Влияние гидрирования на перераспределение индия в сплаве Pd–In–Ru в процессе релаксации

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

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики твердого тела. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2. E-mail: ^avmaphys@gmail.com

Статья поступила 16.09.2010, подписана в печать 21.09.2010

Проведен анализ изменения периода решетки и величины упругих напряжений 50 мкм фольги сплава Pd-5.3 ат.% In-0.5 ат.% Ru в процессе ее длительной релаксации в нормальных условиях после электролитического гидрирования, используя метод прецизионной рентгеновской дифрактометрии. Обнаружены немонотонные изменения концентрации атомов индия в приповерхностном слое фольги.

Ключевые слова: палладий, водород, дефект, диффузия, прецизионная рентгеновская дифрактометрия. УДК: 548.571:548.4:539.216. PACS: 66.30-h, 61.72.Dd.

Введение

В последние годы в связи с быстрым развитием водородной энергетики усилился интерес к эффективным способам получения чистого водорода. Наиболее производительным и наименее затратным является способ получения высокочистого водорода из промышленных сбросовых газовых смесей с помощью их диффузии через металлические мембраны из сплавов на основе палладия. Основными характеристиками подобных мембран являются: скорость проникновения водорода (водородопроницаемость) через мембрану, ее прочность и стойкость при эксплуатации, а также пластичность, поскольку мембрана представляет собой фольгу толщиной 50-100 мкм. Очевидно, что на эксплуатационные характеристики мембраны может существенным образом влиять изменение структурного состояния, происходящее в процессе ее работы.

Прежде всего речь идет о перераспределении атомов второй компоненты в матрице палладиевого сплава, что связано с разным сродством к водороду палладия и второй компоненты сплава. Этот процесс может идти достаточно быстро вследствие того, что при прохождении водорода через мембрану может образовываться большое количество вакансий, что увеличивает коэффициент диффузии компонент сплава. Так, например, в работе [1] было установлено, что водородопроницаемость мембраны из сплава Pd-6 масс.% In существенно уменьшалась с увеличением времени ее работы в атмосфере водорода. Также отмечалось, что малые добавки атомов рутения (до 0.5 масс.%) в сплав Pd-6 масс.% In приводили к увеличению его прочностных и водородосорбционных характеристик. Однако стуктурное состояние данного сплава в процессе релаксации после гидрирования не исследовалось.

Структурное состояние мембраны также может меняться вследствие образования дефектов. Так, одиночные вакансии могут постепенно трансформироваться в следующие дефектные структуры: микропоры, дислокационные петли разного размера. Петли большого размера являются плоскими дефектами, которые могут обогащаться атомами металла, водородом и вакансиями. В работе [2] такие дефекты были названы H-D-M-V-комплексами (водород-дефект-металл-вакансия). После гидрирования водород и вакансии могут уходить из H-D-M-V-комплексов. В этом случае дефектами будут D-M-комплексы.

Настоящая работа посвящена изучению изменения структурного состояния сплава Pd-5.3 ат.% In-0.5 ат.% Ru в процессе релаксации после электролитического насыщения его водородом.

1. Образец, методика эксперимента и обработка результатов

Изучался образец (отожженная 50 мкм фольга) сплава Pd-5.3 ат.% In-0.5 ат.% Ru. Учитывая небольшую концентрацию рутения и то, что атомные радиусы палладия и рутения различаются всего на 2% (1.34 Å для Ru и 1.37 Å для Pd) мы сочли возможным в дальнейшем при определении периода решетки пользоваться зависимостью Вегарда для сплава Pd-In [3]. Для анализа данных, полученных после насыщения образца водородом, использовалась диаграмма состояния системы Pd-In-H [4], поскольку диаграмму состояния для системы Pd-In-Ru-H обнаружить в литературе не удалось.

Образец электролитически насыщался водородом (электролит — 4%-й водный раствор NaF) в течение 0.5 ч при плотности тока 10 мA/см². После насыщения образец хранился в нормальных условиях. Дифракционная картина фиксировалась в течение 500 ч.

Работа выполнялась методами рентгеновской дифрактометрии с использованием Си- $K_{\alpha 1}$ излучения и схемы фокусировки по Брэггу–Брентано. При такой схеме фокусировки объем областей когерентного рассеяния (OKP), участвующих в образовании любого дифракционного максимума, один и тот же. Однако глубина проникновения рентгеновских лучей зависит от угла дифракции: так, 99% интенсивности линии (111) регистрируется от слоя 3 мкм, а линии (400) от слоя 6 мкм.

В образце существовала четко выраженная текстура по направлению «100»: объем ОКР(100) в 7–10 раз больше объема ОКР других ориентировок. В исходном (до насыщения) состоянии регистрировались линии (111), (200), (220), (311), (222) и (400). После насыщения регистрировались лишь линии (111), (200), (220) и (400) для β -фазы и линии (111) и (200) для α -фазы. Время регистрации указанных линий для одной серии составляло 3–4 ч. При представлении экспериментальных данных указывается среднее время, прошедшее после насыщения образца водородом.

Как было экспериментально обнаружено в [5, 6], насыщение водородом отожженных образцов сплавов Pd-5 ат.% Си и Pd-10 ат.% Си приводит к образованию H-D-M-V-комплексов. При этом оказывается, что период решетки a_{hkl} зависит от индексов hkl дифракционной линии. Наблюдаемая зависимость хорошо описывается формулой Ройсса [7]

$$a_{hkl} = a_0 + a_0 \sigma K_{hkl},\tag{1}$$

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

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

где S_{11} , S_{12} , S_{44} — коэффициенты упругой податливости. Стоит отметить, что выражение ($S_{11} - S_{12} - S_{44}/2$) представляет собой коэффициент анизотропии, который для кристаллов с кубической решеткой всегда больше нуля.

При наличии в матрице сплава H-D-M-V-комплексов величина $\sigma > 0$; для D-M-комплексов $\sigma < 0$ (D-M-комплексы — дефекты типа междоузельных плоских кластеров, призматических петель межузельного типа, имеющих больший удельный объем, чем матрица сплава). Заметим, что абсолютная величина σ зависит от количества и мощности комплексов. Если при релаксации образца после насыщения его водородом положительная величина σ возрастает, то это, скорее всего, свидетельствует об увеличении мощности H-D-M-V-комплексов, поскольку основное количество одиночных вакансий образуется в процессе гидрирования образца.

Из формулы (1) видно, что периоды решетки, рассчитанные из положения максимума дифракционной линии для двух порядков отражения, должны быть одинаковыми. Но это справедливо только в том случае, если атомы водорода и индия однородно распределены по всей глубине исследуемого образца. В противном случае рассчитанные из эксперимента периоды решетки a_{200} и a_{400} будут разными.

Концентрация одиночных вакансий рассчитывалась по формуле

$$n_{\rm vac}=\frac{2\Delta a}{a\cdot 0.22},$$

где Δa — уменьшение периода решетки, a — средний период решетки, множитель 0.22 — коэффициент изменения объема при образовании одной вакансии [8].

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

Используя (1), (2), было установлено, что в исходном состоянии период решетки исследуемой фольги $a_0 = (3.9080 \pm 0.0004)$ Å, т.е. в образце содержится (5.30 ± 0.12) ат.% индия, и упругие напряжения отсутствуют ($\sigma = 0$). Все дифракционные линии имеют практически одинаковую ширину.

На рис. 1 приведена диаграмма состояния системы Pd-In-H [4] и прямая Вегарда для сплава Pd-In [3]. Установлено, что при заданных условиях насыщения в исследуемой фольге образовалась богатая водородом β -фаза в количестве 90–98% (количество образующейся β -фазы максимально в OKP (100) и минимально в OKP (111)). Согласно рис. 1, β -фаза сплава Pd-5.3 ат% In-H содержит количество водорода $n_{\rm H}/n_{\rm Pd-In} = 0.35$, α -фаза — 0.04. Измерения показали, что в течение 300 ч релаксации количество β -фазы не меняется; к 500 ч ее количество уменьшается до 80–90%.



Рис. 1. Диаграмма состояния системы Pd-In-H и прямая Вегарда для системы Pd-In

Рассмотрим отдельно результаты, полученные для β - и α -фазы. Интерпретацию результатов будем проводить на основании диаграммы состояния системы Pd–In–H.

2.1. Богатая водородом В-фаза

На рис. 2 приведены дифрактограммы линий β -фазы (111), (200), (220) и (400) для ряда состояний. Видно (рис. 2, δ), что в первые часы релаксации дифракционные линии (111) и (200) симметричны, однако их ширина возрасла в полтора раза по сравнению с исходным состоянием (рис. 2, a).

Поскольку период решетки в зависимости от концентрации индия существенно больше меняется для β -фазы, чем для твердого раствора замещения (см. рис. 1), то, если распределение атомов индия в матрице исследуемого сплава не является δ -функцией, ширина линий при образовании β -фазы должна возрастать. Уширение линий α -фазы (в области 4–6 ат.% индия) будет заметно меньше.

Из рис. 2, б видно, что форма линий (220) слегка асимметрична, а асимметрия линии (400) проявляется в еще большей степени. Если эти линии разложить на две составляющие, которые описываются функцией Гаусса, то видно, что 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 28 ч асимметричными становятся также и дифракционные линии



Рис. 2. Дифрактограммы линий β -фазы (111), (200), (220) и (400) для ряда состояний: a — исходное состояние, δ — 1 ч после гидрирования, s — 28 ч после гидрирования, z — 78 ч после гидрирования, ∂ — 315 ч после гидрирования

(111) и (200), однако на дифрактограммах этих линий дополнительный пик появляется со стороны меньших углов дифракции (рис. 1, θ). Линия (220) имеет два дополнительных пика, у линии (400) по-прежнему наблюдается пик со стороны больших углов дифракции. Подобная картина наблюдается и для 78 ч релаксации (рис. 2, e). Затем (315 ч) дифракционные линии (111) и (200) становятся вновь симметричными, а асимметрия линий (220) и (400) проявляется в меньшей степени (рис. 2, d).

Наблюдая подобное изменение формы дифракционных линий, более целесообразно определять период решетки по положению центра тяжести дифракционных линий. К тому же a_0 и σ рассчитывались отдельно для линий (111)-(200) и линий (220)-(400), т.е. определялись средние параметры структуры в слое 3 мкм и в полном облучаемом рентгеновскими лучами слое (6 мкм). Результаты этих расчетов приведены на рис. 3.

Появление дополнительных пиков на дифрактограммах линий (200) и (400) с разных сторон от основного пика однозначно свидетельствует о том, что характер распределения индия по глубине образца оказывается разным. В противном случае дополнительные пики наблюдались бы на всех дифрактограммах с одной стороны от основного пика.

Как видно из рис. 3, в первые часы релексации величины a_0 и σ для приповерхностного слоя и для полного слоя в пределах ошибок их определения совпадают.



Рис. 3. Изменение величины упругих напряжений σ (а) и периода решетки a_0 (б) в приповерхностном (111–200) и полном (220–400) слоях β -фазы от времени релаксации

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 (при величине упругих напряжений σ , равной нулю). Наблюдаемое уменьшение периода решетки можно объяснить образованием в процессе насыщения образца водородом большого количества одиночных вакансий в матрице сплава. Расчет показывает, что концентрация вакансий составляет 1.2% (поскольку $\sigma = 0$, то все уменьшение периода решетки можно связать с наличием одиночных вакансий в матрице).

При дальнейшем увеличении времени релаксации периоды решетки в приповерхностном и полном исследуемых слоях возрастают, но в существенно разной степени. Увеличение периода решетки для приповерхностного слоя 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.% индия (соответствующая прямая проведена на рис. 3). За это же время величина σ также достигает своего максимального значения (15 ÷ 17 кг/мм²). В полном слое период решетки и величина упругих напряжений достигают своих максимальных значений лишь к 50 ч релаксации.

Полученный результат означает, что начиная с времени релаксации 25 ч для приповерхностного слоя и 50 ч для полного слоя, при последующей интерпретации полученных результатов можно считать, что основная часть вакансий ушла на образование дислокационных петель большого радиуса, а затем и H-D-M-V-комплексов. Следовательно, можно пренебречь влиянием оставшихся одиночных вакансий на период решетки, а детали общей картины изменения периода решетки соотносить с процессами перемещения водорода и вакансий из H-D-M-V-комплексов в матрицу и обратно.

Как следует из диаграммы состояния системы Pd–In–H, движение по кривой β_{\min} в сторону уве-

личения периода решетки означает рост содержания водорода и уменьшение концентрации индия: в β -фазе с периодом решетки $a_0 = 3.995$ Å отношение количества атомов водорода к количеству атомов Pd-In $n_{\rm H}/n_{\rm Pd-In} = 0.38$, 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 50 ч релаксации после гидрирования идет лишь внутри полного слоя. Достигнутое состояние сохраняется в течение последующих 25 ч. Зная концентрацию индия в полном и приповерхностном слоях, можно найти его концентрацию и во второй половине полного слоя: она составляет 6.0 ат.%.

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 величина $n_{\rm H}/n_{\rm Pd-In}$ 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.

Таким образом можно заключить, 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.

Рассмотрим, как меняется концентрация индия и водорода после 100 ч релаксации. Общая тенденция заключается в том, что концентрация индия в приповерхностном и полном слоях возрастает, а содержание водорода уменьшается. Было получено, что периоды решетки меньше периода решетки для состояния в первые часы релаксации (этому состоянию соответствует пунктирная прямая на рис. 3) и с увеличением времени релаксации они только уменьшаются. Еще раз подчеркнем, что это уменьшение не может быть связано с наличием большого количества одиночных вакансий, поскольку распад дислокационных петель на одиночные вакансии повышает энергию системы, тогда как обратный процесс ее понижает.

Из рис. З видно, что уменьшение периода решетки происходит немонотонно. Но при этом период решетки для полного слоя практически всегда меньше периода решетки для приповерхностного слоя. Немонотонное изменение периодов решетки можно связать с немонотонным изменением состояния дефектных комплексов. Заметим, что подобное немонотонное перемещение водорода и вакансий описано в работе [9].

К 500 ч релаксации концентрация индия в полном слое повышается до (6.6 \div 6.7) ат.%, тогда как величина $n_{\rm H}/n_{\rm Pd-In}$ уменьшается до 0.30.

Как видно из рис. 3, концентрация индия в приповерхностном слое практически всегда меньше его концентрации в полном слое. Заметим, что в начале процесса релаксации это связано с тем, что индий уходил в глубь образца и при этом его перемещение шло внутри полного слоя. Об этом свидетельствует тот факт, что для 75 ч релаксации средняя концентрация индия в полном слое равна исходной, т.е. 5.3 ат.% индия. После 100 ч релаксации индий начинает из глубины, большей чем 6 мкм, двигаться к поверхности образца. Поэтому, естественно, что его концентрация в более глубокой половине полного слоя больше, чем в приповерхностном слое.

2.2. Бедная водородом α -фаза

Исследования показали, что количество α -фазы, даже после начала процесса $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения остается малым. В силу этого надежно определять периоды решетки α -фазы было возможно начиная с 250 ч релаксации, а также использовать для расчетов только дифракционные максимумы (111) и (200), для которых дифракционные линии этой фазы фиксировались надежно.

Результаты для величин a_0 и σ , найденные для приповерхностного слоя, приведены на рис. 4. Величина периода решетки для α -фазы сплава Pd-5.3% In-H равна 3.917 Å, тогда как найденные в эксперименте периоды решетки a_0 существенно превышают эту величину.



Рис. 4. Изменение величины упругих напряжений σ (a) и периода a_0 решетки α -фазы (б) от времени релаксации

Из рис. 4 видно, что величина a_0 для α -фазы в интервале 250÷300 ч релаксации практически не меняется, а затем меняется в пределах ± 0.0015 Å. Такое изменение *a*₀ наблюдается после начала превращения $\beta \rightarrow \alpha$ (инкубационный период составляет примерно 300 ч). Вероятнее всего, это связано с особенностями превращения $\beta \to \alpha$. Действительно, согласно [10], межфазная граница при превращения $\beta \rightarrow \alpha$ перемещается со скоростью 10^{-6} м/с, т.е. это превращение имеет прерывистый характер. Образовавшиеся области α -фазы первоначально содержат водород в 10 раз большем количестве, чем следует из диаграммы состояния системы Pd-In-H. Затем этот «свободный» водород уходит из α -фазы. Это изменение количества водорода (а возможно, и индия) будет изменять период решетки. Минимальная величина периода решетки близка к той, которая наблюдалась до начала процесса превращения $\beta \rightarrow \alpha$. Этой величине a_0 соответствует концентрация индия 6.2 ат.%.

Установлено, что величина упругих напряжений положительна и возрастает от 20 до 40-45 кг/мм² в процессе релаксации от 250 до 350 ч. Увеличение σ можно интерпретировать как рост количества и мощности H-D-M-V-комплексов. Для подобного процесса необходим «свободный» водород и вакансии. «Свободный» водород образуется при распаде β -фазы. Образование новых вакансий и их последующая трансформация может быть объяснена, если использовать результаты работы [10], где было экспериментально показано, что после прохождения в фольге палладия межфазной границы при превращении $\beta \rightarrow \alpha$ в α -фазе образуется большое количество дефектов, в том числе и дислокационные петли. Образование дефектов в α -фазе обусловлено несоответствием периодов решетки β - и α -фазы. В сплаве Pd-5.3% In-Н параметр несоответствия периодов решетки β - и α - фаз меньше, чем в чистом палладии (0.015 против 0.033), но тем не менее и в исследуемом сплаве может происходить образование дефектов в α -фазе в процессе превращения $\beta \to \alpha$.

Заключение

Таким образом, можно констатировать, что процесс релаксации сплава Pd-5.3 ат.% In-0.5 ат.% Ru-H, как видно из полученных результатов, состоит из двух стадий. На первой стадии богатая водородом β -фаза поглощает водород, на второй стадии она его теряет.

При малых временах релаксации (первая стадия) β -фаза поглощает «свободный» водород, который, вероятно, после насыщения находится в границах ОКР и при релаксации выходит из образца. Установлено, что содержание водорода в β -фазе максимально в приповерхностном слое. Это приводит к уменьшению концентрации индия в этом слое. Обнаружено, что процесс ухода водорода к поверхности идет достаточно быстро: уже к 25 ч релаксации его количество во второй половине полного слоя составляет 0.32. Достигнутое состояние сохраняется в течение последующих 50 ч.

С какого-то момента (вторая стадия) водород начинает уходить из β -фазы. Определить факт того, что водород начинает уходить из β -фазы еще до начала процесса превращения $\beta \rightarrow \alpha$ не представляется возможным, поскольку скорость этого превращения мала (за последние 200–250 ч проведения эксперимента концентрация β -фазы уменьшилась всего на 10%). Но заведомо известно, что процесс ухода водорода из β -фазы не прекращается и тогда, когда появляется «свободный» водород в областях α -фазы (явно идет процесс превращения $\beta \rightarrow \alpha$). Этот «свободный» водород в основном уходит из образца, часть его поглощается H-D-M-V-комплексами в α -фазе, что приводит к росту в ней величины упругих напряжений.

В результате длительная релаксация сплава Pd-5.3 ат.% In-0.5 ат.% Ru приводит к тому, что концентрация индия как в богатой водородом β -фазе, так и в бедной водородом α -фазе, повышается до (6.2 ÷ 6.7) ат.%.

Таким образом, можно заключить, что наблюдаемые в нашем эксперименте изменения структурного состояния сплава могут влиять на его эксплуатационные характеристики, поскольку концентрация атомов индия существенно меняется по глубине образца после гидрирования в процессе релаксации, и эти изменения носят немонотонный характер.

Список литературы

- 1. Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кольчугина Н.Б., Рошан Н.Р. // Росс. хим. журн. (Журн. Росс. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2006. L, № 4. С. 36.
- 2. Авдюхина В.М., Анищенко А.А., Кацнельсон А.А., Ревкевич Г.П. // Перспективные материалы. 2002. № 4. С. 5.
- 3. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 3. М., 1976.
- Wise M.L., Farr G.P.G., Harris I.R. // J. Common Metals. 1975. 41. P. 115.

- 5. Ревкевич Г.П., Миткова М.К., Кацнельсон А.А. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1993. **34**, № 6. С. 70.
- 6. Авдюхина В.М., Змиенко Д.С., Ревкевич Г.П., Кацнельсон А.А. // Альтернативная энергетика и экология. 2005. № 7. С. 14.
- 7. Reuss A., Angey Z. // Met. Mech. 1929. 9, N 1. P. 49.
- 8. Fukai Y., Okuma N. // Phys. Rev. Lett. 1994. 73. P. 1640.
- 9. Авдюхина В.М., Кацнельсон А.А., Олемской А.И., Ревкевич Г.П. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2002. № 7. С. 34.
- Jamieson H.C., Weatherly G.C., Manchester F.D. // J. Less. Com. Met. 1976. 50. P. 85.

The influence of hydrogenation on redistribution of indium atoms in Pd-In-Ru alloy during relaxation process

V. M. Avdyukhina^a, O. V. Akimova, I. S. Levin, G. P. Revkevich

Department of Solid State Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia. E-mail: ^avmaphys@gmail.com.

The analysis of the changes of lattice constant and the value of elastic strains in 50 microns foil of Pd-5.3 at.% In-0.5 at.% Ru alloy has been carried out after electrolytic hydrogenation during a relaxation process by means of X-ray diffraction technique. The nonmonotonic changes in concentration of indium atoms have been found in subsurface layer for β - and α -phases.

Keywords: palladium, hydrogen, defects, diffusion, X-ray diffraction. PACS: 66.30-h, 61.72.Dd. *Received 16 September 2010.*

English version: Moscow University Physics Bulletin 1(2011).

Сведения об авторах

- 1. Авдюхина Валентина Михайловна канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-46-10, e-mail: vmaphys@gmail.com.
- 2. Акимова Ольга Владимировна ст. инженер; тел.: (495) 939-46-10, е-mail: olga_vlad@bk.ru.
- 3. Левин Иван Сергеевич студент; тел.: (495) 939-46-10, e-mail: loyvin-ivan@rambler.ru.
- 4. Ревкевич Галина Пантелеймоновна канд. физ. мат. наук, ст. науч. сотр.; тел.: (495) 939-46-10.