

УДК 538.91

## ВЛИЯНИЕ ПОВТОРНОГО ГИДРИРОВАНИЯ НА ПОДСИСТЕМУ ДЕФЕКТОВ СПЛАВА

© 2021 г. О. В. Акимова<sup>1, \*</sup>, И. С. Терешина<sup>1</sup>, Р. Д. Светогоров<sup>2</sup>, И. А. Каратеев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение  
“Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

\*E-mail: akimova@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 25.01.2021 г.

После доработки 25.02.2021 г.

Принята к публикации 29.03.2021 г.

Выполнено комплексное исследование релаксационных процессов структуры, фазового состава и топологии поверхности мембранного сплава  $Pd_{93}Y_7$  после повторного гидрирования из газовой среды. Для получения информации о структуре применены методы электронной микроскопии и рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения.

DOI: 10.31857/S0367676521070036

### ВВЕДЕНИЕ

Влияние водорода на структуру и структурочувствительные свойства металлов и сплавов известно давно [1], но механизмы управления таким влиянием до настоящего времени не развиты. Развитие возможностей управления воздействием окклюдирующего водорода на структурочувствительные свойства – актуальная задача, выполнение которой невозможно без исследования кинетики деформационных процессов в гидрированных материалах.

Металлическая система, изученная в настоящей работе, интересна по целому ряду качеств, но мы выделим два основных аспекта: а) палладий обладает избирательной водородопроницаемостью и сплавы на его основе наследуют данную характеристику, позволяя осуществить получение высокочистого водорода [2]; б) исследуемый сплав входит в триаду металлических систем с наиболее высокими показателями водородопроницаемости [3].

При первичном гидрировании сплава  $Pd_{93}Y_7$  в нем сформировалась область  $\beta \leftrightarrow \alpha$  превращений [4] и были отмечены особенности в распределении диффузного фона, уточнение которых решено было провести при повторном гидрировании. Настоящая работа посвящена изучению процессов деформации поверхности мембранного сплава  $Pd_{93}Y_7$  при повторном гидрировании из газовой среды, а также изучению флуктуаций фазового состава и анализу рентгенограмм диффузного рассеяния, полученных при съемке картин дифракции в широком угловом диапазоне.

### ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ ДИФРАКЦИОННЫХ ДАННЫХ

Мембранный сплав состава  $Pd_{93}Y_7$  и фольга из него толщиной 50 мкм получены научно-исследовательской группой под руководством Г.С. Бурханова Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) в высоком вакууме электродуговой печи из палладия чистотой 99.95% и иттрия двойной дистилляции (99.98%). Основное назначение сплава – производство плотных диффузионных фильтров-мембран с высокой водородной селективностью и возможностями стабильной долгосрочной работы. Подробное описание методики изготовления диффузионных фильтров-мембран для получения водорода высокой степени чистоты приведено в [2].

До гидрирования для металлической системы была определена матричная фаза, две дополнительные к ней малого объемного содержания с частично когерентными границами и домены дальнего упорядочения [5]. Индексирование снятых дифрактограмм определило принадлежность фаз сплава к кубической сингонии, а именно гранцентрированные кубические (ГЦК) элементарные ячейки. Исходное состояние металлической системы, гидрированной дважды в установке типа Сиверта при 300°C и давлении водорода 16 атм, достаточно подробно описано в [5]. После гидрирования релаксация сплава [4, 6] проходила при комнатной температуре и внешнем атмосферном давлении (далее по тексту эти условия будем на-

**Таблица 1.** Характеристики структурно-фазового состояния сплава перед гидрированием

Состояние	$a_o$ , нм	$a_{д.1}$ , нм	$a_{д.2}$ , нм	$\Delta a_{o.-д.1}$ , нм	$\Delta a_{o.-д.2}$ , нм	$\Delta a_{д.1-д.2}$ , нм
Перед 1 гидр.	$0.39536 \pm 0.00007$	$0.39447 \pm 0.00007$	$0.39396 \pm 0.00089$	0.009	0.014	0.005
Перед 2 гидр. (2592 ч)	$0.39451 \pm 0.00001$	$0.390614 \pm 0.00004$	$0.38972 \pm 0.00022$	0.039	0.048	0.009
Итоговое (9912 ч)	$0.394013 \pm 0.00001$	$0.39056 \pm 0.00013$	$0.38967 \pm 0.00023$	0.034	0.043	0.009

зывать нормальными). Рентгенографическое исследование изменений структурного состояния в результате водородной обработки материала выполнено на уникальном оборудовании станции “Белок” источника синхротронного излучения НИЦ “Курчатовский институт” [7]. Условия регистрации картины рентгеновской дифракции подробно описаны в [5]. Зависимости интенсивности дифрагированного пучка (I) от двойного угла дифракции ( $2\theta$ ) получены по двумерным картинам дифракции с использованием программного обеспечения “Dionis” [8].

Рентгеновские данные анализировались согласно кинематической теории дифракции [9]. По угловым положениям дифракционных максимумов рассчитывались параметры элементарных ячеек ( $a$ ) фаз. Изменение этих параметров ( $\Delta a$ ) позволяет определение по нижеприведенным формулам (см. ссылку [1]) содержания водорода в кристаллической решетке – по формуле (1), а также сверхизбыточных вакансий – по формуле (2). Образование последних энергетически выгодно металлическим системам при гидрировании [10, 11]. Следует отметить, что в случае многокомпонентной металлической системы выявление в ней вакансий наиболее достоверно при определении из рентгеновских данных параметра элементарной ячейки меньшего по величине, чем параметр элементарной ячейки металла-растворителя. В остальных случаях возможна лишь оценка преобладающего влияния перемещения вакансий либо атомов легирования.

$$\frac{n_H}{n_M} = 4.22\Delta a, \quad (1)$$

$$n_{vac} = \frac{3(\Delta a)}{0.22a}. \quad (2)$$

Здесь 4.22 – коэффициент, связывающий концентрацию водорода в структуре и расширение элементарной ячейки поликристаллической системы, 0.22 – это коэффициент объемного сжатия элементарной ячейки, приходящегося на одну вакансию [1].

Исследования микроструктуры и топологии поверхности проведены на растровом электронно-ионном микроскопе Versa 3D LowVac. Изображения поверхности получены при ускоряющем напряжении 10 кВ в режимах регистрации вторичных и обратно рассеянных электронов с площади об-

разца  $92.7 \times 125.5$  мкм. Максимальное разрешение изображений составило 5 нм/пиксель.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрение изменений структурно-фазового состояния диффузионных фильтров-мембран при гидрировании из газовой среды и последующей релаксации начнем со сравнения исходного состояния сплава и его дефектной системы перед первым [5] и повторным гидрированием (см. табл. 1). В скобках в первом столбце указано время релаксации сплава после гидрирования.

Для трех фаз, формирующих основные структурные максимумы [4–6]; определены следующие результаты первого гидрирования и релаксации в течение 2592 ч (табл. 1): (а) – уменьшение параметров элементарных ячеек, обусловленное обогащением сплава при гидрировании и дальнейших релаксационных процессах вакансиями, (б) – уменьшение когерентности кристаллических решеток фаз, обусловленное последствиями развития в результате гидрирования сложной иерархической подсистемы дефектов в сплаве [11–13].

Перед повторным гидрированием сплав уже был обогащен избыточными, внесенными первичным гидрированием, вакансиями [11, 14]. Концентрация таких избыточных вакансий может превышать равновесную до  $10^4$  раз [14, 15]. В нашем случае обогащение основной фазы вакансиями по сравнению с исходным состоянием составило 3%, дополнительных к ней малой доли включений 13 и 15%.

Выявленный после вторичного гидрирования сдвиг основных структурных максимумов в сторону уменьшения угла дифракции (рис. 1) свидетельствовал о расширении кристаллической решетки сплава в результате входа в нее водорода. Съемка была проведена спустя 72 ч после гидрирования и для этого состояния сплава установлен параметр кристаллической решетки основной фазы  $0.395460 \pm 0.000004$  нм и для дополнительных к ней  $0.391215 \pm 0.00008$  нм;  $0.39043 \pm 0.00015$  нм.

Полученные величины свидетельствуют о содержании атомов водорода по отношению к атомам металла в основной фазе 0.04, в дополнительных 0.03 и 0.04. Полученный результат свидетельствует о существенных изменениях дефектной структуры сплава в результате первичного гидри-

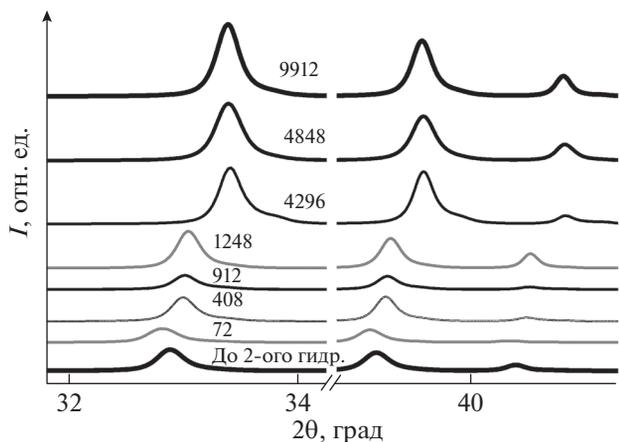


Рис. 1. Дифракционные отражения с индексами интерференции 220; 311; 222, снятые с повторно гидрированного сплава в процессе его релаксации.

рования [6]. Несомненно, что в сплав внесено и дополнительное содержание избыточных вакансий, повлиявшее на понижение определяемых рентгенографически параметров кристаллических решеток фаз, и, следовательно, и концентрации водорода в структуре.

На рис. 2 отмечен период решетки основной фазы сплава после первого гидрирования (крупные квадраты), по прошествии 2995 ч (перед повторным гидрированием) и спустя 72 ч после повторного гидрирования (крупные окружности). Эта область взаимодействия сплава с водородом при легировании иттрием порядка 9 ат. % мало исследована. Авторы [16] справедливо пишут о значительных неточностях фазовых диаграмм именно в области состыкования границ  $\beta$  и  $\alpha$  фаз. Немаловажным фактором таких неточностей полагаем отсутствие рассмотрения в [16] вакансионного насыщения сплавов при гидрировании. Впервые обнаружение необходимости рассмотрения появления сверхизбыточных вакансий показано в [14].

Результат по возникновению двухфазной области  $\beta \leftrightarrow \alpha$  превращений в системе Pd–Y–H при концентрации иттрия 9.1 ат. % обоснован в [6]. Причиной полученного расширения фазовой диаграммы системы Pd–Y–H полагаем прежде всего применение в рентгеноструктурном анализе синхротронного излучения, что существенно повысило точность определения параметров элементарных ячеек кристаллических решеток [7, 17, 18]. Если рассмотреть первое гидрирование, где выявлено возможное обогащение сплава в  $\alpha$  фазе вакансиями до 30%, то при учете такого насыщения вакансиями параметр решетки после повторного гидрирования сплава покажет нахождение в “краевой” области  $\alpha$ -фазы (рис. 3 – заштрихованный белый внутри кружок).

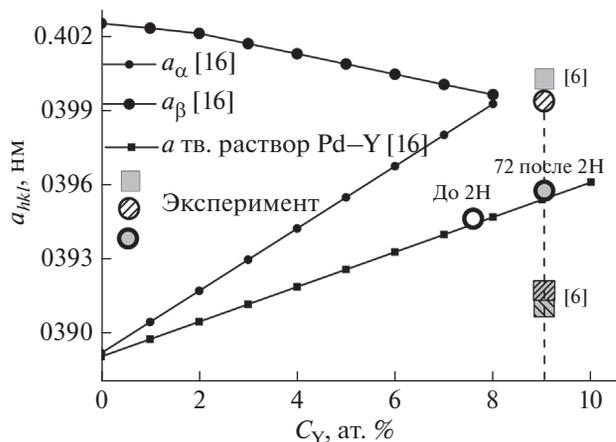


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы Pd–Y–H и зависимость Вегарда для твердого раствора Pd–Y [16] с отмеченными экспериментальными результатами.

Далее мы будем рассматривать обогащение сплава вакансиями по отношению к первоначальному состоянию перед повторным гидрированием, так как такой подход будет более точным.

Для времени релаксации 408 ч дифракционные отражения начали перемещение в сторону увеличения угла дифракции и здесь проявляется влияние вакансий, продолжающееся вплоть до 9912 ч релаксации (рис. 2). Так, если для состояния 408 ч релаксации их содержание определено порядка 9% по сравнению с состоянием до гидрирования, то для 4948 ч релаксации – порядка 3%.

Дольше всего влияние вакансий на дифракционную картину определяется в основной фазе. Так, для состояния 8808 ч релаксации дополнительные фазы восстановили свое состояние перед повторным гидрированием, а вот в основной фазе отмечено сжатие кристаллической решетки и обогащение вакансиями определено порядка 1.7%. Представляет интерес тот факт, что повторное гидрирование не продолжило расслоение сплава (табл. 1).

На рис. 3 на примере угловой области  $24^\circ$ – $30^\circ$  показаны флуктуации интенсивности диффузного фона, обнаруженные в угловых промежутках между структурными максимумами. Подобные осцилляциям Киссига, выявленные флуктуации интенсивности определили дифракцию на слоях по  $7 \pm 2$  нм [5]. Полагаем, что наблюдается дифракция на сверхструктурных доменах. Здесь следует отметить, что для исходного состояния сплава такие слои выделения, на которые приходится четыре параметра элементарной ячейки сверхструктурных доменов, менее отделены от основной фазы (рис. 3а – исходное состояние), чем после водородного воздействия (рис. 3а, 3б). На рис. 3б осцилляции диффузного фона исходного состояния, которое соответствует 2592 ч релаксации после первого гидрирования, показы-

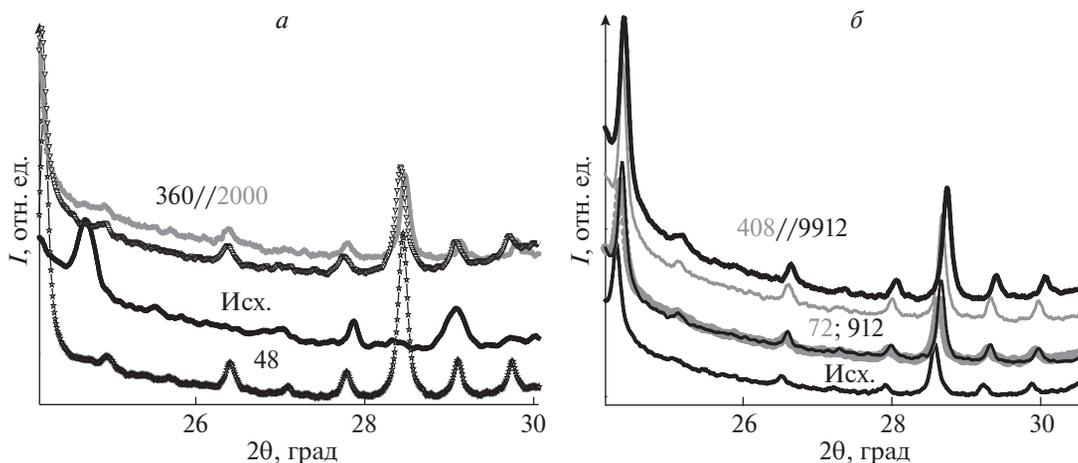


Рис. 3. Флуктуации диффузного фона в области дифрактограмм  $24^{\circ}$ – $30^{\circ}$ : после первого (а) и после повторного (б) гидрирования. Надписи над линиями обозначают время релаксации после гидрирования.

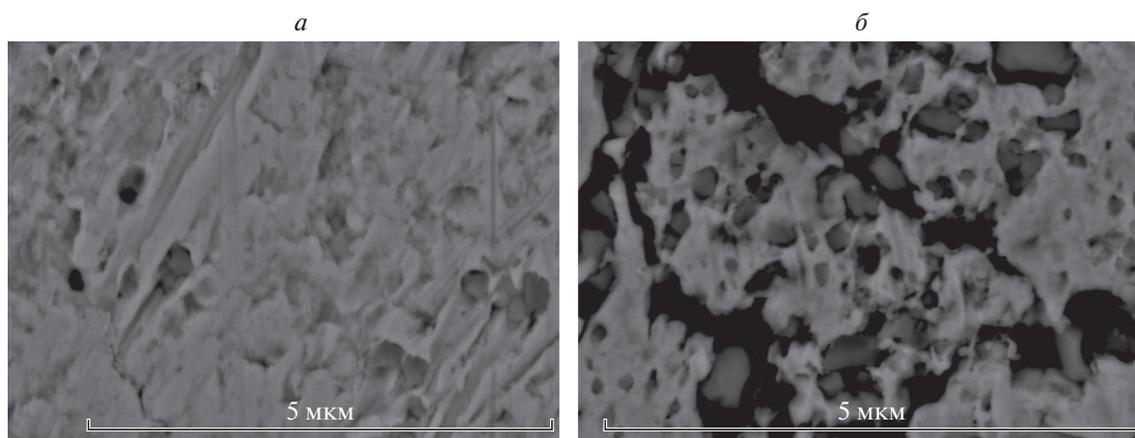


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения поверхности образца в обратно-рассеянных электронах: после первичного гидрирования и релаксации в течение 14112 ч (а); после повторного гидрирования и релаксации в течение 11520 ч (б).

вают более глубокое выделение послойных образований в матрице сплава.

Исследования микроструктуры и топологии поверхности проведены на растровом электронно-ионном микроскопе Versa 3D LoVac. Изображения поверхности получены при ускоряющем напряжении 10 кВ в режимах регистрации вторичных и обратно рассеянных электронов. На рис. 4а показана поверхность сплава после первого гидрирования и 14112 ч релаксации; на рис. 4б — после повторного гидрирования и времени релаксации 11520 ч. На обоих снимках поверхности видны границы зерен. Зерна имеют вытянутую форму и в их структуре наблюдаются вакансионные микрополости и петли Орована, выделившие микровключения повышенной твердости в матрице сплава [13].

Контраст полученных изображений подтверждает результаты рентгеновской дифракции, а именно обогащение этих включений иттрием в результате энергетически выгодного для сплава ближнего и дальнего порядка [19].

После повторного гидрирования и релаксации (рис. 4б) в сплаве проявились микротрещины по границам зерен, значительно возросло количество вакансионных воронок и областей дальнего-ближнего упорядочения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние водорода на дилатационные процессы в мембранном сплаве  $\text{Pd}_{93}\text{Y}_7$ . Выявлены области дальнего и ближнего упорядочения атомов сплава. Получены данные о сохранении в процессах гидрирования и последующей релакса-

ции слоистой структуры с параметром  $7 \pm 2$  нм. Установлено более глубокое выделение границ фазовых компонент сплава при повторном гидрировании и изменение поверхности мембранного фильтра.

Авторы благодарят ресурсные центры зондовой и электронной микроскопии НИЦ “Курчатовский Институт”, где частично выполнена работа, и сотрудников исследовательской группы ИМЕТ РАН за предоставленные для исследования образцы мембранного сплава.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алефельд Г., Фелькл И. Водород в металлах. М.: Мир, 1981. 430 с.
2. Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R. // *Platinum Met. Rev.* 2011. V. 55. No. 1. P. 3.
3. Al-Mufachi N.A., Rees N.V., Steinberger-Wilkens R. // *Renew Sustain. Energy Rev.* 2015. V. 47. P. 540.
4. Акимова О.В., Велигжанин А.А., Светогоров Р.Д. // Поверхн. Рентг., синхротр., нейтр. иссл. 2020. № 9. С. 3; Akimova O.V., Veligzhanin A.A., Svetogorov R.D. // *J. Surf. Invest. X-Ray Synchrotr. Neutr. Techn.* 2020. V. 14. No. 5. P. 867.
5. Акимова О.В., Велигжанин А.А. // *Физ. мет. и металловед.* 2019. Т. 120. № 10. С. 1050; Akimova O.V., Veligzhanin A.A. // *Phys. Met. Metallogr.* 2019. V. 120. No. 10. P. 962.
6. Акимова О.В., Велигжанин А.А., Светогоров Р.Д. и др. // *Физ. мет. и металловед.* 2020. Т. 121. № 2. С. 172; Akimova O.V., Veligzhanin A.A., Svetogorov R.D. et al. // *Phys. Met. Metallogr.* 2020. V. 121. No. 2. P. 172.
7. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. // *Cryst. Res. Technol.* 2020. V. 55. No. 5. Art. No. 1900184.
8. Светогоров Р.Д. Dionis – diffraction open integration software. Свид. о гос. рег. прогр. ЭВМ № 2018660965.
9. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. Москва, 1978. 278 с.
10. Peters T.A., Carvalho P.A., van Wees J.F. et al. // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 563. P. 398.
11. Nazarov R., Hickel T., Neugebauer J. // *Phys. Rev. B.* 2014. V. 89. Art. No. 144108.
12. Авдюхина В.М., Анищенко А.А., Кацнельсон А.А. и др. // *ФТТ.* 2004. Т. 46. № 3. С. 401; Avdyukhina V.M., Anishchenko A.A., Katsnel'son A.A. et al. // *Phys. Sol. St.* 2004. V. 46. No. 3. P. 411.
13. Queyreau S., Monnet G., Devincere B. // *Acta Mater.* 2010. V. 58. P. 5586.
14. Fukai Y., Okuma N. // *Japan. J. Appl. Phys.* 1993. V. 32. P. L 1256.
15. Fukai Y., Okuma N. // *Phys. Rev. Lett.* 1994. V. 73. No. 12. P. 1640.
16. Wise M.L.H., Farr J.P.J. // *JLCM.* 1975. V. 41. P. 115.
17. Акимова О.В., Велигжанин А.А. // *Поверхн. Рентг., синхротр., нейтр. иссл.* 2018. № 2. С. 29; Akimova O.V., Veligzhanin A.A. // *J. Surf. Invest. X-ray. Synchrotr. Neutr. Techn.* 2018. V. 12. No. 1. P. 111.
18. Фетисов Г.В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. М.: Физматлит. 2007. 672 с.
19. Doyle M.L., Harris I.R. // *Platinum Met. Rev.* 1988. V. 32. No. 3. P. 130.

## The secondary hydrogenation influence at the subsystem of defects in the alloy

O. V. Akimova<sup>a,\*</sup>, I. S. Tereshina<sup>a</sup>, R. D. Svetogorov<sup>b</sup>, I. A. Karateev<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup>National Research Center Kurchatov Institute, Moscow, 123182 Russia

\*e-mail: akimova@physics.msu.ru

A comprehensive study of the relaxation processes of the structure, phase composition and surface topology of the Pd<sub>93</sub>Y<sub>7</sub> membrane alloy have performed after its repeated hydrogenation from the gas medium. We have used electron microscopy and X-ray diffraction with application of the synchrotron radiation to obtain information about the structure.