

УДК 538.91

## СВЕРХСТРУКТУРНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В ГИДРИРОВАННЫХ ДИФФУЗИОННЫХ ФИЛЬТРАХ-МЕМБРАНАХ СИСТЕМЫ Pd–In–Ru

© 2020 г. О. В. Акимова\*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 22.01.2019 г.

После доработки 06.02.2019 г.

Принята к публикации 07.02.2019 г.

На примере сплава на основе палладия, а именно системы Pd–In–Ru, рассмотрены особенности наноструктуры диффузионных фильтров-мембран по данным рентгеновской дифракции с применением синхротронного излучения. Проведен сравнительный анализ физического размытия структурных и сверхструктурных отражений. Показано различное влияние гидрирования мембран на матричную фазу и сверхструктурные домены.

**Ключевые слова:** рентгеновская дифракция, синхротронное излучение, сверхструктура, субструктура.

**DOI:** 10.31857/S1028096020010021

### ВВЕДЕНИЕ

Потребность в водороде высокой степени чистоты возрастает с каждым годом. Он необходим для целого ряда инновационных технологий и проектов [1–4]. При диффузионной сепарации из водородсодержащих газовых смесей избирательная проницаемость палладия обеспечивает высокий уровень восстановления водорода (вплоть до 99%) и наивысшую степень его очистки от примесей (свыше 99.9999%) [5–7]. Гидрирование металлических фильтров-мембран в процессе работы приводит к возникновению упругих остаточных деформаций в матрице сплава [8], значительному росту концентрации вакансий [9, 10], активизирует диффузионные перемещения атомов [11, 12] и миграцию границ зерен [13, 14]. Отмеченное после гидрирования увеличение степени дисперсности субструктуры [15, 16] ограничивает дислокационный механизм пластической деформации и может повысить твердость материала. Показатели прочности, пластичности и водородопроницаемости [17–21] металлических диффузионных фильтров особенно чувствительны к изменениям концентрационной гомогенности сплава и к возникновению областей упорядочения [20, 22, 23]. Необходимо более глубокое понимание процессов формирования и развития областей сверхструктурного упорядочения при гидрировании мембран.

Цель настоящей работы – анализ дифракционного размытия структурных и сверхструктурных рефлексов, полученных с использованием

синхротронного излучения (СИ) для диффузионных фильтров-мембран системы Pd–In–Ru [24].

### ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДИКА АНАЛИЗА ДИФРАКЦИОННЫХ ДАННЫХ

Мембраны указанного состава были изготовлены исследовательской группой Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) [5] из материалов высокой степени чистоты (~99.9%). Порядок изготовления мембран толщиной 50 мкм и результаты их работы в качестве фильтров в установке по определению водородопроницаемости подробно рассмотрены в [5].

После работы в качестве диффузионных фильтров мембраны (фольгу 1 и фольгу 2) хранили в нормальных условиях (комнатная температура и давление). С целью изучения изменения структурного состояния сплава Pd–(6 мас. %)In–(0.5 мас. %)Ru в процессе релаксации после гидрирования фольгу 2 в 2011 г. электролитически насыщали водородом (электролит – 4% водный раствор NaF) в течение 0.5 ч при плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup> [11]. После насыщения ее исследовали методами рентгеновской дифрактометрии с использованием CuK<sub>α1</sub>-излучения [11]. Съемку проводили по схеме фокусировки Брэгга-Брентано. Дифракционные отражения соответствовали кубической сингонии матрицы сплава на основе палладия (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Были получены рентгенографические данные о структуре слоя твердого

раствора на основе палладия толщиной до 6 мкм со стороны насыщения фольги водородом (*A*) и с противоположной стороны (*B*) [9, 11, 25]. С целью уточнения фазового состава фольг по их полной толщине 50 мкм был выполнен рентгеновский эксперимент в угловом диапазоне  $11^\circ$ – $40^\circ$  на оборудовании станции “Структурное материаловедение” Курчатковского источника синхротронного излучения [24, 26, 27]. Съемка мембран и эталонного порошкового образца-стандарта  $\text{CeO}_2$  с использованием СИ проводилась в идентичных условиях в геометрии “на пропускание” [24]. Было установлено, что положения присутствующих на дифрактограммах интенсивных максимумов соответствуют гранцентрированной кубической решетке “базисной” фазы фольг [11]. Также эксперимент с использованием СИ [24] показал, что на дифрактограммах в области  $5^\circ$ – $10^\circ$  присутствуют рефлексы, отвечающие областям сверхструктурного упорядочения атомов металлов. Эти отражения соответствуют двум фазам:  $\text{Au}_3\text{Cu}$ – $(\text{Pd}_3\text{In})$  и  $\text{AuCu}$ – $(\text{PdIn})$  [23]. Различия профилей сверхструктурных рефлексов на дифрактограммах [24] указали на возможное влияние электролитического гидрирования на процессы порядок–беспорядок [22] в областях сверхструктурного упорядочения атомов металлов.

В настоящей работе согласно методике, подробно рассмотренной в [28], проведен анализ возможных причин физического размытия дифракционных пиков, отвечающих областям сверхструктурного упорядочения в системе Pd–In–Ru. Аппроксимация дифракционных профилей проводилась с использованием программного пакета Fituk-0.9.8 [29].

Так как фазовая диаграмма системы Pd–In–Ru в литературе отсутствует, то, учитывая небольшую концентрацию атомов Ru в сплаве, близкие порядковые номера химических элементов Pd и Ru в таблице Д.И. Менделеева (46 и 44 соответственно) и схожие атомные факторы рассеяния, при анализе структурного состояния мембран рассматривали фазовую диаграмму системы Pd–In [30].

Для обеих фольг были проанализированы угловые зависимости  $\beta_{hkl}(\text{tg}\theta_{hkl})$  и  $\beta_{hkl}(\text{sec}\theta_{hkl})$  с целью установления характера распределения дислокаций (хаотического или с образованием малоугловых границ типа полигонизации). Функция Гаусса хорошо описывала профили дифракционных отражений. В этом случае [28] соотношение между физическим уширением дифракционного пика ( $\beta_{hkl}$ ), размерами областей когерентного рассеяния ( $D_{hkl}$ ) и микродеформациями ( $\epsilon_{hkl}$ ) в них имеет вид:

$$(\beta_{hkl})^2 = \left( \frac{\lambda}{D_{hkl} \cos \theta} \right)^2 + 16(\epsilon_{hkl})^2 \text{tg}^2 \theta. \quad (1)$$

При определении параметров микроструктуры использовали величины физического размытия пиков для двух порядков отражения от одной системы плоскостей, чтобы избежать эффектов, связанных с анизотропией размеров областей когерентного рассеяния (ОКР(*hkl*)) и величин микродеформаций в них.

Построение зависимостей  $(\beta_{hkl})^2 \cos^2 \theta_{hkl}$  от  $\sin^2 \theta_{hkl}$  позволило оценить величины  $D_{hkl}$  и  $\epsilon_{hkl}$  графическим методом Вильямсона–Холла [31], разделив вклады в уширение дифракционных пиков двух параметров: эффективных размеров ОКР(*hkl*) и микроискажений. Величина  $\epsilon_{hkl} \times (\sin^2 \theta_{2h2k2l} - \sin^2 \theta_{hkl}) \geq 0$ , поэтому определение величин  $D_{hkl}$  и  $\epsilon_{hkl}$  данным методом возможно, если

$$\beta_{2h2k2l}^2 \cos^2 \theta_{2h2k2l} \geq \beta_{hkl}^2 \cos^2 \theta_{hkl}. \quad (2)$$

В случае невыполнения условия (2) эффективные размеры ОКР(*hkl*) оценивали по формуле Шеррера [32]:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}}, \quad (3)$$

где  $\lambda$  – длина волны излучения,  $k \approx 1$  – формфактор кристаллитов [28],  $\beta_{hkl}$  – физическое уширение дифракционного максимума при угле дифракции  $\theta_{hkl}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выявление сверхструктурных доменов в обеих фольгах, сходство соответствующих им дифракционных профилей (рис. 1) позволили предположить [24], что начальный этап формирования областей упорядочения активирован при первом гидрировании мембран в ходе определения их водородопроницаемости. Различия профилей отражений свидетельствуют о процессах порядок–беспорядок в доменах сверхструктурного упорядочения атомов металлов при гидрировании мембран.

Определение процессов, выявляющих действие электролитического гидрирования на сплав, следует и из анализа дифракционного уширения структурных и сверхструктурных отражений. Для обеих фольг были рассмотрены угловые зависимости  $\beta_{hkl}(\text{tg}\theta_{hkl})$  и  $\beta_{hkl}(\text{sec}\theta_{hkl})$  для “базисной фазы”. Пропорциональность дифракционного уширения отражений  $\beta_{hkl}$  величине  $\text{tg}\theta_{hkl}$  для матричной фазы обеих фольг определена более точно при линейной аппроксимации (рис. 2), что свидетельствует о дефектах, обусловленных дальнедействующими полями смещений атомов из узлов кристаллической решетки [32]. Но в случае фольги 1 (рис. 2а) на величину  $\beta_{hkl}$  преимущественно влияют хаотически распределенные в кристалли-

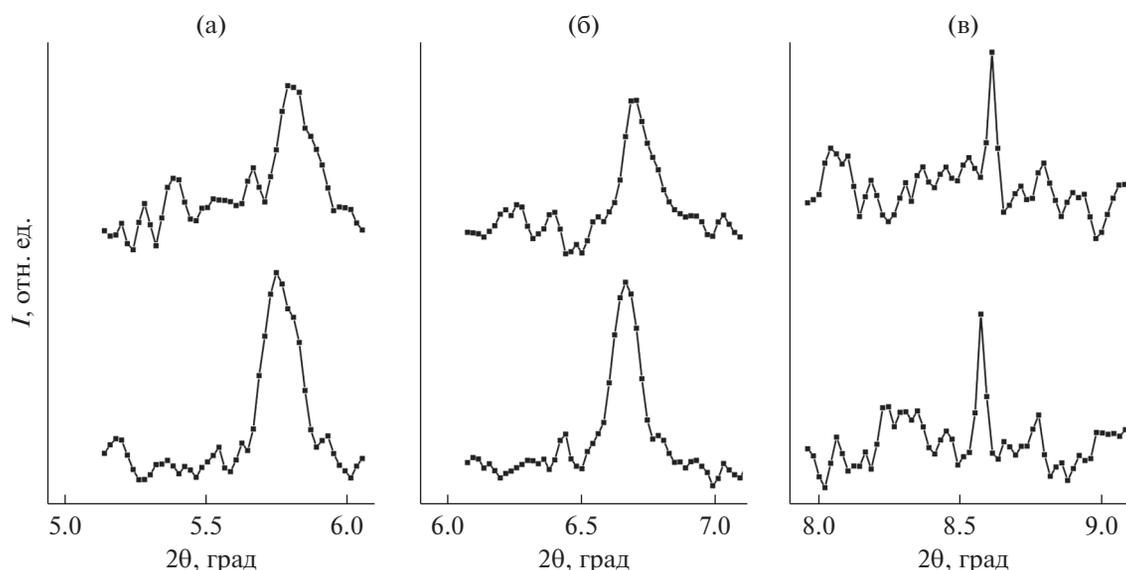


Рис. 1. Профили сверхструктурных отражений для ОКР(100) (а), ОКР(110) (б) фазы Pd<sub>3</sub>In ОКР(111) фазы PdIn (в).

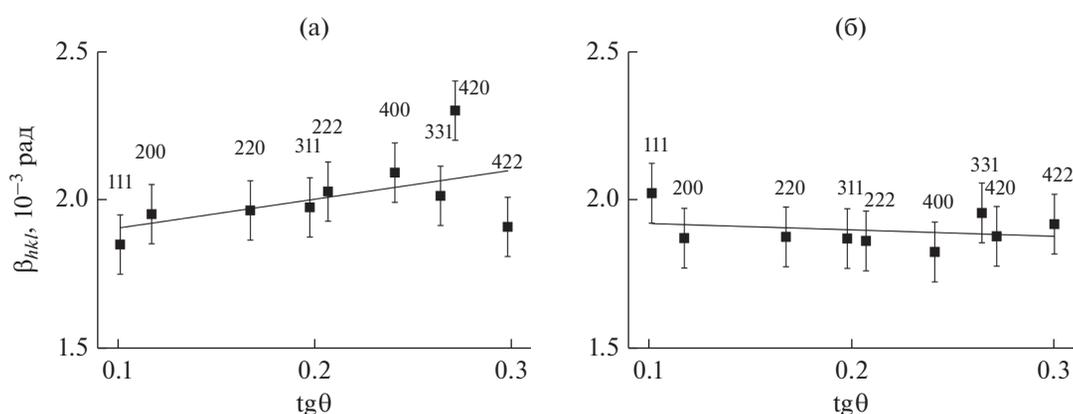


Рис. 2. Дифракционное размытие  $\beta_{hkl}$  отражений матричной фазы в зависимости от  $\text{tg}\theta$  для фольги 1 (а) и фольги 2 (б).

тах дислокации [32], и вклад в дифракционное размытие линий вносят как дисперсность структуры, так и микродеформации в блоках.

В случае фольги 2, как и в случае фольги 1, линейная пропорциональность дифракционного уширения отражений  $\beta_{hkl}$  величинам  $\text{tg}\theta_{hkl}$  определена более точно (рис. 2б), но физическое размытие  $\beta_{hkl}$  отражений ОКР(111) превышает аналогичные характеристики отражений ОКР(100), что свидетельствует о более широком распределении по концентрации легирующего компонента в ОКР(111). Ранее [25] для приповерхностного слоя (6 мкм) фольги был установлен подобный факт: более широкое распределение ОКР(100) по концентрации индия. Для ОКР(111) в приповерхностных слоях (6 мкм) было отмечено опережение событий в процессе релаксации фольги 2 после гидрирования по сравнению с ОКР(100) [25],

а именно выделение фаз концентрации, отличной от матричной. Подобные процессы ожидаемы в случае уширения распределения по концентрации ОКР( $hkl$ ).

Тот факт, что в случае ОКР(111) уширение отражений первого порядка превышает уширение отражений дальних порядков (рис. 2б), свидетельствует о преимущественном влиянии дисперсности структуры и распределении дислокаций в малоугловых границах блоков. При преобладающем вкладе в размытие отражений дисперсности структуры применение метода Вильямсона–Холла нецелесообразно, и оценка размеров ОКР(111) была проведена согласно формуле Шеррера [32]. Расчеты показали нанодисперсность структуры и практически равные размеры ОКР(100), ОКР(110) и ОКР(111) для “базисной” фазы фольг (табл. 1).

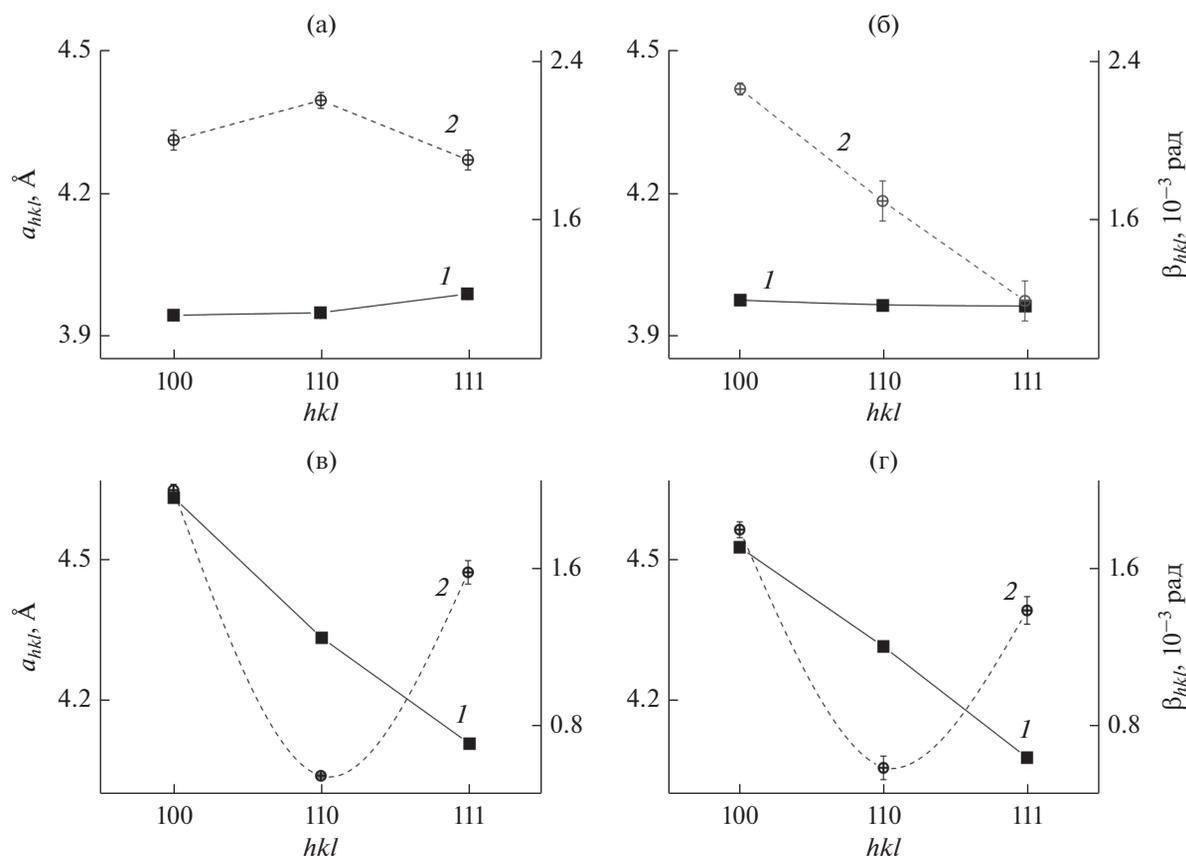
**Таблица 1.** Размеры областей когерентного рассеяния  $D$  “базисных фаз” фольг, доменов сверхструктурного упорядочения и микронапряжения ( $\epsilon_{\phi 1}$ ) в ОКР(111)

$hkl$	$D_{\phi 1}$ , нм	$\epsilon_{\phi 1} \times 10^{-3}$	$D_{(Pd_3In)\phi 1}$ , нм	$D_{(PdIn)\phi 1}$ , нм	$D_{\phi 2}$ , нм	$D_{(Pd_3In)\phi 2}$ , нм	$D_{(PdIn)\phi 2}$ , нм
100	24(1)	0.47(2)	21(1)	21(1)	23(1)	19(1)	24(1)
110	24(1)	0.75(2)	20(1)	80(1)	24(1)	26(1)	75(1)
111	26(1)	1.06(2)	20(1)	27(1)	23(1)	37(1)	30(1)

Изменение параметров  $a_{hkl}$  и  $\beta_{hkl}$  сверхструктурных фаз в зависимости от индексов Миллера показано на рис. 3. Как видно, зависимости  $a_{hkl}(hkl)$  и  $\beta_{hkl}(hkl)$  (рис. 3в, г) схожи для обеих фольг в случае сверхструктурной фазы PdIn (ошибки определения величин  $a_{hkl}$  и  $\beta_{hkl}$  сверхструктурных фаз в большинстве случаев соответствуют размерам символов). В обоих случаях соблюдается соотношение  $\beta_{100} > \beta_{110} > \beta_{111}$ , что не характерно для аналогичных параметров сверхструктурной фазы Pd<sub>3</sub>In (рис. 3а, б). Следует отметить малое различие величин  $a_{hkl}$  для ОКР(100), ОКР(110) и ОКР(111) фазы Pd<sub>3</sub>In (рис. 3а, б): ве-

личина  $|a_{100} - a_{111}|$  для фольги 1 составила 0.04 Å, для фольги 2 эта же величина равна 0.01 Å. Для фазы состава PdIn величина  $|a_{100} - a_{111}|$  для фольги 1 составила 0.53 Å, для фольги 2 эта же величина равна 0.44 Å. Для сверхструктурной фазы PdIn соотношение  $a_{100} > a_{111} > a_{110}$  выполняется в обеих фольгах.

Результаты рентгеноструктурного исследования фольг свидетельствует о влиянии электролитического гидрирования на кристаллическую решетку сверхструктурных доменов, причем в случае фазы Pd<sub>3</sub>In это влияние более выражено. Приведенные в табл. 1 размеры доменов сверхструктурного упорядочения фольги 1 показали,



**Рис. 3.** Параметры  $a_{hkl}$  (1) и  $\beta_{hkl}$  (2) сверхструктурных доменов в зависимости от индексов Миллера для фольги 1 (а, б) и фольги 2 (в, г) фаз Pd<sub>3</sub>In (а, в) и PdIn (б, г).

что размеры ОКР(100), ОКР(110), и ОКР(111) сверхструктурной фазы Pd<sub>3</sub>In близки, как и размеры ОКР “базисной” фазы этой фольги, а вот размеры ОКР(110) сверхструктурной фазы Pd–In превышают размеры ОКР(100) и ОКР(111) в 3.7 и 2.9 раза.

В случае “базисной фазы” фольги 2, как и “базисной” фазы фольги 1, размеры ОКР(100), ОКР(110), и ОКР(111) близки. Размеры ОКР(110) сверхструктурной фазы PdIn превышают размеры ОКР(100) в 3.1 раза и ОКР(111) в 2.5 раза, а в случае фазы Pd<sub>3</sub>In размеры ОКР(111) больше по сравнению с ОКР(100), и ОКР(110) в 1.9 и 1.4 раза соответственно.

Сравнение размеров областей когерентного рассеяния матричной фазы и доменов сверхструктурного упорядочения выявляет преобладающее действие электролитического гидрирования на области сверхструктурного упорядочения, а именно сверхструктурную фазу Pd<sub>3</sub>In. Наблюдается анизотропное изменение размеров ее ОКР(*hkl*).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе анализа дифракционного уширения сверхструктурных максимумов рассмотрены процессы порядок—беспорядок, выявляющие действие электролитического гидрирования на структуру диффузионных фильтров-мембран.

В результате проведенного анализа субструктуры диффузионных фильтров обнаружены различия эффективных размеров и формы кристаллитов матричной фазы и доменов упорядочения. Эти различия усиливаются в результате гидрирования, что может приводить к возникновению напряжений и последующим деформациям на границах раздела фаз.

Уникальные характеристики синхротронного излучения позволили глубже рассмотреть структуру металлических мембран, востребованных при получении водорода высокой степени чистоты, и процессы изменения их структурного состояния при гидрировании.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор сердечно благодарит доцента Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова Авдюхину В.М. за предоставленные для работы образцы и научного сотрудника НИЦ Курчатковского института Велигжанина А.А. за помощь, поддержку, проведение рентгенодифракционного эксперимента на высокоточном оборудовании Курчатковского научно-исследовательского центра и детальное обсуждение полученных результатов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stiller C., Schmidt P., Michalski J.* // World Renewable Energy Congress. Link'ping University Electronic Press. 2011. V. 15. P. 4202.
2. *Tereshchuk V.S.* // Russ. Engin. Res. 2011. V. 31. P. 1205.
3. *Гусев А.В., Корнев Р.А., Суханов А.Ю.* // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. С. 1123.
4. *Словецкий Д.И.* // Драгоценные металлы и драгоценные камни. 2003. № 1. С. 119.
5. *Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R.* // Platinum Metals Rev. 2011. V. 55. № 1. P. 3.
6. *Алефельд Г., Фелькл И.* Водород в металлах. М.: Мир, 1981. Т. 2. 430 с.
7. *Grashoff G.J., Pelkington C.E., Corty C.W.* // Platinum Metals Rev. 1983. V. 27. P. 157.
8. *Knyaginichev A.V., Sok Kh.Kh., Avdyukhina V.M. et al.* // Phys. Solid State. 2001. V. 43. P. 207.
9. *Акимова О.В., Авдюхина В.М., Щетинин И.В.* // Физика металлов и металловедение. 2016. Т. 117. № 2. С. 1.
10. *Fukai Y., Okuma N.* // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. Iss. 12. P. 1640.
11. *Авдюхина В.М., Акимова О.В., Левин И.С., Ревкевич Г.П.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. 2011. № 1. С. 33.
12. *Ревкевич Г.П., Миткова М.К., Кацнельсон А.А.* // Вестн. МГУ. 1997. № 38. С. 30.
13. *Dos Santos D.S., Tavares S.M., Miraglia S. et al.* // J. Alloys Compd. 2003. V. 356. P. 258.
14. *Овидько А.И.* // Mater. Phys. Mechan. 2009. V. 8. P. 174.
15. *Иевлев В.М.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. Т. 15. С. 121.
16. *Акимова О.В., Щетинин И.В.* // Физика металлов и металловедение. 2016. Т. 117. № 11. С. 1160.
17. *Мищенко А.П., Рошан Н.Р., Корневский Н.Л. и др.* // Тез. Рос. конф. “Мембраны-95”. Москва, 1995. С. 193.
18. *Физическое материаловедение.* / Ред. Калинин Б.А. М.: МИФ, 2008. Т. 3. 808 с.
19. *Tawancy H.M.* // Mater. Sci. Engin. A. 2018. V. 719. P. 93.
20. *Диаграммы состояния металлических систем. Обзор исследований.* М.: Наука, 1968. 323 с.
21. *Ремпель А.А., Гусев А.И.* // Физика твердого тела. 2000. Т. 42. С. 1243.
22. *Straumal B.B., Kilmametov A.R., Lopez G.A. et al.* // Acta Materialia. 2017. V. 125. С. 274.
23. *Кривоглаз М.А., Смирнов А.А.* Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
24. *Akimova O.V., Veligzhanin A.A.* // Nanosystems: Phys., Chem., Math. 2018. V. 9. № 6. P. 741.
25. *Акимова О.В., Авдюхина В.М., Левин И.С., Ревкевич Г.П.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. № 11. С. 1443.

26. *Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2009. V. 603. Iss. 1–2. P. 95.
27. *Ковальчук М.В., Квардаков В.В., Корчуганов В.Н.* // Природа. 2013. № 12. С. 25.
28. *Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.* Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Изд-во МГУ, 1978. 277 с.
29. *Wojdyr M.* // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. P. 1126.
30. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 3. Кн. 1. / Ред. Лякишев Н.И. М.: Машиностроение, 2001. 872 с.
31. *Williamson G.K., Hall W.H.* // Acta Metall. 1953. V. 1. P. 22.
32. *Кривоглаз М.А.* Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев: Наук. думка, 1983. 407 с.

## Superstructural Ordering in Hydrogenated Diffusion Membrane Filters of Pd–In–Ru System

O. V. Akimova\*

*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

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

On the example of palladium-based alloy, namely Pd–In–Ru system, the features of the structure of diffusion membrane filters according to X-ray diffraction using synchrotron radiation are considered. A comparative analysis of the physical blurring of structural and superstructural reflections is carried out. The various effects of membrane hydrogenation on the matrix phase and superstructural domains is shown.

**Keywords:** X-ray diffraction, synchrotron radiation, superstructure, substructure.