

Особенности микроструктуры перспективного сплава Pd–Ru

О.В. Акимова^{1,*}, А.В. Овчаров^{2,†}, Н.Р. Рошан^{3,‡}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
физический факультет, кафедра физики твердого тела
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 2

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Россия, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

³Институт металлургии и металловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук
Россия, 119334, Москва, Ленинский проспект, д. 49

(Поступила в редакцию 03.08.2023; подписана в печать 17.09.2023)

В работе показаны особенности формирования микроструктуры мембранных сплавов на основе палладия при его легировании рутением содержанием в 6 масс. %. Сплав с таким содержанием рутения обладает хорошими показателями прочности и водородопроницаемости. Образцы для исследования изготовлены из металлов высокой степени чистоты (99.9%) и представлены в работе в виде мембраны-фольги толщиной 30 мкм и трубочной внешним диаметром 0.9 мм, внутренним 0.1 мм. Изучение особенностей микроструктуры образцов проведено в работе методами: рентгеновской дифракции (РД), энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЕДРС) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Метод рентгеновской дифракции установил формирование твердых растворов замещения с субструктурой высокой степени гомогенности и нанодисперсности. Методы ЕДРС и СЭМ протестировали элементный состав образцов и морфологию их поверхности. СЕМ изображения поверхности образцов подтвердили высокую гомогенность и нанодисперсность, установленную методом рентгеновской дифракции.

PACS: 61.66Dk; 68.35bd; 68.49Jk

УДК: 538.9; 53.06

Ключевые слова: микроструктура, рентгеновская дифракция, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, палладиевые сплавы.

ВВЕДЕНИЕ

Диффузионный метод сепарации водорода высокой степени чистоты (99.9999% [1–4]) с участием плотных металлических мембран на основе палладия не утрачивает своей актуальности на протяжении ряда последних десятилетий и востребован для нужд водородной энергетики [2–5]. Легирующие элементы (Y, Cu, Ag, Lu, Pb, Ru) [2, 3, 6] добавляются к палладию с целью улучшения структурно-чувствительных характеристик мембранных фильтров, особенно это важно для показателей прочности и водородопроницаемости [2, 3, 6–8].

Одна из первоочередных востребованности сплавов на основе палладия в том, что метод сепарации водорода с их участием обеспечивает высокую степень чистоты извлечения водорода из водородсодержащих газовых смесей. Метод работает и при малых количествах водорода в водородсодержащих газовых смесях, когда иные технологии сепарации водорода, а именно: метод криогенной сепарации (1), метод диффузионный с применением полимерных мембран (2), метод металл-гидридной сепарации (3), метод электролитический с применением твердого полимера (4), метод переменного давления (5), метод каталитической очистки (6), — нечувствительны к малому содержанию во-

дорода в газовых смесях [1, 9, 10]. В промышленных масштабах, при большом содержании водорода в газовых смесях используются методы (1), (2), (5) и (6), но 99 % чистоты водорода достижимы только методом (6), в остальных методах извлечения водорода из газовых смесей его чистота может не превысить порога в 85% [1]. Сепарация с применением палладиевых мембран является единственным методом, который позволяет не только превысить порог очистки водорода в 99%, но и получать биологически совместимый с человеческим организмом водород [1–3, 6].

Помимо прикладного значения, сплавы на основе палладия хорошие модельные объекты для исследования процессов взаимодействия металлических систем с водородом ввиду высокой химической стойкости палладия, а в случае сплава Pd–Ru, и рутения [11, 12].

Сплав, изучаемый в настоящей работе, примечателен также: *a* — близостью размеров (0.134 нм (Ru) и 0.137 нм (Pd)) и электроотрицательности (2.22) атомов легирования к атомам палладия, что снижает дилатационную нагрузку на кристаллическую решетку и способствует формированию гомогенного состава мембранных фильтров; *b* — хорошие показатели по низкому содержанию примесей в сепарируемом диффузионным способом водороде [7]. При промышленном способе восстановления кремния из трихлорсилана (SiHCl₃), мембрана состава Pd₉₄Ru₆ (числовые индексы-массовые проценты) показала устойчивость поверхности к кремнийсодержащим осадкам, понижающих производительность мембранных фильтров [7].

* akimova@physics.msu.ru

† Ovcharov_AV@nrcki.ru

‡ roshanat@mail.ru

Несмотря на то, что сплав при взаимодействии с водородом зарекомендовал себя хорошо, данные по комплексному исследованию его микроструктуры в литературе не обнаружены, что и определило задачу данной работы.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения настоящего эксперимента были выбраны два типа фильтров-плотные мембраны в виде фольг толщиной 30 мкм и трубочные внешним диаметром 0.9 мм, внутренним 0.1 мм. Изготовлены фильтры методом электродугового сплавления из металлов высокой степени чистоты (99.95 %). Для обеспечения однородного состава сплава, что важно для металлических систем, контактирующих с водородом, каждый исходный слиток-заготовка переплавлялся 2–3 раза. Мембраны-фольги получены методом холодного проката заготовок на четырехвалковом прокатном стане с промежуточными вакуумными отжигами.

Химический и фазовый состав образцов был определен методами РД и ЭДРС. Использование в РД высокоинтенсивного монохроматического синхротронного излучения (СИ) источника Курчатовского центра СИ и нанотехнологий обеспечило высокое разрешение снятых с образцов дифрактограмм.

На образец направлялся пучок СИ, 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 ориентациям кристаллитов. Дифракционная картина регистрировалась в геометрии Дебая–Шеррера. Подробнее с методикой эксперимента можно ознакомиться в [13]. Анализ дифракционных максимумов выполнен методом аппроксимаций [14].

ЭДРС выполнена с использованием растрового электронно-ионного микроскопа HeliosNanolab_600i. Проведен качественный и количественный микроанализ состава образцов. Среднее значение глубины формирования сигнала составило 1.2 мкм. Погрешность определения концентрации компонента легирования не превышала 0.5 масс. %.

Изображения поверхности образцов получены при ускоряющем напряжении в 20 кэВ в режимах обратнорассеянных электронов и вторичных.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Рентгеновская дифракция

Дифрактограммы (рис. 1) выявили интенсивные структурные отражения, определившие гранецентрированную кубическую решетку основной фазы сплава. Выделенные в рамку участки отражений показы-

вают отсутствие азимутального изменения интенсивности, что свидетельствует об отсутствии либо об очень малой величине вариации разворота блоков поликристаллической мозаики структуры. Для основной фазы мембранного фильтра — ленточной мембраны — рентгеновская дифракция установила период кристаллической решетки 0.388780 ± 0.00005 нм, что указывает на (расчет согласно правилу Вегарда [15]) содержание рутения в основной фазе сплава в количестве 5.64 ± 0.09 ат. %. Для трубочной мембраны период кристаллической решетки составил 0.389391 ± 0.00005 нм, что отвечает содержанию рутения в количестве 6.67 ± 0.09 ат. %. В пределах погрешности определения концентрации рутения в образцах она соответствует заявленным при изготовлении мембран 6 масс. %.

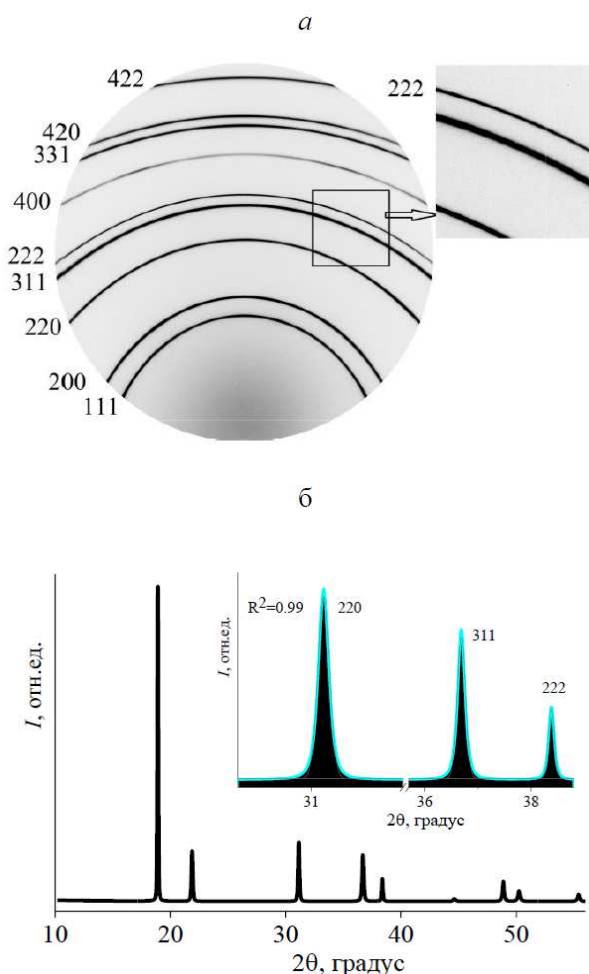


Рис. 1. Дифрактограммы, снятые с металлической системы Pd–Ru: а — двумерный вид; б — дифракционные линии вида $I(2\theta)$ с увеличением отражений в области углов дифракции $30.2\text{--}38.8^\circ$ на врезке

Дифрактограммы настолько схожие, отражения симметричные, что мы привели исключительно дифрактограммы, снятые с трубочной мембраны и далее будем рассматривать ее результаты РД (рис. 1).

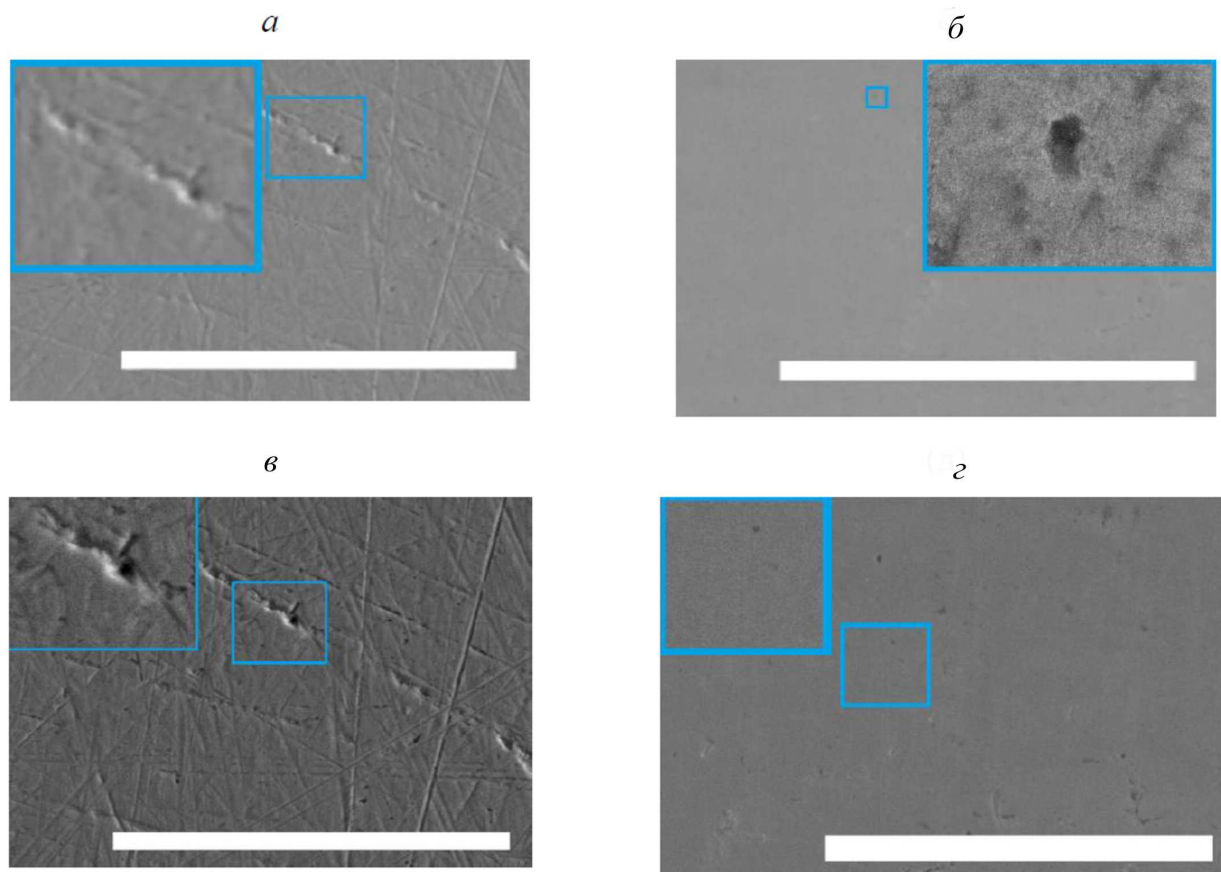


Рис. 2. СЭМ участка поверхности трубчатой мембраны и мембраны-фольги, полученные: *a, б* — в обратнорассеянных электронах; *в, з* — во вторичных электронах

В таблице приведены определенные методом РД [14] величины параметров элементарной ячейки сплава, физического размытия структурных максимумов, величина вариативности параметра элементарной ячейки сплава ($\frac{\Delta a}{a}$), эффективные размеры областей когерентного рассеяния (ОКР(hkl)). Величины физического размытия мы сравнили в табл. 1 с аналогичными для прошедшего обратимое водородное воздействие и отжиг по снятию его последствий сплава палладий-иттрий близкой к сплавам палладий-рутений концентрации легирующего компонента [16]. Легирующие элементы добавляются к палладию для модификации его уникальных свойств по водородопроницаемости [1–8], при этом каждый различного химического сорта элемент вносит в кристаллическую решетку палладия определенные локальные деформационные возмущения. Для сравнения выбран иттрий ввиду того, что он и рутений-переходные элементы со схожим заполнением электронных оболочек. При этом один из них, рутений, имеет близкий с атомами палладия размер, различие менее чем на $\approx 2\%$, и электроотрицательность [17]; другой же, иттрий, вносит в сплав локальные расширения кристаллической решетки: несоответствие размеров атомов-компонент $\approx 30\%$ (размер

атомов иттрия 0.174 нм [15]). Электроотрицательность палладия и рутения 2.22 по шкале Полинга и 1.22 для иттрия [17]).

Физическое размытие дифракционных максимумов в случае легирования палладия рутением практически вдвое меньше физического размытия в случае легирования палладия иттрием (таблица), что является подтверждением нивелирования фактора геометрического несоответствия размеров компонент металлической системы и снижения локальных деформации в сплавах палладий-рутений.

Эффективные размеры ОКР(hkl) в таблице рассчитаны по формуле Шеррера [16, 18]. Оба сплава обладают высоко дисперсной структурой, в случае легирования иттрием дисперсность более выражена (таблица). В результате формирования высокодисперсной структуры появляется увеличение объемной доли границ, т. е. областей, обогащенных дефектами. В ряде случаев при развитии дисперсности материала установлена нестабильность пластичности материалов и развитие хрупкости [10, 19–21]. Сплав палладий-рутений в этом отношении находится в области сохранения свойств пластичности в сочетании с высокой дисперсностью структуры [7, 22, 23].

Таблица. Угловые положения и физическое размытие основных рефлексов, параметры элементарной ячейки трубочной мембраны и эффективные размеры ОКР(hkl)

hkl	θ_{hkl}	a_{hkl} , нм	β , 10^{-3} , рад	$(\frac{\Delta a}{a})$, 10^{-3}	D , нм
Pd–Ru // Pd–Y [16]					
110	31.18358±0.00007	0.389322±0.000007	2.63//6.11	3.35/5.21	22.6//13.6
311	36.73878±0.00007	0.389361±0.000007	3.34//7.9	3.19/5.61	20.0/10.8
111	38.44788±0.00007	0.388763±0.000006	2.53//5.47	2.35/3.72	36.9/22.8
100	44.6925±0.00007	0.388746±0.000008	4.78//11.13	3.79/6.40	22.9/14.4

2.2. ЭДРС и СЭМ

Изображения поверхности мембран трубочной и фольги (рис. 2), выполненные методом СЭМ, приведены в обратно рассеянных электронах (рис. 2, а, б), соответственно, и во вторичных электронах (рис. 2 в, г).

На изображениях поверхности размерные метки соответствуют 50 мкм (рис. 2 а, б) и 40 мкм (рис. 2, в, г). Выполненные в обратно рассеянных электронах снимки свидетельствуют о довольно гомогенном распределении рутения в обоих образцах. В увеличении на врезках видна нанодисперсная субструктура. Выявление отдельных неглубоких воронок может свидетельствовать о не столь интенсивных, как в сплавах палладий–свинец [24], но все же проходящих процессах кавитации. Полученные во вторичных электронах изображения поверхности (рис. 2, в, г), показывают проявление плотной укладки ламелей и отсутствие процессов декогезии, установленных для мембран сплавов палладий–иттрий [10, 16, 21].

Метод ЭДРС показал согласие с результатами метода рентгеновской дифракции: содержание рутения в количестве 6.7 ± 0.5 ат.% для трубочной мембраны, для ленточной получен несколько неожиданный результат: концентрация рутения в приповерхностных

слоях составила порядка 1–2 масс.%. Была промерена концентрация и на боковой грани мембраны. Наиболее логичным полагаем уход рутения вглубь мембраны при ее изготовлении, так как при прокатках проводится дополнительное тепловое воздействие на сплав.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгеновской дифракции, энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии проведено комплексное исследование микроструктуры мембранных фильтров сплава палладий–рутений при содержании последнего 6 масс.%. В результате проведенных исследований установлено, что а — диффузионные фильтры имеют высокую гомогенность по составу, б — наноструктурированную дисперсную структуру; в — низкодефектные малоугловые границы зерен.

Результаты исследования показали для образцов трубочной и ленточной мембран сохранение свойств пластичности в сочетании с высокой дисперсностью субструктуры.

Авторы выражают благодарность коллективу лаборатории энергоемких и каталитически активных веществ химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, сотрудникам и руководству НИЦ «Курчатовский институт».

-
- [1] *Grashoff G.J., Pilkington C.E., Corti C.W.* // *Platinum Metals Rev.* **27**, N 4. 157. (1983).
- [2] *Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R.* // *Platinum Metals Rev.* **55**, N 1. 3. (2011).
- [3] *Al-Mufachi N.A., Rees N.V., Steinberger-Wilkens R.* // *Renewable and Sustainable Energy Rev.* **47**. 540. (2015).
- [4] *Rahimpoura M.R., Samimi F., Babapoor A.* et al. // *Chem. Engin. and Proc.: Process Intensification.* **121**. 24. (2017).
- [5] *Adams B.D., Chen A.* // *Mater.Today.* **14**, 282. (2011).
- [6] *Knapton A.G.* // *Platinum Metals Rev.* **21**, N 2. 44. (1977).
- [7] *Бурханов Г.С., Кореновский Н.Л., Клюева Н.Е.* и др. // *Перспективные материалы.* № 3. 62. (2007).
- [8] *Gorbunov S.V., Kannykin S.V., Penkina T.N.* et al. // *Russian Metallurgy (Metally).* **1**. 54. (2017).
- [9] *Gallucci F., Medrano J.A., Fernandez E.* et al. // *J. Membrane Science and Research.* **3**, 142. (2017).
- [10] *Conde J.J., Maroco M., S6nchez-Herob6s J.M.* // *Separation & Purification Rev.* **46**. 152. (2017).
- [11] *Balcerzak M.* // *Critical Reviews in Analytical Chem.* **32**. N 3. 181. (2002).
- [12] *Gaur R., Mishra L.A., Siddiqi M., Atakan B.* // *The Royal Society of Chemistry.* **4**. 33785. (2014).
- [13] *Akimova O.V., Svetogorov R.D., Ovcharov A.V., Roshan N.R.* // *Membranes.* **12**, N 11. 1132. (2022).
- [14] *Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.* Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Моск. гос. университет. 1978.
- [15] *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояний двойных металлических систем. М.: Машиностроение, 2000.

- [16] Акимова О.В., Светогоров Р.Д., Горбунов С.В. и др. // Деформация и разрушение материалов. № 6. 21. (2020). (Akimova O.V., Veligzhanin A.A., Svetogorov R.D et al. // *Russian Metallurgy (Metally)* N 10. 1151. (2020).)
- [17] Tantardini Ch., Oganov A.R. // *Nature Comm.* **12**. 2087. (2021).
- [18] Patterson A. // *Phys. Rev.* **56**. N 10. 978. (1939).
- [19] Lei Lu, Qingsong Pan, Khalid Hattar, Brad L. // *MRS BULLETIN.* **46**. 258. (2021).
- [20] Pineau A., Benzerga A.A., Pardoën T. // *Acta Materialia.* **107**. 424. (2016).
- [21] Akimova O.V., Tereshina I.S., Kaminskaya T.P. // *Materials Science Forum.* **1037**. 626. (2021).
- [22] Акимова О.В., Овчаров А.В., Горбунов С.В. // Тезисы докладов XV Симпозиума с международным участием «Термодинамика и Материаловедение». С. 251. (2023).
- [23] Акимова О.В., Каминская Т.П., Попов В.В., Горбунов С.В. // Научные труды 6-ой Международной научно-технической конференции «Живучесть и конструкционное материаловедение». С. 7. (2022).
- [24] Akimova O.V., Tereshina I.S., Kaminskaya T.P. // *J. Phys.: Conf. Series.* **2103**. 012228. (2021).

Features of microstructure of promising Pd–Ru alloy

O.V. Akimova^{1,a}, A.V. Ovcharov^{2,b}, N.R. Roshan^{3,c}

¹Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia

²National Research Centre «Kurchatov Institute». Moscow 123182, Russia

³Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science. Moscow 119334, Russia

E-mail: ^aakimova@physics.msu.ru, ^bOvcharov_AV@nrcki.ru, ^croshanat@mail.ru

The paper shows features of microstructure of palladium-based membrane alloy, which alloyed with ruthenium content of 6 wt.%. The alloy with such ruthenium content has good strength and hydrogen permeability. Samples for the study are made of metals of high purity (99.9%) and are presented in the work in the form of a membrane-foil with a thickness of 30 mkm and a tube with an outer diameter of 0.9 mm and an inner diameter of 0.1 mm. The study of microstructure features of the samples was carried out in the work by methods: X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDXS), and scanning electron microscopy (SEM). X-ray diffraction method established formation of solid substitution solutions with substructure of high degree of homogeneity and nanodispersity. EDXS and SEM methods tested the elemental composition of the samples and their surface morphology. SEM images of the samples' surface confirmed the high homogeneity and nanodispersity established by X-ray diffraction.

PACS: 61.66.Dk, 68.35.bd, 68.49.Jk.

Keywords: microstructure, X-ray diffraction, energy dispersive X-ray spectroscopy, palladium alloys.

Received 03 August 2023.

Сведения об авторах

1. Акимова Ольга Владимировна — канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник; e-mail: akimova@physics.msu.ru.
2. Овчаров Алексей Валерьевич — науч. сотрудник; e-mail: Ovcharov_AV@nrcki.ru.
3. Наталья Робертовна Рошан — ст. науч. сотрудник; e-mail: roshanat@mail.ru.