

УДК 538.91

КИНЕТИКА ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ ДИФФУЗИОННЫХ ФИЛЬТРОВ-МЕМБРАН СИСТЕМЫ Pd–Y ПОСЛЕ ГИДРИРОВАНИЯ

© 2020 г. О. В. Акимова^{а, *}, А. А. Велигжанин^б, Р. Д. Светогоров^б

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

^бНИЦ “Курчатовский институт”, Москва, 123182 Россия

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

Поступила в редакцию 14.01.2020 г.

После доработки 17.02.2020 г.

Принята к публикации 20.02.2020 г.

Выполнено комплексное исследование релаксационных процессов структуры, фазового состава и особенностей топологии поверхности диффузионных фильтров-мембран сплава Pd_{0,93}Y_{0,07} после гидрирования. Показано различие в развитии дефектов в результате их взаимодействия с абсорбированным водородом. Рассмотрены релаксационные процессы в двух случаях: формирования при гидрировании в одной из мембран богатой водородом β-фазы, наличия в металлическом сплаве области несмешиваемости разбавленного твердого раствора водорода (α-фазы) и гидридной β-фазы. Представлен сравнительный анализ изменений эффективного размера областей когерентного рассеяния и микродеформаций в них на начальном этапе удержания водорода в структуре сплава на основе палладия. Исследование особенностей релаксации диффузионных фильтров после гидрирования выявило значимые фазовые преобразования и изменения параметров субструктуры систем Pd–Y–H.

Ключевые слова: рентгеновская дифракция, синхротронное излучение, водород, микродеформации, субструктура.

DOI: 10.31857/S1028096020090022

ВВЕДЕНИЕ

Водород является альтернативным источником возобновляемой энергии [1, 2], однако взрывоопасен и химически активен. Этот элемент обладает высокой проникающей способностью и диффузионной подвижностью [3–5] и при взаимодействии с металлами влияет на их многие структурно-чувствительные характеристики [4–7]. В ряде работ отмечено его влияние на степень дисперсности металлических сплавов [7, 8] и диффузионную подвижность их элементов [9, 10].

Палладию и сплавам на его основе свойственна исключительно высокая избирательная водородопроницаемость [4, 6, 10], что обусловило их востребованность в диффузионных методах получения водорода высокой степени чистоты [6, 10–12]. Добавление ряда элементов к палладию улучшает прочностные характеристики диффузионных фильтров-мембран [13]. Растворение водорода в таких сплавах – процесс экзотермический [13, 14], причем выявлена рекордная водородопроницаемость сплавов системы Pd–Y по сравнению с другими бинарными твердыми растворами на основе палладия [6, 10–12]. Предельная концентрация иттрия в области непрерывных

твердых растворов Pd–Y составляет 13 ат. % [13, 15]. Его атомный радиус превышает радиус атома палладия на 30%, что делает этот легирующий элемент исключением из правила Юм–Розери [16] и создает трудности сохранения гомогенности сплава при взаимодействии с водородом, если содержание иттрия в диффузионных фильтрах выше 10 ат. % [13].

Вышесказанное обуславливает интерес к системе Pd–Y–H как к технологически перспективной для изучения поведения водорода в металлических сплавах. В работе продолжено исследование эволюции структуры гидрированных диффузионных фильтров-мембран, начатое в [17, 18]. Цель исследования – влияние водорода на трансформацию дефектов в процессах релаксации систем Pd–Y–H [18].

ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ ДИФРАКЦИОННЫХ ДАННЫХ

Мембраны состава Pd_{0,93}Y_{0,07} толщиной 50 мкм получены научно-исследовательской группой Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН) в высоком

вакууме электродуговой печи из палладия чистотой 99.95% и иттрия двойной дистилляции (99.98%). Подробное описание методики изготовления мембран приведено в [6]. В обеих мембранах до гидрирования определена матричная фаза, характеризующаяся гранецентрированной кубической (ГЦК) элементарной ячейкой, и дополнительные (ГЦК), обедненные иттрием фазы [17]. Максимальное содержание таких дополнительных к основной фазе отмечено для областей когерентного рассеяния (ОКР) (111) – до 0.1 долей. Подробно различия исходного состояния мембран, гидрированных в установке типа Сиверта при 300°C и давлении водорода 16 атм., обусловленные гомогенизирующим отжигом одной из них, показаны в [17]. После гидрирования релаксация мембран проходила при комнатной температуре и внешнем атмосферном давлении (в нормальных условиях). Рентгенографическое исследование изменений структурного состояния мембран в процессе релаксации после гидрирования выполнено на уникальном оборудовании станции “Белок” Курчатовского источника синхротронного излучения [19]. Условия получения дифракционной картины достаточно подробно описаны в [17]. Исследования микроструктуры и топологии поверхности мембран проведены с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) высокого разрешения Supra MSU 40-30-87 с системой микроанализа INCA (Германия). Изображения поверхности мембран были получены в режиме детектирования как вторичных, так и отраженных электронов при ускоряющем напряжении 10 кВ с разрешением от 20 нм до 20 нм.

Зависимости интенсивности дифрагированного пучка (I) от двойного угла дифракции (2θ) получены по двумерным картинам дифракции с использованием программного обеспечения Dionis [20]. Рентгеновские данные анализировали согласно кинематической теории дифракции [21]. Проведен анализ изменения углового положения дифракционных пиков в процессе релаксации гидрированного сплава, их интенсивности и физического размытия. По угловым положениям дифракционных максимумов рассчитывали параметры элементарных ячеек a фаз, и по их изменению Δa по сравнению с негидрированным состоянием [17] определено содержание водорода в кристаллической решетке сплава по формуле [4]:

$$n_H/n_M = 4.22\Delta a_{hkl}. \quad (1)$$

Анализ физического размытия дифракционных рефлексов выявил различия в изменении дефектных подсистем мембран при взаимодействии с водородом. Профили дифракционных отражений достаточно хорошо описываются функцией Гаусса. Соотношение между физическим уширением дифракционного пика (β_{hkl}),

размерами ОКР (D_{hkl}) и микродеформациями (ϵ_{hkl}) в них определяет формула:

$$(\beta_{hkl})^2 = \left(\frac{\lambda}{D_{hkl} \cos \theta} \right)^2 + 16(\epsilon_{hkl})^2 \operatorname{tg}^2 \theta. \quad (2)$$

С целью разделения вкладов в уширение дифракционных пиков эффективных размеров ОКР (hkl) и микроискажений применяли графический метод Вильямсона–Холла [21], а именно, строили зависимости $(\beta_{hkl})^2 \cos^2 \theta_{hkl}$ от $\sin^2 \theta_{hkl}$. Это позволило оценить изменения параметров микроструктуры D_{hkl} и ϵ_{hkl} сплава на начальном этапе релаксации (до 3100 ч) после гидрирования. При определении D_{hkl} и ϵ_{hkl} использовали величины физического размытия отражений двух порядков от одной системы плоскостей, чтобы избежать эффектов, связанных с анизотропией размеров ОКР (hkl) и анизотропией величин микродеформаций в них. Измеренные интенсивности дифракционных максимумов нормировали на теоретически рассчитанную величину [22] для получения значений приведенной (нормированной) интенсивности. Далее речь будет идти только о нормированных интенсивностях.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ эволюции структуры гидридной β -фазы

Рассмотрение изменений структурно-фазового состояния диффузионных фильтров-мембран при гидрировании из газовой среды и последующей релаксации начнем с мембраны I , в которой в результате окклюдирования водорода сформировались малые области гидридных основной и дополнительной β -фаз [18]. Временные интервалы, определяющие четыре состояния релаксации мембран, далее пронумерованы (1–4) и для мембраны I соответствуют 200, 400, 900 и 1240 ч релаксации (табл. 1).

На рис. 1 показаны РЭМ-изображения поверхности мембраны до гидрирования и после 2880 ч релаксации после гидрирования. Изображения получены в режиме детектирования вторичных электронов. До гидрирования границы зерен слабо различимы на поверхности мембраны (рис. 1а), наблюдается дисперсность структуры. После гидрирования и релаксации сплава при комнатной температуре в течение 2880 ч выявлены большие деформации поверхности по границам зерен (рис. 1б). Локальные участки флексинга и укрупнение микротрещин по границам зерен указывают на разрушительное для сплава взаимодействие водорода с дефектами кристаллической решетки приграничных областей зерен.

На рис. 2а показано изменение параметра элементарной ячейки основной фазы при релакса-

Таблица 1. Средневзвешенные параметры решеток фаз и содержание водорода

Состояние (время релаксации, ч)	$a_0, \text{Å}$ (осн. фаза) ($\pm 0.0009 \text{ Å}$)	$a_0, \text{Å}$ (доп. фаза) ($\pm 0.0014 \text{ Å}$)	$n_{\text{H}}/n_{\text{M}}$ (осн. фаза) (± 0.01)	$n_{\text{H}}/n_{\text{M}}$ (доп. фаза) (± 0.02)
1 ₍₂₀₀₎	4.0198	4.0531	0.30	0.44
2 ₍₄₀₀₎	4.0158	4.0569	0.28	0.45
3 ₍₉₀₀₎	4.0179	4.0415	0.29	0.39
4 ₍₁₂₄₀₎	4.0135	4.0452	0.27	0.40

ции мембраны, а на рис. 2б – параметра элементарной ячейки дополнительной фазы, более насыщенной водородом [18]. Данные приведены в едином масштабе, погрешности определения параметра элементарной ячейки основной фазы укладываются в размеры символов. В течение 1240 ч начального этапа наблюдения за кинетикой развития релаксационных структурных изменений параметр решетки для ОКР(100) обеих фаз превышает величины параметров ОКР(hkl) (рис. 2а, 2б), что свидетельствует об анизотропном искажении решетки сплава при релаксации. Также наблюдаются более значительные деформационные изменения решетки дополнительной фазы в зависимости от кристаллографического направления. По всей видимости, более существенные релаксационные процессы в случае дополнительной фазы (рис. 2б) обусловлены большими внутренними напряжениями в ее кристаллической решетке и в областях, приграничных с матричной фазой. До гидрирования параметр элементарной ячейки дополнительной фазы был меньше по сравнению с основной [17], что указывало на обеднение иттрием – до 2 ат. % либо несколько меньше в случае обогащения фазы вакансиями. Влияние этих факторов взаимообусловленное, поэтому их нельзя разделить при рентгеноструктурном анализе.

Формирование малых областей, обедненных иттрием, когерентно связанных с основной фазой, создает упругие напряжения в сплаве и повышает концентрацию вакансий [23, 24]. Повышенная концентрация вакансий и упругие напряжения в кристаллической решетке способствуют взаимодействию с водородом, что подтверждают результаты эксперимента (рис. 2а, 2б). Взаимодействие водорода с подсистемой дефектов сплава отразилось и в большем уменьшении физического размытия отражений в процессе релаксации в случае ОКР(100) обеих фаз (рис. 2в, 2г). В случае основной фазы в процессе релаксации сплава сохраняется большее физическое размытие отражений от ОКР(100) по сравнению с ОКР(110), ОКР(311), ОКР(111) (рис. 2в), что было отмечено и для исходного состояния мембраны [17].

Подобный результат свидетельствует о преобладающем влиянии винтовых дислокаций на процессы взаимодействия сплава с водородом.

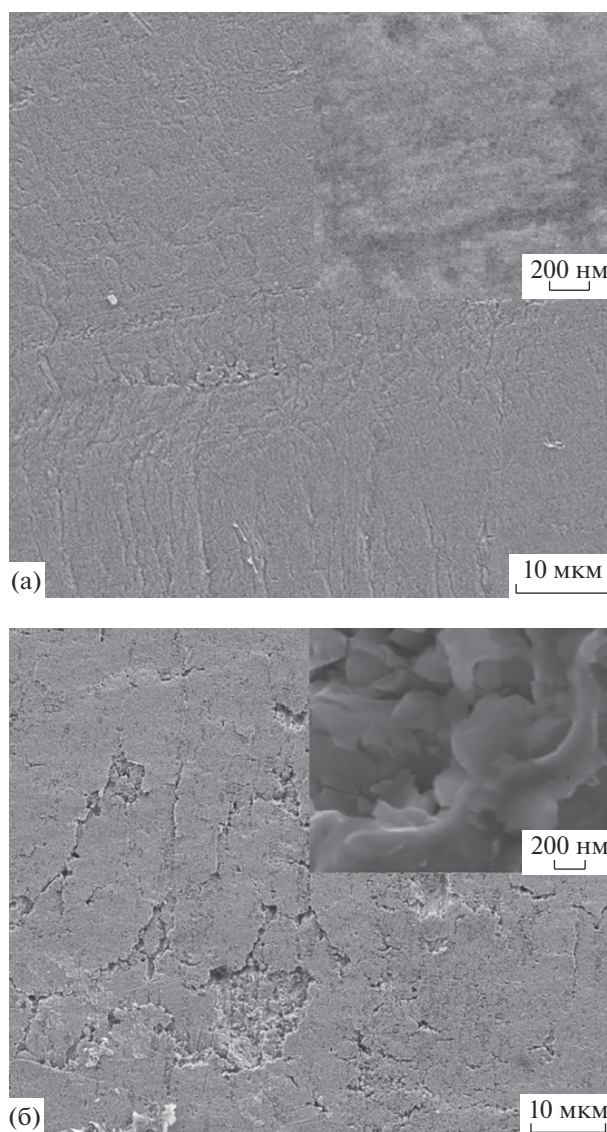


Рис. 1. Морфология поверхности фольги I: а – до гидрирования; б – после гидрирования и 2880 ч релаксации. На вставках – увеличенные изображения микроструктуры поверхности ($\times 50000$).

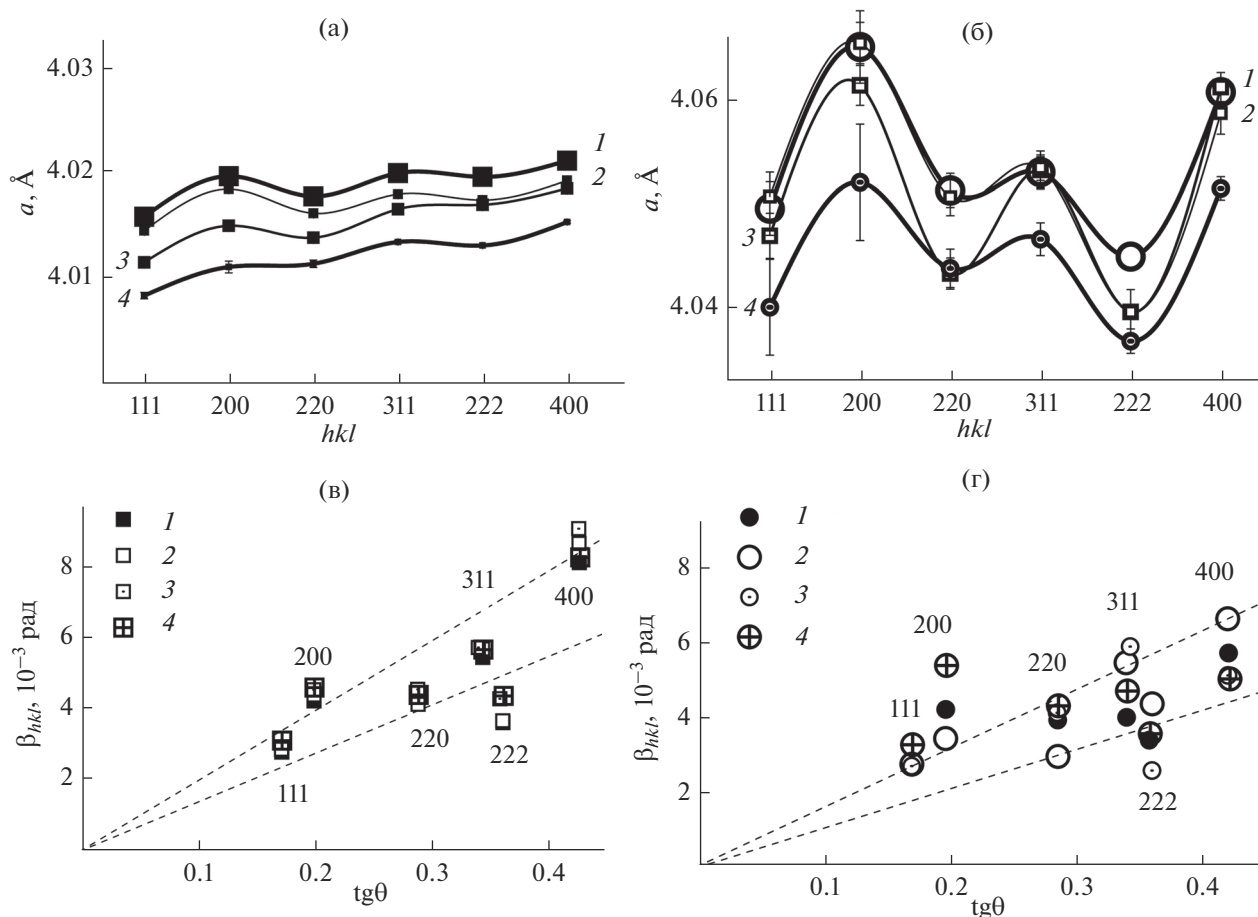


Рис. 2. Зависимость параметра решетки a от индексов дифракционных отражений для основной (а) и дополнительной (б) фаз и зависимость интегрального уширения дифракционных максимумов β_{hkl} от тангенса угла дифракции для основной (в) и дополнительной (г) фаз при временах релаксации после гидрирования: 1 – 200; 2 – 400; 3 – 900; 4 – 1240 ч.

Линейная пропорциональность величины β_{hkl} тангенсу угла дифракции, означающая преобладающее влияние микродеформаций [21], также выявлена только для физического размытия дифракционных максимумов основной фазы ОКР(100). В случае дополнительной фазы значительное уширение отражений первых порядков ОКР(100) и ОКР(111) по сравнению с дальними порядками возрастает после 400 ч наблюдения (рис. 2г), причем это возрастание больше выражено для ОКР(100). Подобное увеличение физического размытия отражений первых порядков свидетельствует о возрастающем влиянии дисперсности кристаллитов в процессе релаксации структуры. Рис. 3а, где показаны большие эффективные размеры ОКР(100) по сравнению с ОКР(111), подтверждает сделанные выводы и факт неоднородного распределения пластической деформации по нанокристаллическому металлическому сплаву [25]. В случае дополнительной фазы это увеличение максимально (в 1.5 раза) после 400 ч релаксации сплава после гидрирования.

В случае основной фазы максимум различия эффективных размеров ОКР(100) и ОКР(111) (в 1.3 раза) наблюдаем для состояния 3 (900 ч релаксации). По мере релаксации сплава его дисперсность возрастает – эффективные размеры ОКР(100) и ОКР(111) уменьшаются и сближаются (состояние 4). Аналогичные процессы при самоорганизации системы после гидрирования выявлены и для микродеформаций кристаллитов (рис. 3б).

Незначительная текстурированность мембраны [111], наблюдаемая в [17] до гидрирования, возросла в результате гидрирования в основной и дополнительной фазах практически синхронно (рис. 3а, 3б) и продолжила рост до 400 ч релаксации (состояние 2). Далее уменьшение отношения нормированных интенсивностей отражений дальних порядков (I_{222}/I_{400}) для обеих фаз свидетельствует об ослаблении текстуры [111]. Это может означать разворот кристаллитов, начавшийся в обеих фазах через 400 ч после гидрирования в результате диффузионных перемещений водорода.

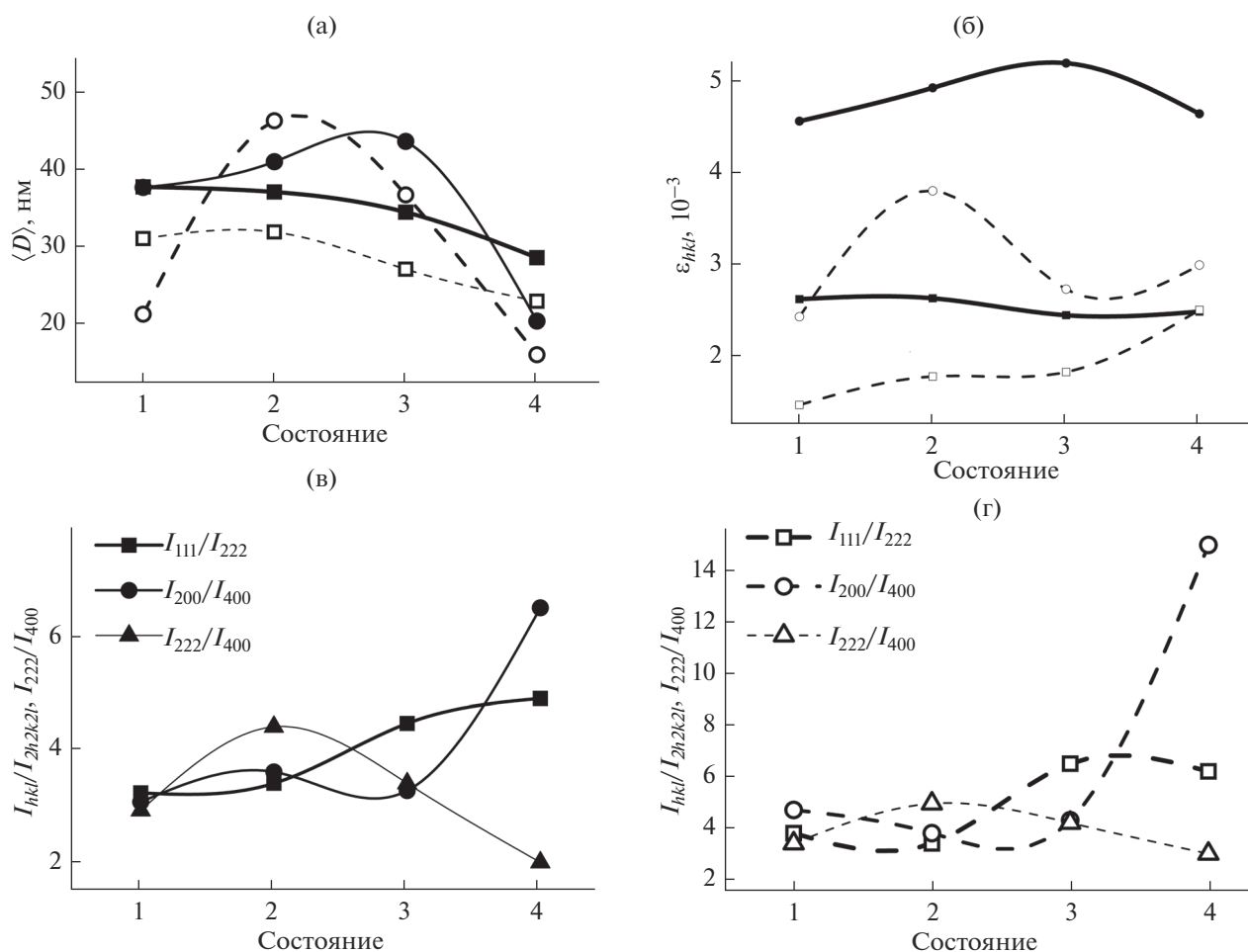


Рис. 3. Зависимость от состояния сплава: эффективных размеров $\langle D \rangle$ (а) и величин микродеформаций ε_{hkl} (б) ОКР(100) (кружки) и ОКР(111) (квадраты) основной (сплошные линии) и дополнительной (штриховые линии) фаз; (в) соотношения величин нормированных интенсивностей дифракционных максимумов основной и дополнительной (г) фаз.

да и вакансий, вероятнее всего, на границы зерен. Одновременно с ослаблением текстуры наблюдается рост интенсивности отражений первого порядка от ОКР(111) основной и дополнительной фаз (рис. 3а, 3б), что указывает на усиление роли дефектов первого класса (вакансий, микропор, дислокационных петель малого радиуса, зародышей новой фазы) [21, 23] спустя 400 ч релаксации после гидрирования. В случае ОКР(100) основной и дополнительной фаз роль таких дефектов усиливается, что обусловлено релаксационным эффектом упругих напряжений в кристаллической решетке спустя 900 ч после гидрирования. Вышесказанное позволяет определить временной промежуток в 400 ч после гидрирования в качестве периода устойчивого удержания водорода решетками обеих фаз мембраны I . Далее начинаются преобразования подсистемы дефектов, свидетельствующие о кооперативных перемещениях атомов водорода, вакансий и дислокаций.

Определенные согласно рентгенографическим данным средневзвешенные параметры ячеек фаз позволили установить (табл. 1), что через 200 ч релаксации после гидрирования в основной фазе фольги содержание водорода порядка 0.30 относительно атомов металлов, а в дополнительной — 0.44. Поскольку максимальная погрешность определения содержания водорода по параметру ячейки сплава составляет 3%, полученные данные о содержании водорода в сплаве обозначают, что в течение начальных 400 ч релаксации основная и дополнительная фазы стремятся удержать водород. Для состояния 2 выявлено равное количество водорода (0.02), покинувшее решетку основной фазы и поступившее в дополнительную. А вот для состояния 3 (900 ч релаксации) наблюдаем уменьшение “возврата” водорода из дополнительной фазы в основную при уменьшении содержания водорода в дополнительной фазе. В течение последующих 340 ч система стремится к

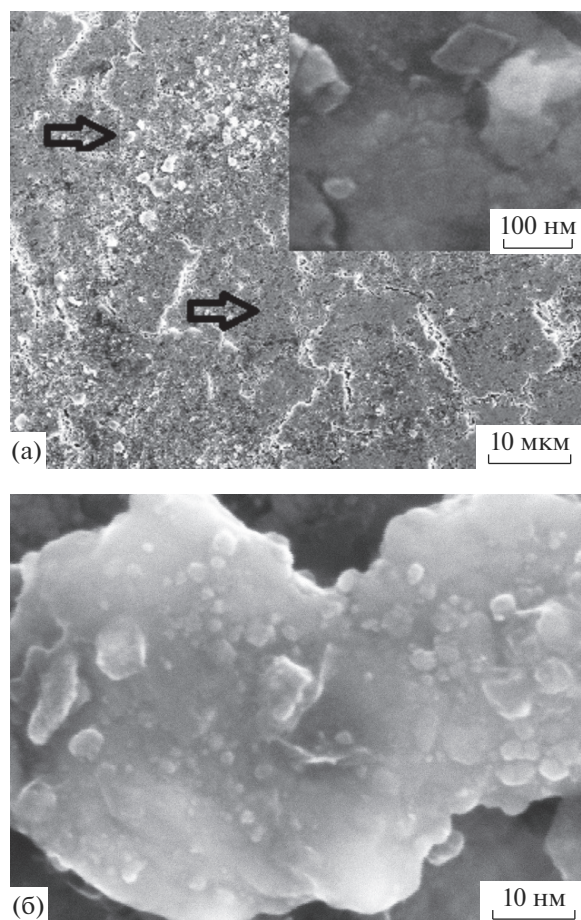


Рис. 4. Морфология поверхности гидрированной мембраны 2 для времени релаксации 3600 ч (на вставке – высокодисперсная ячеистая субструктура внутренней области одного из зерен) (а) и увеличенное изображение области ($\beta + \alpha$) этой поверхности (б).

“возврату” водорода в дополнительную фазу. “Колебательные” изменения параметров элементарных ячеек фаз определены в течение 1240 ч и выявляют диффузионные процессы между кристаллитами фаз при постепенном оттоке водорода на границы зерен либо к поверхности мембраны и десорбции. Далее рассмотрим эволюцию структуры мембраны 2 в процессе ее дегазации при комнатной температуре и давлении.

Анализ эволюции области несмешиваемости разбавленного твердого раствора водорода в металлической решетке сплава и гидридной фазы

РЭМ-изображения поверхности исходного состояния мембраны 2, приведенные в [17], выявляют равноосную, по сравнению с рассмотренной выше субструктурой мембраны 1, форму кристаллитов сплава в случае гомогенизирующего отжига (рис. 1а). Морфология поверхности мембраны 2 для 3600 ч релаксации после гидрирова-

ния показана на рис. 4. Неоднородный сложный контраст выявляет высокий уровень внутренних напряжений в материале. Видны микротрещины по границам зерен (рис. 4а, указаны стрелками). Высокодисперсная ячеистая субструктура внутренней области одного из зерен показана в увеличенном масштабе на рис. 4а, на рис. 4б – морфология области ($\beta + \alpha$) с высокоугловыми границами. Наблюдаются равноосные и пластинчатые выделения α -фазы с развитой дислокационной структурой и процессы рекристаллизации. Возникновение областей высокоугловых границ блоков в обеих мембранах и микротрещин на этих границах (рис. 1б, 4а) свидетельствует о значительной пластической деформации поверхности мембран в процессах гидрирования. Но деформации поверхности в случае нахождения гидрированного сплава в двухфазной области кардинально отличаются от деформаций, выявленных для поверхности мембраны 1. Эти результаты весьма важны, если учесть, что возможность формирования самой области ($\beta + \alpha$) в сплаве $\text{Pd}_{0.93}\text{Y}_{0.07}$ установлена впервые [18].

Флекинг не свойственен поверхности мембраны 2, что можно объяснить различиями начальных структурных состояний мембран. Более разнородная форма кристаллитов мембраны 1 обусловила значительные деформационные напряжения в приграничных областях зерен при распределении диффузионных потоков водорода, что спровоцировало разрывной механизм отслаивания чешуек на поверхности мембраны (рис. 1б).

Зависимость объемного содержания β -фазы в мембране 2 (рис. 5а) от кристаллографического направления в решетке сплава, соотношения нормированных интенсивностей (рис. 5б) и флуктуации уширения дифракционных максимумов фаз (рис. 5в, 5г) выявляет процессы самоорганизации структуры в течение 3100 ч после гидрирования. Наибольшая интенсивность фазовых преобразований выявлена в течение первых 2000 ч после гидрирования (рис. 5а). Для состояния 1 (24 ч релаксации) определена большая неравномерность распределения водорода в структуре сплава по сравнению с другими состояниями мембраны.

В ОКР(111) доля β -фазы составляет 97% в этом состоянии, что является наибольшей ее концентрацией. В ОКР(110) в этом же состоянии сплава доля β -фазы наименьшая и составляет 89% (рис. 5а). В течение 3100 ч релаксации идут процессы перераспределения водорода и уменьшения дилатации решетки фазы (состояния 2–4). Возрастание отношения интенсивностей I_{222}/I_{400} для β -фазы (рис. 5б), усиливающееся после 2000 ч релаксации, свидетельствует об идущем развороте кристаллитов в направлении [111]. Величины

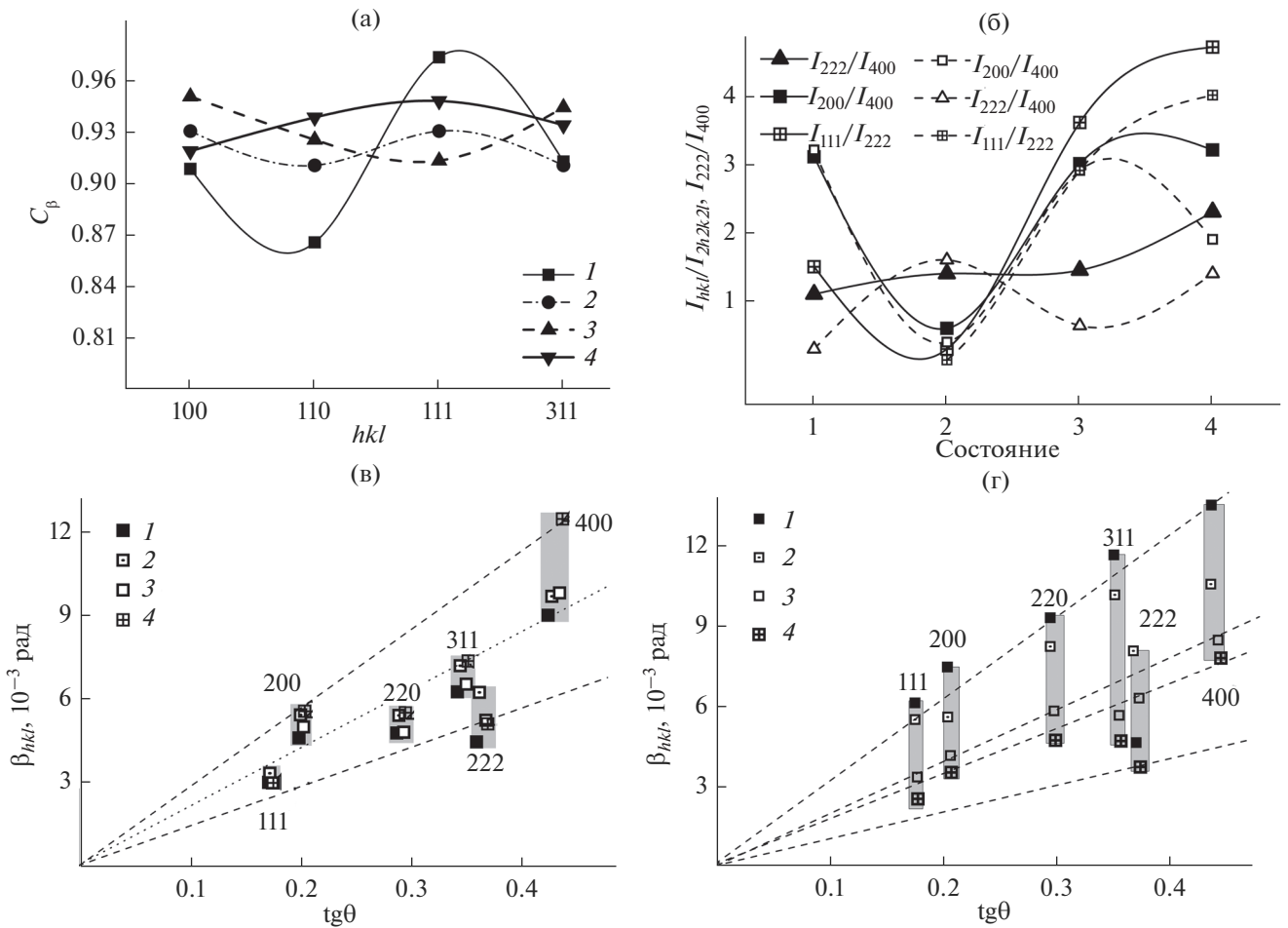


Рис. 5. Зависимость концентрации C_β -фазы от индексов дифракционных отражений (а) при временах релаксации после гидрирования: 1 – 24; 2 – 400; 3 – 2000; 4 – 3100 ч. Зависимость отношения величин нормированных интенсивностей отражений от ОКР(100) и ОКР(111) от состояния релаксации (б). Зависимость физического размытия β_{hkl} дифракционных максимумов β -фазы (в) и α -фазы (г) от состояния релаксации сплава (1–4) после гидрирования.

I_{200}/I_{400} и I_{111}/I_{222} в течение начальных 400 ч релаксации мембраны уменьшаются в β - и α -фазах, что свидетельствует об ослаблении влияния дефектов первого класса. При дальнейшей релаксации их влияние возрастает. Наиболее сильно, в четыре раза, оно возрастает в случае ОКР(111).

Описанные процессы подтверждает характер изменений физического уширения дифракционных отражений β - и α -фаз. В β -фазе (рис. 5в) наблюдается небольшое увеличение физического уширения максимумов ОКР(111) в течение первых 360 ч релаксации сплава. Далее уширение становится таким же, как в состоянии 1 (24 ч релаксации). В случае ОКР(100) наблюдается непрерывный рост уширения максимумов в течение 3100 ч релаксации сплава, значительный на этапе от 2000 до 3100 ч релаксации. Для ОКР(100) и ОКР(111) сохраняется линейная зависимость уширения от тангенса угла дифракции. Полученный результат отражает общую тенденцию про-

цессов в мембране 1, а именно развитие подсистемы дефектов в упруго мягком [21] направлении [100]. В случае α -фазы наблюдается уменьшение уширения дифракционных отражений для всех ОКР на протяжении всех 3100 ч релаксации сплава (рис. 5г).

Противофазные изменения эффективных размеров ОКР(100) и ОКР(111) β -фазы и микродеформаций в них при релаксации от 24 ч (состояние 1) до 2000 ч (состояние 3) выявили диффузионное перемещение атомов водорода между ОКР(100) и ОКР(111) β -фазы и возможное поступление его и в ОКР(100), и ОКР(111) α -фазы (рис. 6). Существенное увеличение эффективного размера ОКР(hkl) α -фазы в течение 2000 ч (рис. 6а) свидетельствует о том, что помимо прихода водорода из ОКР(hkl) β -фазы возможны кооперативные процессы перемещения водорода из приграничных областей кристаллитов α -фазы во внутренние при уходе вакансий из этой фазы.

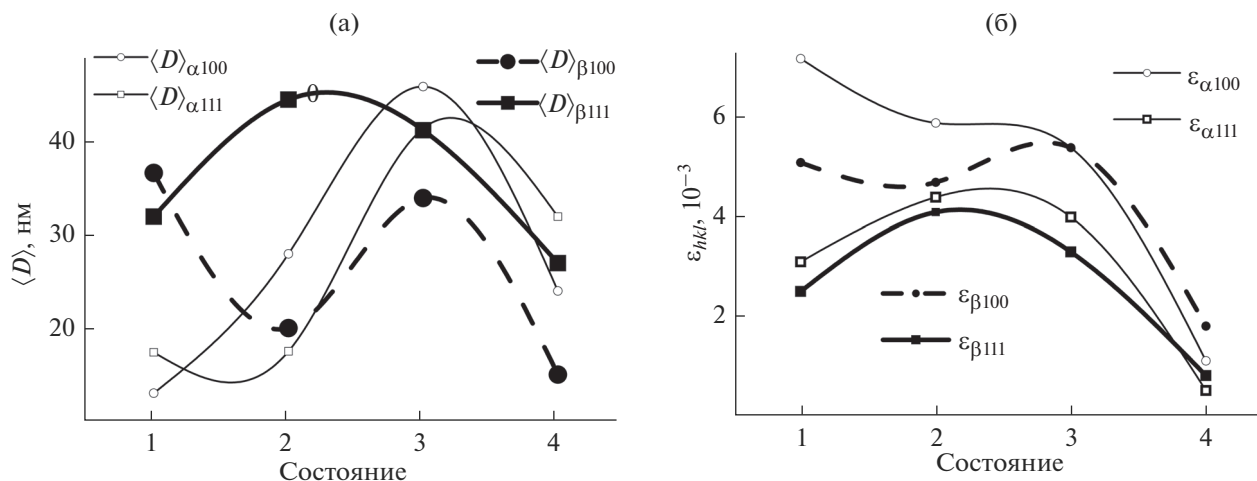


Рис. 6. Зависимость эффективных размеров $\langle D \rangle$ (а) и величины микродеформаций ε_{hkl} (б) ОКР(100) и ОКР(111) α - и β -фаз.

Одновременное уменьшение эффективных размеров ОКР(100) и ОКР(111) в обеих фазах начиная с 2000 ч релаксации (состояние 3) указывает на начало ухода водорода из структуры (рис. 6а), сопровождаемого уменьшением микродеформаций в блоках (рис. 6б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведено комплексное исследование изменений структурного состояния диффузионных фильтров-мембран на начальном этапе их релаксации после гидрирования. Релаксация мембран проходила при комнатной температуре и атмосферном давлении. Эволюция соединений Pd–Y–H с исходно различными подсистемами дефектов рассмотрена на основе анализа данных РЭМ поверхности и рентгенографического исследования с использованием синхротронного излучения.

Для мембраны, в которой в результате гидрирования сформировалась исключительно «богатая водородом» β -фаза, методами рентгеновской дифракции определено, что наиболее значительные структурные изменения происходят в ОКР(100). Выявлено устойчивое удержание абсорбированного сплавом водорода в течение 900 ч, начало процесса изменений подсистемы дефектов отмечено после 400 ч релаксации.

На поверхности мембраны выявлены области декогезии, возможная причина которых – неравноосность кристаллитов металлической системы, не подверженной гомогенизирующему отжигу перед гидрированием, и значительные деформационные процессы, обусловленные окклюдируемым водородом.

Для мембраны, в которой после гидрирования сформировалась двухфазная область ($\beta + \alpha$), релаксационные процессы в структуре наиболее сильно влияют на фазовые превращения в направлении $\langle 111 \rangle$. Отмечено одновременное протекание процессов деформации и рекристаллизации. Процесс самопроизвольного выделения водорода из структуры начинается спустя 2000 ч после гидрирования мембраны.

Проведенные исследования выявили различия в эволюции структуры гидрированных мембран, которые влияют на функциональные свойства мембран, в том числе и на способность сплава к выполнению функции промежуточного накопителя водорода.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны сотрудникам Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН) за предоставление образцов для исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stiller C., Schmidt P., Michalski J.* Storage of Renewable Electricity through Hydrogen Production // World Renewable Energy Congress-2011. Linköping, Sweden, 2011. P. 4202.
2. *Tereshchuk V.S.* // Russ. Engin. Res. 2011. V. 31. № 12. P. 1205.
3. *Minara M., Araki H., Mizuno M. et al.* // JPS Conf. Proc. 2018. V. 21. P. 011031.
4. *Алефельд Г., Фелькл И.* Водород в металлах. М.: Мир, 1981. 430 с.
5. *Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П.* Водород и физические свойства металлов и сплавов. М.: Наука, 1985. 232 с.

6. *Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R.* // *Platinum Metals Rev.* 2011. V. 55. Iss. 1. P. 3.
7. *Никитенков Н.Н., Кудрявцева Е.Н., Чернов И.П. и др.* // *Изв. Томск. политех. ун-та.* 2008. Т. 313. № 2. С. 105.
8. *Акимова О.В., Щетинин И. В.* // *Физика металлов и металловедение.* 2016. Т. 117. № 11. С. 1.
9. *Авдюхина В.М., Акимова О.В., Левин И.С., Ревкевич Г.П.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2014. № 1. С. 44.
10. *Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кольчугина Н.Б., Рощан Н.Р.* // *Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева.* 2006. Т. L. № 4. С. 36.
11. *Conde J.J., Maroño M., Sánchez-Hervás J. M.* // *Separation Purification Rev.* 2017. V. 46. № 2. P. 152. <https://doi.org/10.1080/15422119.2016.1212379>
12. *Al-Mufachi N.A., Rees N.V., Steinberger-Wilkens R.* // *Renewable Sustainable En Rev.* 2015. V. 47. P. 540.
13. *Sakamoto Y., Kajihara K., Fukusaki Y., Flanagan T.B.* // *Z. Phys. Chem. Neue Folge.* 1988. B. 159. S. 61.
14. *Wang D., Flanagan T.B.* // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 709. P. 633.
15. *Вол А.Е., Каган И.К.* // *Строение и свойства двойных металлических систем.* М.: Наука, 1976. Т. 3. С. 743.
16. *Юм-Розери В.* Введение в физическое металловедение. М.: Металлургия, 1965. 203 с.
17. *Акимова О.В., Велигжанин А.А.* // *Физика металлов и металловедение.* 2019. Т. 120. № 10. С. 1050. <https://doi.org/10.1134/S0015323019080023>
18. *Акимова О.В., Велигжанин А.А., Светогоров Р.Д. и др.* // *Физика металлов и металловедение.* 2020. Т. 121. № 2. С. 172. <https://doi.org/10.31857/S0015323020020023>
19. *Lazarenko V.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V. et al.* // *Crystals.* 2017. V. 7. № 11. P. 325.
20. *Светогоров Р.Д.* “Dionis – Diffraction Open Integration Software”. Св. гос. регистрации программы для ЭВМ № 2018660965.
21. *Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.* Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: МГУ, 1978. 278 с.
22. *Акимова О.В., Велигжанин А.А.* // *Физика металлов и металловедение.* 2018. Т. 119. № 9. С. 888. <https://doi.org/10.1134/S001532301809024>
23. *Кривоглаз М.А.* Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев: Наук. думка, 1983. 408 с.
24. *Хачатурян А.Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов М.: Наука, 1974. 193 с.
25. *Малыгин Г.А.* // *Физика твердого тела.* 2006. Т. 48. № 4. С. 651.

Kinetics of Evolution of Structure of Diffusion Filters-Membranes of Pd–Y System after Hydrogenation

O. V. Akimova^{1,*}, A. A. Veligzhanin², R. D. Svetogorov²

¹*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

²*National Research Center Kurchatov Institute, Moscow, 123181 Russia*

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

A comprehensive study of the relaxation processes of the structure, phase composition, and surface topology of the diffusion filters-membranes of the Pd_{0.93}Y_{0.07} alloy after hydrogenation is performed. The difference in the development of defects as a result of their interaction with absorbed hydrogen is shown. Relaxation processes are considered in two cases: the formation of a hydrogen-rich β -phase in one of the membranes during hydrogenation and the presence in the metal alloy of the immiscibility region of the dilute solid solution of hydrogen (α -phase) and hydride β -phase. A comparative analysis of changes in the effective size of coherent scattering regions and micro deformations in them at the initial stage of hydrogen retention in the structure of a palladium-based alloy is presented. The study of the relaxation features of diffusion filters after hydrogenation revealed significant phase transformations and changes in the substructure parameters of the Pd–Y–H systems.

Keywords: X-ray diffraction, synchrotron radiation, hydrogen, micro deformations, substructure, palladium.