 47000 часов эволюции системы уменьшилась с 17.1% (состояние 8200) до 8.2% (состояние 55000 ч релаксации). Следует отметить, что фаз с вакансиями перед электролитическим гидрированием в исследованной фольге не было ни с одной из сторон [9, 10].

Наличие областей различной концентрации атомов индия в исходном состоянии фольги и большее сродство атомов индия (в сравнении с атомами палладия) к водороду способствовали неоднородному распределению водорода и вакансий в сплаве при гидрировании и последующей релаксации [7, 8]. Высокая концентрация вакансий увеличила скорость процессов диффузии атомов компонент в сплаве после гидрогенизации и значительно понизила термодинамическую устойчивость системы. В результате фазовые преобразования в сплаве наблюдаются с обеих сторон фольги и через 55000 ч после электролитического гидрирования.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

После завершения периода дегазации (8200 ч) фольги сплава Pd–5.3 ат. % In–0.5 ат. % Ru, в ней продолжают идти процессы изменения дефектной структуры и фазовые превращения, вплоть до 55000 ч.

Длительная “пост-водородная” релаксация образца привела к значительному уменьшению долей фаз, содержащих вакансии. Со стороны насыщения в приповерхностном слое фольги (3 мкм) их содержание уменьшилось вдвое, в полном слое (6 мкм) на 30%. С противоположной стороны такие фазы отсутствовали в приповерхностном слое, в полном слое их содержание уменьшилось более чем в два раза.

Уменьшение степени многофазности фольги и обогащения дополнительных фаз атомами индия со стороны насыщения ее водородом наиболее интенсивно прошло в ОКР(111).

В заключение необходимо отметить, что именно миграция вакансий обеспечила столь длитель-

ные фазовые превращения. Вакансионные фазы, аннигилируя, как бы “отожгли” образец, значительно уменьшив как степень его многофазности, так и обогащение дополнительных фаз атомами индия.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Козлов С.И., Фатеев В.Н.* Водородная энергетика: современное состояние, проблемы, перспективы. М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2009. 518 с.
2. *Avdyukhina V.M., Katsnelson A.A., Revkevich G.P.* Structural changes and their kinetics in hydrogen-containing palladium systems // *Platinum Metals Review*, 2002. V. 46. № 4. P. 169–179.
3. *Авдюхина В.М., Кацнельсон А.А., Ревкевич Г.П.* Осциллирующие фазовые превращения на начальной стадии релаксации в насыщенном водородом сплаве Pd–Er // *Кристаллография*, 1999. Т. 44. № 1. С. 49–54.
4. *Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кольчугина Н.Б., Рошан Н.Р.* Сплавы палладия для водородной энергетике // *Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*, 2006. Т. 1. № 4. С. 36–40.
5. *Broom D.P.* Hydrogen storage materials. The characterisation of their storage properties // Springer-Verlag London Limited, 2011. 258 p.
6. *Олемской А.И., Кацнельсон А.А.* Синергетика конденсированной среды. Едиториал УРСС, 2003. 336 с.
7. *Авдюхина В.М., Акимова О.В., Левин И.С., Ревкевич Г.П.* Влияние гидрирования на перераспределение атомов индия в сплаве Pd–In–Ru в процессе релаксации // *Вестник Московского университета. Физика. Астрономия*. 2011. № 1. С. 33–38.
8. *Авдюхина В.М., Акимова О.В., Левин И.С., Ревкевич Г.П.* Немонотонное распределение атомов индия в фольгах сплава Pd–In–Ru // *Металлы*. 2011. № 7. С. 50–56.
9. *Авдюхина В.М., Акимова О.В., Левин И.С., Ревкевич Г.П.* Изменение структурно-фазового состояния фольг сплава Pd–In–Ru после гидрирования и длительной релаксации // *Вестник Московского университета. Физика. Астрономия*. 2014. № 4. С. 72–79.
10. *Акимова О.В., Авдюхина В.М., Левин И.С., Ревкевич Г.П.* Методика моделирования распределения легирующего компонента по данным рентгенодифракционного эксперимента // *Известия РАН, Серия физическая*. 2014. Т. 78. № 11. С. 1443–1448.
11. *Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.* Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Из-во МГУ, 1978. 277 с.
12. *Диаграммы состояния двойных металлических систем.* Под редакцией Лякишева Н.И., М.: Машиностроение, 1999. Т. 3, книга 1. 872 с.
13. *Reuss A.* Berechnung der Fliebgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle // *Zs. Angew. Math. und Mech.* 1929. Bd. 9. H. 1. S. 49–58.
14. *Водород в металлах.* Под редакцией Г. Алефельда и И. Фелькля. М.: Мир, 1981. Т. 1. 430 с.