

Изменение структурно-фазового состояния фольг сплава Pd–In–Ru после гидрирования и длительной релаксации

В. М. Авдюхина^a, 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 24.02.2014, подписана в печать 31.03.2014.

Приведен анализ результатов рентгеноструктурного исследования структурно-фазового состояния фольги сплава Pd–In–Ru после двух способов ее гидрогенизации и 8200-часовой релаксации. Установлено увеличение ширины распределения областей когерентного рассеяния по концентрации атомов индия в матрице сплава независимо от способа гидрирования фольги. Обнаружена зависимость процессов выделения дополнительных фаз от стороны входа водорода в фольгу и индексов дифракционных плоскостей.

Ключевые слова: водород, сплавы на основе палладия, дефектная структура, фазовые превращения, рентгеновская дифракция.

УДК: 538.91, 548.4, 539.216, 548.571. PACS: 61.10.Nz, 61.72.Dd, 61.72.Ss, 61.50.Ks.

Введение

Интерес к системам металл–водород (Me–H) охватывает широкий диапазон проблем — от чисто научных до сугубо прикладных. Они являются неравновесными и открытыми, и их поведение не описывается законами равновесной термодинамики [1]. Отклонение от равновесного состояния в таких системах обеспечивается водородом, входящим в кристаллическую решетку под достаточно высоким давлением. Миграция водорода при насыщении и дегазации, флуктуации состава, различие удельных объемов сосуществующих фаз провоцируют возникновение и трансформирование в таких системах в процессе релаксации дефектных структур, нетривиальный характер которых установлен в [2–3]. Из-за неполноты теории заранее предсказать характер и степень изменения структурного состояния систем Me–H после воздействия водорода на данный момент невозможно. Поэтому исследования характера развития структурной эволюции сплавов, продолжительности ее протекания, зависимости от исходного состояния системы и условий гидрогенизации достаточно актуальны.

В прикладном плане в связи с необходимостью замены ископаемых источников энергии на водородное топливо ведутся активные разработки усовершенствования технологии получения водорода высокой степени чистоты из различных соединений, так как в чистом виде водород в природе не существует. Один из наиболее экологически безопасных способов получения водорода — разделение промышленных сбросовых газовых смесей, где в качестве фильтров используются водородопроницаемые мембраны. Поскольку палладий и сплавы на его основе отличает исключительно большая сорбционная емкость и избирательная пропускная способность по отношению к водороду, то именно они широко используются в качестве диффузионных фильтров для получения водорода высокой степени чистоты [4–5]. В [5] отмечены высокая коррозионная стойкость и водородопроницаемость фольг сплава Pd — 5.3 ат.% In — 0.5 ат.% Ru, характеристики которых превосходят сплавы системы Pd–Ag и В₁, исполь-

зуемые в настоящее время для получения водорода в промышленности. Изменение структурного состояния фольг данного состава в процессе релаксации после гидрирования рассмотрено в [6–7] до 500 ч релаксации. Однако известно, что немонотонная эволюция структурных характеристик в сплавах палладия может сохраняться десятки тысяч часов даже тогда, когда в системе практически не остается водорода [1–2]. Прежде всего речь идет о немонотонном перераспределении атомов компонент в матрице сплава. Этот процесс идет достаточно быстро вследствие того, что при гидрировании в систему поступает большое количество вакансий [8], что способствует существенному увеличению коэффициента диффузии компонент сплава.

Немонотонная структурная эволюция может быть фактором, существенно ускоряющим появление водородной деградации в водородсодержащих материалах. Поэтому ее изучение актуально как в фундаментальном аспекте, так и для разработки принципов повышения безопасности использования материалов, содержащих водород.

Настоящая статья посвящена изучению структурно-фазового состояния фольги сплава Pd–In–Ru–H после длительной (8200 ч) релаксации.

1. Образцы и методика обработки экспериментальных результатов

Фольга сплава Pd — 5.3 ат.% In — 0.5 ат.% Ru (толщиной 50 мкм) была получена в ИМЕТ РАН методом электродугового сплавления и холодной прокатки заготовок с промежуточными вакуумными отжигами [4]. Из исходной отожженной фольги были изготовлены два образца. Один из них подвергался воздействию потока водорода при использовании его в качестве фильтра в установке для определения водородопроницаемости фольги. Гидрирование проводилось при 300°С. Вторым раз этот же образец насыщался водородом электролитически (электролит — 4%-й водный раствор NaF) в течение 0.5 ч при плотности тока 10 мА/см². После обоих гидрирований образец хранился при комнатной

температуре в течение года. Второй образец использовался в качестве эталона (контрольный образец).

Изучение дифракционной картины проводилось с обеих сторон фольги методом рентгеновской дифрактометрии с использованием фокусировки Брегга–Брентано и $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -излучения. Для краткости сторона входа водорода в фольгу названа стороной насыщения (сторона А), а противоположная — стороной В.

При анализе дифракционных максимумов использовались пакеты программ Fituk-0.9.4 и Origin-7.5, которые позволяли проводить рассмотрение и в случае сложной формы дифракционных кривых.

Учитывая небольшую концентрацию атомов рутения в исследуемом сплаве (0.5 ат.%) и то, что атомные радиусы палладия и рутения различаются не более чем на 2%, при интерпретации экспериментальных данных пользовались фазовыми диаграммами систем Pd–In и Pd–In–H [9], поскольку диаграммы состояния систем Pd–In–Ru и Pd–In–Ru–H в литературе отсутствуют.

В работе проведен анализ формы, нормированной интенсивности [6–7] и степени размытия дифракционных максимумов. Физическое уширение дифракционного максимума определялось как

$$\beta_{h/2} = B_{h/2} - b_{h/2}, \quad (1)$$

где $b_{h/2}$ — инструментальное уширение дифракционной кривой эталона на половине высоты, $B_{h/2}$ — ширина исследуемой дифракционной кривой на половине высоты [10].

Были получены дифрактограммы линий 111, 200, 220, 311, 222 и 400. Для контрольного образца они представляли собой симметричные, описываемые одной функцией Гаусса кривые практически одинаковой ширины, которую принимали за инструментальное уширение дифракционной кривой ($b_{h/2} = 0.100^\circ$). Со стороны А период решетки составлял $a = (3.9077 \pm 0.0004) \text{ \AA}$, что соответствовало, согласно зависимости Вегарда [11], концентрации атомов индия $C_{\text{In}} = (5.3 \pm 0.1) \text{ ат.}\%$; со стороны В $a = (3.9070 \pm 0.0004) \text{ \AA}$ и $C_{\text{In}} = (5.1 \pm 0.1) \text{ ат.}\%$, т.е. в исходном состоянии концентрация атомов индия для противоположных сторон фольги отличалась на 0.2 ат.%.

Безразмерная величина $\Delta a/a$, определяемая из физического уширения максимумов, является характеристикой распределения областей когерентного рассеяния (ОКР) по концентрации атомов индия в образце [12]:

$$\beta_{h/2} = 2 \frac{\Delta a}{a} \text{tg } \theta, \quad (2)$$

поскольку от величины Δa (используя зависимость Вегарда) можно перейти к величине ΔC_{In} .

Для определения влияния на размытие дифракционного максимума эффекта мелкодисперсности образца (размера ОКР по нормали к поверхности образца D) и величины микродеформаций ε , в случае если дифракционная кривые описываются функцией Гаусса, использовали выражение [12]

$$\beta^2 = \left(\frac{\lambda}{D \cos \theta} \right)^2 + 16 \varepsilon^2 \text{tg}^2 \theta. \quad (3)$$

Поскольку величины β , D и ε — положительные, то при наличии двух порядков отражения можно записать

$$(\beta \cos \theta)_{2h2k2l}^2 - (\beta \cos \theta)_{hkl}^2 = \varepsilon^2 (\text{tg}^2 \theta_{2h2k2l} - \text{tg}^2 \theta_{hkl}). \quad (4)$$

Тогда

$$(\beta \cos \theta)_{2h2k2l}^2 > (\beta \cos \theta)_{hkl}^2 \cdot \frac{\cos^2 \theta_{hkl}}{\cos^2 \theta_{2h2k2l}}. \quad (5)$$

Если при анализе экспериментальных данных неравенство (5) не выполняется, то установить степень влияния мелкодисперсности и наличие микродеформаций в исследуемом образце на уширение дифракционных кривых не представляется возможным, поскольку оно будет определяться тем, что в образце существует набор периодов решетки, т.е. распределение ОКР по концентрации атомов компонент сплава не является δ -функцией. Заметим, что проведение анализа дифракционных линий 111 и 200 характеризует состояние приповерхностного слоя (от 0 до 3 мкм для используемой длины волны рентгеновского излучения) сплава, а данные анализа дифракционных максимумов 220, 222 и 400 — состояние системы в облучаемом слое от 0 до 6 мкм (далее этот слой будем называть полным).

Поскольку в результате длительной релаксации (8200 ч) практически весь водород из матрицы сплава фольги вышел, то фазы, для которых a_{hkl} больше периода решетки чистого палладия ($a_{\text{Pd}} \geq 3.8903 \text{ \AA}$), были отнесены к твердому раствору Pd–In, а фазы, для которых $a_{\text{Pd}} \leq 3.8903 \text{ \AA}$, — к фазам чистого палладия с вакансиями.

При насыщении образцов водородом в матрицу сплава поступает большое количество вакансий, что индуцирует образование в ней дефектных комплексов [1–2]. Это могут быть плоские дефекты большого размера, удельный объем которых отличается от удельного объема матрицы. В [2] дефекты, имеющие больший удельный объем, чем матрица сплава, были названы D–М-комплексами (дефект–металл), а имеющие меньший удельный объем — H–D–М–V-комплексами (водород–дефект–металл–вакансия). От количества таких комплексов и их мощности зависит абсолютное значение величины упругих напряжений σ матрицы сплава. Величина σ может иметь разный знак: $\sigma > 0$, если в матрице сплава присутствуют упругие напряжения сжатия, и $\sigma < 0$ — если напряжения растяжения. При дегазации (в процессе релаксации) может происходить как распад дефектных комплексов, так и трансформация H–D–М–V-комплексов в D–М-комплексы [2].

В [8] показано, что модель упруго напряженного поликристалла Ройсса хорошо описывает экспериментальные результаты по установлению периода решетки как для деформированных, так и для гидрогенизированных сплавов на основе палладия. Найденные из положений дифракционных максимум различных ОКР величины a_{hkl} соответствуют формуле Ройсса:

$$a_{hkl} = a_0 + a_0 \sigma K_{hkl}, \quad (6)$$

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

Концентрация одиночных вакансий в образце рассчитывалась аналогично [6]:

$$n_{\text{vac}} = \frac{3\Delta a}{a \cdot 0.22}, \quad (7)$$

где Δa — уменьшение периода решетки за счет поступления вакансий в матрицу сплава, 0.22 — изменение объема при образовании одной вакансии.

2. Результаты эксперимента

2.1. Состояние фольги после 1-го гидрирования и длительной релаксации

На рис. 1 приведены дифрактограммы двух порядков отражений от ОКР (100) и ОКР (111) для обеих сторон фольги после первого гидрирования и 8200 ч релаксации. Видно, что дифракционные максимумы не

описываются в ряде случаев одной кривой и имеют различия в форме кривых одной ОКР в зависимости от стороны входа водорода в фольгу.

Расчеты показали, что для фазы, характеризующейся пиком наибольшей интенсивности (называемой в дальнейшем основной), период решетки и величина упругих напряжений для стороны А равны: $a_0 = (3.9078 \pm 0.0004) \text{ \AA}$, $\sigma = (6 \pm 2) \text{ кг/мм}^2$; для стороны В $a_0 = (3.9070 \pm 0.0004) \text{ \AA}$, $\sigma = 0$. Согласно зависимости Вегарда [11], была определена концентрация атомов индия, которая для основной фазы стороны А составила $C_{\text{In}} = (5.3 \pm 0.1) \text{ ат.}\%$, с противоположной стороны $(5.1 \pm 0.1) \text{ ат.}\%$. Таким образом, можно заключить, что концентрация атомов индия для обеих сторон фольги основной фазы после 8200 ч релаксации оказалась близкой к ее концентрации до водородного

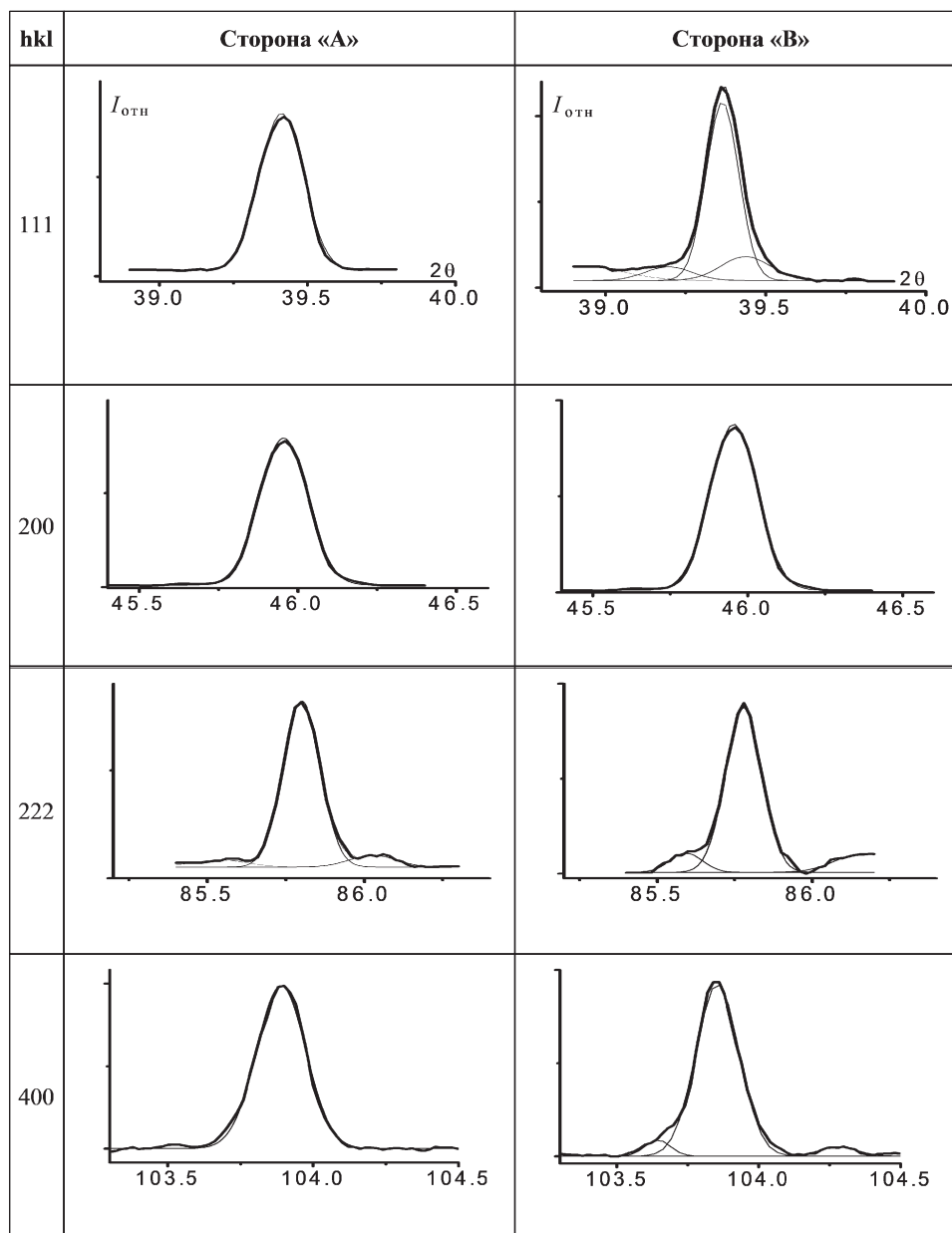


Рис. 1. Дифрактограммы (и их обработка) фольги сплава после 1-го гидрирования и длительной релаксации для двух порядков отражений ОКР (100) и (111)

воздействия на образец. Наличие же положительного значения величины σ для стороны А свидетельствовало о том, что в матрице основной фазы сохранились дефектные комплексы, содержащие как атомы водорода, так и вакансии (Н-D-M-V-комплексы), тогда как в исходном состоянии фольги (контрольный образец) упругие напряжения отсутствовали. Со стороны В равенство нулю величины σ означает, что в матрице сплава также содержатся Н-D-M-V-комплексы, но их удельный объем равен ее удельному объему за счет большого количества вакансий в этих комплексах.

Из проведенного анализа дифрактограмм также было установлено, что использование фольги исследуемого сплава в качестве фильтра для получения водорода за счет нетривиальных релаксационных процессов, происходящих в течение года, привело к расширению дифракционных максимумов основной фазы независимо от направления входа водорода в фольгу (табл. 1). Сравнение уширений дифракционных максимумов позволяет заключить, что величины $\beta_{h/2}$ основной фазы стороны В значительно меньше, чем со стороны А, особенно для первых порядков отражений. Поскольку при наличии дефектов второго класса [12] в матрице сплава должно выполняться условие (5), а проведенные расчеты показали, что для исследуемого состояния фольги данное неравенство не выполняется, то это свидетельствует о том, что уширение максимумов обусловлено тем, что распределение ОКР по концентрации атомов индия в фольге не описывается δ -функцией. Оно при этом будет тем больше, чем шире распределение ОКР (hkl) по концентрации атомов индия, описываемое функцией $\varphi(C_{at.\% In})$, которая характеризуется величиной $\Delta a/a$. Из табл. 1 видно, что для стороны А величина $\Delta a/a$ заметно уменьшается с глубиной слоя фольги, от которого фиксируется тот или иной дифракционный максимум, тогда как со стороны В эта зависимость от глубины более слабая. Кроме того, для приповерхностного слоя величина $\Delta a/a$ стороны В существенно меньше, чем со стороны А. Расчеты также показали, что для стороны А максимум первого порядка отражения ОКР (100) основной фазы уже максимума второго порядка на 13%, а дифракционный максимум 111 шире 222 на 25%. Кроме того, дифракционный максимум 111 со стороны А шире аналогичного со стороны В в 4.4 раза, а для первых порядков отражения

ОКР (100) уширения соответствующих максимумов сторон различаются в 2 раза.

Из рис. 1 видно, что на дифрактограммах данного состояния образца присутствуют дополнительные пики небольшой интенсивности, количество которых больше для вторых порядков отражения. В табл. 2 приведены значения концентраций атомов индия (или вакансий), содержащихся в дополнительных фазах (а также их доля), соответствующих дополнительным пикам на дифрактограммах.

Видно, что дифракционные максимумы, отвечающие дополнительным фазам, появились в ОКР (311) и (111) с обеих сторон фольги, тогда как их не было среди ОКР (100) в приповерхностном (0–3 мкм) слое, но они наблюдались в полном слое стороны В. В ОКР (100) стороны В для второго порядка отражения появилась фаза, в которой концентрация атомов индия намного меньше, чем в основной фазе (1.5 ат.%), и фаза, в которой его концентрация несколько больше (6.7 ат.%). Кроме того, максимум, соответствующий основной фазе образца со стороны В, на 25% уже аналогичного максимума стороны А, где дополнительные фазы не выявлены. В приповерхностном слое среди ОКР (111) стороны В наблюдается та же закономерность. Обнаружены фазы с 17.6 ат.% In и 9.3 ат.% In, имеющие доли 12 и 10.8% соответственно, и фаза чистого палладия, имеющая долю 2.4%. Также установлено, что дифракционный максимум, соответствующий основной фазе данной стороны, является более узким (0.017°), чем со стороны А (0.075°).

Стоит заметить, что количество дополнительных фаз с концентрацией атомов индия, значительно отличающейся от средней по слою, больше со стороны В (9 против 3). Средняя доля наблюдаемых дополнительных фаз среди ОКР (111) со стороны А составляет приблизительно 13%, а со стороны В — 23%.

Проведенное рассмотрение позволяет заключить, что, несмотря на длительную релаксацию сплава после первого гидрирования, исходное состояние фольги полностью не восстановилось, о чем свидетельствует как размытие дифракционных максимумов основной фазы образца, так и наличие на дифрактограммах слабых по интенсивности пиков, характеризующих появление в фольге дополнительных фаз, концентрация индия в которых существенно отличается от его концентрации в основной фазе.

Таблица 1
Дифракционное уширение и ширина кривой распределения ОКР (hkl) по концентрации атомов индия для двух состояний образца после гидрирования и длительной релаксации

hkl	$\beta_{h/2}, ^\circ$	$\Delta a/a, 10^{-3}$	$\beta_{h/2}, ^\circ$	$\Delta a/a, 10^{-3}$	$\beta_{h/2}, ^\circ$	$\Delta a/a, 10^{-3}$	$\beta_{h/2}, ^\circ$	$\Delta a/a, 10^{-3}$
	Сторона А, 1-е гидрирование		Сторона В, 1-е гидрирование		Сторона А, 2-е гидрирование		Сторона В, 2-е гидрирование	
111	0.075	1.83	0.017	0.41	0.133	3.25	0.108	2.66
200	0.079	1.65	0.040	0.88	0.268	5.51	0.258	5.31
220	0.059	0.78	0.035	0.46	0.267	3.87	0.186	4.83
311	0.095	0.97	0.030	0.31	0.469	4.83	0.477	2.46
222	0.039	0.37	0.040	0.36	0.311	2.93	0.150	1.41
400	0.099	0.68	0.079	0.55	0.832	5.76	0.622	4.29

2.2. Состояние фольги после 2-го гидрирования и длительной релаксации

Дифракционные профили образца для состояния, соответствующего 8200 ч релаксации после электролитического гидрирования, представлены на рис. 2. Видно, что произошло существенное изменение формы дифракционных линий по сравнению с состоянием, соответствующим такому же периоду релаксации после использования фольги в качестве мембраны. Особенно эти изменения затронули полный рассеивающий слой. Для него наблюдалось как увеличение числа составляющих дифракционных максимумов, что говорит о возросшей многофазности системы, так и асимметрия линий справа от основного максимума, что свидетельствует о появлении в образце фаз, обогащенных вакансиями.

Для основной фазы стороны насыщения было установлено, что $a_0 = (3.9090 \pm 0.0004) \text{ \AA}$ и $\sigma = 0$; для противоположной $a_0 = (3.9076 \pm 0.0004) \text{ \AA}$ и $\sigma = (-9 \pm 2) \text{ кг/мм}^2$. Поскольку перед электролитическим гидрированием со стороны В величина упругих напряжений была равна нулю, то отрицательное значение величины σ свидетельствует о том, что в матрице сплава с этой стороны резко возросла мощность дефектных комплексов и они представляют собой D-M-комплексы. Равенство нулю величины упругих напряжений со стороны А, вероятнее всего, означает, что имеющиеся с этой стороны дефектные комплексы еще содержат водород (являются H-D-M-V-комплексами), но их удельный объем совпадает с удельным объемом матрицы за счет того, что в них содержится большое количество вакансий. Таким образом, можно

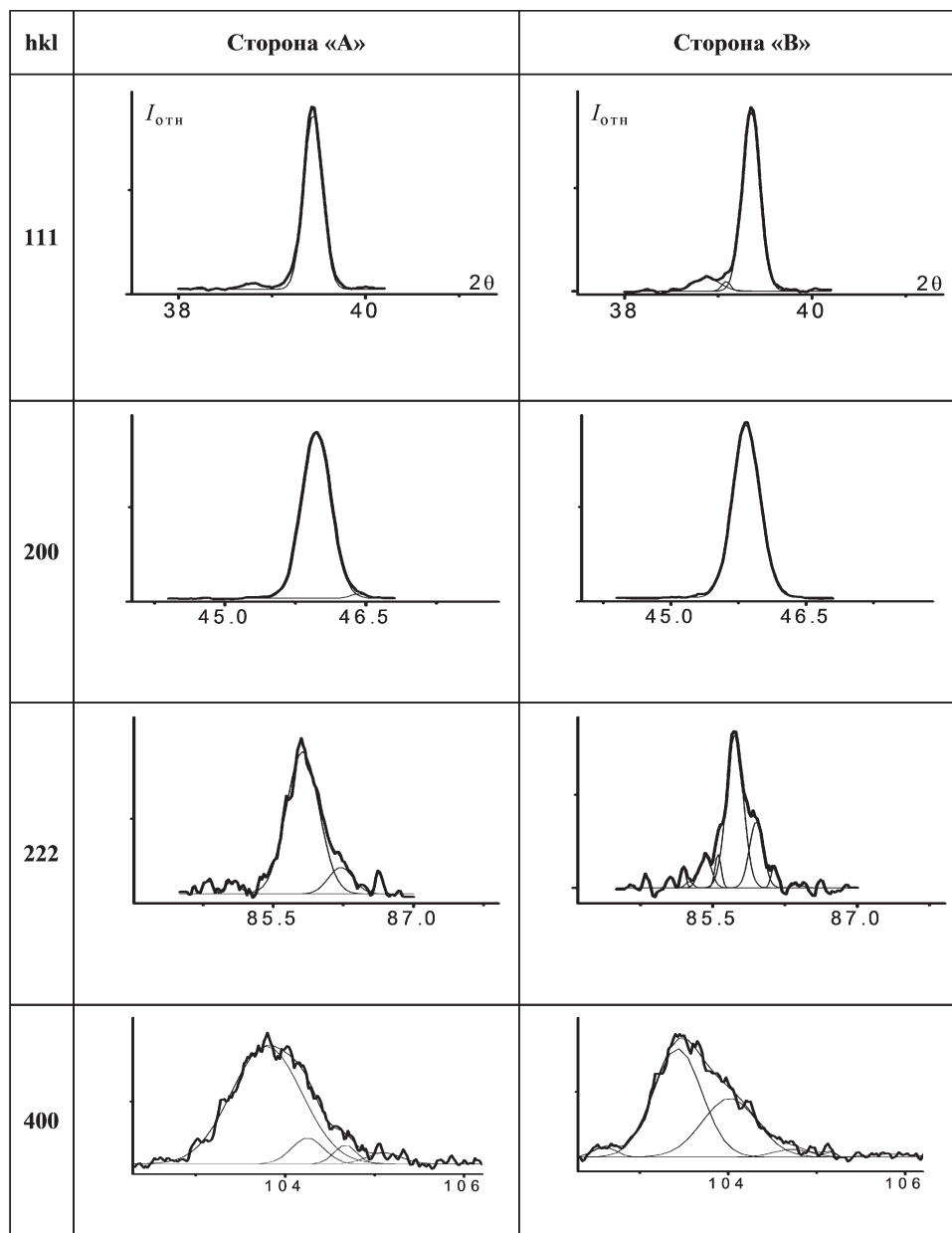


Рис. 2. Дифрактограммы (и их обработка) фольги сплава после 2-го гидрирования и длительной релаксации для двух порядков отражений ОКР (100) и (111)

заключить, что трансформация дефектных комплексов со стороны В идет быстрее, чем со стороны А.

Согласно зависимости Вегарда, концентрация атомов индия для основной фазы стороны А $C_{In} = (5.7 \pm 0.1)$ ат.%, для основной фазы стороны В $C_{In} = (5.2 \pm 0.1)$ ат.%. Сравнение с состоянием до электролитического гидрирования дает увеличение концентрации атомов индия на 0.4 ат.% со стороны насыщения и на 0.1 ат.% с противоположной стороны.

Из рис. 2 и табл. 2 видно, что наибольшее количество дополнительных фаз наблюдалось для ОКР (111) обеих сторон фольги, в то время как в приповерхностном слое после первого насыщения и длительной релаксации дополнительных фаз со стороны А не было, хотя дифракционные линии были довольно широкими. После второго насыщения доля дополнительных фаз в приповерхностном слое (0–3 мкм) стороны А составляла 10%, а в полном же слое она возросла от 12.5 до 20%. Аналогичная картина наблюдалась и для ОКР (100) стороны А: в приповерхностном слое доля дополнительных фаз возросла от нуля до 1.4%, а в полном слое — от нуля до 16%.

Стоит заметить, что электролитическое гидрирование и длительная релаксация привели к возникновению в матрице фольги сплава дополнительных фаз, обогащенных вакансиями, которые не наблюдались после первого гидрирования. Из табл. 2 видно, что доля фаз

Pd–Vac среди ОКР (111) стороны А одна и та же по всему рассеивающему слою (приблизительно 8%), но концентрация вакансий в этих фазах в приповерхностном слое в 8 раз меньше, чем в полном слое. Среди ОКР (100) в приповерхностном слое фаза Pd–Vac занимает 1.4% общего объема, но концентрация в ней вакансий — велика (6.3%); в полном слое доля фаз Pd–Vac составляет 8%, а средняя концентрация вакансий в них близка к 3.3%. Отсюда можно заключить, что количество вакансий, содержащихся в дополнительных сосуществующих фазах, возникших в результате гидрирования и длительной релаксации фольги после электролитического гидрирования, возрастает по мере увеличения глубины слоя фольги.

Также было установлено, что значительно возросло (по сравнению с состоянием до электролитического гидрирования) физическое уширение дифракционных максимумов, соответствующих основной фазе, т. е. значительно возросла величина $\Delta a/a$ (табл. 1). Возрастающее физическое уширение основного дифракционного максимума составляет от полутора (ОКР (111)) до шести (ОКР (100)) раз, что свидетельствует о более широком распределении ОКР (100) и ОКР (111) по концентрации атомов индия по сравнению с состоянием до электролитического насыщения. Кроме того, для данного состояния дифракционные максимумы ОКР (100) шире дифракционных максимумов ОКР (111)

Таблица 2

Доля дополнительных фаз и концентрация атомов индия/вакансий в них после гидрирования и длительной релаксации

hkl	$C \pm 0.2$ ат.% In	Доля фаз, $\pm 0.3\%$	$C \pm 0.2$ ат.% In	Доля фаз, $\pm 0.3\%$	$C \pm 0.2$ ат.% In	Доля фаз, $\pm 0.3\%$	$C \pm 0.2$ ат.% In	Доля фаз, $\pm 0.3\%$
	Сторона А, 1-е гидрирование		Сторона В, 1-е гидрирование		Сторона А, 2-е гидрирование		Сторона В, 2-е гидрирование	
111			25.8 13.6 0, $C_V = 0.5\%$	3.7 4.2 2.5	18.2 9.7 0	12.0 10.8 13.4	20.0 13.5	9.7 2.3
200			0, $C_V = 6.3\%$	1.4				
220			12.4	1.6			13.6 9.0 1.8 0, $C_V = 0.6\%$	2.5 5.6 18.1 2.1
311	8.7	4.0	4.7 8.0 0, $C_V = 0.6\%$	17 2.0 2.7	6.7 7.7	1.6 1.7	18.1 14.5 0, $C_V = 0.9\%$ 0, $C_V = 3.9\%$ 0, $C_V = 9.8\%$	2.3 1.4 7.2 1.6 1.4
222	8.3 2.8	5.5 7.7	17.1 14.3 0.9 0, $C_V = 4.2\%$	2.2 3.2 11.2 2.5	7.1 0.7	8.2 13.6	15.8 12.9 11.4 8.7 2.5 0.4	1.3 1.5 2.3 8.7 20.7 2.9
400			2.4 0, $C_V = 1.4\%$ 0, $C_V = 5.3\%$	8.0 4.2 3.9	6.7 1.5	5.0 3.5	13.8 2.4 0.3 0, $C_V = 3.5\%$	2.2 10.0 12.5 4.8

в 2.5 раза для обеих сторон фольги. При этом ширина функции распределения ОКР по концентрации легирующего компонента для разных порядков отражений одного кристаллографического направления практически одна и та же по всему облучаемому слою.

Заключение

Из анализа экспериментальных данных для обоих способов гидрирования фольги и длительной релаксации можно заключить следующее.

1. Впервые в результате длительной релаксации после электролитического насыщения в фольге исследуемого сплава обнаружены фазы чистого палладия, обогащенные большим количеством вакансий, концентрация которых увеличивалась с увеличением глубины слоя фольги. Большее количество таких фаз установлено для ОКР (100).

2. Установлено, что после гидрирования фольги в течение длительной релаксации процесс образования новых фаз происходит за счет расширения распределения ОКР по концентрации атомов индия основной фазы. При достижении определенной ширины вышеуказанного распределения по краям дифракционного максимума основной фазы происходит образование дополнительных дифракционных пиков, что и ведет к уменьшению ширины кривой распределения ОКР основной фазы.

3. Наибольшее количество дополнительных фаз наблюдалось для вторых порядков ОКР (111) (в более глубоких слоях фольги) независимо от стороны и способа гидрирования фольги.

4. Использование фольги сплава Pd — 5.3 ат% In — 0.5 ат% Ru в качестве мембраны при получении высокочистого водорода, несмотря на ее работу при высокой температуре (300°C) и дальнейшее длительное хранение на воздухе, привели к существенному расслоению однородного образца на сосуществующие фазы, доля и концентрация индия в которых для ОКР разных ориентаций существенно отличались друг от друга. Данное обстоятельство свидетельствует о возможном изменении прочностных и водородопроницаемых характеристик мембраны, изготовленной из фольги данного состава.

Вся совокупность полученных экспериментальных данных свидетельствует о нетривиальной эволюции

структурно-фазовых превращений в исследуемой фольге после гидрогенизации. Релаксация в течение года (независимо от способа гидрирования) не привела к восстановлению первичного состояния фольги. В процессе релаксации наблюдали перераспределение атомов индия по глубине фольги, в том числе и за счет диффузионно-кооперативных перемещений компонент сплава (водорода, вакансий и атомов металла) между матрицей и дефектными комплексами.

Авторы выражают благодарность чл.-кор. РАН Г. С. Бурханову за предоставленные образцы.

Список литературы

1. Олемской А.И., Кацнельсон А.А. Синергетика конденсированной среды. М., 2003.
2. Авдюхина В.М., Кацнельсон А.А., Ревкевич Г.П. // Поверхность (РСНИ). 1999. № 2. С. 30.
3. Авдюхина В.М., Анищенко А.А., Кацнельсон А.А., Ревкевич Г.П. // ФТТ. 2004. **46**, № 2. С. 259 (Avdyukhina V.M., Anishchenko A.A., Katsnel'son A.A., Revkevich G.P. // *Physics of the Solid State*. 2004. **46**. P. 265).
4. Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кольчугина Н.Б., Рошан Н.Р. // Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2006. № 4. С. 36.
5. Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кольчугина Н.Б. и др. // Труды II Международного симпозиума по водородной энергетике. М., 2007.
6. Авдюхина В.М., Ревкевич Г.П., Акимова О.В., Левин И.С. // Металлы. 2011. № 4. С. 50 (Avdyukhina V.M., Akimova O.V., Levin I.S., Revkevich G.P. // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2011. **7**. P. 646).
7. Авдюхина В.М., Ревкевич Г.П., Акимова О.В., Левин И.С. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2011. № 1. С. 33 (Avdyukhina V.M., Akimova O.V., Levin I.S., Revkevich G.P. // *Moscow University Phys. Bull.* 2011. **66**. N 1. P. 33).
8. Fukai Y., Okuma N. // *Phys. Rev. Lett.* 1994. **73**, N 12. P. 1640.
9. Лякишев Н.И. Диаграммы состояния двойных металлических систем. М., 1999.
10. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М., 1978.
11. Wise M.L., Farr G.P., Harris I.R. // *J. Less. Common Met.* 1975. **41**. P. 115.
12. Кривоглаз М.А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев, 1983.

Changes in the phase-structure state of Pd–In–Ru alloy foils after hydrogenation and prolonged relaxation

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 structural X-ray analysis of the phase-structure state of the Pd–In–Ru alloy foil after two types of hydrogenation and relaxation (during 8200 h) was carried out. The broadening of the distribution function of the coherent scattering regions (CSRs) with respect to the concentration of indium atoms in the alloy matrix was found to be independent of the foil hydrogenation. The differences in the phase-separation processes on the opposite sides of and the orientation dependencies in the additional phase enriched by vacancies or indium atoms were revealed.

Keywords: X-ray diffraction, palladium-based alloys, evolution of the defect structure, phase transformations.

PACS: 61.10.Nz, 61.72.Dd, 61.72.Ss, 61.50.Ks.

Received 24 February 2014.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 4(2014).

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 — вед. инженер; тел.: (495) 939-46-10, e-mail: olga_vla@bk.ru.
3. Левин Иван Сергеевич — физик; тел.: (495) 939-46-10, e-mail: is.levin@physics.msu.ru.
4. Ревкевич Галина Пантелеймоновна — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-46-10.