

Микроструктура мембранного сплава Pd–9.1 ат.% Y

О. В. Акимова,^{1,а} И. С. Терешина,^{1,б} Р. Д. Светогоров,^{2,в} С. В. Горбунов^{3,г}

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

² *НИЦ «Курчатовский институт». Россия, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1*

³ *ИМЕТ РАН имени А. А. Байкова. Россия, 119334, Москва, Ленинский проспект, 49*

Поступила в редакцию 03.06.2021, после доработки 06.08.2021, принята к публикации 12.08.2021.

Методами рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения и просвечивающей электронной микроскопии с дифракцией электронов в данной работе проведены исследования микроструктуры мембранного сплава Pd–9.1 ат. % Y. Показано, что в сплаве матричная фаза имеет гранецентрированную кубическую решетку. Определено наличие зон Гинье–Престона и формирование упорядочения атомов сплава. Выявлено наличие дефектов, обогащенных атомами одного вида. Определены создаваемые ими поля деформаций.

Ключевые слова: микроструктура, сверхструктура, рентгеновская дифракция, просвечивающая электронная микроскопия.

УДК: 538.9. PACS: 61.10.i-.

ВВЕДЕНИЕ

При изучении структурно–фазового состояния мембранных сплавов на основе палладия наибольший интерес представляют вопросы их устойчивости относительно образования бесконечно малых концентрационных неоднородностей и возможного развития дефектной структуры [1–4]. Актуальность вопроса обусловлена основным назначением сплавов, а именно работой в качестве плотных диффузионных фильтров-мембран в агрессивных газовых водородсодержащих средах в процессах сепарации водорода высокой степени чистоты [5–7].

В настоящем исследовании проведено определение микроструктурных особенностей мембранного сплава Pd–9.1 ат. % Y. Сплав изготовлен в высоком вакууме электродуговой печи из материалов высокой степени чистоты: палладия чистотой 99,95% и иттрия двойной дистилляции (99,98%) [5]. Наследуя уникальное свойство палладия, заключающееся в избирательной проницаемости к водороду, сплав отличается высокими показателями водородопроницаемости и прочности [5, 6]. Подробное описание методики изготовления диффузионных фильтров-мембран для получения водорода высокой степени чистоты, как и их характеристики, приведено в работе [5].

Цель настоящей работы состоит в рассмотрении микроструктурных аспектов исследования сплава с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеноструктурного анализа с использованием синхротронного излучения (СИ). Прямое определение фазового состава и дефектов структуры, что обеспечивают оба метода, взаимно дополняя друг друга, необходимо для установления структурно-фазового состояния мембранных сплавов, коррекции микроструктурных характеристик и взаимосвязанных с ними структурно-чувствительных свойств.

1. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Рентгеноструктурные исследования проведены на высокоточном оборудовании Курчатовского научно-исследовательского центра с использованием синхротронного излучения станции «РСА» [8]. Дифрактограммы сняты на длине волны излучения 0.8 Å с использованием геометрии «на пропускание» и регистрацией рассеянного излучения двухкоординатным детектором Rayonix SX165. Размер пучка на образце составил 400 × 400 мкм². Образец, подготовленный в виде иглы из диффузионного мембранного фильтра толщиной 50 мкм [5], в процессе измерения вращался перпендикулярно направлению синхротронного пучка. Зависимости интенсивности дифрагированного пучка (I) от двойного угла дифракции (2θ) получены по двумерным дифракционным картинам с использованием программного обеспечения Dionis [9]. Рентгеновские данные анализировались согласно кинематической теории дифракции [10].

Для проведения эксперимента с помощью просвечивающей электронной микроскопии предварительно была выполнена пробоподготовка образца мембранного сплава методом ионного утонения в фокусированном ионном пучке (ФИП), она включала следующие этапы: ионная полировка на установке IONSL icesg и образование отверстия в исследуемом сплаве с использованием ионов аргона, ускоренных до энергии 6 кэВ. Далее образец полировался ионами аргона, ускоренными до энергии 1 кэВ и направленными к его поверхности под углом 1° с целью устранения остатков поврежденного слоя. Описанная пробоподготовка позволила минимизировать радиационные повреждения сплава перед исследованием его структурно–фазового состояния методами электронной микроскопии на просвечивающем электронном микроскопе JEOL2100.

Длина камеры составила 1200 мм. Использовали ускоряющее напряжение 120 кВ, что обеспечило длину волны излучения электронов 0.026 Å. На представленных микроэлектронных фотографиях приведены масштабные метки расстояний (рис. 1 и 2),

^а E-mail: akimova@physics.msu.ru

^б E-mail: tereshina@physics.msu.ru

^в E-mail: rdsvetov@gmail.com

^г E-mail: merciles@mail.ru

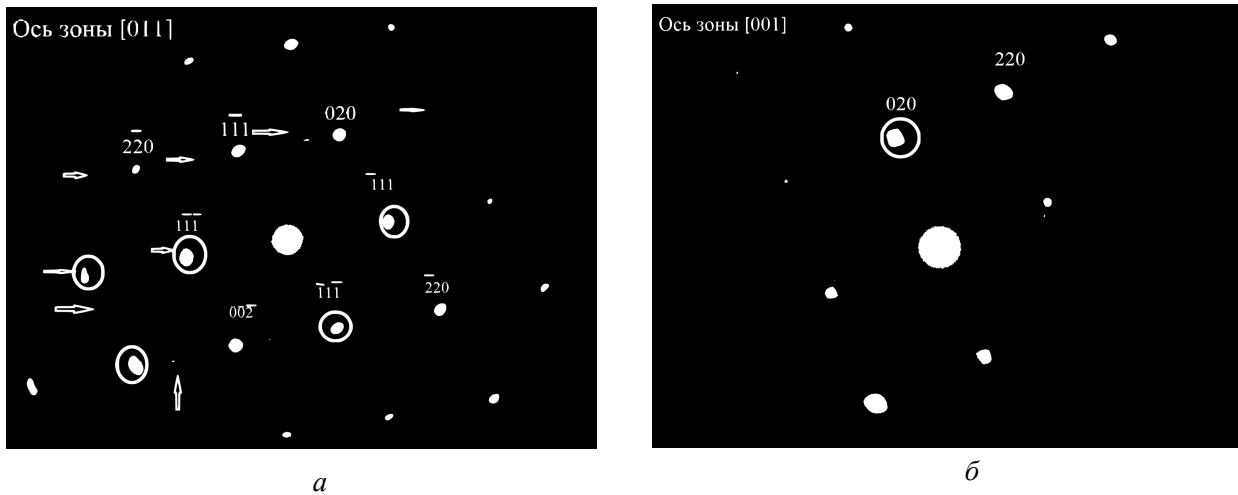


Рис. 1. Электронограмма, выполненная при ориентировке первичного луча по кристаллографическому направлению [001], б — электронограмма, выполненная при ориентировке первичного луча по кристаллографическому направлению [011]

Таблица 1. Межплоскостные расстояния (d) для кристаллической решетки основной фазы сплава и сверхструктурных доменов

hkl	$d_{\text{СИ}}$, нм (± 0.001)	$d_{\text{ПЭМ}}$, нм (± 0.025)	$(\Delta d/d)$, %	$d_{\text{СИ Pd7Y}}$, нм (± 0.001)	$d_{\text{ПЭМ Pd7Y}}$, нм (± 0.025)	$(\Delta d/d)_{\text{Pd7Y}}$, %
100	2.283	2.353	0.7	3.978	2.771	0.4
110	1.977	2.075	1.2	2.813	2.540	2.4
111	1.398	1.446	0.8	2.297		

полученные с эталонной электронограммы кристаллов золота.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны электронограммы сплава для кристаллографических направлений [001] и [011]. Основные структурные отражения определили гранецентрированную кубическую решетку, межплоскостные расстояния для которой приведены в таблице.

Получено хорошее согласие с результатами, определенными при рентгеноструктурных исследованиях (таблица). Максимальное различие в определении межплоскостных расстояний двумя методами для основной фазы не превышает 1.2%, для фазы сверхструктурного упорядочения — 2.4%. Следует отметить, что при использовании синхротронного излучения в эксперименте рентгеноструктурные исследования показали более высокую точность определения межплоскостных расстояний по сравнению с методом ПЭМ (см. таблицу 1).

На рис. 1 заметна эллипсоидная форма отражений от совокупности плоскостей типа $\{111\}$ и $\{1\bar{1}0\}$, что свидетельствует о наличии в структуре фаз с небольшим различием межплоскостных расстояний и условно когерентными границами [11, 12]. Полученный результат находится в согласии с рентгеноструктурным определением фазового состава сплава [1], когда были выделены фазы небольшого объемного содержания, до 10%, с несколько меньшим содержанием иттрия и частично когерентными к матричной фазе границами. Установлено большее наличие таких фаз в областях когерентного рассеяния с индексами Миллера 111 [1].

На электронограммах (рис. 1) проявились и отражения слабой интенсивности. Одни в виде полосчатых штрихов (тяги), отвечающих стержневым

выделениям в сплаве, подобным зонам Гинье–Престона [10, 13], вторые — слабые по интенсивности отражения, свидетельствующие о нахождении в сплаве фазы кубической симметрии малого объемного содержания с некогерентными границами к матричной.

В литературе подобное формирование зон Гинье–Престона отмечено для ряда широко изученных сплавов на основе алюминия [14–16]. Если зоны Гинье–Престона имеют пластинчатую форму, в том числе и в виде тонких дисков, то узлы обратной решетки, соответствующие таким зонам, будут иметь форму штабов, направленных перпендикулярно плоскости пластинчатых зон [10, 11]. В теоретическом обосновании формирования зон Гинье–Престона размерный фактор и сопутствующие ему поля деформации играют ключевую роль [17, 18]. Следует отметить, что в случае системы Pd–Y размерное несоответствие атомов сплава достигает 30%, что благоприятствует образованию зон Гинье–Престона. Наличие подобных сегрегаций атомов выявлено и при рентгеноструктурных исследованиях сплава в виде осциллирующих вариаций интенсивности диффузного фона на дифрактограммах (рис. 2).

Рентгеноструктурные исследования показали флуктуации интенсивности диффузного фона, обусловленные плоскими границами слоистой микроструктуры, возникшей в сплаве в результате формирования послышной сегрегации атомов иттрия (период повторения 14–20 нм) и палладия (период повторения 2–3 нм).

Темнопольная микроэлектронная фотография, выполненная в рефлексе 200 методом ПЭМ, также свидетельствует о наличии в сплаве слоистой плотной укладки (рис. 3, а). На вставке (рис. 3, а) видны границы тройного стыка зерен. Очевидно, что

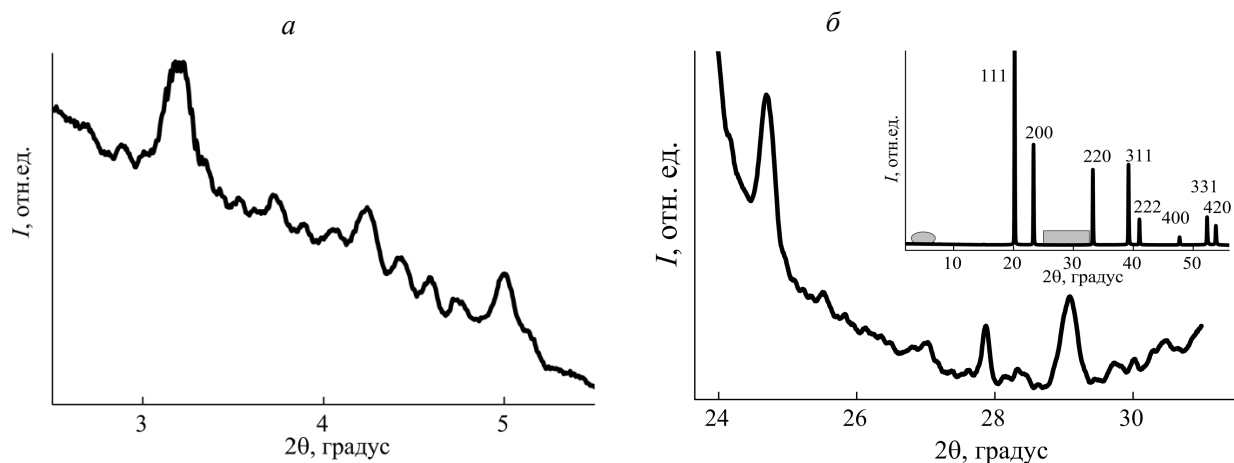


Рис. 2. *a* — Осциллирующие вариации интенсивности диффузного фона на дифрактограммах сплава в угловой области 2.5° – 5.5° и рефлексы для длиннопериодного сверхструктурного упорядочения; *б* — осциллирующие вариации интенсивности диффузного фона на дифрактограммах сплава в угловой области 24° – 30°

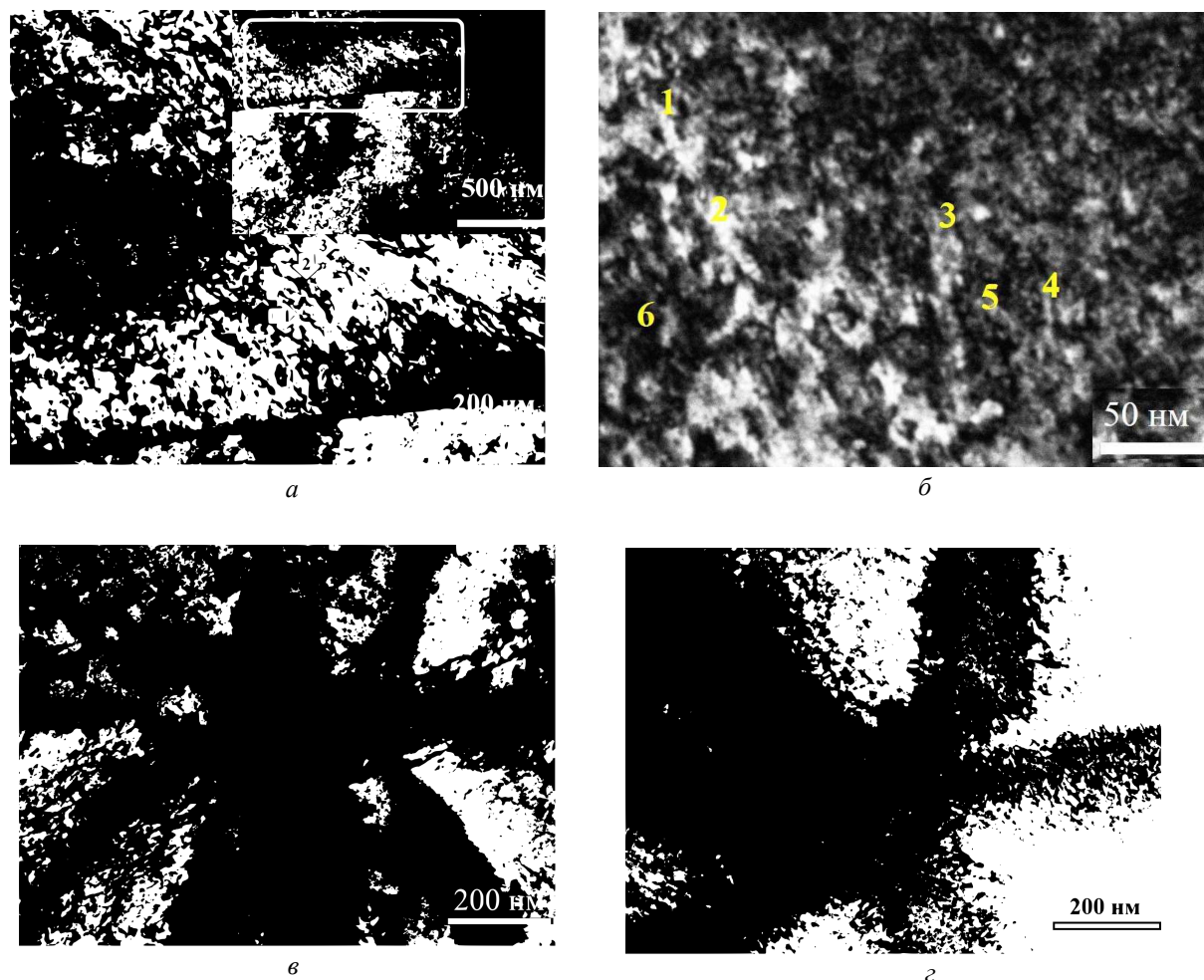


Рис. 3. *a* — Темнопольная микроэлектронная фотография, выполненная в рефлексе 020 (ось зоны [001]- электронограмма на рис. 1, *a*); *б* — темнопольная микроэлектронная фотография, выполненная в рефлексе 111 (ось зоны [011] — электронограмма на рис. 1, *б*); *в* — изображение поля деформаций, полученное в рефлексе 111 — ось зоны [112]; *г* — светлопольное изображение, полученное в прямо прошедшем пучке в рефлексе 111

границы зерен малодфектные, являются непреодолимым препятствием для дислокаций. В верхнем зерне движущиеся дислокации формируют дислокационные комплексы, их часто называют в литературе клубками [19]. При возрастании числа дислокаций проходит построение дислокационной стенки и фор-

мирование субграниц. На увеличенном изображении выделенного участка видна слоистая укладка наноразмерных доменов.

На электронограмме (рис. 1, *б*), полученной при ориентировке первичного луча близко к оси зоны [011], тяжи пересекают основные структурные

отражения и распадаются, выявляя выраженные пятна интенсивности, указывающие на эволюцию упорядочения. Межплоскостные расстояния для фазы сверхструктурного упорядочения приведены в таблице 1. Расчет параметра элементарной ячейки для этой фазы показал величину, определившую соответствие химического состава формуле Pd₇Y.

На рис. 3, б показано, что структура имеет выраженные столбчатые элементы, в которых просматриваются антифазные границы, являющиеся спутниками формирования сверхструктурного упорядочения атомов металлов [11, 21]. Сверхструктурные отражения, свидетельствующие о формировании доменов упорядочения в сплаве, получены и при рентгеновских исследованиях (рис. 2, а).

Ряд столбчатых формирований на микроэлектронных фотографиях пронумерован для наглядности. Наблюдаем плотную укладку элементов высоко диспергированной субструктуры материала. Для пластинчатой структуры, отмеченной цифрами 1, 2, 3, характерны средние размеры 5.5 × 50 нм. Вторая группа включений игольчатого типа, отмечена цифрами 4, 5, 6, имеет средние размеры 2 × 14 нм. Любое столбчатое звено содержит множество равноосных элементов субструктуры и иллюстрирует выделение в матрице сплава нанодисперсных, средний размер 2 нм, сверхструктурных доменов.

На рис. 3, в, г приведены микроэлектронные фотографии, которые выявили распределение упругих радиальных деформаций, созданных сферическими частицами. Изображения показывают скрещенные контуры изгибов, обусловленные частицами, обогащенными атомами палладия. Именно по кристаллографическому направлению [111] определено и значительное влияние дефектов первого класса (точечные дефекты, вакансии, дислокационные петли небольшого радиуса [20]) при рентгеноструктурных исследованиях [1].

Контраст светлых и темных участков на рис. 3, в свидетельствует о больших локальных искажениях матрицы сплава по сравнению со случаем, показанным на рис. 3, г. Полученная информация выявляет некоторую степень анизотропии распределения полей деформаций для микроструктуры сплава, формируемой при легировании палладия иттрием в количестве 9.1 ат.%. Несомненно, необходимы дальнейшие исследования в этом направлении для формирования целостной картины влияния легирующих элементов на возможное развитие подсистем дефектов в мембранных сплавах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования мембранного сплава Pd–9.1 ат.% Y определено формирование планарных границ тонких слоев, обогащенных элементами атомов сплава, и образование квазистабильных сверхрешеток в этих слоях.

Выявлено наличие сферических дефектов, обогащенных атомами палладия. Показаны создаваемые ими радиальные деформационные искажения кристаллической решетки.

Полученный в работе результат свидетельствует о стремлении атомов сплава к созданию ближнего

порядка, что подтверждено и формированием зон Гинье–Престона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акимова О. В., Велигжанин А. А. // *Физика металлов и металловедение*. 2019. **120**, № 10. С. 1050. (Akimova O. V., Veligzhanin A. A. // *The Physics of Metals and Metallography*. 2019. **120**, N 10. P. 962.)
2. Zener C. // *J. of Appl. Phys.* 1951. **22**. P. 372. Published online 2004.
3. Акимова О. В. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2020. **4**, № 1. С. 68. (Akimova O. V. // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2020. **4**, N 1. P. 54.)
4. Pui-Wai Ma, Dudarev S. L. // *Phys. Rev. Materials*. 2021. 013601.
5. Burkhanov G. S., Gorina N. B., Kolchugina N. B., Roshan N. R. // *Platinum Metals Rev.* 2011. **55**, N 1. P. 3.
6. Al-Mufachi N. A., Rees N. V., Steinberger-Wilkens R. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. **47**. P. 540.
7. Wei C., Kong F. T., Gong H. R. // *Int. J. of High Energy*. 2013. **38**. P. 16485.
8. Svetogorov R. D., Dorovatovskii P. V., Lazarenko V. A. // *Crystal Research and Technologies*. 2020. **55**. N 5. P. 1900184.
9. Светогоров П. Д. «Dionis — Diffraction Open Integration Software». Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018660965.
10. Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: 1978.
11. Хириш П., Хови А., Николсон Р., Пэцци Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968.
12. Fultz B., Howe J. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. Third Edition Springer Berlin Heidelberg, New York. 2008. P. 771.
13. Гинье А. Неоднородные металлические твердые растворы: атомно-кристаллическое строение, свойства и методы рентгенографического исследования. Пер. с англ. Ю. Д. Тяпкина, Ю. А. Багаряцкого. М.: Изд-во ин. лит. 1962.
14. Wang S. C., Starink M. J. // *Int. Mater Rev.* 2005. **50**. P. 193.
15. Cayron C., Sagalowicz L., Beffort O., Buffac P. A. // *Philosophical Magazine A*. 1999. **79**. N 11. P. 2833.
16. Илюшин А. С., Хатанова Н. А., Цзичин У., Шян-Янг Ю. // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 1991. **32**, № 5. С. 93. (Ilyushin A. S., Khatanova N. A., Wu Zi-Qin, Yuan Xiang-yang // *Moscow Univ. Phys. Bull.* 1991. **46**. N 5. P. 94.)
17. Singh C. V., Warner D. H. // *Acta Materialia*. 2010. **58**, N 17. P. 5797.
18. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974.
19. Hughes D. A., Chrzan D. C., Liu Q., Hansen N. // *Phys. Rev. Lett.* 1989. **81**. N 21. P. 4664.
20. Кривоглаз М. А. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах. Киев: Наукова думка, 1984.
21. Takao K., Sacamoto Y., Yoshida M. // *Journal of the Less-Common Metals*. 1989. **152**. P. 115.

The Microstructure of the Membrane Alloy Pd–9.1 at. % Y**O. V. Akimova^{1,a}, I. S. Tereshina^{1,b}, R. D. Svetogorov^{2,c}, S. V. Gorbunov^{3,d}**¹*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Department of Solid State Physics
Moscow 119991, Russia*²*National Research Center «Kurchatov Institute». Moscow, 123182, Russia*³*Baikov Institute of Metallurgy Materials Science. Moscow, 119334, Russia**E-mail: ^aakimova@physics.msu.ru, ^btereshina@physics.msu.ru, ^crdsvetov@gmail.com, ^dmerciles@mail.ru*

The microstructure of the membrane alloy Pd–9.1 at. % Y has been studied by X-ray diffraction using synchrotron radiation and transmission electron microscopy with electron diffraction. It has been shown that the matrix phase in the alloy has a face-centered cubic lattice. The presence of Guinier–Preston zones and formation of the ordering of the alloy atoms have been determined. The presence of defects enriched with atoms of the same type has been revealed. The deformation fields they create have been studied.

Keywords: microstructure, superstructure, X-ray diffraction, transmission electron microscopy.

PACS: 61.10.i-

Received 03 June 2021.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2021. **76**, No. 6. Pp. 465.

Сведения об авторах

1. Акимова Ольга Владимировна — канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник; e-mail: akimova@physics.msu.ru.
2. Терешина Ирина Семеновна — доктор физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник; e-mail: tereshina@physics.msu.ru.
3. Роман Дмитриевич Светогоров - инженер-исследователь; e-mail: rdsvetov@gmail.com.
4. Горбунов Семен Викторович — мл. науч. сотрудник; тел: (499) 135-94-86; e-mail: merciles@mail.ru.