

Особенности индуцированной водородом эволюции структурно–фазовых превращений сплавов на основе палладия

В. М. Авдюхина,^{*} О. В. Акимова,[†] И. С. Лёвин[‡]
 Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
 физический факультет, кафедра физики твердого тела
 Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2
 (Статья поступила 25.04.2016; Подписана в печать 05.05.2016)

Представлены результаты цикла работ по влиянию гидрирования на характер структурно–фазовых превращений в сплавах на основе палладия в процессе их длительной релаксации. Установлено, что эти особенности носят немонотонный стохастический характер. Предложена модель эволюции структурно–фазовых характеристик сплавов Pd–Me–H.

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

УДК: 538.91, 548.4, 539.216, 548.571

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

Взаимодействие водорода с металлами и сплавами является определяющим процессом в контексте практических задач двух типов. С одной стороны — при производстве радиационноустойчивых конструктивных материалов, при использовании систем металл–водород для создания фильтров получения чистого (и особо чистого) водорода и разделения его изотопов, при аккумуляции и хранении водорода в металлах и сплавах, при разработке и использовании экологически чистой водородной энергетики и т. д. С другой стороны — с деструктивным воздействием водорода на свойства водородсодержащих материалов, к которым в первую очередь относится водородное охрупчивание. Негативное воздействие водорода особенно может проявить себя в материалах, применяемых в атомной и ядерной энергетике.

В связи с повышенным интересом к водородсодержащим материалам необходимо иметь информацию о характере изменения структурно–фазовых характеристик в процессе их использования, поскольку именно они в первую очередь определяют надежность и долговечность таких систем. Однако из-за неполноты теории заранее это сделать не представляется возможным, поэтому данный аспект исследований достаточно актуален в настоящее время.

Ясно, что корректные исследования воздействия водорода на свойства металлических систем должны проводиться только на особо чистых материалах, которые хорошо поглощают водород. К ним в первую очередь относятся палладий и сплавы на его основе [1]. Именно они являются хорошими модельными системами для изучения водородсодержащих материалов. Поэтому представленный цикл работ выполнен именно для таких систем, и его цель — установление характерных черт и природы структурно–фазовой эволюции

в сплавах на основе палладия, содержащих водород.

В работе прецизионными рентгендифракционными методами были определены структурные характеристики и фазовый состав следующих систем: Pd, Pd–Sm, Pd–Er, Pd–W, Pd–Mo, Pd–Hf, Pd–Er–Fe, Pd–Cu, Pd–Ni, Pd–Y, Pd–In–Ru, Pd–Ru и др. после их гидрирования электролитическим методом при различных режимах и временах насыщения в процессе длительной релаксации (дегазации), в том числе и после неоднократного гидрирования. Исследованные образцы были как в отожженном, так и в деформированном состоянии. Исследовались как массивные образцы, так и фольги, которые находят свое применение в качестве мембран для получения высокочистого водорода и разделения его изотопов [2, 3].

Для гидрированных систем в процессе их релаксации экспериментально было установлено:

- стохастические изменения количества сосуществующих фаз, происходящие, в том числе, и тогда, когда в системе практически не остается водорода [4–6];
- определяющая роль вакансий, поступивших в матрицу сплава при гидрировании, в эволюции структурно–фазовых превращений [7, 8];
- образование фаз, содержащих аномально высокую концентрацию вакансий [8, 9];
- существование устойчивых дефектных комплексов, содержащих водород, вакансии и атомы примеси, изменяющие свою мощность за счет немонотонного процесса обмена компонентами с матрицей сплава [6, 7, 10, 11];
- немонотонное перераспределение концентрации атомов примеси по объему матрицы сплавов [12, 13];
- дискретный (прыжковый) характер немонотонной структурной эволюции в 2θ –пространстве и стохастический — во времени [14, 15];

*E-mail: vm_avdyukhina@physics.msu.ru

†E-mail: akimova@physics.msu.ru

‡E-mail: is.levin@physics.msu.ru

- существование многодолинной структуры термодинамического потенциала еще в исходном состоянии системы и ее корректировка после гидrogenизации и в процессе последующей релаксации [16];
- скоррелированные изменение периода решетки и величины упругих напряжений на стадиях релаксации, когда в матрице сплава остается мало водорода [7, 17];
- возможность существования разных знаков упругих напряжений для сосуществующих фаз в матрице сплава [18, 19].

Результаты проведенного исследования позволили заключить, что:

1. после закачки водорода система теряет свою устойчивость, в том числе за счет индуцирования в ней большого числа вакансий и формирования новой дефектной структуры;
2. такая система характеризуется существованием в ней многодолинной структуры термодинамического потенциала в обратном пространстве [14–16], для которой энергетически выгодным после гидrogenизации оказывается многофазный распад;
3. многодолинная структура термодинамического потенциала содержит счетное множество локальных минимумов, разделенных барьерами, и этим

минимумам отвечают долгоживущие состояния системы, между которыми вследствие миграции водорода, вакансий и атомов примеси происходит «перепрыгивание» фаз от одной группы к другой;

4. сложность характера структурно-фазовых превращений связана с тем, что скорости таких процессов, как выход водорода или вакансий (из твердого раствора и/или из дефектных комплексов) различны, и именно это обстоятельство определяет различный характер трансформирования составляющих дефектной структуры;
5. колебательный характер рассматриваемых процессов обусловлен разнесенностью во времени максимумов неустойчивости областей матрицы и дефектных областей (комплексов);
6. приобретение в процессе эволюции дифракционными максимумами «многопикового» характера связано с тем, что в процессе эволюции система за счет миграции вакансий, водорода и атомов примеси каждый раз (в различные времена) быстро переходит от одной группы долгоживущих состояний к другой;
7. нерегулярность (стохастичность) указанного выше процесса релаксации определяется тем, что он обусловлен более чем тремя факторами (концентрацией водорода, вакансий и дефектных комплексов), определяющими этот процесс.

-
- [1] Алефельд Г., Фелкль И. Водород в металлах. (М., Мир, **1, 2**, 1981).
- [2] Бурханов Г. С., Горина Н. Б., Кольчугина Н. Б. и др. Труды II Международного симпозиума по водородной энергетике. С. 120. (М.: Из-во МЭИ, 2007).
- [3] Avdyukhina V. M., Reukevich G. P., Nazmutdinov A. Z., Burkhanov G. S., Roshan N. R., Kol'chugina N. B. J. of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. **2**, N3. P. 429 (2008).
- [4] Авдюхина В. М., Анищенко А. А., Кацнельсон А. А., Ревкевич Г. П. Перспективные материалы. № 4. С. 5. (2002).
- [5] Авдюхина В. М., Кацнельсон А. А., Ревкевич Г. П. и др. J. Alter. Energ. Ecol. **1**, N1. P. 11. (2000).
- [6] Avdyukhina V. M., Akimova O. V., Levin I. S., Peganov A. A. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон. (2015). № 3. С. 37. (Mosc. Univ. Phys. Bull. 2015. **70**, N3. P. 201).
- [7] Avdyukhina V. M., Akimova O. V., Levin I. S., Belousova A. A. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон. (2015). № 6. С. 85. (Mosc. Univ. Phys. Bull. 2015. **70**, N6. P. 513).
- [8] Акимова О. В., Авдюхина В. М., Щетинин И. В. Физика металлов и металловедение. **117**, № 2. С. 150. (2016).
- [9] Акимова О. В., Авдюхина В. М., Левин И. С., Ревкевич Г. П. Известия РАН. Сер. физ. **79**, № 9. С. 1246. (2015).
- [10] Авдюхина В. М., Акимова О. В., Левин И. С., Ревкевич Г. П. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон. (2014). № 2. С. 67. (Mosc. Univ. Phys. Bull. 2014. **69**, N2. P. 169).
- [11] Avdyukhina V. M., Reukevich G. P., Katsnelson A. A. Platinum Metals Review. **46**, N4. P. 169. (2002).
- [12] Авдюхина В. М., Акимова О. В., Левин И. С., Ревкевич Г. П. Известия РАН. Металлы. № 4. С. 50. (2011).
- [13] Авдюхина В. М., Акимова О. В., Левин И. С., Ревкевич Г. П. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон. (2014). № 4. С. 72. (Mosc. Univ. Phys. Bull. 2014. **69**, N4. P. 349).
- [14] Авдюхина В. М., Анищенко А. А., Кацнельсон А. А., Ревкевич Г. П. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон. № 6. С. 62. (2003).
- [15] Авдюхина В. М., Анищенко А. А., Кацнельсон А. А., Ревкевич Г. П., Олемской А. И. ФТТ. **46**, № 3. С. 401. (2004).
- [16] Avdyukhina V. M., Anischenko A. A., Katsnelson A. A., Reukevich G. P. International Journal of Hydrogen Energy. **31**. P. 217. (2005).
- [17] Авдюхина В. М., Акимова О. В., Левин И. С., Ревкевич Г. П. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон.

- (2011). № 1. С. 33. (*Mosc. Univ. Phys. Bull.* 2011. **66**, N 1. P. 33). [19] Авдюхина В. М., Змиенко Д. С., Ревкевич Г. П. Альтернативная энергетика и экология. № 7 (27). С. 14. (2006).
- [18] Авдюхина В. М., Ревкевич Г. П. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. **73**, № 5. С. 35. (2007).

Features induced hydrogen evolution structural–phase transitions alloys based on palladium

V. M. Avdyukhina^a, O. V. Akimova^b, I. S. Levin^c

*Department of Solid State Physics, Faculty of Physics,
M.V.Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia*
E-mail: ^avm_avdyukhina@physics.msu.ru, ^bakimova@physics.msu.ru, ^cis.levin@physics.msu.ru

The results of a series of papers on the influence of hydrogenation on the structural and phase transformations in alloys based on palladium in the course of their long relaxation are presented. It was found that these features are non-monotonic stochastic nature. The model of evolution of structural-phase characteristics of alloys Pd–Me–H is proposed.

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

Keywords: hydrogen, palladium-based alloys, defect structure, vacancies and their complexes, phase transformations, X-ray diffraction.

Received 25.04.2016.

Сведения об авторах

1. Авдюхина Валентина Михайловна — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939–46–10, e-mail: vm_avdyukhina@physics.msu.ru.
2. Акимова Ольга Владимировна — канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник; тел.: (495) 939–46–10, e-mail: akimova@physics.msu.ru.
3. Лёвин Иван Сергеевич — физик; тел.: (495) 939–46–10, e-mail: is.levin@physics.msu.ru.