

УДК 621.386.12+548.73+539.16.04

**КИНЕТИКА ГИДРОГЕННЫХ ФАЗ
В ПАЛЛАДИИ И ТИТАНЕ**Н.А. Тимченко, Р.М. Галимов, А.Н. Шмаков*,
А.М. Лидер, И.П. ЧерновТомский политехнический университет
*Института катализа СО РАН, г. Новосибирск
E-mail: timchenko@tpu.ru

Приведены данные измерений параметров кинетики образования водородных фаз в палладии и титане при их электролитическом насыщении водородом и при отжиге. Измерения проводились *in situ* методами дифрактометрии на синхротронном излучении с временным разрешением.

Ключевые слова:

Водород, водородные фазы, дифрактометрия с временным разрешением.

Key words:

Hydrogen, hydrogenous phase, diffractometry with a time resolution.

Введение

Важной проблемой современной физики конденсированного состояния является проблема взаимодействия водорода с материалами, поскольку водород может как улучшать, так и ухудшать их эксплуатационные характеристики. Для детального понимания процессов водородного охрупчивания конструкционных материалов ядерных реакторов, а также исследования природы термо- и радиационно-стимулированной диффузии водорода в металлах необходима детальная информация об атомной и электронной структурах систем металл-водород [1]. Такая информация может быть получена из данных дифракционных и спектральных измерений с использованием синхротронного излучения, полученных непосредственно в процессе насыщения образца водородом различными методами. В представленной работе такие измерения были проведены для палладия.

Методика эксперимента

В работе приводятся результаты исследования изменения кристаллической структуры палладия при электролитическом насыщении водородом, выполненные на станции «Прецизионная

Тимченко Николай Алексеевич, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры общей физики, ведущий научный сотрудник Физико-технического института ТПУ.

E-mail: timchenko@tpu.ru

Область научных интересов: экспериментальные исследования структуры материалов с использованием инхротронного излучения.

Галимов Руслан Маликович, ассистент кафедры общей физики Физико-технического института ТПУ.

E-mail: z-group@bk.ru

Область научных интересов: экспериментальные исследования структуры материалов с использованием инхротронного излучения.

Шмаков Александр Николаевич, канд. физ.-мат. наук, ст. научн. сотр. Института катализа СО РАН, г. Новосибирск.

E-mail: A.N.Shmakov@inp.nsk.su.

Область научных интересов: экспериментальные исследования структуры материалов с использованием инхротронного излучения.

Лидер Андрей Маркович, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры общей физики Физико-технического института ТПУ.

E-mail: lider@tpu.ru.

Область научных интересов: физико-химические и радиационные проблемы материаловедения.

Чернов Иван Петрович, д-р физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой общей физики Физико-технического института ТПУ.

E-mail: chernov@tpu.ru

Область научных интересов: радиационное материаловедение, неравновесные системы металл-водород.

дифрактометрия П» на канале СИ № 6 накопителя электронов ВЭПП-3 [2, 3]. Главной особенностью данной станции является применение в порошковом дифрактометре однокоординатного детектора ОД-3М, который состоит из многопроволочной пропорциональной газовой камеры, регистрирующего блока с координатным процессором и управляющего компьютера [4]. Однокоординатные детекторы регистрируют рассеянное излучение одновременно в некотором интервале углов ($\sim 30^\circ$). При использовании однокоординатных детекторов серии ОД-3 регистрация рассеянного излучения производится по 3328 каналам с быстродействием до 10 МГц. Таким образом, на используемой станции реализуется возможность записи дифрактограмм с временным разрешением менее 1 мс. Фотография дифрактометра с однокоординатным детектором ОД-3М приведена на рис.1.

Образцы для исследований представляли собой фольгу толщиной 100 мкм. Поверхность образцов специальным образом не обрабатывалась.

Обработка измеренных дифрактограмм и идентификация рефлексов проводилась с использованием программ PDF-2-search-match, FullProf, Crystallographica.

Насыщение образцов водородом проводилось в специальной электролитической ячейке, где реализовывался процесс электролиза 1-молярного раствора H_2SO_4 при плотности тока $0,01 A/m^2$ для палладия и $0,1 A/m^2$ для титана. Катодом служил исследуемый образец, анодом – спираль из платиновой проволоки диаметром 0,4 мм. Катод и анод фиксировались во фторопластовом держателе, который помещался во фторопластовый корпус с герметичным окном, прозрачным для рентгеновского излучения. Питание электролитической ячейки осуществлялось от стабилизированного источника тока GPS-1830D.

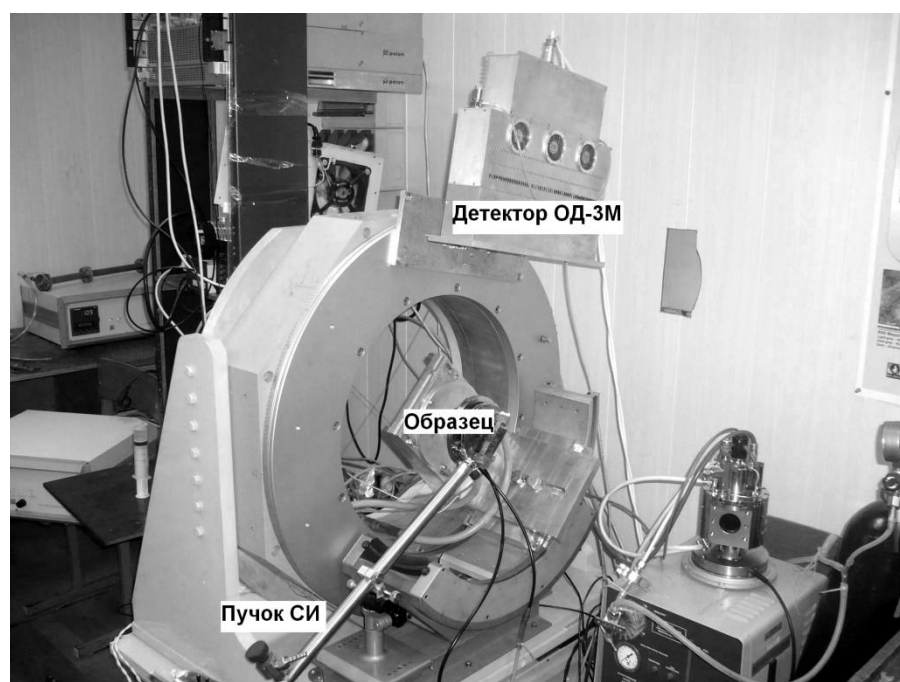


Рис. 1. Порошковый дифрактометр с однокоординатным детектором ОД-3М для измерений с временным разрешением

Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение

Ранее нами было показано [5], что при электролитическом насыщении водородом палладия в течение 4 ч в 1-молярном растворе H_2SO_4 при плотности тока $0,01 A/m^2$ в исходном образце палладия кубическая элементарная ячейка с параметром $a = 6,890 \text{ \AA}$ трансформируется в решетку с параметром элементарной ячейки $a = 6,391 \text{ \AA}$. Согласно кристаллографической базе данных такие параметры имеет решетка гидрида палладия. При удалении внедренного

водорода из образцов путем отжига при температуре 600 °С дифракционные рефлексы возвращаются в положения занимаемые до насыщения. Эти результаты представлены на рис. 2.

В настоящей работе нами были проведены измерения кинетики образования водородных фаз в палладии при указанных параметрах электролитического насыщения и их распада при равномерном нагревании со скоростью 2 °С/мин.

Полученные результаты демонстрируются на рис. 3 и 4. На рис. 3 приведены дифрактограммы палладиевых образцов в зависимости от времени насыщения. Здесь наглядно прослеживается динамика перерождения рефлексов (111) и (200) металлической фазы палладия в рефлексы (222) и (400) гидридной фазы палладия в процессе электролитического насыщения водородом в течение 90 мин. На рис. 4 приведены дифрактограммы от наводороженных образцов, полученные в процессе их равномерного отжига от комнатной температуры до температуры 192 °С с шагом два градуса.

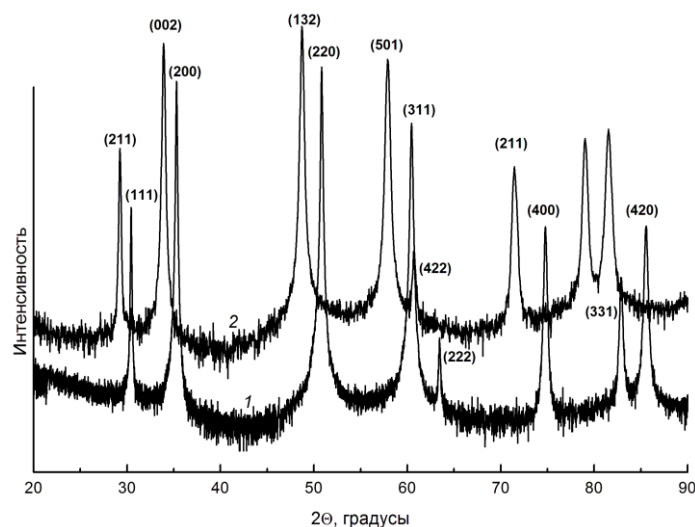


Рис. 2. Дифрактограмма палладия [2]: 1) исходный образец палладия; 2) образец после 4 ч электролитического насыщения водородом

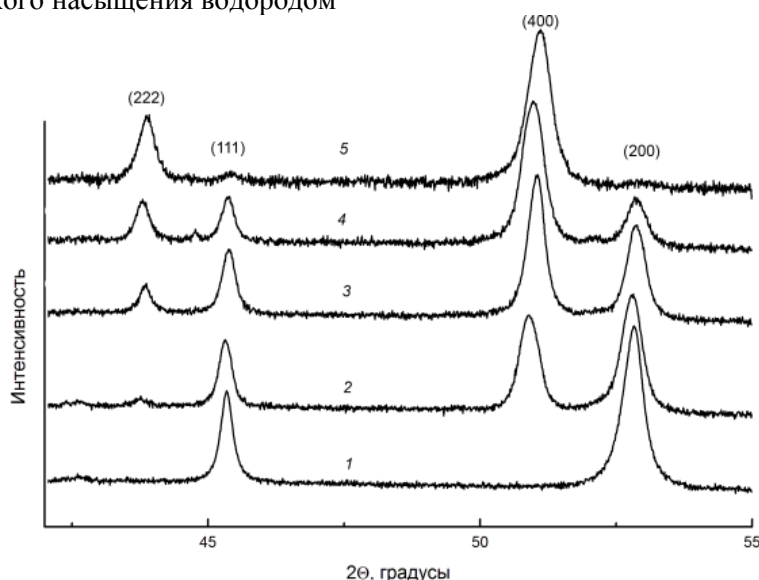


Рис. 3. Динамика перерождения рефлексов (111) и (200) металлической фазы палладия в рефлексы (222) и (400) гидридной фазы палладия при электролитическом насыщении водородом. Время насыщения: 1) 0; 2) 15; 3) 30; 4) 60; 5) 90 мин

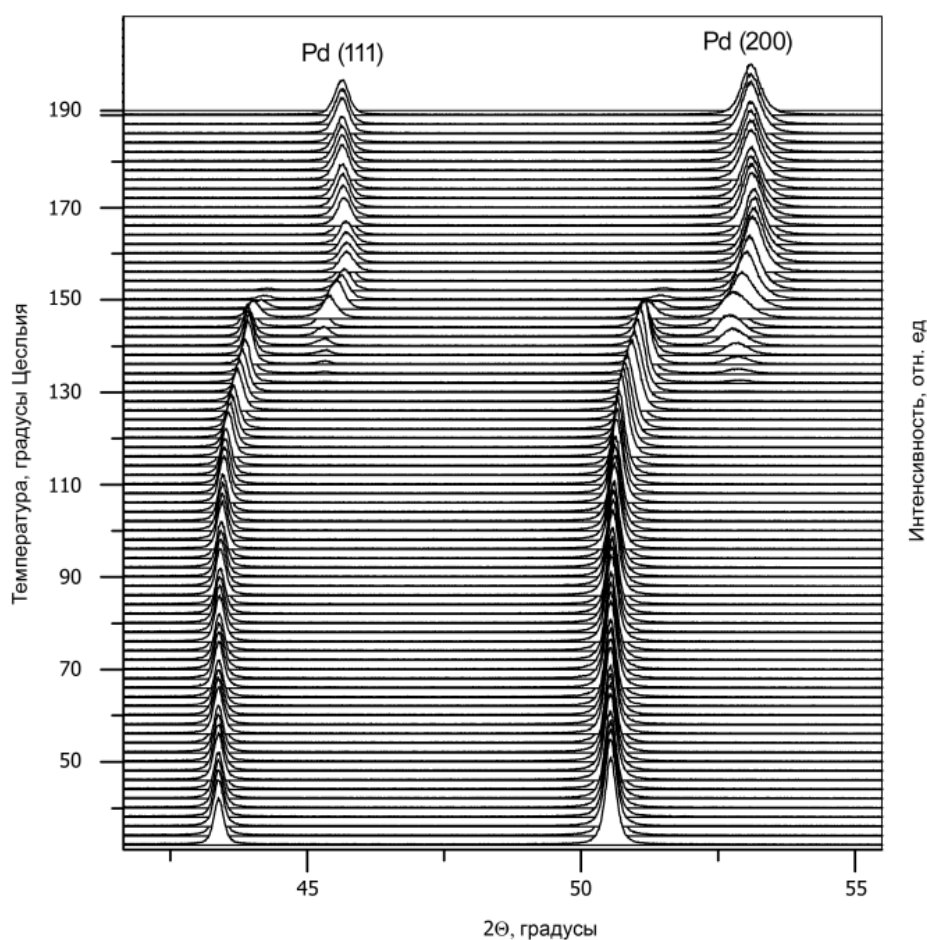


Рис. 4. Кинетика фазового перехода PdH [рефлексы (200) и (400)]→Pd [рефлексы (111) и (200)] в процессе нагревания

Из полученных данных следует, что фазовый переход PdH→Pd начинается при 132 °С и заканчивается при 150 °С.

Наши предыдущие исследования для образцов титана [6] показали, что электролитическое насыщение водородом титана в течение 4 ч в 1-молярном растворе H_2SO_4 при плотности тока $0,01 A/m^2$ не приводит к изменению параметров кристаллической решетки исходного образца. На дифрактограмме не наблюдается сдвигов положений всех рефлексов, то есть при насыщении водородом в решетке титана межплоскостные расстояния существенно не меняются. Происходит только уширение некоторых рефлексов, а также появляются новые рефлексы, которые свидетельствуют об образовании в титане водородных фаз.

В представляемой серии измерений мы повторили предыдущие измерения и получили полностью идентичные результаты, которые представлены на рис. 5. На дифрактограмме 2 рис. 5 отчетливо зафиксированы рефлексы (101) и (110) TiH_2 , а также рефлексы (200) и (220) $TiH_{1,5}$.

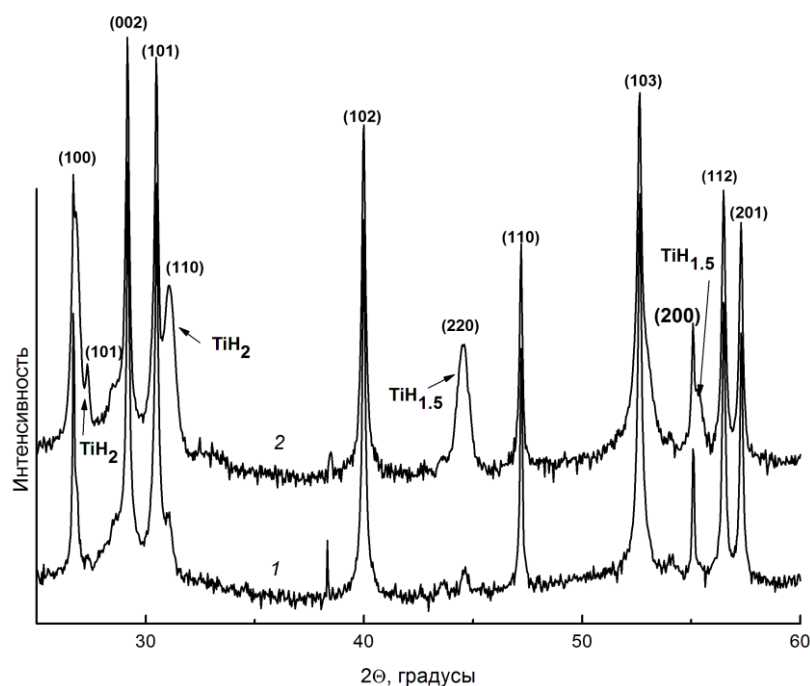


Рис. 5. Дифрактограммы образцов из титана 1) до и 2) после насыщения водородом в течение 4 ч при значении тока в электролитической ячейке $I = 50$ мА

На рис. 6 представлена динамика образования фазы TiH_2 в процессе электролитического насыщения при плотности тока в электролитической ячейке $0,1$ А/м².

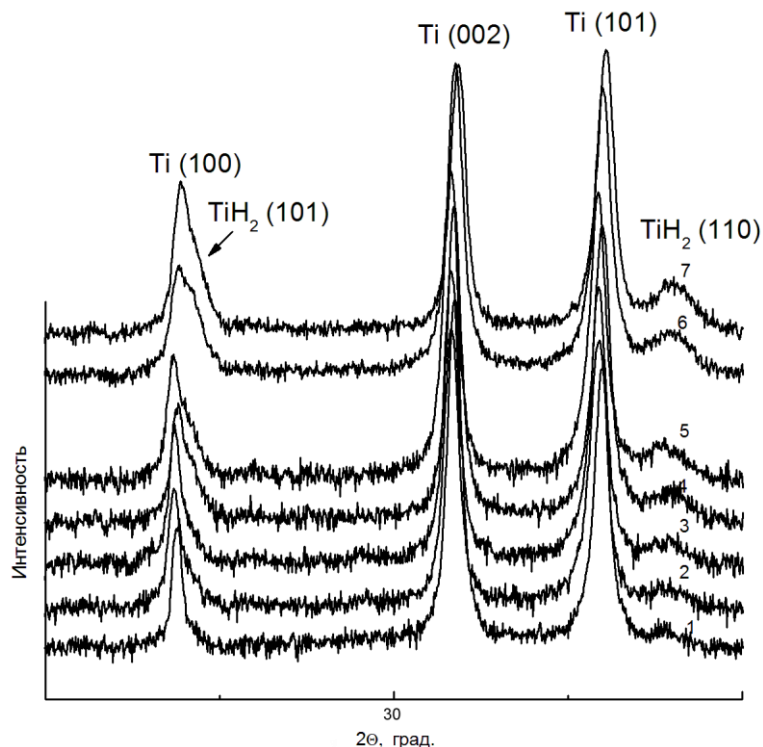


Рис. 6. Динамика образования фазы TiH_2 . Время насыщения: 1) 0; 2) 5; 3) 15; 4) 45; 5) 60; 6) 130; 7) 170 мин

Фаза дегидрида титана изначально присутствовала в исходных образцах. Заметное увеличение содержания этой фазы в образце начинает проявляться после 45 мин после начала процесса электролитического насыщения с указанными выше параметрами насыщения. Процесс нарастания содержания дегидридной фазы постепенно прекращается и перестает наблюдаться на 170 мин после начала процесса насыщения водородом. В дальнейшем соотношение содержания металлической и дегидридной фазы в образце не меняется и не зависит от параметров и длительности процесса их электролитического насыщения.

На рис. 7 приведены дифрактограммы, демонстрирующие кинетику структурных превращений в насыщенных водородом образцах титана в процессе их отжига при температуре от 30 до 227 °С.

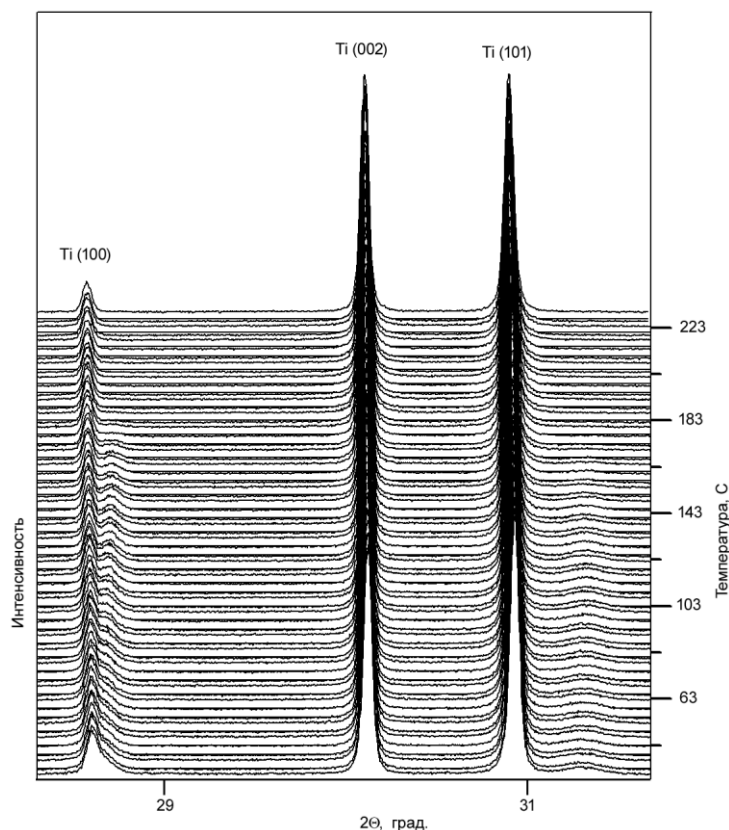


Рис. 7. Кинетика выхода водорода из титана

Скорость нагрева составляла 2 °С/мин. Видно, что фаза дегидрида титана начинает пропадать при 100 °С, а при 170 °С – полностью исчезает.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 11-08-98077.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chernov I.P., Cherdantsev Yu.P., Lider A.M., Niketenkov N.N., Martynenko Yu.V., Lukonin S.E., Gan A.K. Influence of Hydrogen and Helium Implantation on the Properties of Structural Materials // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2008. – Т. 2. – № 2. – С. 207–211.
2. Шмаков А.Н., Толочко Б.П., Жогин И.Л., Гаврилов Н.Г., Шеромов М.А. Станция «Прецизионная дифрактометрия II» на канале СИ № 6 накопителя электронов ВЭПП-3 // Рентгеновское, синхротронное излучение, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-био-инфо-когнитивные технологии: Тез. докл. VII нац. конф. РСНЭ–НБИК 2009: 16–21 ноября 2009 г. – М.: ИК РАН – РИЦ КИ, 2009. – С. 559.

3. Шмаков А.Н., Иванов М.Г., Толочко Б.П., Шарафутдинов М.Р., Анчаров А.И., Жогин И.Л., Шеромов М.А. Новые возможности для рентгенодифракционных исследований в Сибирском центре СИ // Книга тезисов XVIII Междунар. конф. по использованию синхротронного излучения, СИ. – 2010. – Новосибирск, 2010. – С. 68.
4. Аульченко В.М. Однокоординатный рентгеновский детектор // Школа молодых специалистов «Синхротронное излучение. Дифракция и рассеяние»: Программа и сборник лекций. – Новосибирск, 2009. – С. 6–9.
5. Тимченко Н.А., Галимов Р.М., Чернов И.П., Лидер А.М., Шмаков А.Н., Слободский Т. Динамика изменений кристаллической структуры палладия при электролитическом насыщении водородом // Известия вузов. Физика. – 2010. – Т. 53. – № 10/2. – С. 135–138.
6. Баумбах Т., Дойль С., Слободский Т., Тимченко Н.А. и др. Влияние водорода на кристаллическую структуру титана, циркония и палладия // Известия вузов. Физика. – 2010. – Т. 53. – № 10/2. – С. 129–134.

Поступила 23.11.2011 г.