

## ФАЗОГРАНИЧНЫЙ ОБМЕН И НЕСТАЦИОНАРНАЯ ДИФФУЗИЯ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА В МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛЕНКЕ II. СПЛАВЫ СИСТЕМ Pd—Cu

© 2015 Н. Б. Морозова, А. В. Введенский, А. А. Максименко, А. И. Донцов

*Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия*  
*e-mail: alvved@chem.vsu.ru*

Поступила в редакцию 10.09.2015 г.

**Аннотация.** Сочетанием физических методов изучения структурно-фазового состояния и морфологии поверхности с многоцикловой катодно-анодной хроноамперометрией исследованы процессы инжекции (и последующей экстракции) атомарного водорода в пленку состава Pd<sub>53</sub>Cu (ат.% меди), полученную методом ионно-плазменного распыления. Установлено, что начальный этап процесса наводороживания осуществляется со смешанным диффузионно-фазограничным контролем, который достаточно быстро (> 3÷4 с) переходит в сугубо диффузионный. Найдены основные кинетические параметры стадий фазограничного проникновения водорода и его твердофазной диффузии. Показано, что массоперенос в пленочном сплаве главным образом идет через тело кристаллита, а не по межзерненным границам. Рост содержания β-фазы в сплаве приводит к заметному увеличению коэффициента диффузии водорода, тогда как эффективная константа равновесия стадии фазограничного обмена понижается.

**Ключевые слова:** пленочные электроды, β-фаза твердого раствора Pd—Cu, двухступенчатая катодно-анодная хроноамперометрия, водородопроницаемость, твердофазная диффузия, фазограничная кинетика.

### ВВЕДЕНИЕ

Водород высокой чистоты используется в металлургической, нефтехимической и электронной промышленности, а также в иных областях техники. Основным способом глубокой, до 99.9999 %, очистки H<sub>2</sub> от примесей является его выделение из различных водородсодержащих газовых смесей селективными мембранами на основе палладия и его сплавов, что обусловлено аномально высокой растворимостью атомарного водорода (H) в Pd [1, 2].

В плане повышения водородопроницаемости особо перспективны сплавы системы Pd—Cu, содержащие 30÷50 ат. % палладия. Главным образом это связано с возможностью перестройки, при определенных условиях, ГЦК решетки твердого раствора (α-фаза) сплава в ОЦК решетку типа CsCl (β-фаза), в которой атомарная подвижность водорода выше [3—5]. Действительно, энергия активации диффузии H в упорядоченных сплавах Pd—Cu составляет ~ 0.035 эВ, что почти на порядок меньше, чем в твердом растворе (~ 0.325 эВ), а также палладии (0.23 эВ) [6].

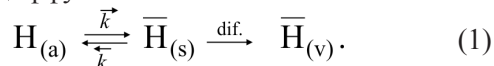
Считается, что основной массопоток атомарного водорода в палладии и его сплавах происходит через тело кристаллитов, стимулируя появление различных структурных дефектов [7—9], хотя согласно [10, 11], доминирующим является зернограничный поток; немаловажно и наличие сетки дислокаций [12, 13].

Технические сложности создания тонких, < 10 мкм, пленок из сплавов палладия металлургическими методами предопределили выбор основного объекта исследований — вакуумного конденсата сплава Pd—Cu (40 масс. % Cu), получаемого в данной работе методом ионно-плазменного (магнетронного) распыления на подложку из SiO<sub>2</sub> [4, 5, 14, 15]. Изменение скорости распыления компонентов (ω), а главное, температуры подложки  $T_{\text{sub}}$  позволяет в достаточно широких пределах регулировать структуру и фазовый состав пленок.

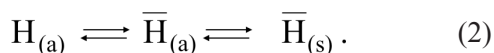
Существующие физические методы изучения процесса наводороживания трудоемки, мало экспрессны, слабо чувствительны к структурно-фазовому состоянию пленки, а главное — не позволяют,

как правило, получить индивидуальные характеристики процесса (коэффициент диффузии, концентрацию водорода в металле и пр.). Альтернативой являются электрохимические способы оценки степени насыщения металла водородом, установления кинетики процесса и его параметров — метод кривых заряжения [16], линейной вольтамперометрии в сочетании с катодно-анодной хроноамперометрией [17, 18], потенциостатической экстракции [19], импедансной спектроскопии [20], а также различные варианты электромембранных измерений [21, 22]. В данной работе использован метод многоимпульсной ступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии пленочных образцов, теоретическая база которого изложена в [23].

Инжекция водорода в металл трактуется для простоты, как двухстадийный процесс, включающий этапы фазограничного проникновения и твердофазной диффузии:



Индексы (a), (s) и (v) характеризуют адсорбционное состояние, приповерхностный слой и объем фазы, а  $\bar{\text{H}}$  — атомарный водород в сплаве. Однако первый этап в (1) фактически является сложным. Он сочетает элементарные стадии собственно фазограничного обмена и последующей твердофазной адсорбции  $\bar{\text{H}}$ :



Поэтому фигурирующие в (1) константы скоростей  $\bar{k}$  и  $k$  прямой и обратной реакции в процессе фазограничного проникновения не более чем эффективные характеристики; более детально этот момент обсуждается в [23].

Цель исследований — определение кинетики и установление параметров наводороживания при инъекции (и экстракции) атомарного водорода в пленки вакуумного конденсата из сплава Pd53Cu, обладающие различной микроструктурой и фазовым составом.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

*Электроды, растворы, ячейка.* Образцы фольги диаметром 60 мм и толщиной  $L$  от 4.0 до 6.5 мкм ( $T_{\text{sub}} = 300$  К) и 2.6 мкм ( $T_{\text{sub}} = 700$  К) получали методом магнетронного распыления мишени состава 60 масс. % Pd + 40 масс. % Cu, что приводило к конденсации сплава Pd53Cu (ат.% меди). Режим процесса: постоянный ток — 0.5 А; ускоряющее напряжение — 500 В; среда — х. ч. аргон ( $10^{-1}$  Па); исходный вакуум в рабочей камере —

$10^{-3}$  Па. Скорость конденсации при  $T_{\text{sub}} = 300$  К составляла  $0.47 \div 2.06$  нм/с; при  $T_{\text{sub}} = 700$  К — 0.58 нм/с. Осаждение пленки проводило на поверхность термоокисленных пластин кремния.

Фактор шероховатости поверхности пленок оценивали, привлекая модель «синусоидального гофра» [24]:

$$f_r \approx [1 + (\bar{\epsilon} / \bar{\lambda})^2]^{1/2}. \quad (3)$$

Здесь  $\bar{\lambda}$  — среднее расстояние между соседними неровностями, а  $\bar{\epsilon}$  — средний перепад высот (от максимума до минимума); оба параметра найдены методом атомно-силовой микроскопии (Solver P47). Исследование фазового состава и структуры пленок проводили методом рентгеновской дифрактометрии (ARL X-TRA с приставкой NT-1200K), просвечивающей электронной микроскопии (Karezeiss Libra 120) и растровой электронной микроскопии (Qvanta 3D).

В электрохимических измерениях применяли плоский токоподвод из спектрально чистого графита, на который с помощью проводящего графитового клея (порошок графита в толуоле, связующее — пенополистирол) крепили образцы пленки. Удельное сопротивление клеяющего слоя не выше 0.05 Ом·см; площадь электродов, вырезанных из исходной фольги, не превышала 1 см<sup>2</sup>. В ходе предварительных экспериментов установлено, что графитовый токоподвод и клей не оказывают влияния на процессы инъекции и экстракции водорода. Каждый образец использовали только один раз.

Электрохимические исследования проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенными шлифом анодным и катодным пространствами. Вспомогательный электрод — Pt(Pt). Медносульфатный электрод сравнения, находящийся в отдельном сосуде, подводили к поверхности образца через капилляр Лuggина и шлиф. В качестве рабочего раствора использовали 0.1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ос. ч.), приготовленный на бидистилляте. Деаэрацию раствора вели х. ч. аргон в течение не менее 30 мин. Поляризацию электродов проводили при помощи импульсного потенциостата ИРС—Сотраст с компьютерным управлением. Потенциалы пересчитаны относительно ст. в. э., а токи отнесены к единице истинной поверхности каждого образца.

*Многоцикловая катодно-анодная хроноамперометрия.* Схема потенциостатический поляризации пленочных образцов приведены на рис. 1. Перед началом первого цикла в серии электрод

подвергали слабой катодной предполяризации при  $E_{pp} = 0.215$  В в течение  $t_{pp} = 500$  с с целью стандартизации состояния поверхности сплава и очистки ее от слоев оксидов. Протекающий при этом катодный ток  $i_{pp}$  весьма мал ( $-2 \div -5$  мкА/см<sup>2</sup>) и практически не приводит к наводороживанию образца, что установлено в контрольном эксперименте. Инжекцию Н в пленку осуществляли при катодном потенциале  $E_c = -0.08$  В, фиксируя  $i_c$ ,  $t$ -кривую спада тока; продолжительность катодной поляризации  $t_c = 1$  с. Бестоковый потенциал электрода  $E(0)$  составлял  $\sim 0.0$  В, а потому катодное перенапряжение  $\eta^c = E_c - E(0) = -0.08$  В.

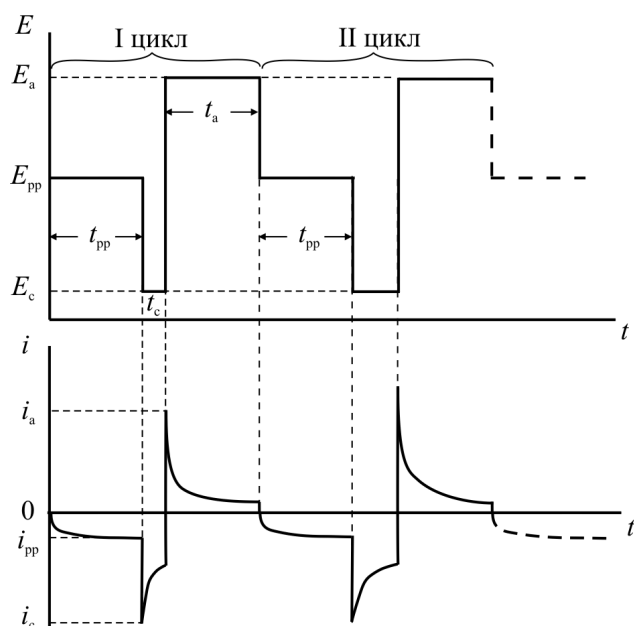


Рис. 1. Эпюры  $E$ ,  $t$ - и  $i$ ,  $t$ -зависимостей в ходе многоциклового поляризации

Задавая электроду потенциал  $E_a$ , отвечающий пику тока ионизации водорода на  $i_a$ ,  $E$ -зависимости, полученной в предварительном эксперименте, проводили экстракцию водорода. Регистрация анодной  $i_a$ ,  $t$ -кривой вели до выхода тока на постоянный фоновый уровень  $i_a^\infty$ ; значение  $t_a = 500$  с. Не извлекая электрод из ячейки, повторяли процедуру предполяризации и ступенчатой катодно-анодной поляризации, последовательно увеличивая  $t_c$  до 10 с с шагом одна секунда.

Критерием отсутствия необратимых изменений в состоянии пленки, обусловленных ее остаточным наводороживанием, являлось наложение катодных хроноамперограмм друг на друга: каждая последующая  $i_c$ ,  $t$ -зависимость в серии должна быть продолжением предыдущей. Результаты опытов, не удовлетворяющие данному критерию, отбрако-

вывались. Как правило, последовательное увеличение  $t_c$  приводило к закономерному росту тока в период анодной поляризации образца.

Пример использования подобной процедуры дан на рис. 2. Для удобства представления данные о предполяризации не приведены, а отдельные катодно-анодные циклы поляризации совмещены по оси времени.

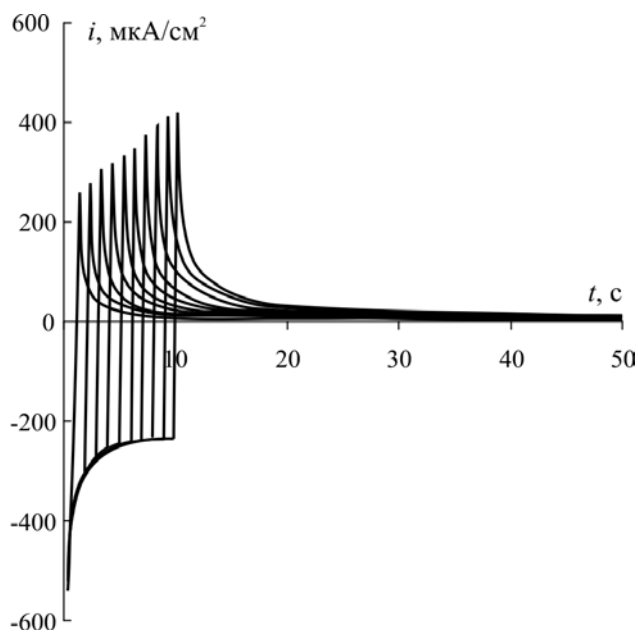
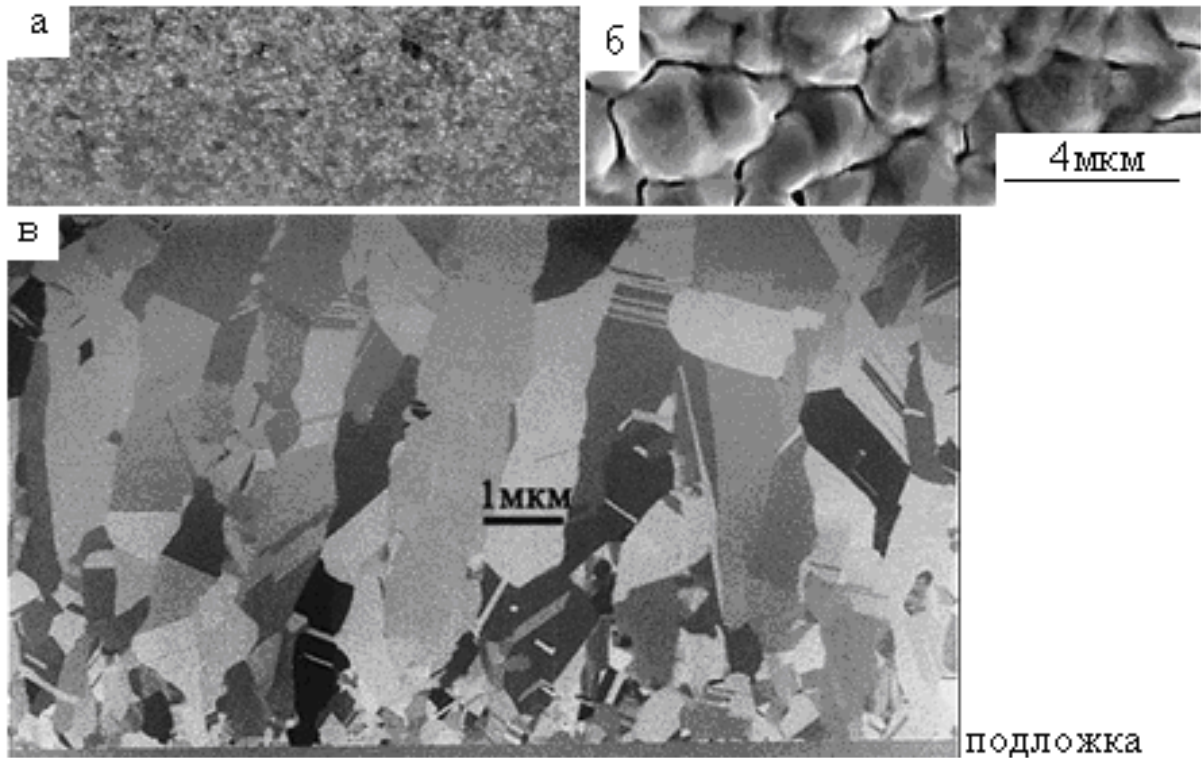


Рис. 2. Многоцикловая катодно-анодная хроноамперограмма сплава Pd53Cu (ат. % Cu)

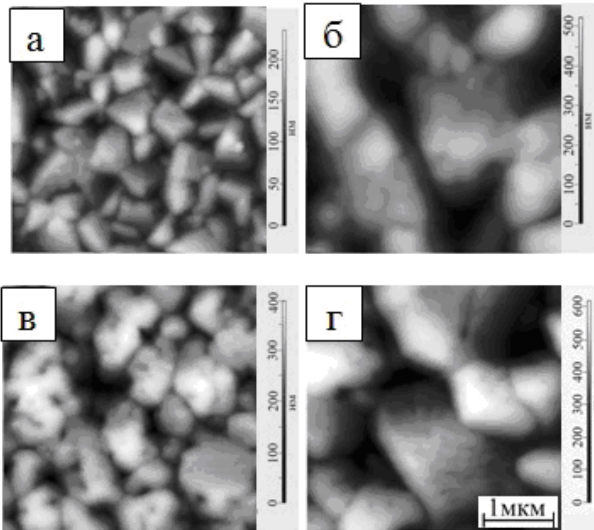
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

*Морфология поверхности и кристаллографическая структура пленки сплава Pd53Cu.* По мере роста температуры подложки увеличение среднего размера зерна  $\bar{d}$  происходит только со стороны внутренней границы пленки, тогда как на ее внешней стороне дисперсность остается практически неизменной. В итоге структура пленки резко неоднородна и меняется по нормали к подложке (рис. 3).

Влияние температуры подложки и скорости конденсации пленки на морфологию роста (со стороны вакуума) отражено на рис. 4. Средний латеральный размер зерна  $\bar{d}$  увеличивается с  $T_{sub}$  вследствие селективного роста кристаллитов с предпочтительной ориентацией  $\langle 111 \rangle \alpha$  и  $\langle 211 \rangle \beta$  [25]. Аналогичный эффект проявляется и по мере увеличения  $\omega$ , но лишь для фольги, конденсированной при комнатной температуре; роль скорости осаждения в условиях высокотемпературной конденсации слабо выражена.



**Рис. 3.** РЭМ изображения фольги сплава Pd53Cu с  $\langle d \rangle \sim 6$  мкм, конденсированной на SiO<sub>2</sub> при  $T_{\text{sub}} = 600$  К: *а* — внутренняя поверхность пленка / подложка; *б* — внешняя поверхность пленки с вакуумом; в-поперечный срез



**Рис. 4.** АСМ изображения внешней поверхности фольги, сконденсированной на SiO<sub>2</sub> при  $T_{\text{sub}} = 300$  К (*а*; *б*) и 700 К (*в*; *г*). Значения  $\omega = 0,47$  нм/с (*а*; *г*) и 1,42 нм/с (*б*; *в*)

Наиболее существенное укрупнение кристаллитов с ростом толщины пленки происходит на начальном этапе роста, в области  $\sim 1$  мкм, прилегающей к поверхности SiO<sub>2</sub>. Дальнейшее увеличение  $\bar{d}$  происходит только в направлении, нормаль-

ном к подложке. Поскольку латеральные изменения размера зерен незначительны, в пленке сплава Pd53Cu преобладает столбчатый характер роста, приводящий к формированию градиентной зеренной структуры.

Данные о характеристиках пленок, полученные в разных режимах и относящиеся к ее внутренней (на границе с SiO<sub>2</sub>) и внешней (на границе с вакуумом) поверхности, сведены в табл. 1. Видно, что процент  $\beta$ -фазы существенно выше в пленке, осажденной при комнатной температуре; влияние стороны пленки практически не просматривается. По мере роста  $T_{\text{sub}}$  несколько увеличивается и средний размер кристаллитов. Однако, как уже отмечалось, значение  $\bar{d}$  на границе пленка/вакуум много выше, чем на границе пленка/SiO<sub>2</sub>; то же характерно и для параметра  $\bar{\lambda}$ , характеризующего среднюю латеральную неоднородность поверхности, а также  $\bar{E}$  — средней высоты микрошероховатостей. Все указанные параметры малочувствительны к изменению температуры подложки. Это же касается и фактора шероховатости поверхности  $f_p$ , рассчитанного по (3), хотя внутренняя поверхность пленки сплава более шероховата, чем внешняя. Значения  $f_p$ , как правило, слегка увеличиваются с ростом скорости конденсации пленки.



**Таблица 1.** Условия получения и средние параметры структурно-фазового состояния и морфологии пленок (числитель — внутренняя сторона, знаменатель — внешняя)

$T_{\text{sub}}, \text{K}$	$\omega, \text{nm/s}$	$X_{\text{H}}, \%$	$\bar{d}, \text{nm}$	$\bar{\lambda}, \text{nm}$	$\bar{\epsilon}, \text{nm}$	$f_t$
300	0.47—2.06	$\frac{89}{91}$	$\frac{30}{1200}$	$\frac{43}{1130}$	$\frac{24}{317}$	$\frac{2.02}{1.33}$
700	0.85	$\frac{41}{52}$	$\frac{150}{3000}$	$\frac{30}{1500}$	$\frac{20}{300}$	$\frac{2.32}{1.18}$

*Инжекция атомарного водорода.* Вид катодных хроноамперограмм, снятых на внешней и внутренней поверхности пленок различной структуры и фазового состава, идентичен. Для количественной обработки выбраны потенциостатические  $i_c$ ,  $t$ -зависимости, полученные при общей длительности поляризации  $t_c = 10$  с.

Согласно данным моделирования кинетики [23], спад катодного тока в общем случае описывается соотношением:

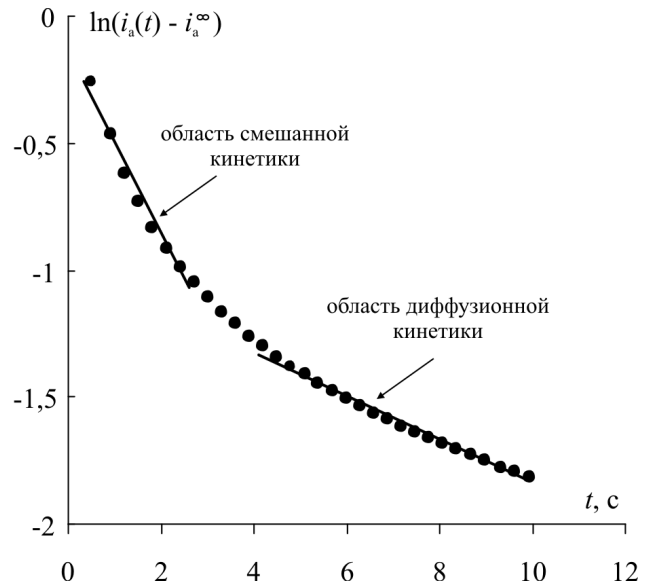
$$i_c(t) = i_c^\infty + \frac{2F\bar{k} [c_{\text{H}}^\infty(\eta^c) - c_{\text{H}}^c]}{(1 + \bar{k}L/D)} e^{-\frac{2\bar{k}t}{L(1+\bar{k}L/D)}}, \quad (4)$$

которое может быть линеаризовано в координатах  $\ln[i_c(t) - i_c^\infty] \sim t$ . В (4)  $c_{\text{H}}^\infty$  и  $c_{\text{H}}^c$  — стационарная и исходная (равновесная) молярные концентрации атомарного водорода,  $D$  — коэффициент диффузии,  $L$  — толщина пленки,  $i_c^\infty$  — параметр, найденный в отдельных опытах с достижением стационарного тока наводороживания, а  $F = 96\,500$  Кл/моль.

Катодные кривые, полученные экспериментально, действительно спрямляются в указанных критериальных координатах, однако на них четко выявляются два линейных участка, а не один (рис. 5). Резонно предположить, что при малых временах инжекция водорода действительно протекает в режиме смешанной диффузионно-фазограничной кинетики, но уже при  $t > 3 \div 4$  с контроль переходит к стадии массопереноса в объеме пленки. В данном случае  $\bar{k}L/D \gg 1$ , а потому уравнение (4) принимает более простой вид:

$$\ln[i_c(t) - i_c^\infty] = \ln\left[\frac{2FD}{L}(c_{\text{H}}^\infty(\eta^c) - c_{\text{H}}^c)\right] - \frac{2Dt}{L^2}. \quad (5)$$

Графическая обработка  $i_c$ ,  $t$ -зависимостей на участке  $t \gg 4$  с в характеристических координатах (5) позволяет найти как  $D$ , так и  $\Delta c_{\text{H}}(\eta_c) = [c_{\text{H}}^\infty(\eta_c) - c_{\text{H}}^c]$ . Использование этих параметров, в свою очередь, дает возможность оценить  $\bar{k}$ , привлекая линеаризованную форму уравнения (4), а также рассчитать коэффициент водородопроницаемости пленки [18]:



**Рис. 5.** Линеаризованные катодные кривые спада тока для сплава Cu53Pd ( $T_{\text{sub}} = 300$  К, внутренняя сторона образца)

$$K_D = D^{1/2} [c_{\text{H}}^\infty(\eta^c) - c_{\text{H}}^c] = D^{1/2} K [\Theta_{\text{H}}(\eta^c) - \Theta_{\text{H}}^c]. \quad (6)$$

Здесь  $\Theta_{\text{H}}$  и  $\Theta_{\text{H}}^c$  — текущее и равновесное заполнение поверхности сплава атомарным водородом,  $K = \bar{k}/\bar{k}$  — эффективная константа равновесия стадии фазограничного обмена, а  $\bar{k}$  — эффективная константа скорости прямой реакции в этой стадии.

Ранее [18], методом снятия гальваностатических кривых релаксации потенциала, для металлургического сплава Pd50Cu ( $\alpha$ ) найдена псевдоемкость адсорбции H и установлено, что при  $\eta^c = -0.08$  В значение  $(\Theta_{\text{H}} - \Theta_{\text{H}}^c) = 0.66$ . Использование данного параметра дает возможность, привлекая (6), оценить  $K$ , а затем и  $\bar{k}$ ; характеристики обеих стадий процесса наводороживания даны в табл. 2.

Из сопоставления результатов, представленных в табл. 1 и 2 следует, что основным фактором, определяющим накопление водорода в пленке Pd53Cu, является ее фазовый состав, задаваемый

температурой подложки, тогда как роль среднего размера кристаллита мало значима. Действительно, увеличение  $X_\beta$  с 40÷50 до ~90 масс. % приводит к заметному росту  $D$  и, одновременно, снижению  $\Delta c_{\bar{H}}$ . В то же время даже очень сильное изменение

$\bar{d}$ , инициируемое ростом  $T_{\text{sub}}$ , но особо ярко выраженное при переходе от внутренней поверхности пленки к ее внешней стороне (табл. 1), практически не влияет на  $D$ ,  $\Delta c_{\bar{H}}$  и  $K_D$ , прежде всего у сплава с доминирующим содержанием  $\alpha$ -фазы.

**Таблица 2.** Параметры процесса катодной инжекции водорода в пленку сплава Pd53Cu (внутренняя сторона пленки — числ., внешняя — знам.)

$T_{\text{sub}}, \text{K}$	$D \cdot 10^9, \text{cm}^2/\text{c}$	$\Delta c_{\bar{H}} \cdot 10^5, \text{моль}/\text{cm}^3$	$K_D \cdot 10^9, \text{моль}/\text{cm}^2 \cdot \text{c}^{1/2}$	$\bar{k} \cdot 10^4, \text{cm}/\text{c}$	$\bar{k} \cdot 10^8, \text{моль}/\text{cm}^2 \cdot \text{c}$	$K \cdot 10^5, \text{моль}/\text{cm}^3$
300	14.4	1.89	2.27	5.49	1.60	2.87
	13.3	3.92	4.52	5.40	3.26	5.94
700	2.84	8.79	4.68	2.76	3.73	13.31
	2.85	9.83	5.24	2.76	4.17	14.87

Величина мультипликативного параметра  $K_D$  прежде всего зависит от  $\Delta c_{\bar{H}}$ , а потому изменение обеих характеристик происходит симбатно. Не исключено, что одной из основных причин роста концентрации  $\bar{H}$  в сплаве по мере повышения содержания в нем  $\beta$ -фазы является увеличение константы равновесия  $K$  гетерогенной стадии сорбции водорода. Последнее может быть обусловлено снижением энергии Гиббса в процессе фазограничного обмена  $\Delta G_{\text{ex}}^0 = G_f^0 - G_i^0$ , при этом индексы  $i$  и  $f$  характеризуют начальное и конечное состояние атома водорода. Значение  $G_f^0$ , в свою очередь определяется не только энергетическими, но и стерическими особенностями расположения  $\bar{H}$  в кристаллической ячейке сплава.

Показательно, что значения  $K_D$  для компактного образца металлургического сплава Pd50Cu ( $\alpha$ ), равное  $2.96 \cdot 10^{-9}$  моль/см<sup>2</sup>·с<sup>1/2</sup> [18], в целом вполне согласуется с аналогичной величиной для пленочного образца.

Изменение фазового состава пленки влияет не только на транспорт  $\bar{H}$ , но и кинетические характеристики самого процесса  $\text{H}_{(\text{a})} \rightleftharpoons \text{H}_{(\text{s})}$ . Увеличение  $X_\beta$  приводит к слабому снижению  $\bar{k}$ , но росту  $\bar{k}$ , в итоге константа равновесия  $K$  понижается. Влияние размерного фактора в пленочных образцах с заметным содержанием  $\alpha$ -фазы почти не ощущается. Однако в сплавах на основе  $\beta$ -фазы значительный рост  $\bar{d}$  (при переходе от внутренней стороны пленки к внешней) приводит почти к двукратному увеличению  $\bar{k}$  и  $K$ , хотя и не влияет на  $\bar{k}$ .

Величина комплексного параметра  $\bar{k}/D^{1/2}$  для пленочных сплавов Pd53Cu, полученных вакуум-

ной конденсацией на SiO<sub>2</sub> при  $T_{\text{sub}} = 300$  и 700 К, составляет ~4.7 и 5.2 с<sup>-1/2</sup> соответственно, а значит влияние  $X_\beta$ , казалось бы, практически отсутствует. В данном случае, однако, имеет место почти полная компенсация действия двух разных факторов — увеличение как  $\bar{k}$ , так и  $D$  по мере роста  $X_\beta$ . Этот пример показывает, что анализ роли структурно-фазовых характеристик сплава по данным об их влиянии на комплексные характеристики, в данном случае  $\bar{k}/D^{1/2}$ , может привести к ложным выводам. Тем не менее, в ряде случаев сопоставление значений  $\bar{k}/D^{1/2}$  для разных систем оказывается полезным. Так, в опытах с компактным металлургически полученным сплавом Pd50Cu( $\alpha$ ) установлено, что  $\bar{k}/D^{1/2} = 0.43$  с<sup>-1/2</sup>, а это заметно меньше, чем соответствующая характеристика для пленочного сплава. Причины подобного расхождения на данный момент не ясны.

*Экстракция атомарного водорода.* Период потенциостатического анодного извлечения  $\bar{H}$  из образца был весьма продолжительным, поэтому в используемой математической модели процесса [23] учтено лишь наличие диффузионных ограничений. При этом линеаризацию опытных  $i_a$ ,  $t$ -кривых на первом этапе их графического анализа проводили в рамках упрощенного подхода:

$$\ln \left[ \frac{i_a(t) - i_a^\infty}{i_a(t_c) - i_a^\infty} \right] \approx -\pi^2 \frac{D(t-t_c)}{4L^2}, \quad (7)$$

а на втором уже использовали точное выражение:

$$\ln [i_a(t) - i_a^\infty] = \ln \left( \frac{2FD}{L} \Delta c_{\bar{H}}^\infty(\eta^c) \right) +$$

$$+ \ln \left( e^{\frac{\pi^2 D(t-t_c)}{4L^2}} - e^{\frac{\pi^2 D(2t-t_c)}{4L^2}} \right). \quad (8)$$

Здесь  $i_a(t_c)$  — значение анодного тока, полученное экстраполяцией на момент переключения катодной поляризации электрода на анодную; при этом  $t \geq t_c$ .

В полном соответствии с представлениями модели диффузионной кинетики, на линеаризованных в координатах (7) хроноамперограммах наблюдается один четкий линейный участок (рис. 6), из наклона которого найдено значение  $D$ . Его подстановка в (8) позволяет спрямить, хотя и в двойных логарифмических координатах, исходную  $i_a$ ,  $t$ -зависимость (рис. 7), а затем рассчитать параметр  $\Delta c_{\bar{H}}(\eta^c)$ . Успешная линеаризация потенциостатических кривых спада анодного тока подтверждает, что процесс экстракции водорода действительно контролируется твердофазной диффузией  $\bar{H}$ , по крайней мере, спустя 3—4 с после переключения поляризации образца с катодной на анодную.

Значения  $D$ ,  $\Delta c_{\bar{H}}$ , а также параметра  $K_D$  для процесса потенциостатической анодной экстракции водорода приведены в табл. 3.

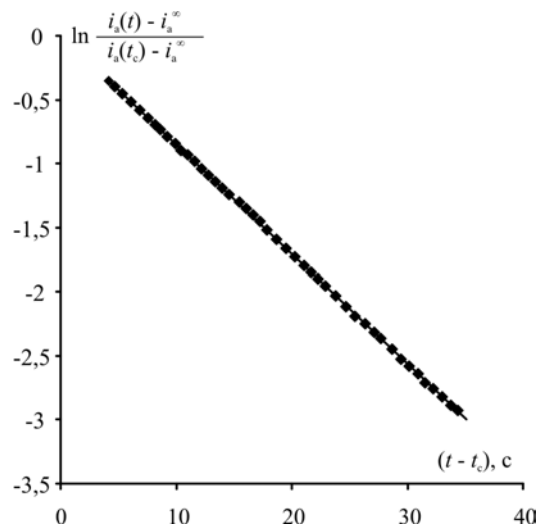


Рис. 6. Анодная хроноамперограмма сплава Pd53Cu, линеаризованная в критериальных координатах (7)

Таблица 3. Характеристики диффузионного переноса водорода через пленку сплава Pd53Cu, полученные в условиях анодной поляризации наводороженных образцов

$T_{sub}, K$	$D \cdot 10^9, cm^2/c$		$\Delta c_{\bar{H}} \cdot 10^5, \text{ моль}/cm^3$		$K_D \cdot 10^9, \text{ моль}/cm^2 \cdot c^{1/2}$	
	внутр.	внеш.	внутр.	внеш.	внутр.	внеш.
300	7.24	8.37	0.91	2.71	0.77	2.48
700	1.11	0.89	11.52	10.80	3.84	3.22

Сопоставление данных, представленных в табл. 2 и 3 показывает, что основные параметры диффузионного переноса водорода, найденные для процесса инъекции, характерны и для его экстракции. Как и следовало ожидать, наблюдается существенно увеличение  $D$  и снижение  $\Delta c_{\bar{H}}$  по мере роста доли  $\beta$ -фазы в сплаве, тогда как влияние структурного фактора (размер кристаллита; сторона фазы) в целом малозначительно. Тем не менее, абсолютные значения  $D$ , найденные в период катодной инъекции, оказались в 1.5—2 раза выше полученных в ходе анодной экстракции. Однако различия в  $\Delta c_{\bar{H}}$  гораздо менее значимы и находятся в пределах погрешности опыта. Последнее означает, что сток водорода из пленки в подложку действительно можно пренебречь, как то и предполагалось при построении и анализе кинетической модели процесса наводороживания.

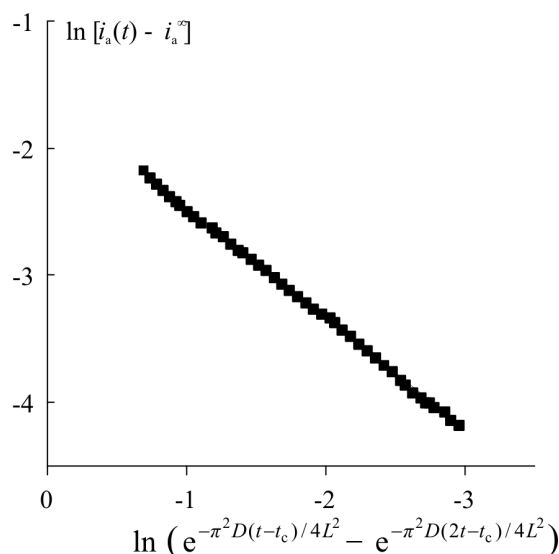


Рис. 7. Анодная хроноамперограмма сплава Pd53Cu, линеаризованная в критериальных координатах (8)

Несмотря на то, что фиксируемые различия в значениях  $D$  на этапах инъекции и экстракции водорода невелики, данный момент может быть очень важным, отражающим особенности микроскопического состояния атома водорода в металле, в частности наличия у него остаточного положительного заряда. В этом случае транспорт  $\bar{H}$  фактически будет диффузионно-миграционным, что не учитывалось в используемой модели массопереноса; этот аспект проблемы требует более глубокого рассмотрения.

## ВЫВОДЫ

1. Температура подложки и, в меньшей степени, скорость вакуумной конденсации являются основными факторами, определяющими структурное состояние и фазовый состав пленочного сплава Pd53Cu (ат. % Cu), полученного ионно-плазменным распылением на SiO<sub>2</sub>. В пленках, осажденных при  $T_{\text{sub}} = 300$  К, доминирует  $\beta$ -фаза (~ 90 %). Структура пленок, вне зависимости от их фазового состава, является градиентной. Наиболее существенное укрупнение кристаллов по мере утолщения пленки сплава происходит на начальном этапе роста, в области ~ 1 мкм. Размеры кристаллитов на внешней и внутренней (примыкающей к SiO<sub>2</sub>) поверхности, являющейся более шероховатой, различается в 40—50 раз вне зависимости от фазового состава пленки.

2. Метод ступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии (в его многоцикловом варианте) позволяет установить кинетику двухстадийного процесса инъекции (и экстракции) атомарного водорода в тонкопленочный образец, а также определить его основные характеристики на этапах фазограничного проникновения и твердофазного диффузионного транспорта.

3. Катодное внедрение атомарного водорода в пленку сплава Pd53Cu из 0.1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (водн.) в период до 3 с осуществляется в режиме смешанной диффузионно-фазограничной кинетики, а позже полностью контролируется массопереносом водорода; последнее справедливо и для этапа анодной экстракции. Природа кинетических ограничений не зависит от структуры и фазового состава сплава.

4. Основным фактором, определяющим кинетику катодного накопления водорода в пленочном сплаве Pd53Cu при 298 К, а также его анодную экстракцию, является фазовый состав; роль среднего размера кристаллитов гораздо менее значима. Так, двукратный рост  $X_{\beta}$  увеличивает коэффициент диффузии водорода в 4—5 раз, однако его молярная

концентрация в сплаве при этом понижается. Оба параметра массопереноса практически не изменяются при переходе от внутренней стороны пленки к внешней, хотя различия в микроструктурном состоянии поверхностного слоя очень велики. Отсюда следует, что массоперенос водорода в сплаве Pd53Cu преимущественно осуществляется через объем кристаллитов, а не по их границам.

5. Параметры стадии фазограничного проникновения водорода, как и его массопереноса, в первую очередь зависят от фазового состава, и в гораздо меньшей степени — от микроструктуры. Увеличение доли  $\beta$ -фазы приводит к некоторому снижению константы скорости  $\bar{k}$  прямой реакции в стадии фазограничного проникновения, и росту  $\bar{k}$  — константы скорости обратной реакции, в итоге эффективная константа равновесия данной стадии  $K$  уменьшается в 2.5÷4.6 раз. Влияние среднего размера кристаллитов на величину  $K$  у сплава с сопоставимым содержанием  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы отсутствует.

6. Использование сложного параметра  $\bar{k}/D^{1/2}$ , зачастую определяемого в хроноамперометрических экспериментах, для оценки роли структуры и фазового состава сплава при наводороживании может привести к ложным выводам. В частности, увеличение  $X_{\beta}$  вызывает рост как  $\bar{k}$ , так и  $D$ , в итоге параметр  $\bar{k}/D^{1/2}$  практически не меняется, составляя 4.7 и 5.2 с<sup>-1/2</sup> для пленок сплава Pd53Cu, осажденных при  $T_{\text{sub}} = 300$  и 700 К соответственно.

7. Результаты определения среднего содержания атомарного водорода в пленочном сплаве Pd53Cu, полученные в опытах по катодной инъекции и анодной экстракции, весьма близки, а значит сток водорода с обратной стороны пленки фактически отсутствует. Тем не менее, значения  $D$ , найденные в ходе катодной инъекции водорода, в 1.5—2 раза выше найденных в опытах по его анодной экстракции. Не исключено, что подобным образом проявляются особенности зарядового состояния водорода в металлической фазе, не учитываемые простой моделью сугубо диффузионного транспорта.

*Исследование выполнено при поддержке Минобрнауки РФ в рамках Госзадания вузам в сфере научной деятельности на 2014—16 гг. (проект № 675), а также работа поддержана грантом РФФИ № 13-08-12408.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельд П. В., Рябов Р. А., Мохрачева Л. П. *Водород и физические свойства металлов и сплавов*. Москва, Наука, 1985, 232 с.



2. Захаров А. П., Захаров А. П., Агеев В. Н. *Взаимодействие водорода с металлами*. Москва, Наука, 1987, 296 с.
3. Иевлев В. М., Белоногов Е. К., Максименко А. А. // *Физика металлов и металловедение*, 2008, т. 105, № 6, с. 608—613.
4. Иевлев В. М., Максименко А. А., Белоногов Е. К., Донцов А. И., Горина Н. Б., Рошан Н. Р. // *Перспективные материалы*, 2008, Москва, Интерконтакт Наука. Специальный выпуск (6), с. 216—220.
5. Иевлев В. М., Бурханов Г. С., Рошан Н. Р., Белоногов Е. К., Максименко А. А., Донцов А. И., Рудаков К. Е. // *Металлы*, 2012, № 6, с. 92—100.
6. Алефельд Г., Фелькль И. *Водород в металлах*. Москва, Мир, 1981, т. 1, 478 с.
7. Gabrielli C., Grand P. P., Lasia A., Perrot H. // *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, № 11, p. A1925.
8. Tarek A. K., Heuser B. J. // *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1995, vol. 32, № 10, p. 1619.
9. Heuser B. J., King J. S. // *J. of Alloys and Compounds*, 1997, vol. 261, p. 225.
10. Myers S. M., Baskes M. I., Birnbaum H. K., Corbett J. W., DeLeo G. G., Estreicher S. K., Haller E. E., Jena P., Johnson N. M., Kirchheim R., Pearton S. J., Stavola M. J. // *Rev. Mod. Phys.*, 1992, vol. 64, № 2, p. 559.
11. Goldbach A., Yuan L., Xu H. // *Sep. Purif. Technol.*, 2010, № 73, p. 65.
12. Tarek A. K., Heuser B. J. // *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1995, vol. 32, № 10, p. 1619.
13. Heuser B. J., King J. S. // *J. of Alloys and Compounds*, 1997, vol. 261, p. 225.
14. Иевлев В. М., Белоногов Е. К., Максименко А. А., Бурханов Г. С., Рошан Н. Р., Шкатов В. В. // *Вестн. Воронеж. гос. техн. ун-та. Сер. Материаловедение*, 2005, № 1.17, с. 9—18.
15. Иевлев В. М., Солнцев К. А., Максименко А. А., Канныкин С. В., Белоногов Е. К., Донцов А. И., Рошан Н. Р. // *Доклады РАН*, 2014, т. 457, № 6, с. 676—679.
16. Верт Ж. Л., Твердовский И. П. // *Журн. физ. химии*, 1953, т. 28, № 2, с. 317—327.
17. Морозова Н. Б., Введенский А. В., Бередина И. П. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2014, т. 50, № 6, с. 573—578.
18. Морозова Н. Б., Введенский А. В., Бередина И. П. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2015, т. 51, № 1, с. 40—48.
19. Пчельников А. П. Дис. ... д-ра хим. наук. Москва, 2005, 241 с.
20. Малеева М. А., Рыбкина А. А., Маршаков А. И., Елкин В. В. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2008, т. 44, № 6, с. 587—595. DOI: 10.1134/S0033173208060039
21. Цыганкова Л. Е., Протасов А. С., Балыбин Д. В., Макольская Н. А. // *Коррозия: материалы, защита*, 2009, № 10, с. 34—38.
22. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Копылова Е. Ю. // *Электрохимия*, 2003, т. 39, № 7, с. 836—843.
23. Морозова Н. Б., Введенский А. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2015, т. 17, № 4, с. 451—458.
24. Козадеров О. А., Введенский А. В. *Массоперенос и фазообразование при анодном селективном растворении гомогенных сплавов: монография*. Воронеж, Научная книга, 2014, 228 с.
25. Авдюхина В. М., Ревкевич Г. П., Назмутдинов А. З., Бурханов Г. С., Рошан Н. Р., Кольчугина Н. Б. // *Поверхность*, 2007, № 10, с. 9—16.

## PHASE-BOUNDARY EXCHANGE AND NON-STATIONARY DIFFUSION OF ATOMIC HYDROGEN IN METAL FILM II. Pd—Cu ALLOYS

©2015 N. B. Morozova, A. V. Vvedenskii, A. A. Maksimenko, A. I. Dontsov

*Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394006 Voronezh, Russia*  
*e-mail: alvved@chem.vsu.ru*

Received 10.09.2015

**Abstract.** Film alloys of Pd<sub>53</sub>Cu (at.% of Cu) were synthesized by ion-plasma sputtering to SiO<sub>2</sub> substrate with different temperature. Atomic force microscopy, X-ray diffractometry, transparent electron microscopy and scanning electron microscopy were used to examine in detail the phase structure of the samples and to describe the morphology of surface film contacting with substrate and vacuum. The gradient structure of films was established.

The multicycle cathodic-anodic potentiostatic chronoammetry in 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was used to examine the processes of injection and extraction of hydrogen into the film samples. It was shown that at the initial stage the injection is limited by the phase boundary penetration of atomic hydrogen and its

solid-phase diffusion proceeding at similar rates. However 3—4 seconds after the polarization had started the kinetics of injection and extraction of hydrogen was diffusion one.

The main parameters of hydrogenation were found. They are the diffusion coefficient  $D$ , the change of molar concentration of hydrogen  $\Delta c_{\text{H}}$ , the effective rate constants  $\bar{k}$  and  $\bar{k}$  for direct and reverse processes at the stage of phase boundary penetration as well as the equilibrium constant  $K$ . It was shown that the phase composition determinates the variation of these parameters. The role of microstructure has a little significant.

The increase of  $\beta$ -phase results in a growth of diffusion coefficient of atomic hydrogen, proceeding presumably through the bulk crystallite but not along the grain boundary. The parameters of phase boundary penetration of hydrogen into the alloy are phase-dependent as well. However, unlike  $D$  the increase of  $X_{\beta}$  results in a decrease of  $K$ .

**Keywords:** film electrodes,  $\beta$ -phase of Pd—Cu solid solution, two-step cathodic-anodic chronoammetry, hydrogen permeability, solid phase diffusion, phase boundary kinetics.

#### REFERENCES

- Geld P. V., Ryabov R. A., Mohracheva L. P. *Vodorod i fizicheskie svoystva metallov i splavov* [Hydrogen and physical properties of metals and alloys]. Moscow, Nauka Publ., 1985, 232 p.
- Zaharov A. P., Zaharov A. P., Ageev V. N. *Vzaimod-eystvie vodoroda s metallami* [Interaction of hydrogen with metals]. Moscow, Nauka Publ., 1987, 296 p.
- Ievlev V. M., Belonogov E. K., Maksimenko A. A. *Fizika metallov i metallovedeniya*, 2008, vol. 105, no. 6, pp. 608—613.
- Ievlev V. M., Maximenko A. A., Belonogov E. K., Dontsov A. I., Gorina N. B., Roshan N. R. *Perspektivnyie materialy*, 2008, Moscow, Interkontakt Nauka. Spetsialnyiy vyipusk (6), pp. 216—220.
- Ievlev V. M., Burhanov G. S., Roshan N. R., Belonogov E. K., Maximenko A. A., Dontsov A. I., Rudakov K. E. *Metallyi*, 2012, no. 6, pp. 92—100.
- Alefeld G., Völkl J. (Eds.) *Hydrogen in Metals*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Publ., 1978, 348 p.
- Gabrielli C., Grand P. P., Lasia A., Perrot H. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, № 11, p. A1925. DOI: 10.1149/1.1797033
- Tarek A. K., Heuser B. J. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1995, vol. 32, no. 10, pp. 1619—1624. DOI:10.1016/0956—716X(95)00245-Q
- Heuser B. J., King J. S. *J. of Alloys and Compounds*, 1997, vol. 261, pp. 225—230. DOI:10.1016/0956—7151(91)90099-M
- Myers M. Baskes M. I., Birnbaum H. K., Corbett J. W., DeLeo G. G., Estreicher S. K., Haller E. E., Jena P., Johnson N. M., Kirchheim R., Pearson S. J., Stavola M. J. *Rev. Mod. Phys.*, 1992, vol. 64, no. 2, p. 559. DOI: http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.64.559
- Goldbach A., Yuan L., Xu H. *Sep. Purif. Technol.*, 2010, no. 73, p. 65. DOI: 10.1016/j.seppur.2010.01.007
- Tarek A. K., Heuser B. J. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1995, vol. 32, no. 10, pp. 1619—1624. DOI:10.1016/0956—716X(95)00245-Q
- Heuser B. J., King J. S. *J. of Alloys and Compounds*, 1997, vol. 261, pp. 225—230. DOI:10.1016/0956—7151(91)90099-M
- Ievlev V. M., Belonogov E. K., Maximenko A. A., Burhanov G. S., Roshan N. R., Shkatov V. V. *Vestn. Voronezh. gos. tehn. un-ta. Ser. Materialovedenie*, 2005, no. 1.17, pp. 9—17.
- Ievlev V. M., Solntsev K. A., Maximenko A. A., Kannyikin S. V., Belonogov E. K., Dontsov A. I., Roshan N. R. *Doklady RAN*, vol. 457, no. 6, pp. 676—679.
- Vert Zh.L., Tverdovskiy I. P. *Zhurn. fiz. Himii*, 1953, vol. 28, no. 2, pp. 317—327.
- Morozova N. B., Vvedenskii A. V., Beredina I. P. *Fizikohimiya poverhnosti i zaschita materialov*, 2014, vol. 50, no. 6, pp. 573—578. DOI: 10.1134/S2070205114060136
- Morozova N. B., Vvedenskii A. V., Beredina I. P. *Fizikohimiya poverhnosti i zaschita materialov*, 2015, vol. 51, no. 1, p. 40—48. DOI: 10.1134/S2070205115010098
- Pchel'nikov A. P. Doctoral dissertation. Moscow, 2005, 241 p.
- Maleeva M. A., Rybkina A. A., Marshakov A. I., Elkin V. V. *Fizikohimiya poverhnosti i zaschita materialov*, 2008, vol. 44, no. 6, pp. 587—595. DOI: 10.1134/S0033173208060039
- Tsygankova L. E., Ppotasov A. S., Balyibin D. V., Makolskaya N. A. *Korroziya: materialy, zaschita*, 2009, no. 10, pp. 34—38.
- Vigdorovich V. I., Tsygankova L. E., Kopylova E. Yu. *Elektrohimiya*, 2003, vol. 39, no. 7, pp. 836—843.
- Morozova N. B., Vvedenskii A. V. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyie granitsy*, 2015, vol. 17, no 4, pp. 451—458.
- Kozaderov O. A., Vvedenskiy A. V. *Mass transfer and phase formation at anodic selective dissolution of homogeneous alloys: monograph*. Voronezh «Nauchnaya kniga» Publ., 2014, 228 p. (p. 77).
- Avdyukhina V. M., Revkevich G. P., Nazmutdinov A. Z., Burkhanov G. S., Roshan N. R., Kol'chugina N. B. *Poverkhnost'*, 2007, no. 10, pp. 9—16.

*Морозова Наталья Борисовна* — к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208538, e-mail: mnb@chem.vsu.ru

*Введенский Александр Викторович* — д. х. н., профессор, заведующий кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

*Максименко Александр Александрович* — к. ф.-м. н., научный сотрудник кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208735, e-mail: maximencoalex@mail.ru

*Донцов Алексей Игоревич* — к. ф.-м. н., младший научный сотрудник кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208735, e-mail: dontalex@mail.ru

*Morozova Natalia B.* — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Physical Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208538, e-mail: mnb@chem.vsu.ru

*Vvedenskii Alexander V.* — Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

*Maximenko Alexander A.* — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Research, Department of Materials Science and Industry nanosystems, Voronezh State University, ph.: +7(473) 2208735, e-mail: maximencoalex@mail.ru

*Dontsov Aleksey I.* — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Jr. Research, Department of Materials Science and Industry nanosystems, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208735, e-mail: dontalex@mail.ru