

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 532.135

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ НАВОДОРАЖИВАНИЯ ПАЛЛАДИЯ

© 2023 г. В. А. Ломовской^а, *, Т. Р. Асламазова^а, В. А. Котенев^а, А. Ю. Цивадзе^а

^аФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
Ленинский проспект, 31, стр. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: lomovskoy49@gmail.com

Поступила в редакцию 27.10.2022 г.

После доработки 25.12.2022 г.

Принята к публикации 11.01.2023 г.

С целью выяснения возможности контроля содержания и хранения водорода в поликристаллическом Pd использован метод внутреннего трения, позволяющий на основании анализа характеристик локальных диссипативных процессов установить взаимосвязь изменений структуры системы в процессе наводороживания и разводороживания металла. Повышение модуля твердого раствора палладия PdH_x вплоть до значений модуля Pd объяснено уменьшением постоянной кристаллической решетки вследствие выхода из нее атомов водорода. Метод внутреннего трения был также использован для анализа диссипативных процессов, протекающих в кадмии и меди, с целью оценки возможности их использования для модифицирования поверхности PdH_x для предотвращения десорбции атомов водорода с границы раздела “ PdH_x –воздух”. Анализ спектров свидетельствует о возникновении возможности нарушения адгезионного контакта их поверхностных слоев и матрицы Pd при варьировании температурного и частотного режима, что определяет направление дальнейшего использования в качестве блокирующих покрытий высокотемпературных полимерных систем.

Ключевые слова: спектры внутреннего трения, твердый раствор водорода в палладии PdH_x , поверхностные слои кадмия и меди

DOI: 10.31857/S0044185623700419, **EDN:** SFTLDQ

ВВЕДЕНИЕ

Исследование взаимосвязи химической природы (строение, структура) системы с ее физико-механическими и физико-химическими характеристиками является основной задачей физико-химической механики.

В русле этого направления научный и практический интерес представляет система PdH_x , в которой растворение атомов водорода в структуре металлов приводит к значительному изменению физико-механических характеристик его твердых растворов относительно исходных обезводороженных структур Pd.

Исследование явлений захвата и растворения водорода в металлах можно проводить различными методами [1, 2]. Одним из них, наиболее информативным является метод внутреннего трения, позволяющий проводить анализ упругих и локально неупругих физико-химических характеристик в широком температурном диапазоне (от -150 до $+500^\circ\text{C}$) при возбуждении свободно затухающего колебательного процесса в исследуемом образце, выводящий все структурные элементы совокупности структурно-кинетических подсистем, образующих исследуемую систему, из

состояния механического и термодинамического равновесия [3–6], как для композиционных систем, так и для поверхностных слоев и пленок [7, 8].

Благодаря высокой растворимости водорода в Pd исследуемая система PdH_x может рассматриваться как твердый раствор его атомов внедрения или замещения, что может сопровождаться упругими деформациями ГЦК палладиевой матрицы, особенно в поверхностной области на границе с внешней средой. В связи с этим представляет интерес исследование межфазных физико-химических и физико-механических характеристик этой системы в зависимости от содержания водорода [9].

Рассмотренные ранее возможности описания спектров $\lambda = f(T)$ [10, 11] позволяют определить вклад каждой структурно-кинетической подсистемы в соотношение упругой и неупругой характеристик во всей исследуемой системе, реагирующей на внешнее воздействие. Такое соотношение изменяет напряженно-деформирующую картину данной системы.

Большая подвижность атомов водорода в структуре металлов позволяет проводить исследование процессов диффузии и физико-химических характеристик поверхностных явлений вза-

имедействия водорода с металлами: распад молекул водорода и адсорбция на поверхности атомарного водорода.

Особый интерес для выработки теоретических основ синтеза метастабильных метал-водородных систем представляет обратный случай, когда начальное состояние водорода является атомарным, а конечное — молекулярным, что возможно проследить по экспериментальным спектрам внутреннего трения и по протеканию процессов неупругого сжатия-расширения поверхности при диффузионном проникновении атомов водорода в матрицу и обратно.

Целью данной работы является исследование возможности контроля изменения концентрации водорода в системе PdH_x по спектрам локальных потерь $\lambda = f(T)$, а также интенсификации процессов локальной температурной неупругости (дефектов модуля сдвига) — по температурному изменению частоты колебательного процесса, возбуждаемого в исследуемой системе, на изменение физико-механических и физико-химических характеристик как локальных процессов неупругости, так и всей системы в целом. Кроме того, проведено модифицирование поверхности палладия слоями кадмия и меди с целью в перспективе использовать модифицированные образцы твердого раствора палладия для предотвращения десорбции атомов водорода с границы раздела “ PdH_x —воздух”, а следовательно, и блокирования процессов десорбции. Для этого получены спектры локальных потерь $\lambda = f(T)$, а также локальной температурной неупругости (дефектов модуля сдвига) — по температурному изменению частоты колебательного процесса для образцов кадмия и меди, таких же размеров как палладий, а также комбинированных образцов ($\text{Pd} + \text{Cu}$) и ($\text{Pd} + \text{Cu} + \text{Cd}$), где Cu и Cd наносились на образцы Pd .

Исследования $\lambda = f(T)$ и $\nu = f(T)$ показывают их существенное различие для моно- и поликристаллических структур металлических систем.

В монокристаллических бездефектных системах спектры внутреннего трения $\lambda = f(T)$ представляют собой температурную зависимость интенсивности диссипативных потерь, состоящую из двух температурных областей: низкотемпературной области {где $\lambda \approx \text{const}$, т.е. $\lambda \neq f(T)$ } и высокотемпературной области, описываемой в первом приближении следующим соотношением:

$$\lambda \approx A \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \quad (1)$$

где A — постоянный коэффициент ($A \approx \lambda$ при $T \rightarrow \infty$); U — энергия активации процессов смещения структурных элементов кристаллической

решетки (атомов внедрения, замещения и т.п.) около положения равновесия с переходом через потенциальный барьер; T — температура; k — постоянная Больцмана.

Температурная зависимость частоты $\nu = f(T)$ для монокристаллических систем также состоит из двух областей: низкотемпературной области (очень слабо зависящей от температуры, где ν снижается при повышении температуры ~2% на каждые 100 град) и высокотемпературной области (где частота снижается по экспоненциальной зависимости:

$$\nu \approx B \exp\left(-\frac{\theta}{\tau}\right), \quad (2)$$

где $B \approx 10^{12-13}$ Гц — постоянный коэффициент; θ — период колебательного процесса; τ — время релаксации, соответствующее времени перехода структурно-кинетической единицы через потенциальный барьер высотой U и разделяющий положение термодинамического и механического равновесия.

Зависимости $\lambda = f(T)$ и $\nu = f(T)$ для бездефектных монокристаллических систем представляют собой фон внутреннего трения [12].

Таким образом, в низкотемпературных областях фона исследуемая система реагирует на внешнее воздействие упруго в гуковском модельном приближении, а в высокотемпературных областях неупруго — в максвелловском модельном приближении.

В поликристаллических системах спектр $\lambda = f(T)$ значительно усложняется и представляет собой совокупность фона внутреннего трения и налагаемых на него пиков локальных по температуре диссипативных потерь различной интенсивности.

Температурная зависимость частоты $\nu = f(T)$ также претерпевает весьма существенные изменения, связанные с аномальными отклонениями реальной зависимости от фоновой, снижающейся на 2% на каждые 100 градусов.

Эти аномальные отклонения (резкое снижение или резкое повышение) температурной зависимости наблюдается в тех локальных температурных интервалах, где на спектре внутреннего трения наблюдаются пики диссипативных потерь.

Именно эти аномальности позволяют определить механизм внутреннего трения для каждого диссипативного пика на спектре $\lambda = f(T)$, т.е. для определенных структурно-кинетических подсистем, элементы которых в этих температурных интервалах реагируют на внешнее воздействие неупруго [13].

Кроме того, эти аномальности в поведении частоты на температурной зависимости $\nu = f(T)$ позволяют определить так называемый локальный дефект модуля сдвига ΔG для каждого температурного интервала этой аномальности, т.е. определить не только локальное температурное изменение модуля сдвига, но и величину модуля сдвига всей исследуемой системы как совокупности квазинеzáвисимых структурно-кинетических подсистем. Это, в свою очередь, позволяет определить прочность образцов, учитывая, что она (следовательно, и жесткость) определяется совокупностью значений модуля сдвига материала исследуемого поликристаллического образца.

Теоретический анализ взаимосвязи частоты колебаний и дефекта модуля (как локального, так и всей системы в целом) подробно изложено в наших предыдущих работах [14–16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали плоские образцы палладия размером 45×0.5 мм и толщиной 110 мкм. Перед электролитическим наводороживанием образцы подвергали предварительной подготовке:

- прокатыванию до необходимой толщины;
- травлению в концентрированной HNO_3 при 300 К в течение 20 мин;
- отжигу в вакууме при $T = 873$ К в течение 2 ч с последующим охлаждением (3 К/мин).

Электролиз образцов проводили в ячейке (с разделенным катодным и анодным пространствами) в 1 М растворе гидроксида натрия при плотности тока (10 мА/см^2) до достижения в Р-катоде.

Контроль концентрации водорода при различных температурах и естественном старении предварительно наводороженных образцов, а также после проведения исследований по внутреннему трению проводили, используя метод электрохимического наводороживания при подаче на образец палладия потенциала окисления водорода. Остаточный водород определяли количественно экстраполяцией зависимости “ток–время”. Более точное определение концентрации остаточного водорода осуществляли вакуумно-десорбционным методом [17, 18].

Для исследования возможности блокирования процессов десорбции атомов водорода с границы раздела “ PdH_x –воздух” применялись образцы меди и кадмия, таких же размеров как палладий, а также комбинированные образцы ($\text{Pd} + \text{Cu}$) и ($\text{Pd} + \text{Cu} + \text{Cd}$). Покрытие на палладиевую основу наносилось электролитическим методом. Толщина слоя составляла 0.3 мкм, а слоя – 1 мкм.

Спектры внутреннего трения и температурно-частотные зависимости снимались в температурном интервале от -150 до $+500^\circ\text{C}$ с применением динамического релаксационного метода [19–22], который позволяет получать развертку свободно затухающего колебательного процесса, протекающего в исследуемой системе при импульсном возбуждении на горизонтальном крутильном маятнике, устройство которого подробно описано в работе [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было установлено [11], что на спектре внутреннего трения твердого раствора при различной концентрации атомов водорода (x) в режиме свободных затухающих крутильных колебаний имеется три пика диссипативных потерь, которые можно отнести исключительно к диссипативным потерям палладия, так как эти пики сохраняются на спектре после выхода водорода в результате нагрева образца.

Также показано, что при введении примесного водорода в кристаллическую решетку в концентрации $x = 0.05$ сопровождается возникновением двух значительно более интенсивных, взаимно перекрывающихся диссипативных процессов в интервале от 60 до 240°C : высокотемпературный – пик и пик более низкой температуры. Кроме того, наблюдается возникновение еще двух пиков при 20 – 60°C , связанных с введением примесного водорода.

Дальнейшее увеличение концентрации водорода до $x = 0.1$ сопровождается смещением α - и β -пиков в область более низких температур. При этом форма α - и β -пиков становится более сложной, что свидетельствует о наличии в твердом растворе палладия несколько структурно-кинетических подсистем, различно реагирующих на одинаковое внешнее деформирующее воздействие.

Дальнейшее увеличение концентрации водорода до $x = 0.2$ свидетельствует об изменении соотношения интенсивностей α - и β -пиков со значительным ростом последнего.

Представляет интерес зависимость интенсивности диссипативных потерь, соответствующих температуре ее максимального значения, и энергии активации для α - и β -процессов от концентрации атомов водорода (рис. 1) [11, 23]. Видно, что максимум потерь α -процесса наблюдается при 0.1%, а β -процесса при $x = 0.2\%$. Таким образом, снижение интенсивности подвижности в α -фазе при $x > 0.1\%$ сопровождается увеличением интенсивности подвижности атомов водорода в β -фазе. При концентрациях $x > 0.5\%$ интенсивность потерь в обеих фазах приближается к постоянной величине.

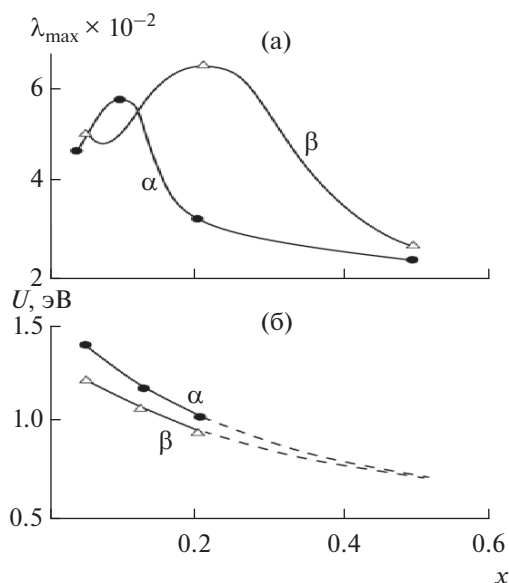


Рис. 1. Концентрационная зависимость интенсивности потерь (а) и энергии активации (б) локальной подвижности атомов водорода в палладиевой матрице для α - и β -процессов. [11, 23].

Энергию активации процессов подвижности атомов водорода в обеих фазах, дискретное время релаксации $\tau_i \equiv \tau_{i_{\max}}$ и предельную частоту колебания атомов водорода в октаэдрических междоузлиях рассчитывали по уравнениям, подробно изложенным в работах [14–16, 19, 20, 22], в соответствии с представлениями релаксационной спектроскопии (соотношения Дебора [24], модели стандартного линейного тела [25]).

Из рис. 1 видно снижение интенсивности максимумов потерь при концентрации атомов внедрения водорода $x = 0.1\%$ для α -фазы и $x = 0.2\%$ для β -фазы, при этом энергия активации процессов подвижности атомов водорода для обеих фаз монотонно снижается при повышении его концентрации.

Основываясь на данных [2, 11, 23], можно заключить, что спектры внутреннего трения соответствуют диссипативным процессам, протекающим в палладиевой матрице при ее насыщении различной концентрацией водорода.

Таким образом, примесные атомы внедрения могут находиться как в структуре α -фазы, так и β -фазы и представляют собой две модифицирующие структурно-кинетические подсистемы. В результате этого твердые растворы PdH_x это металл-водородная система, включающая в себя, по крайней мере, три структурные подсистемы: агрегатную (матрица палладия) и две модифицирующие подсистемы (атомы внедрения в обеих фазах).

При разных температурах эти подсистемы по-разному реагируют на внешнее воздействие. Поэтому соответствующие обоим фазам релаксационные d_H -процессы, связанные с подвижностью атомов водорода в матрице палладия, характеризуются своими квази-упругими характеристиками, которые проявляются при исследовании локальной неупругости и дефекта модуля всей системы. Дефект модуля системы обуславливается неупругой реакцией атомов водорода при перемещении в упруго реагирующей матрице палладия при внешнем механическом воздействии на всю систему. В области температур d_H -пиков потерь на спектре $\lambda = f(T)$ системы PdH_x , помимо локальной подвижности атомов водорода из одной октаэдрической позиции в другую октаэдрическую позицию в пределах одной или двух координационных сфер, имеет место трансляционное движение этих атомов. Трансляционное или диффузионное перемещение атомов водорода внедрения приводит к их выходу с поверхности системы PdH_x и, как следствие, к обезводороживанию гетерогенного твердого раствора в поликристаллический металлический палладий [11, 23].

Принимая во внимание работу [11], твердый раствор PdH_x может быть охарактеризован структурой изотропно расширенной ГЦК-решетки матрицы палладия, в которую встраиваются атомы водорода. Все атомы внедрения водорода в решетку палладия занимают октаэдрические позиции. Кристаллическая решетка Pd может иметь как точечные дефекты в виде вакансий и атомов внедрения, так и линейные дефекты дислокации, где также локализуются атомы водорода [26].

Исследование спектров внутреннего трения твердого раствора палладия показало [8, 19], что после одного цикла нагрева системы (независимо от концентрации водорода в растворе) до температур 250–300°C атомы водорода полностью покидают ГЦК решетку палладия [11, 17].

По результатам работ [1, 11, 17] предполагается, что проникновение водорода из газовой фазы в кристаллическую решетку палладия происходит в 3 этапа: 1 – хемосорбция молекул водорода на поверхности палладия; 2 – диссоциация хемосорбированных молекул водорода; 3 – переход атомов водорода внутрь матрицы, т.е. в объем ГЦК решетки палладия.

Десорбция водорода из решетки должна проходить эти же этапы, но в обратном порядке [11, 17]. Скорость десорбции атомов водорода из объема палладия увеличивается при повышении температуры. При 180°C водород десорбируется полностью из объема матрицы в течение 1–2 мин.

Особый интерес представляет вопрос изменения прочностных характеристик матрицы палладия при ее наводороживании. Учитывая связь между прочностными характеристиками в виде

совокупности геометрических характеристик матрицы палладия и модуля упругости (сдвига кристаллической системы палладия), эти изменения могут быть количественно определены с помощью дефектов модуля сдвига ΔG , определяемых из экспериментальных зависимостей $\nu = f(T)$.

Установлено различие в спектрах внутреннего трения и модуля сдвига G для поликристаллического палладия и твердого раствора внедрения PdH_x в интервале температур от -150 до 500°C [27].

Так, спектр $\lambda = f(T)$ для исходного и/или обезводороженного поликристаллического палладия в интервале температур представляет собой, в первом приближении, фон внутреннего трения без наличия каких-либо существенных пиков диссипативных потерь при температурах от -150 до 250°C и области резкого роста фона в интервале от 250 до 500°C . В обеих температурных областях металлический палладий находится в твердом агрегатном состоянии, и его реакция на внешнее воздействие является упругой. Учитывая, что длина волны механического деформирующего воздействия на поликристаллический палладий значительно превосходит межатомное расстояние, данная система может рассматриваться как непрерывный сплошной континуум.

В первой температурной области зависимости $G = f(T)$ для исходного кристаллического палладия линейно и монотонно уменьшается от 50.8 до 47.1 ГПа при повышении температуры. Во второй температурной области снижение модуля при повышении температуры отклоняется от линейной зависимости кристаллической структуры. Эта область соответствует области спектра внутреннего трения, на которой наблюдается пик потерь, связанный с междоузельной подвижностью. Отклонение экспериментального значения модуля от теоретического обусловлено реакцией на внешнее воздействие элементов модифицирующей структурной подсистемы.

Описание этой системы возможно с позиции реакции на внешнее воздействие одномерного гармонического осциллятора с диссипативными потерями в виде:

$$m\ddot{G}(\omega, \eta) + 2m\eta\dot{G}(\omega) + (m\eta^2 + k)G(\omega) = F\exp(-i\omega t), \quad (3)$$

где η — диссипативный коэффициент $\eta > 0$; $F\exp(-i\omega t)$ — внешнее воздействие; k — силовой коэффициент.

Введение в уравнение колебательного процесса наряду с упругим силовым коэффициентом (k) еще и диссипативный коэффициент η позволяет отнестись процессу реакции осциллятора на внешнее возмущенное воздействие, как к процессу механически обратимому, но термодинамически необратимому. Кроме того, введение коэффици-

ентов k и η позволяет ввести в рассмотрение их отношение.

В проведенных ранее исследованиях внутреннего трения предполагалось, что фон внутреннего трения обусловлен вакансионным механизмом подвижности [2]. Тогда процесс, вызывающий появление фона, является релаксационным (d_V -процесс). Время релаксации в этом случае может быть представлено в виде соотношения, аналогичному максвелловскому соотношению:

$$\tau_{\text{фон}} = \frac{\eta_{\text{фон}}}{k_{\text{фон}}}. \quad (4)$$

Учитывая, что число вакансий экспоненциально зависит от температуры, то и $\tau_{\text{фон}} = f(T)$, $\eta_{\text{фон}} = f(T)$, $k_{\text{фон}} = f(T)$ тогда и феноменологически данный фон может быть описан как реакция вязкоупругой модели Максвелла на внешнее гармоническое воздействие в виде:

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{фон}} &= \frac{1}{\omega\tau_{\text{фон}}} = \frac{1}{2\pi\nu\tau_{0\text{фон}}\exp\left(\frac{U}{kT}\right)} = \\ &= \frac{1}{2\pi\nu\left(\frac{\eta_{0\text{фон}}}{k_{0\text{фон}}}\right)\exp\left(\frac{U}{kT}\right)}, \end{aligned} \quad (5)$$

где $\nu = \omega/2\pi$, Гц — частота внешнего воздействия; $\tau_{\text{фон}}$ и $\tau_{0\text{фон}}$ — время релаксации элементов вызывающих появление фона диссипативных потерь на спектре $\lambda = f(T)$ и время соответствующее периоду колебаний элементов этой структуры исследуемой системы на дне потенциальной ямы соответственно; U , eV — энергия активации процесса; k постоянная Больцмана; T — температура.

Обращает внимание то, что зависимость $G = f(T)$ для твердого раствора PdH_x может быть разделена на четыре области [2, 11, 23]:

- первая область от -150 до 100°C , в которой модуль кристаллической структуры монотонно уменьшается от 48.4 до 46.4 ГПа при повышении температуры;
- вторая область от 100 до 170°C , где наблюдается еще один излом на зависимости $G = f(T)$ и снижение модуля до 43.8 ГПа при повышении температуры;
- третья область от 170 до 350°C , в которой модуль возрастает до 49.7 ГПа;
- четвертая область от 350 до 500°C , где снижение модуля отклоняется от линейной зависимости при повышении температуры и обнаруживается совпадение с зависимостью исходной обезводороженной системы палладия.

Температурные зависимости $G = f(T)$ на третьем и четвертом интервалах для твердого раство-

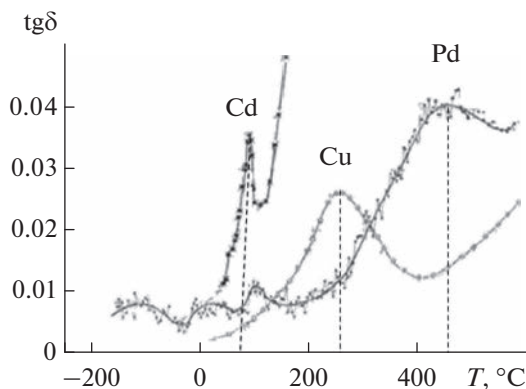


Рис. 2. Спектры внутреннего трения: поликристаллического Pd (кривая 1); отожженный образец поликристаллического Cd (кривая 2) — отжиг при 175°C в течение 60 мин; отожженный образец поликристаллического Cu (кривая 3) — отжиг при 778°C в течение 60 мин.

ра PdH_x совпадают с аналогичной зависимостью металлической системы Pd.

Исследование показывает, что при нагреве PdH_x пики потерь, связанные с подвижностью атомов водорода в обеих фазах, исчезают. Спектр практически совпадает со спектром кристаллического палладия. То же самое имеет место и для зависимости $G = f(T)$. Это указывает на то, что при нагреве ускоряется процесс диффузии атомов водорода внутри системы PdH_x к поверхности с дальнейшим выходом из твердого раствора, т.е. имеет место самопроизвольный возврат системы из твердого раствора в поликристаллическую систему палладия. Такой переход сопровождается аномальной зависимостью модуля упругости PdH_x в интервале температур первой области на зависимости $G = f(T)$, для которой характерны меньшие значения модуля, чем значения в аналогичной области температур для ГКЦ структуры металлического палладия как исходного, так и обезводороженного. Такое поведение зависимости $G = f(T)$ согласуется с тем, что повышение содержания водорода приводит к увеличению постоянной решетки:

$$\varepsilon = \frac{\Delta a}{a_0} = \frac{1}{3} x \frac{\Delta \vartheta}{\Omega}, \quad (6)$$

где $\frac{\Delta a}{a_0}$ — относительное концентрационное изменение постоянной решетки; x — концентрация атомов водорода; $\Delta \vartheta$ — изменение объема твердого раствора PdH_x на один атом примеси; Ω — средний объем на один атом палладия. Увеличение постоянной решетки в свою очередь приводит к снижению сил связи между атомами, а следова-

тельно, и дефекта модуля сдвига согласно соотношению [28–32]:

$$\Delta G = A \frac{\gamma_0 \left(\frac{\partial K}{\partial \varepsilon} \right) C_p T}{3V_M K_0}, \quad (7)$$

где $A = 1/\sqrt{8.5}$ — коэффициент, зависящий от типа модуля упругости; γ_0 — постоянная Грюнайзена; C_p — теплоемкость; V_M — молярный объем; K_0 — модуль объемного сжатия при $T = 0^\circ\text{C}$; ε — относительная деформация.

Экспериментальное определение температурной зависимости модуля сдвига $G = f(T)$ твердого раствору PdH_x в области II показывает его аномальное уменьшение при повышении температуры, что связано с дефектом модуля и пиком диссипативных потерь на спектре внутреннего трения, обусловленными диффузионной подвижностью примесных атомов водорода в α - и β -фазах. Расчет дефекта модуля упругости по соотношению (7) показывает плавное снижение последнего при увеличении температуры в системе твердого раствора PdH_x .

Таким образом, при температурах после прохождения d_H -процессов наблюдается аномальное повышение модуля системы вплоть до значений модуля исходного палладия, что объясняется уменьшением постоянной кристаллической решетки вследствие выхода из нее атомов водорода. После выхода из структуры атомов водорода температурная зависимость модуля обезводороженной системы совпадает с аналогичной зависимостью исходного поликристаллического палладия.

С целью выяснения перспективной возможности блокирования выхода водорода из его твердого раствора в палладии PdH_x далее исследованы спектры внутреннего трения с учетом спектров для кадмия и меди, которые используются в качестве поверхностных покрытий PdH_x .

На рис. 2 представлены спектры $\lambda = f(T)$ для поликристаллического палладия (кривая 1); кадмия (кривая 2) и меди (кривая 3). Видно, что они характеризуются различным набором пиков локальных диссипативных потерь различной интенсивности, находящихся в различных температурных интервалах.

Полученные спектры $\lambda = f(T)$ показывают, что система поликристаллического Pd имеет большее число локальных диссипативных процессов различной интенсивности, расположенных в различных интервалах температур. Максимальную интенсивность и температурный интервал проявления пика диссипативных потерь на спектре $\lambda = f(T)$ имеет r_{Pd} -процесс, связанный с процессом вязкого смещения зерен кристалличе-

ской структуры в поле механических напряжений, возникающих в системе в режиме свободно затухающего колебательного процесса. Температура максимума в пике потерь этого процесса равна $T_{\max} = 450^\circ\text{C}$. Аналогичный процесс в Cu имеет меньшую интенсивность и расположен в более низком интервале температур ($T_{\max} = 250^\circ\text{C}$). Для Cd этот процесс имеет интенсивность ниже, чем у Pd, но выше, чем у Cu, ($T_{\max} = 81^\circ\text{C}$).

Обнаруженные пики диссипативных потерь накладываются на фон внутреннего трения (штриховые линии для каждой системы), имеющих различную величину интенсивности и различные температуры перехода от линейной к нелинейной зависимости.

Нанесение покрытий на образец поликристаллического палладия в виде равномерных поочередных поликристаллических слоев сначала Cu, а Cd может привести к существенному изменению спектра композитной системы относительно спектра отдельных компонентов. На рис. 3 приведен спектр внутреннего трения комбинированной системы Pd + Cu + Cd. При его сравнении со спектром рис. 2 видно, что температурное положение диссипативных процессов практически не изменилось, однако их интенсивность возросла в системе Cu (до величины сравнимой с потерями упругости Pd палладиевой системы за счет зерно-граничного процесса подвижности) и резко снизилась в системе Pd. Если учесть, что именно эти процессы будут играть основную роль при возникновении процесса десорбции атомов водорода из структурной композитной системы (Pd–Cu–Cd), то появляется теоретическая возможность ступенчатого процесса выделения водорода различной интенсивности: при температуре 81°C (относительно слабое выделение) за счет слоя кадмия; при температуре 250°C за счет слоя меди; при 450°C за счет основной массы Pd.

Однако следует отметить, что этот процесс выделения будет скорее всего носить нелинейный характер и очень сильно зависеть от последовательности нанесения барьерных слоев и их толщины. Однако в любом случае появляется возможность регулирования в определенных пределах процесса десорбции атомов водорода, при этом следует учитывать один очень важный аспект, связанный с целостностью контейнеров Pd с нанесенными покрытиями: поглощение водорода в структуре Pd приводит к весьма значительному увеличению геометрических размеров контейнера, а выделение водорода к уменьшению, что приведет к возможному существенному нарушению адгезионного контакта между слоями отдельно и от матрицы контейнера в целом. Данный вопрос требует весьма тщательной проверки

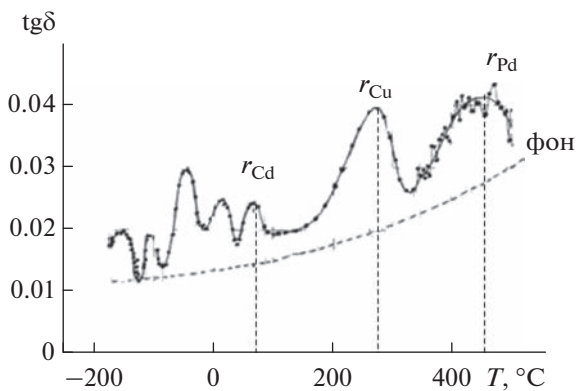


Рис. 3. Спектры внутреннего трения комбинированной системы (Pd + Cu + Cd).

и отработки процесса синтеза композитного контейнера.

В связи с этим особый интерес могут представить дальнейшие исследования с применением в качестве блокирующих поверхностных покрытий высокотемпературных полимерных систем.

Расчет фона внутреннего трения в соответствии с соотношением (5) показывает, что теоретическая кривая фона лишь качественно и весьма приблизительно может быть сопоставлена с экспериментальным фоном внутреннего трения в поликристаллическом палладии. Это может быть следствием того, что механизм структурно-кинетической подвижности, обуславливающий появление фона, является гораздо более сложным, чем вакансионный. Фон внутреннего трения может быть описан с позиции, представляющей аддитивную реакцию на внешнее воздействие каждой отдельной структурно-кинетической подсистемы, входящей в данную систему [10, 11]. В этом случае фон системы, состоящей из n -го количества структурных подсистем, определяется в виде:

$$\begin{aligned} \lambda(T)_{\text{фон}} &= \lambda(T)_{\text{агр}} + \lambda(T)_{i,\text{мод}} = \\ &= \lambda(T)_{\text{агр}} + \sum_{i=1}^n \lambda(T)_{i,\text{мод}}, \end{aligned} \quad (8)$$

где $\lambda(T)_{\text{агр}}$ — реакция агрегатной структурной подсистемы; $\sum_{i=1}^n \lambda(T)_{i,\text{мод}}$ — сумма реакций локальных x -х структурных подсистем.

Выделение реакции агрегатной подсистемы из совокупности всей системы вызвано тем, что данная система является формообразующей. Для системы PdH_x агрегатной подсистемой является кристаллическая решетка палладия. Модифицирующие подсистемы не образуют кристаллической структуры в системе, а агрегатная подсистема образует. Соответственно этому и модуль

упругости всей системы G_C аддитивно складывается из модуля упругости агрегатной подсистемы и суммы коэффициентов упругости k_i локальных модифицирующих подсистем, т.е.:

$$G_C = G_{ijkl} + \sum_{i=1}^n k_i. \quad (9)$$

Таким образом, принимается гипотеза о том, что модуль всей системы не является модулем G_{ijkl} одной подсистемы — агрегатной или модифицирующей глобально. При этом следует отметить, что в отличие от анизотропии модуля агрегатной кристаллической подсистемы, локальные коэффициенты упругости k_i следует рассматривать как изотропные коэффициенты. Это вызвано тем, что модифицирующие структурные подсистемы, входящие в исследуемую систему, не образуют свою локальную кристаллическую структуру в отличие от агрегатной подсистемы. Таким образом, модуль упругости системы PdH_x зависит от температуры, степени упорядоченности всей системы, направления кристаллографических осей агрегатной подсистемы палладия, степени дефектности агрегатной подсистемы, вызываемой атомами примеси и влияющими на межатомные взаимодействия между атомами кристаллической решетки агрегатной подсистемы.

Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику Института Б.Ф. Ляхову за подготовку наводороженных образцов палладия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Водород в металлах. В 2х томах, под ред. Г. Аелефельда и И. Фелькля. Пер. с англ. Изд. М.: Мир, 1981.
2. *Levis F.A.* The Palladium Hydrogen System. L., N.Y.: Acad.Press. 196. 178 p.
3. *Ломовской В.А.* // Научное приборостроение. 2019. Т. 29. № 1. С. 33.
4. *Ломовской В.А.* // Материаловедение. 2004. № 2. С. 3.
5. *Ломовской В.А.* // Материаловедение. 2007. № 3. С. 3.
6. *Ломовской В.А.* // Материаловедение. 2007. № 4. С. 3.
7. *Асламашова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 4. С. 417–424.
8. *Асламашова Т.Р., Ломовская Н.Ю., Котенев В.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 2. С. 207–215.
9. *Ляхов Б.Ф., Котенев В.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 5. С. 556–560.
10. *Ломовской В.А., Ляхов Б.Ф., Ломовская Н.Ю., Цивадзе А.Ю.* // Докл. РАН. 2006. Т. 411. № 2. С. 211.
11. *Горшков А.А., Ломовской В.А.* // Механика твердого тела. Изв. РАН. 2009. № 4. С. 183.
12. *Постников В.С.* Внутреннее трения в металлах. М., Наука, 1969. 330 с.
13. *Ломовской В.А.* Современные проблемы физической химии наноматериалов. Под ред. А.Ю. Цивадзе. М.: Граница. 2008. С. 287.
14. *Асламашова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А.* // Теоретические основы химической технологии. 2020. Т. 54. № 1. С. 10.
15. *Асламашова Т.Р., Котенев В.А., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 1. С. 65–71.
16. *Асламашова Т.Р., Котенев В.А., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 499.
17. *Липсон А.Г., Ляхов Б.Ф., Саков Д.М., Дерягин Б.В.* // Физика твердого тела. 1973. Т. 36. № 12. С. 3607.
18. *Lyakhov, B.F., Kotenev, V.A.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2022. V. 58. P. 633–638.
19. *Ломовской В.А.* // Научное приборостроение. 2019. Т. 29. № 1. С. 33.
20. *Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю.* // Высокомолекуляр. соед. 1994. Т. 36. № 9. С. 1529.
21. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров (Физическая химия полимеров). М.: Научный мир. 2007. 545 с.
22. *Валишин А.А., Горшков А.А., Ломовской В.А.* // Известия РАН. Механика твердого тела. 2011. № 2. С. 169.
23. *Ломовской В.А., Ляхов Б.Ф., Ломовская Н.Ю., Беляев Б.Г.* // Журнал физической химии. 2008. Т. 82. № 8. С. 1571.
24. *Петрухин А.А., Ломовской В.А.* // Материаловедение. 2001. № 3. С. 3.
25. *Ломовской В.А.* // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 9. С. 1125.
26. *Ляхов Б.Ф., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 1. С. 33–37.
27. *Lomovskoi V.A., Lyakhov B.F., Lomovskaya N.Yu., Belyaev E.G.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2010. V. 46. № 3. P. 375.
28. *Frieske H., Wicke E.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1973. Bd. 77. S. 50.
29. *Wicke E., Nerst G.H.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1964. Bd. 68. S. 224.
30. *Ruffa A.R.* // Phys. Rev. Solid State. 1977. V. 16. № 6. P. 2504.
31. *Драпкин Б.М.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1976. № 1. С. 115.
32. *Драпкин Б.М.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1980. № 3. С. 193.