

## АНОМАЛЬНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ПРОТЯЖЕННЫХ ДЕФЕКТОВ В НИОБИИ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ НАСЫЩЕНИИ ВОДОРОДОМ

A goal of observing the extended defects mobility in niobium under its electrochemical loading by hydrogen was pursued in this study. Polycrystalline and single-crystalline samples of niobium were investigated near the temperature of phase transition in the system niobium-hydrogen. Obtained electrochemical, metallographical and X-ray data have shown that the processes of cooperative transport of hydrogen and spatiotemporal selforganization are implemented, which leads to anomalous enhancing of the extended defects mobility and to enhancing perfection of samples real structure.

В последнее время опубликован ряд работ, свидетельствующих об аномальном характере подвижности водорода в некоторых металлгидридных системах и ионных проводниках: увеличении проницаемости Ni-, Pd-мембран по водороду при каталитическом гидрировании [1]; повышении на несколько порядков скорости переноса примесей через Pd-мембраны [2] и некоторые сплавы [3] на фоне переноса водорода; аномальном поведении протонной проводимости [4] и коэффициентов диффузии водорода [5] при фазовых превращениях в Pd и его сплавах; радиационном стимулировании диффузии водорода в металлах [6]; аномально высокой подвижности водорода, величина которой не может быть объяснена в рамках прыжковой подвижности атомов (ионов) [7].

Эти явления, а также некоторые другие, обусловленные переносом водорода в металлах и индуцированными им фазовыми превращениями [8], не укладываются в парадигму прыжковой подвижности атомов (ионов) в таких системах и свидетельствуют о кооперативном характере переноса.

Имеющиеся в литературе данные позволили поставить задачу обнаружения аномальной подвижности протяженных дефектов на фоне фазовых (структурных) превращений и кооперативного переноса водорода.

Для этого необходима система с невысокой прочностью связи металл-водород [9] и большой подвижностью последнего. В таких системах реализуется область расслоения фаз гидрида [10], обуславливая сосуществование двух водородсодержащих фаз в динамических условиях. Эти требования обусловили выбор ниобия вместо обычно применяемых палладия или титана.

### Материал и методика

Цель данной работы – изучение поведения протяженных дефектов в системе ниобий-водород в температурных областях ниже и выше структурного фазового превращения (85°C).

В качестве образцов (катодов) использовались поликристаллические ниобиевые пластины толщиной 1 мм, полученные прокаткой прессовок, и пластины толщиной 0,8, 2,0 и 5,0 мм, вырезанные из монокристаллического ниобия с ориентацией плоской грани (111). Электрохимическое насыщение их водородом проводилось с использованием электрохимической ячейки, включающей рабочий электрод (катод), вспомогательный электрод (анод) из никелевой фольги и два зонда (прикатодный и прианодный) из ниобиевой проволоки для измерения приэлектродных скачков потенциала, в широком диапазоне температур (20–90°C) и плотностей тока (до  $1,5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) для поликристалла, а также при температуре 90°C и плотности тока  $1,0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  для монокристалла. Использование достаточно больших токов связано с более высоким коэффициентом диффузии водорода в ниобии по сравнению с палладием ( $\sim 10^{-5}$  и  $3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  при 300 К соответственно), что также требует более высокой интенсивности переноса для образования двухфазной системы металл-водород. Аноды изготавливались из никелевой фольги толщиной 0,2 мм. Применялся электролит состава 1М NaOH в H<sub>2</sub>O.

Ток электролиза задавался источником питания УИП. Разность потенциалов между электродами контролировалась универсальным вольтметром В7-46/1.

Образцы помещались в ячейку для электролиза из стекла "пирекс" с разделенными газовыми пространствами. Плоскость катода располагалась перпендикулярно линиям тока.

В ходе гидрирования параметры процесса разности потенциалов между рабочим и вспомогательным электродами, приэлектродные скачки потенциалов, температура ячейки и скорость выделения газообразного водорода изменялись, пока не достигали стационарных значений. При повторных прогонах время установления стационарного режима сокращалось. Температура ячейки стабилизировалась циркулирующей воды от лабораторного жидкостного термостата СЖМЛ-19/2,5-И1, который поддерживал температуру с погрешностью  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

### Результаты и их обсуждение

В табл.1 представлены временные зависимости прикатодного скачка потенциала на поликристаллическом ниобиевом катоде, из которых видно, что стационарный режим при температурах 25, 50 и  $80^\circ\text{C}$  устанавливался через 2–3 ч с момента начала электролиза.

Таблица 1

Временная зависимость прикатодного скачка потенциала (Nb поликристаллический) при 25, 50, 80 и  $90^\circ\text{C}$

Время, мин	Прикатодный скачок потенциала, В			
	Т, $^\circ\text{C}$			
	25	50	80	90
0	3,38	4,30	4,92	4,13
20	3,15	4,37	3,74	4,35
40	3,34	4,57	4,89	5,07
60	3,05	—	4,72	4,55
80	2,97	4,65	3,26	5,25
100	3,13	4,54	3,29	4,91
120	3,24	4,52	3,28	3,74
140	2,92	4,34	3,20	4,74
160	2,95	4,34	3,20	4,74
180	3,40	4,44	3,25	—
200	3,55	4,39	3,13	4,55
220	3,50	4,31	3,74	4,16
240	3,48	4,25	3,58	3,48
260	3,24	—	3,12	3,94
280	3,30	4,12	3,26	—
300	3,46	4,06	4,33	3,95

Во временных зависимостях прикатодного скачка потенциала можно выделить ряд периодов, в которых проявляется квазиколебательный характер протекающих в системе процессов. Количественно подтвердить сделанный вывод можно, например, путем проведения частотного Фурье-преобразования полученных временных зависимостей. В работе [11] путем Фурье-преобразования временной зависимости плотности тока электролиза  $\text{D}_2\text{O}$  на палладиевом катоде при стабилизированном напряжении было показано наличие явно выраженных пиков с фиксированными кратными частотами, тем самым подтверждается автоколебательный характер протекающих в системе процессов самоорганизации в сходных условиях при образовании двухфазной системы металл-водород (анализ данных работы [11] показывает, что для эффективного формирования Фурье-образа требуется значительно более обширная статистическая выборка данных, которую мы предполагаем сделать после перехода к автоматическому документированию данных с выходом на ПЭВМ).

Наблюдающиеся при этом резкие скачки электродного потенциала указывают, в частности, на замедленность протекания электрохимической стадии разряда водорода вследствие образования сплошного слоя гидроксида в приповерхностном слое Nb (по сравнению с начальным периодом эксперимента), который действует как диффузионный барьер и вызывает упругие деформации. Последнее приводит к дополнительному дефектообразованию: появлению системы трещин при  $25^\circ\text{C}$ , а при более высоких – 50 и  $80^\circ\text{C}$  температурах – к значительной рекристаллизации катода. При  $90^\circ\text{C}$ , т.е. при температуре выше точки фазового перехода, существенно возрастает подвижность протяженных дефектов, происходит "вымывание" дислокаций и тем самым подтверждается наличие в рассматриваемой системе кооперативного переноса водорода и вызываемых им процессов самоорганизации.

Аналогично проводился эксперимент и с монокристаллическим ниобиевым катодом. Время электролиза составляло 1, 10 и 100 ч. Результаты представлены в виде временных зависимостей прикатодного скачка потенциала (табл.2).

Как видно, зависимости для трех различных периодов времени имеют достаточно выраженный автоколебательный характер.

Таблица 2

Временная зависимость  
прикатодного скачка потенциала ( $\eta$ )  
(Nb монокристаллический) при 90°C

Время, мин	$\eta$ , В	Время, мин	$\eta$ , В	Время, ч	$\eta$ , В
6	7,45	60	7,15	10	6,15
12	7,30	120	7,05	20	7,03
18	7,00	180	7,75	30	6,29
24	7,23	240	7,34	40	6,87
30	7,59	300	7,52	50	5,66
36	7,23	360	7,38	60	5,97
42	7,30	420	8,10	70	6,16
48	7,30	480	7,67	80	5,83
54	7,00	540	6,91	90	6,41
60	7,15	600	6,15	100	5,74

Металлографические исследования показали, что исходные монокристаллические образцы ниобия имеют равномерное содержание ямок травления дислокаций в количестве  $5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$  (рис.1а). Их электрохимическое гидрирование в течение 100 ч при плотности тока  $1,0 \text{ А/см}^2$  и  $90^\circ\text{С}$  приводит к перераспределению плотности ямок травления на лицевой и тыльной поверхностях катода и значительному "вымыванию" дислокаций (снижение до  $5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ ) (рис.1б). "Закачивание" катода при быстром охлаждении до комнатной температуры приводит к образованию сверхструктур с выделением фазы гидроксида ниобия без нарушения монокристаллической структуры матрицы металла (рис.1 в,г).

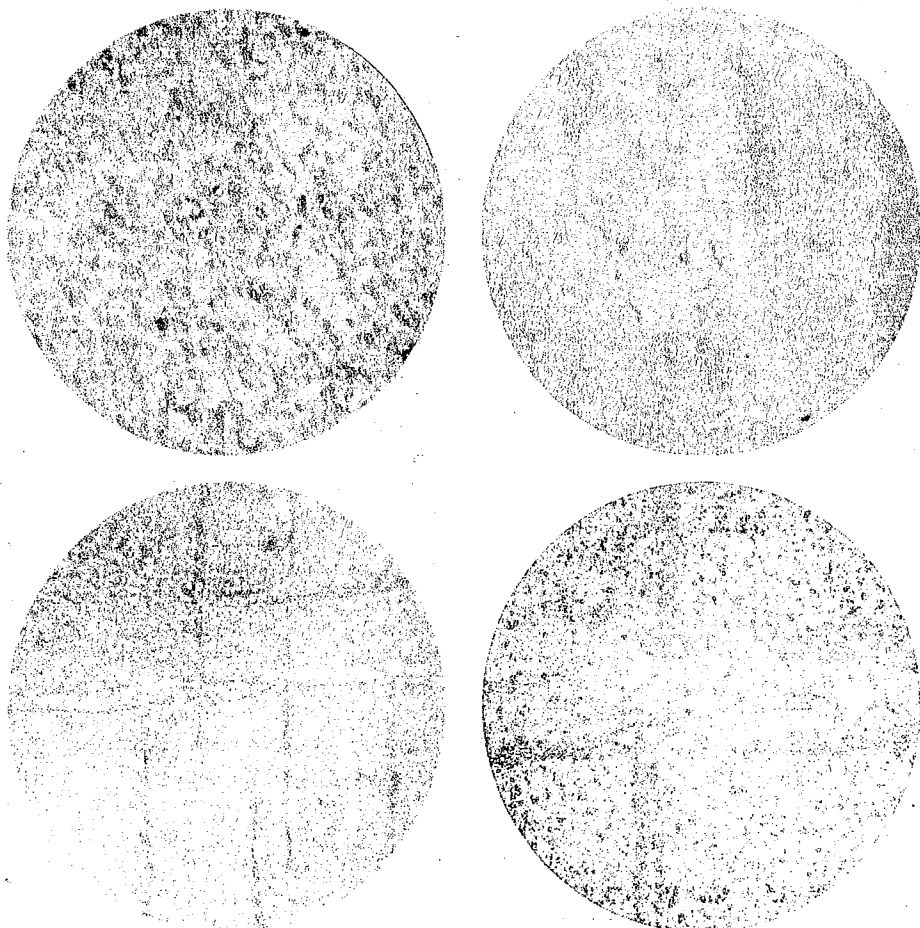


Рис.1. Образец ниобиевый монокристаллический:

а,г – ямки травления дислокаций (исходный и после электролиза при  $90^\circ\text{С}$ ). Увеличение  $\times 450$ .

б,е – образование сверхструктуры (после электролиза при  $90^\circ\text{С}$  и "закачивания" до  $20^\circ\text{С}$ ). Увеличение  $\times 32$  и  $\times 340$  соответственно

Эта же закономерность более отчетливо проявляется при исследованиях шлифов ниобиевых пластин толщиной 1 мм, полученных прокаткой. Микроструктурная структура исходных образцов до электролиза явственно прояв-

ляется на снимках с большим увеличением (рис. 2а): При более продолжительном травлении выявляются ямки травления дислокаций, содержание последних составляет до  $10^7 \text{ см}^{-2}$ . В соответствии с диаграммой состояния системы ниобий-водород [10], имеющей широкую область расслоения фаз ниже  $85^\circ\text{C}$ , электролиз при этих температурах приводит к дополнительному дефектообразованию: появляются трещины, образующие в первом случае (температура  $25^\circ\text{C}$ ) регулярную систему прямоугольных блоков, границы которых не совпадают с первоначальными границами зерна (рис.2б). При несколько более высоких температурах электролиза имеет место значительная рекристаллизация образцов без интенсивного трещинообразования (рис.2в), а при  $90^\circ\text{C}$  (выше фазового перехода в системе) лицевая и обратная стороны катода свободны от границ зерен и несколько обеднены по ямкам травления дислокаций, содержание которых составляет  $6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$  (рис.2г).

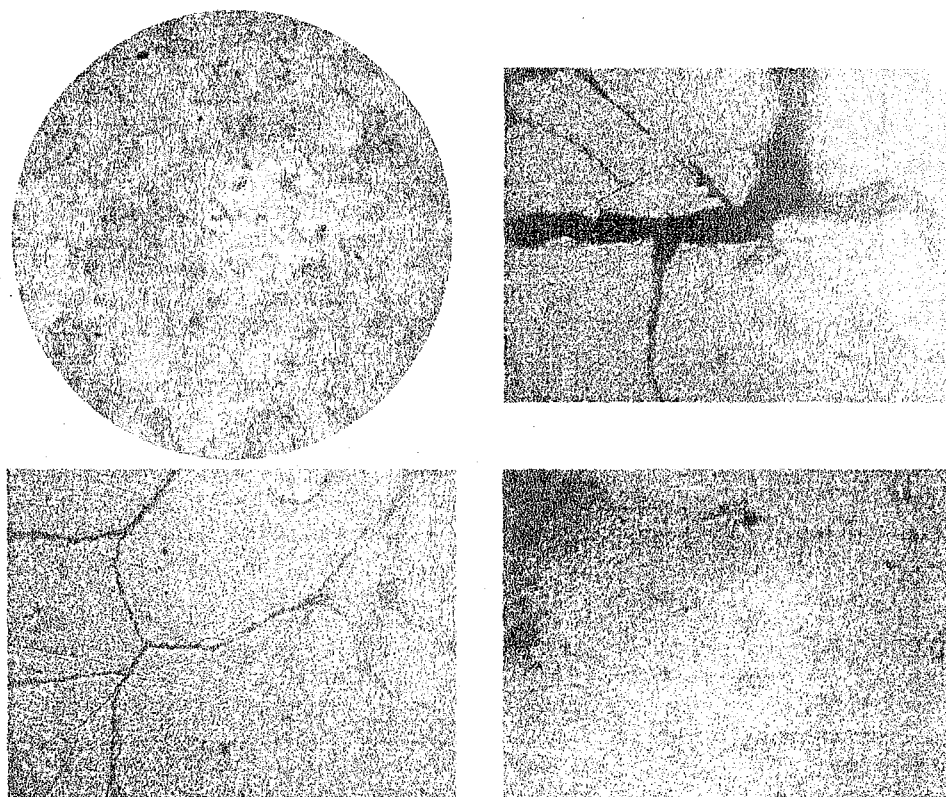


Рис.2. Образец ниобиевый прокатанный (микроструктура поверхности):  
а – исходный. Увеличение  $\times 450$ ; б, в, г – после электролиза при 20, 50 и  $85^\circ\text{C}$  соответственно. Увеличение  $\times 32$

Таким образом, показано, что при переносе водорода в ниобии имеют место процессы пространственно-временной самоорганизации, которые приводят при соответствующих температурных условиях к существенному возрастанию подвижности протяженных дефектов и "вымыванию" последних из объема образца, причем более полное вымывание наблюдается при температуре, превышающей точку фазового превращения в системе ниобий-водород.

Рентгенограммы образцов записывались на приборе ДРОН-3М с использованием  $\text{Cu-K}_\alpha$ -излучения (рис.3а,б,г,д) и на приборе ДРОН-1,5 с использованием  $\text{Co-K}_\alpha$ -излучения (рис.3в) при скорости развертки 2 градуса в минуту. В качестве контрольных использовались порошки ниобия (рис.3а) и гидрида ниобия (рис.3д). Структура металлического ниобия гранецентрированная кубическая, 100%-ный пик соответствует плоскости (111). На рентгенограммах поликристаллических образцов после электролиза видны рефлексы гидрида ниобия той же структуры, параметр решетки которого несколько больше, чем у металла. Образцы, подвергнутые электролизу при температуре  $90^\circ\text{C}$ , обнаруживают также

рефлексы, которые можно приписать дигидриду ниобия как в слое дисперсного гидрида, так и в массе компактного образца (рис.3б).

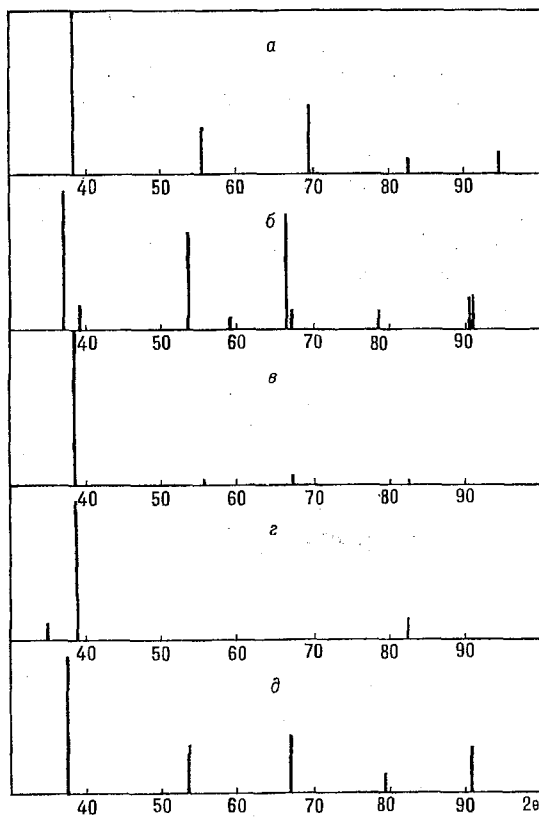


Рис.3. Штрихрентгеннограммы:

а – Nb металлический поликристаллический (исходный); б, в – Nb прокатанный со снятым верхним слоем образца (после электролиза при 90°С в течение 10 и 100 ч); г – Nb металлический монокристаллический (после электролиза при 90°С в течение 100 ч); д – гидрид ниобия (NbH)

кристаллического состояния. Это качественно подтверждается и сужением пиков на рентгенограммах после длительного электролиза.

На поверхности монокристаллического образца после электролиза отчетливо проявляется 100%-ный пик ниобия (111) и гораздо менее интенсивный 100%-ный пик дигидрида, а также малоинтенсивный пик (222) и несколько пиков очень малой интенсивности, которые также можно приписать дигидриду ниобия, локализованному возле выходов дислокаций на поверхность образца (рис.3г). Характерно, что монокристаллическая структура образца не нарушается после длительного (100 ч) непрерывного электролиза.

\*\*\*

Приведенные данные подтверждают сложность поведения системы ниобий-водород в зависимости от температуры электрохимического насыщения катода: при низких температурах имеет место трещино- и дефектообразование, что, в целом, характерно для таких систем. При температурах, близких к точке структурного фазового превращения в системе, преимущественно осуществляются процессы кооперативного переноса водорода с протеканием пространственно-временной самоорганизации. Это ведет к аномальному увеличению подвижности протяженных дефектов, а именно к "вымыванию" дислокаций и межзеренных границ и совершенствованию реальной структуры образца вплоть до монокристаллического состояния.

1. Сокольский Д.В., Гуделева Н.Н., Ногербеков Б.Ю. // Электрохимия, 1988. Т.24. С.9901.

2. Латышев В.В., Гурьянов В.Г., Аслиддинова М.Ю. и др. // ЖФХ. 1991. Т.65. С.1419.
3. Кирюшкин Е.М., Кузнецов Н.В., Лиленко Ю.В. // Тр. 17 Всесоюз. совещ. по физ. взаимодействию заряж. частиц с кристаллами. М., 1987. С.178.
4. Баранов А.И. // Тез. докл. 11 Всесоюз. конф. по физике сегнетоэлектриков. Киев, 1986. Т.1. С.18.
5. Majorowski S., Baranowski B. // ESPHM, PNATOIS. 1982. P.519.
6. Таджибаева И.Л., Шестаков В.П., Руденко Н.В., Чужко Р.К. // ЖФХ. 1984. Т.58. С.1208.
7. Wilhelm M.S., Vera J., Nacherman N. // J. Electrochem. Soc. 1983. V.130. P.2129.
8. Гольцов В.А. // Взаимодействие водорода с металлами. М., 1987. С.264.
9. Свеллин Р. // Термодинамика твердого состояния. М., 1968. С.216.
10. Алефельд К., Фелькль И. // Водород в металлах. М., 1981. Т.1,2.
11. McKubre M., Crouch-Baker S., Tanzella F. // Тр. 3 Рос. конф. по холодному синтезу и трансмутации ядер. Сочи, 1995. С.123.

Поступила в редакцию 10.03.97.

УДК 541.133:537.312.6

А.А.ЯРЕМЧЕНКО, В.В.ХАРТОН, А.П.ВИСКУП, Е.Н.НАУМОВИЧ, А.А.ВЕЧЕР

### КИСЛОРОД-ИОННАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Electrical conductivity, oxygen ion transference numbers and oxygen semipermeability of ceramic materials in the  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  oxide system have been studied. Experimental values of the oxygen permeation flux have been found to be considerably less than theoretical ones.

Высокотемпературные электрохимические мембраны со смешанной кислородионной и электронной проводимостью находят широкое применение в технологиях получения газов высокой степени чистоты, селективного окисления углеводородов, газификации угля и очистки газов от токсичных примесей [1–4]. Подобные технологии характеризуются высокой производительностью, экологической чистотой, низкой стоимостью продуктов по сравнению с традиционными технологиями указанных процессов [1,2]. При реализации окислительного преобразования углеводородов применение высокотемпературных кислородных мембран обеспечивает высокую селективность целевых процессов, обусловленную присутствием на поверхности оксидной мембраны активных форм кислорода – ионизированных молекул и атомов, а также отсутствие необходимости предварительной очистки атмосферного кислорода, которое обеспечивается абсолютной селективностью ионпроводящих мембран по отношению к кислороду [1].

Одной из разновидностей высокотемпературных кислородных мембран со смешанной проводимостью являются двухфазные мембраны – газоплотные керамические изделия из смеси оксидного твердого электролита и электронного проводника, в качестве которого могут выступать металлы либо оксидные материалы с высокой электронной проводимостью [1,4,5]. Двухфазные кислородные мембраны характеризуются, как правило, меньшими значениями кислородионной проницаемости по сравнению, например, с мембранами из перовскитоподобных оксидов, однако обладают такими важными преимуществами, как возможность регулирования коэффициентов термического расширения и других характеристик путем изменения состава.

Целью настоящей работы было изучение физико-химических свойств кислородопроницаемых керамических материалов системы  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

#### Материал и методика

Поликристаллические образцы  $\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{1,5}$  ( $x = 0,34$  и  $0,1$ ) были получены по стандартной керамической технологии. В качестве исходных компонентов использовались  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (“хч”) и  $\text{In}_2\text{O}_3$  (“осч”). Твердофазный синтез был осуществлен на воздухе при температуре 1000–1050 К в течение 20–25 ч с многократными промежуточными перетираниями спеков. Газоплотные керамиче-