

УДК 53.043:538.913

ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГИДРИРОВАННОГО МЕМБРАННОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ

© 2022 г. О. В. Акимова^{1, *}, Р. Д. Светогоров²,
С. В. Горбунов³, Н. Р. Рошан³

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

²Федеральное государственное бюджетное учреждение
“Научно-исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Методом прецизионной рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения определен отклик сплава палладий–свинец на внедрение водорода в кристаллическую решетку. Изучена кинетика деформационных процессов в течение релаксации гидрированной системы при комнатной температуре и атмосферном давлении. Гидрирование проводили при температуре 300°C и давлении 16 атм.

DOI: 10.31857/S0367676522100039

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные свойства палладия, одним из которых является его избирательная водородная проницаемость, наследуются и сплавами на его основе [1–4]. В настоящее время необходимость развития водородной энергетики обеспечивает высокую востребованность палладиевых сплавов во многих областях промышленности и придает особый статус развитию технологий их использования в качестве катализаторов в производстве неорганических соединений и фармацевтических препаратов [5–7]. Плотные металлические мембраны на основе палладия обеспечивают при диффузионном извлечении водорода из промышленных газовых смесей высокую степень его сепарации и чистоты (99.9999%) [1, 4, 7]. Потребности в таком высокочистом водороде многих сфер жизнедеятельности человечества [5–8] сделали изучение взаимодействия его с металлическими системами одной из наиболее актуальных задач физики конденсированной среды в настоящее время. Влияние окклюдирующей кристаллической решетки водорода на структурно-фазовые изменения в мембранных диффузионных фильтрах определяет надежность и долговечность их использования, что сформировало цель настоящей работы — установление кинетики деформационных процессов при гидрировании довольно

малоизученного, но имеющего хорошую водородо-проницаемость перспективного сплава палладий–свинец [3].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе сплав палладий–свинец был получен методом электродуговой плавки в среде очищенного гелия из металлов высокой степени чистоты ($\approx 99.95\%$). Для обеспечения однородности состава каждый слиток переплавляли два–три раза. Фольги толщиной 50 мкм изготавливали методом холодной прокатки заготовок на четырехвалковом прокатном стане с промежуточными вакуумными отжигами при 950°C. Продолжительность отжига зависела от толщины заготовки. Подробно детали изготовления мембран описаны в работе [3].

Рентгеноструктурные исследования выполнены на оборудовании станции “РСА” Курчатовского источника синхротронного излучения (СИ) [9]. На образцы направлялся пучок СИ энергии 15.7 кэВ, монохроматизированный с помощью двухкристального кремниевого монохроматора до $\Delta E/E \sim 10^{-4}$, основное отражение от плоскостей типа (111). В процессе измерения образцы вращались вокруг горизонтальной оси перпендикулярно пучку СИ для усреднения по ориен-

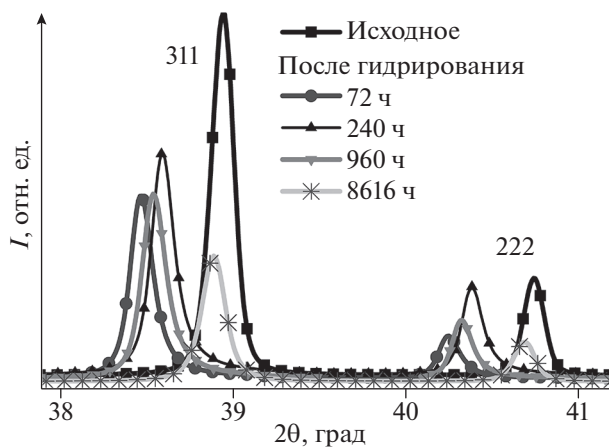


Рис. 1. Дифрактограммы сплава $\text{Pd}_{97.82}\text{Pb}_{2.18}$ до гидрирования и по прошествии 72, 240, 960, 8616 ч после него в угловой области дифракции 37.8° – 41.2° .

тациям кристаллитов. Дифракционная картина регистрировалась в геометрии Дебая–Шеррера в угловом диапазоне 1° – 60° . Зависимости интенсивности дифрагированного пучка (I) от двойного угла дифракции (2θ) были получены по двумерным картинам дифракции с использованием программного обеспечения “Dionis” [10]. Обработку экспериментальных рентгеновских спектров проводили с помощью компьютерной программы Fituk-0.9.8 [11]. При анализе дифракционных максимумов использовали метод аппроксимаций [12].

Режим гидрирования (300°C , 16 атм) выбран согласно эксплуатационным параметрам работы мембран в агрессивных газовых средах [1, 3, 4]. Релаксация проходила при комнатной температуре и атмосферном давлении. Двумерные дифрактограммы для состояний сплава до гидрирования, по прошествии 72 и 8616 ч релаксации, показаны нами в работе [13]. Путем индентирования структурных отражений было установлено, что угловые положения дифракционных пиков соответствуют гранцентрированной кубической решетке ($Fm\bar{3}m$) как до, так и после гидрирования. В настоящей работе рассмотрена кинетика релаксации гидрированного сплава. Согласно [2], количество водорода, вошедшего в решетку, можно определить из соотношения

$$n_{\text{H}}/n_{\text{M}} = 4.02\Delta a_{hkl}, \quad (1)$$

где Δa_{hkl} – изменение параметров элементарной ячейки после гидрирования, 4.02 – эмпирически установленный числовой коэффициент.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дифрактограммы в угловой области 37.8° – 41.2° для состояний удержания мембранным фильтром водорода показаны на рис. 1. Сдвиг дифракцион-

ных максимумов в сторону уменьшения угла дифракции после гидрирования мембранного фильтра по сравнению с их положениями для состояния до гидрирования свидетельствует об увеличении периода кристаллической решетки сплава в результате внедрения в нее водорода. Для состояния мембранного фильтра до гидрирования (исходное) была определена основная фаза с периодом решетки $3.90268 \pm 0.00012 \text{ \AA}$, что отвечает концентрации свинца в $2.18 \pm 0.10 \text{ ат. \%}$. Выявлена и дополнительная к основной фаза малой объемной доли с периодом решетки $3.9176 \pm 0.0017 \text{ \AA}$, концентрация свинца в этом случае – $4.88 \pm 0.32 \text{ ат. \%}$ [13]. Для исходного состояния сплава максимальное содержание дополнительной фазы с увеличенным периодом решетки было отмечено для областей когерентного рассеяния (ОКР) с индексами Миллера 100, далее ОКР (100), порядка 7.0 об. %, в ОКР (110) ее содержание 4.1 об. %, в ОКР (311) 4.6 об. % и в ОКР (111) – 3.6 об. % [13]. Полученный результат отличается сплав системы палладий–свинец от рассмотренного в более ранних наших работах сплава системы палладий–индий–рутений, где тенденция преимущественного формирования дополнительных фаз в ОКР (111) отмечена как до, так и после гидрирования [14, 15].

Формирование даже столь малых неоднородностей по составу обуславливает различия локальной дилатации решетки, что при взаимодействии с водородом может стать источником дополнительных деформационных искажений и требует внимания.

После гидрирования дифракционные максимумы одиночные, с небольшой асимметрией на увеличении угла дифракции (рис. 1).

Параметры элементарных ячеек фаз сплава показали отсутствие в гидрированном мембранном фильтре области $\beta \leftrightarrow \alpha$ превращений (табл. 1). Для состояния 72 ч релаксации было установлено наличие основной фазы с периодом решетки $3.97687 \pm 0.00025 \text{ \AA}$ и дополнительных фаз малой объемной доли с частично когерентными к основной фазе границами. Периоды решеток дополнительных фаз для этого состояния составили 3.9622 ± 0.0022 и $3.955 \pm 0.023 \text{ \AA}$, что может свидетельствовать как о меньшем содержании свинца и/либо водорода в них, так и об обогащении вакансиями.

Максимальное суммарное содержание таких включений с меньшим периодом решетки для состояния 72 ч релаксации выявлено для ОКР (111) – 13.0 об. %. Минимальное (8.0 об. %) содержание дополнительных фаз установлено в ОКР (110), в ОКР (100) и ОКР (311) – по 11 об. %. Таким образом, в гидрированном мембранном фильтре определено формирование большего объемного содержания дополнительных фаз по кристалло-

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек фаз сплава и содержание в фазах водорода по прошествии 72 ч релаксации сплава после гидрирования

<i>hkl</i>	$a_{hkl}, \text{Å}$ (осн. фаза)	$a_{hkl}, \text{Å}$ (доп. фаза ¹)	$a_{hkl}, \text{Å}$ (доп. фаза ²)	$n_{\text{H}}/n_{\text{M}}$	Объемная доля
100	3.97813 ± 0.00008	3.9631 ± 0.0013	3.956 ± 0.008	0.31//0.25//0.22	0.87//0.03//0.08
110	3.97652 ± 0.00010	3.96224 ± 0.00083	3.954 ± 0.010	0.30//0.25//0.21	0.92//0.04//0.04
111	3.97749 ± 0.00013	3.96536 ± 0.00065	3.958 ± 0.008	0.31//0.26//0.23	0.87//0.05//0.08
311	3.97743 ± 0.00013	3.96248 ± 0.00070	3.954 ± 0.011	0.31//0.25//0.21	0.89//0.05//0.06
$a = 3.97687 \pm 0.00025 \text{ Å} // 3.9622 \pm 0.0022 \text{ Å} // 3.955 \pm 0.023 \text{ Å}$					

графическому направлению (111) (табл. 1). Изменение содержания водорода в кристаллической решетке сплава в зависимости от времени релаксации показано на рис. 2.

В мембранном фильтре выявлены сложные релаксационные процессы после гидрирования. Так, для состояний 240 и 408 ч релаксации определена миграция водорода из областей β-фазы, наиболее вероятно, в границы блоков субструктуры, а не к поверхности мембранного фильтра, так как далее, для состояния 960 ч релаксации, наблюдается обратное поступление водорода в ОКР (*hkl*): β-фаза стремится сохранить свое присутствие в структуре. Подобное поведение β-фазы отмечено в ряде работ как характерное для палладия после гидрирования [17, 18].

Для состояния 8616 ч релаксации содержание водорода составило 0.03 долей как в основной, так и в дополнительной фазе. Далее получение дифрактограмм выполнено для времени релаксации 16600 и 18640 ч. Влияние водорода на фазовый состав мембранного фильтра и период кристаллической решетки для состояний длительной релаксации не выявлено. После гидрирования и длительной релаксации при комнатной температуре и атмосферном давлении практически восстановлено исходное состояние кристаллической решетки мембранного фильтра. Установлено наличие и дополнительной фазы, которое обусловило асимметрию отражений на увеличении угла дифракции. Тенденция неравномерного распределения дополнительной фазы в кристаллической решетке мембранного фильтра для состояния длительной релаксации 18640 ч выражена менее интенсивно по сравнению с состоянием до гидрирования: для ОКР (100) доля дополнительной фазы составила 4.0 об. %; для ОКР (111) – 3.2 об. %; для ОКР (110) – 4.8 об. % и для ОКР (311) – 2.8 об. %.

В течение времени нахождения водорода в кристаллической решетке мембранного фильтра для дополнительных фаз вариации параметров элементарной ячейки более существенные по сравнению с изменениями параметров элементарной ячейки основной фазы (рис. 3а). Выяв-

ленные вариации параметров элементарной ячейки свидетельствуют, что для дополнительных фаз характерны более значительные поля деформаций в кристаллической решетке как для исходного состояния, так и после гидрирования мембранного фильтра, вплоть до 8616 ч релаксации. Для состояний длительной релаксации 16600 и 18640 ч отмечено уменьшение деформационных искажений кристаллической решетки (рис. 3б).

Для состояний до гидрирования полученный результат значительных деформационных локальных напряжений кристаллической решетки мы полагаем закономерным – дополнительная фаза обогащена атомами свинца, которые значительно превосходят атомы металла-растворителя (палладия) по размеру. Являясь для решеток палладия дефектами первого рода, атомы свинца создают локальные напряжения и упругие деформации.

При гидрировании мембранных фильтров диффузия водорода в эти области локальной деформации повышает градиент полей деформации. Рентгеновские данные показали (рис. 3а), что для состояний сплава до гидрирования и 8616 ч

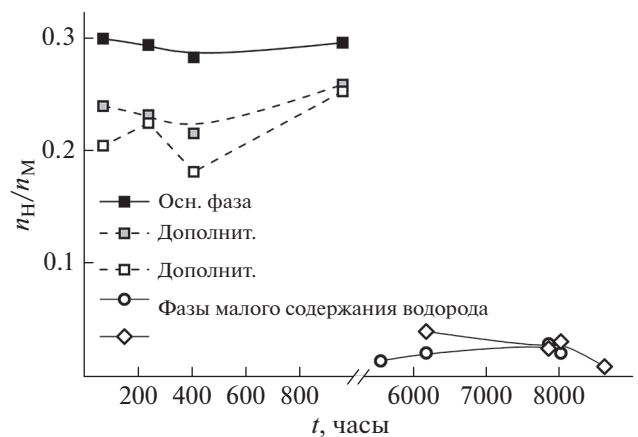


Рис. 2. Изменение содержания водорода в кристаллической решетке сплава в зависимости от времени релаксации сплава.

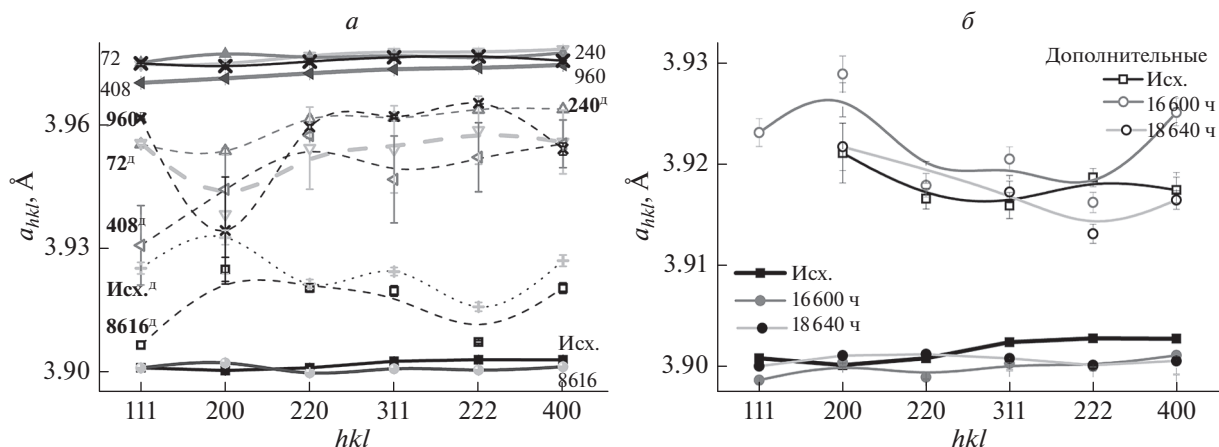


Рис. 3. Параметры элементарных ячеек основной и дополнительной фаз мембранного фильтра: для состояний до гидрирования и по прошествии 72, 240, 960, 8616 ч после него (а); для состояний до гидрирования и длительной (16600 и 18640 ч) релаксации после него (б).

релаксации после него элементарная ячейка дополнительной фазы имеет искажения — она несколько вытянута по кристаллографическому направлению (100), где модуль Юнга для палладия и его сплавов наименьший [16].

Концепция влияния фактора размерного несоответствия атомов компонент сплава на формирование локальных напряжений в кристаллической решетке, фазового состава и физических свойства материалов давно рассматривается в той либо иной форме в целом ряде работ [19–21]. При востребованности для научно-технического прогресса новых материалов с особыми свойствами эта проблема остается по-прежнему злободневной [22, 23]. В этом контексте дальнейшее изучение системы Pd–Pb является задачей актуальной и определяет перспективы совершенствования комплекса специфических свойств, необходимых для высокой производительности мембранных сплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отмечены особенности формирования гидридного состояния сплава палладий–свинец.

Выявлена стадийность процесса релаксации гидрированного сплава, следовательно, и развития дефектной структуры при сопровождающих этот процесс дилатациях кристаллической решетки.

Установлена возможность применения гидрирования для устранения градиента распределения дополнительной фазы по ОКР (hkl) с целью снижения локальных дилатационных искажений кристаллической решетки.

Авторы выражают благодарность профессору Вербецкому Виктору Николаевичу и сотрудни-

кам лаборатории энергоемких и каталитически активных веществ химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова за помощь в гидрировании образцов.

Мембранные фильтры изготовлены сотрудниками Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН в рамках темы государственного задания № 075-00715-22-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кольчугина Н.Б., Рощан Н.Р. // Журн. Росс. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2006. Т. 50. № 4. С. 36.
2. Алефельд Г., Фелькл И. Водород в металлах. Т. 1. М.: Мир, 1981. 475 с.
3. Горбунов С.В., Канныкин С.В., Пенкина Т.Н. и др. // Металлы. 2017. № 1. С. 63; Gorbunov S.V., Kannykin S.V., Penkina T.N. et al. // Russ. Metallurgy (Metally). 2017. V. 2017. No. 1. P. 54.
4. Al-Mufachi N.A., Rees N.V., Steinberger-Wilkens R. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2015. V. 47. P. 540.
5. Рытвин Е.И., Лебедеко И.Ю., Тыкочинский Д.С., Васекин В.В. // Журн. Росс. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2006. Т. 50. № 4. С. 41.
6. Савицкий Е.Г. Благородные металлы. Справочное издание. М.: Металлургия. 1984, 592 с.
7. Grashoff G.J., Pilkington C.E., Corti C.W. // Platinum Met. Rev. 1983. V. 27. No. 4. P. 157.
8. Uskov I.V., Moskvichev V.V., Belyaev S.V., Uskov D.I. // J. Siberian Federal Univ. Engin. Technol. 2014. V. 4. No. 7. P. 449.
9. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. // Crystal Res. Technol. 2020. V. 55. No. 5. Art. No. 1900184.
10. Светогоров Р.Д. Dionis – Diffraction Open Integration Software. Св-во о гос. рег. прогр. для ЭВМ № 2018660965.

11. *Wojdyr M.* // *J. Appl. Crystallography*. 2010. V. 43. P. 1126.
12. *Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.* Теория дифракции рентгеновских лучей. М.: МГУ, 1978. 278 с.
13. *Акимова О.В., Svetogorov R.D., Gorbunov S.V.* // *Key Engin. Mater.* 2022. V. 910. P. 767.
14. *Акимова О.В., Авдюхина В.М., Левин И.С., Ревкевич Г.П.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2015. № 9. С. 1246; *Акимова О.В., Avdyukhina V.M., Levin I.S., Revkevich G.P.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2015. V. 79. No. 9. P. 1101.
15. *Акимова О.В., Светогоров Р.Д.* // *Физ. мет. и металловед.* 2021. Т. 122. № 4. С. 402; *Акимова О.В., Svetogorov R.D.* // *Phys. Met. Metallography*. 2021. V. 122. No. 4. P. 376.
16. *Куттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 791 с.
17. *Кацнельсон А.А., Князева М.А., Олемской А.И., Ревкевич Г.П.* // *Вестн. МГУ. Сер. 3. Физ. и астрон.* 1997. № 6. С. 46. // *Katsnelson A.A., Knyazeva M.A., Olemskoi A.I., Revkevich G.P.* // *Moscow Univ. Phys. Bull.* 1997. V. 52. No. 6. P. 63.
18. *Кацнельсон А.А., Князева М.А., Олемской А.И., Ревкевич Г.П.* // *ФТТ*. 1997. Т. 39. № 7. С. 1275. // *Phys. Solid State*. 1997. Т. 39. No. 7. С. 1132.
19. *Гинье А.* Неоднородные металлические твердые растворы: атомно-кристаллическое строение, свойства и методы рентгенографического исследования. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 158 с.
20. *King H.W.* // *J. Mater. Sci.* 1966. No. 1. P. 79.
21. *Sacamoto Y., Baba K., Flanagan T.B.* // *Z. Physikal. Chem. Neue Folge*. 1988. V. 158. P. 223.
22. *Shilkrot L.E., Srolovitz D.J., Tersoff J.* // *Phys. Rev. B*. 2000. V. 62. No. 12. P. 8397.
23. *Dorin C., Mirecki J., Millunchick J.M. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. No. 25. P. 4118.

Deformation behavior of hydrogenated palladium-based membrane alloy

O. V. Akimova^{a, *}, R. D. Svetogorov^b, S. V. Gorbunov^c, N. R. Roshan^c

^a *Department of Solid-State Physics, Lomonosov State University, Moscow, 119991 Russia*

^b *National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia*

^c *Baykov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia*

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

The response of the palladium-lead system to hydrogen exposure was determined by the method of precision X-ray diffraction using synchrotron radiation. The kinetics of deformation processes the hydrogenated system during its relaxation at room temperature and pressure is shown. Hydrogenation was carried out for 300°C and pressure 16 atm.