

МЕХАНИЗМ ДВУХФАЗНОГО РАСПАДА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Pd-Au-H

Зуйкова В. Ю.

*Институт физики твердого тела РАН
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
vick.zujkova@yandex.ru*

ГЦК сплавы на основе бинарных систем Pd-Cu, Pd-Ag и Pd-Au давно и широко применяются для диффузионной очистки водорода, разделения его изотопов и других практических целей, поэтому процессы образования и распада твердых растворов водорода в этих сплавах изучались на протяжении многих десятилетий. Ранее установлено, что при температурах вблизи комнатной образование концентрированных твердых β растворов (гидридов) при повышении давления водородом происходит путем движения плоского фронта β фазы с поверхности внутрь образца и сопровождается возникновением упругих напряжений порядка предела текучести. Распад гидридов при понижении давления происходит совсем иначе. Сначала β фаза обедняется водородом однородно по объему вплоть до некоторой граничной концентрации, а затем начинается двухфазный распад: из β фазы с почти неизменной концентрацией водорода выделяются частицы металла (α фазы) практически без водорода, причем выделение этих частиц идет однородно по объему образца и не создает макроскопических упругих напряжений. Из-за большого объемного эффекта гидрирования $\Delta V \sim 5-15\%$, различие в механизмах образования и распада гидроксида приводит к сильному необратимому изменению формы образцов, что наблюдалось в циклах гидрирование/дегидрирование у чистого палладия.

Предлагаемая работа посвящена изучению двухфазного этапа процесса дегидрирования палладия и его сплавов. Обнаружен и рассмотрен эффект, не наблюдавшийся ранее и состоящий в том, что на первых стадиях двухфазного распада закаленных образцов твердых растворов Pd-Au-H выделения α фазы имеют меньший параметр решетки, чем он был у сплава до насыщения водородом.

Образцы Pd и неупорядоченных ГЦК сплавов Pd-Au с 6 и 20 ат.% Au в виде пластинок размером $4 \times 4 \times 0.15$ мм³ насыщали водородом при давлениях от 0.6 до 7.4 ГПа и температуре 600 °С. Высокая температура обеспечила отжиг механических напряжений,

возникавших при гидрировании. Полученные однофазные образцы β растворов Pd-H и Pd-Au-H, закаленные до температуры жидкого азота, были затем подвергнуты ступенчатому отжигу в термодесорбционной установке для частичного выделения водорода. Фазовый состав и параметры ГЦК решетки фаз в образцах с частично выделенным водородом исследовались методом рентгеновской дифракции при $T = 85 \text{ K}$.

Отогрев всех исследовавшихся образцов в вакууме до $+50 \text{ }^\circ\text{C}$ приводил к их однородному обеднению водородом, а при более высоких температурах начинался двухфазный распад. При двухфазном распаде гидрида чистого палладия выделение частиц металла без водорода (α фазы) происходило более или менее однородно по объему в согласии с литературными данными.

Двухфазный распад гидридов обоих сплавов Pd-Au, напротив, начинался с поверхности и лишь после уменьшения среднего содержания водорода в образце на 20–30% становился более или менее однородным по объему. Рентгенографическое исследование показало, что параметр ГЦК решетки у первых выделений α фазы был примерно на 0.2% меньше, чем у исходного сплава. Анализ полученных результатов привел нас к выводу, что наблюдавшийся эффект был вызван растяжением тонкого слоя выделившегося металла вдоль поверхности образца напряжениями около 0.3 ГПа, что по порядку величины равно пределу текучести сильно деформированных сплавов. В направлении, перпендикулярном к поверхности, этот слой был сжат, поскольку у палладия, как и у подавляющего большинства других материалов, коэффициент Пуассона положителен. Структурное исследование образцов Pd-Au-H мы проводили с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра в конфигурации θ – 2θ (Брэгга-Брентано), поэтому дифракционная картина создавалась только атомными плоскостями, параллельными поверхности образца, то есть, как раз теми плоскостями, расстояние между которыми было уменьшено упругими напряжениями.

Таким образом, дегидрирование сплавов Pd-Au происходит в значительной степени по тому же механизму, что и гидрирование – путем движения фронта новой фазы с поверхности внутрь образца. Симметричность процессов объясняет, почему, в отличие от чистого палладия, сплавы Pd-Au не испытывают сильного необратимого изменения формы в циклах гидрирование/дегидрирование (что является одной из основных причин использования сплавов, а не чистого палладия, для практических приложений).