

УДК 538.9:539.8

ПРОЦЕССЫ АДГЕЗИИ/ДЕКОГЕЗИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ПАЛЛАДИЕВЫХ МЕМБРАН

© 2023 г. О. В. Акимова^{1, *}, А. В. Овчаров², С. В. Горбунов³

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, стр. 2, Москва, 119991 Россия

²Научный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

³Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

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

Поступила в редакцию 30.06.2023 г.

После доработки 25.11.2023 г.

Принята к публикации 27.11.2023 г.

Методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии изучены процессы адгезии/декогезии для поверхности плотных металлических диффузионных мембран при прямом контакте с водородом. Элементный состав исследуемых образцов – Pd₉₃Y₇, Pd_{100-x}Pb_x (x = 5, 20) и Pd₉₄Ru₆ (мас. %). Выявлена эмиссия свинца с поверхности мембран Pd_{100-x}Pb_x и адгезия его к поверхности мембран Pd₉₃Y₇. Адгезия частиц иттрия к поверхности мембран палладий–свинец не установлена. Поверхность образцов состава Pd₉₄Ru₆ показала устойчивость к процессам адгезии/декогезии.

Ключевые слова: сплавы на основе палладия, водород, растровая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

DOI: 10.31857/S0002337X23110015, **EDN:** TWABMT

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе палладия, рассмотренные в настоящей работе, унаследовали уникальную избирательную водородопроницаемость палладия и имеют хорошие физико-химические характеристики. В связи с этим они востребованы для ряда наукоемких технологий [1–3], представляют прикладной и научный интерес для решения задач водородной энергетики [4–8].

Легирование палладия проводится с целью усовершенствования структурочувствительных свойств [1–3, 9]. Для стабильной водородопроницаемости мембранных диффузионных фильтров критерий степени загрязнения либо разрушения их поверхности является одним из важнейших показателей [10–12]. Процессы адгезии/декогезии могут вносить существенный вклад в образование вакансионных воронок, микрополостей и микротрещин, нарушая целостность поверхности мембранных фильтров [10], что приводит к понижению степени чистоты сепарируемого водорода и уменьшает временной интервал надежной работы мембран [8, 13, 14]. Многие исследователи отмечают [2, 8, 12], что процессы декогезии ухудша-

ют рабочие возможности сплавов системы палладий–иттрий.

В наших более ранних работах по сплавам палладий–иттрий и палладий–свинец [15–19] были выявлены изменения морфологии поверхности мембранных фильтров при взаимодействии сплавов с водородом, но детально обнаруженные изменения не рассматривались. Процессы декогезии на поверхности мембранных фильтров сплавов палладий–рутений при гидрировании ранее не исследовались. В литературе также отсутствуют сведения по данному вопросу.

В настоящее время систематизация экспериментальных данных, которая позволит предвещать нежелательные эффекты взаимодействия металлов с водородом, находится в стадии развития. В связи с этим изучение основных закономерностей процессов, активизируемых на фоне усиления водородом диффузии атомов металлов, является актуальной задачей. Многие вопросы в аспекте термостимулированных в водородной среде процессов еще остаются малоизученными. Цель настоящей работы – анализ процессов адгезии/декогезии для мембранных фильтров составов Pd₉₃Y₇, Pd_{1-x}Pb_x (x = 5, 20) и Pd₉₄Ru₆.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы плотных мембранных диффузионных фильтров Pd_{93}Y_7 , $\text{Pd}_{94}\text{Ru}_6$ и $\text{Pd}_{100-x}\text{Pb}_x$ ($x = 5, 20$ мас. %) изготовлены из металлов высокой степени чистоты (99.95%) методом холодного проката заготовок на четырехвалковом прокатном стане с промежуточными отжигами [1, 9]. Образцы представляли собой фольги толщинами 130, 30 и 50 мкм соответственно. Взаимодействие с водородом образцов Pd_{93}Y_7 , $\text{Pd}_{100-x}\text{Pb}_x$ ($x = 5, 20$) проходило при температуре 573 К и давлении 16 атм в установке типа Сиверста; образцов $\text{Pd}_{94}\text{Ru}_6$, $\text{Pd}_{100-x}\text{Pb}_x$ ($x = 5, 20$) и Pd_{93}Y_7 – в высокотемпературной мембранной ячейке при температуре 573 К и давлении 10 атм [9]. Время водородного воздействия в первом случае составило 2.5 ч, во втором – 2 ч.

С использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Helios NanoLab 600i получены изображения поверхности мембранных фильтров в обратном рассеянных и вторичных электронах до и после гидрирования. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) исследованы изменения структуры поверхности и элементного состава. Погрешность определения концентрации легирующих компонентов не превышала 0.5 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Процессы декогезии. Методами РЭМ для образцов состава Pd_{93}Y_7 выявлено пластинчатое декогезионное повреждение поверхности в обоих случаях гидрирования (рис. 1). ЭДРС-анализ элементного состава поверхности сплава Pd_{93}Y_7 показал (рис. 1 б), что из примесных элементов только кислород в составе материала превышает пороговое значение погрешности эксперимента. Области декогезии обогащены в среднем кислородом до 16.0 ± 0.5 мас. % и иттрием до 16.5 ± 0.5 мас. %. Области поверхности вязкого разрушения содержат в среднем 5.0 ± 0.5 мас. % иттрия, 3.5 ± 0.5 мас. % кислорода. Учитывая, что глубина сбора информации при микроанализе составляет примерно 1.2 мкм (значение глубины формирования сигнала согласно формуле Канаэ–Окаями [20]), можно предположить, что в приповерхностном слое мембран состава Pd_{93}Y_7 формируются включения Y_2O_3 , которые, как и предрасположенность сплава к процессам порядок ↔ беспорядок [21, 22], формируют высокодисперсную (средний размер элементов субструктуры 25 нм) субструктуру приповерхностного слоя (рис. 1в). Совместное действие включений оксида иттрия и доменов упорядочения атомов сплава ввиду сложных внутренних деформационных процессов вызывает пластинчатое декогезионное отторжение (рис. 1в, 1г). Толщина пластинок декогезии варьируется от 100

до 140 нм. Их субструктура не только высокодисперсная, но и столбчатая. Подобные столбчатые структуры при разработке эффективных покрытий вакуумных камер [23] отмечены как максимально улавливающие водород и отличающиеся высокой пропускной способностью по отношению к нему.

Матричные области при отслоении пластинок декогезии представляют собой фракции разрушения поверхности при разломах по плоскостям скольжения (рис. 1г – короткие желтые стрелки). Наблюдается образование чашечного излома, локализованного в местах сосредоточения деформации в ограниченном объеме (рис. 1г – длинные желтые стрелки). Глубина наиболее крупных чашечных дефектных участков находится в пределах 140–160 нм.

Снимки поверхности двух других сплавов, где элементный анализ не выявил столь высокого содержания кислорода, а рентгеновская дифракция интенсивных, как в сплавах системы палладий–иттрий, процессов порядок–беспорядок, подтверждают наше предположение (рис. 2). Отсутствие выраженного контраста по порядковому номеру элементов на изображениях поверхности образцов $\text{Pd}_{94}\text{Ru}_6$, полученных в обратном рассеянных электронах, свидетельствует о гомогенном фазовом составе мембранного сплава (рис. 2а). На изображениях поверхности мембран, полученных в режиме вторичных электронов (рис. 2б), видна плотная дендритная укладка наноструктурированных ламелей (примеры показаны в рамках), что подтверждается исследованиями с использованием оптического и атомно-силового микроскопов [24].

Для сплавов палладий–свинец проявления кавитации показаны на рис. 3. Кавитационные воронки (отмечены красными стрелками на рис. 3) окружены областями локальной деформации и имеют схожую сложную форму, несмотря на различия в размерах. На рис. 3б в увеличенном масштабе показана наиболее крупная воронка из выявленных в теле зерна. Видно, что воронка состоит из двух кратеров.

Процессы адгезии. При гидрировании в режиме 573 К–16 атм выявлены области интенсивного адгезионного покрытия свинцом поверхности образца состава Pd_{93}Y_7 (рис. 4). Толщина покрытия свинцом варьируется от 210 до 380 нм. При выполнении ЭДРС поверхности образцов установлено наличие участков со средней концентрацией иттрия (5.0 мас. %), участков с повышенным содержанием иттрия (до 18.0 мас. %) и кислорода (до 17.0 мас. %) и участков с содержанием свинца до 20.0 мас. % (рис. 4в).

Нагрев образцов ослабил взаимодействие атомов металлов, тем более что гидрирование прошло при температуре, близкой к температуре плавления

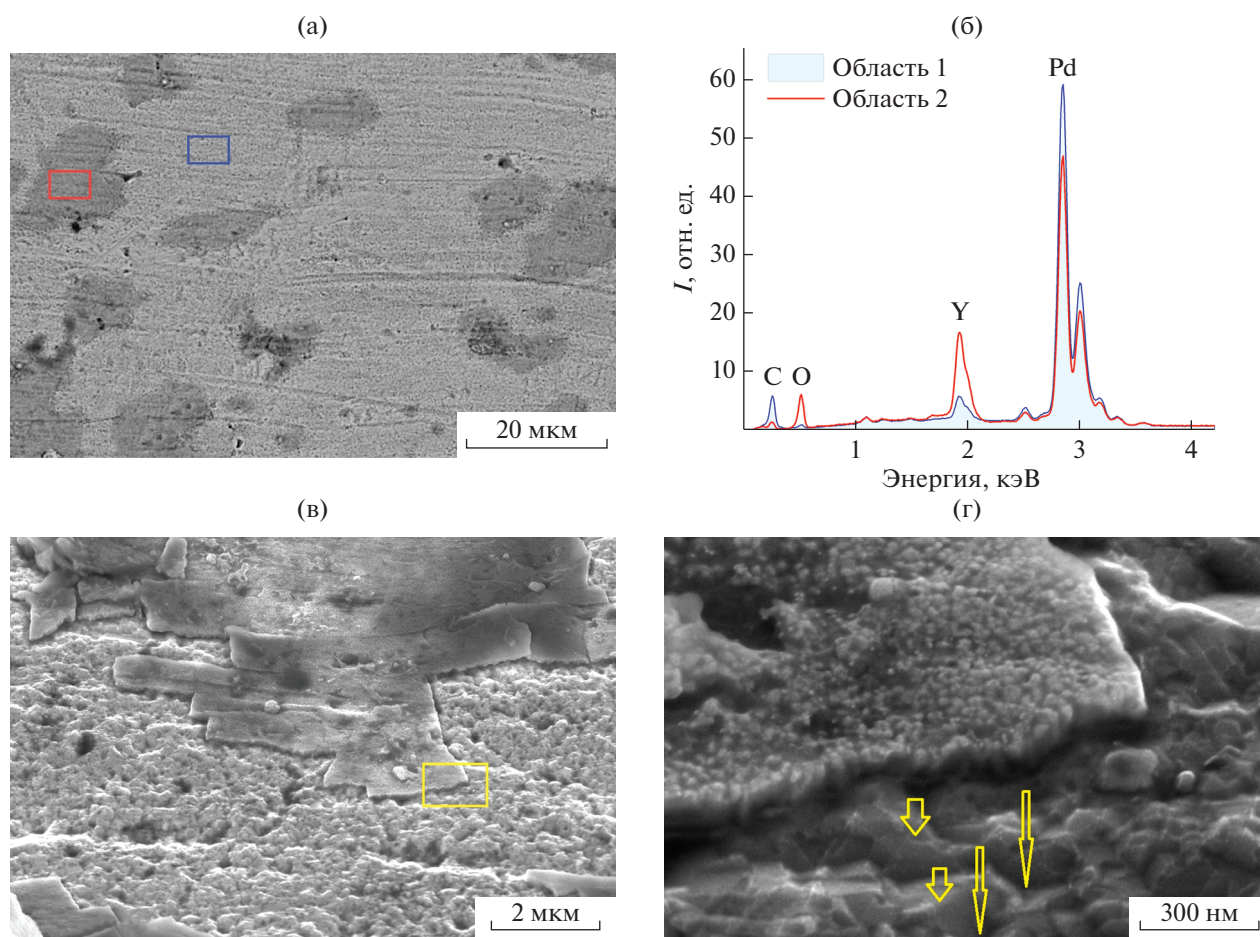


Рис. 1. Сплав Pd_{93}Y_7 : а – изображение поверхности, полученное в обратно рассеянных электронах; б – элементный состав поверхности; в – область декогезии при гидрировании в режиме 573 К–16 атм; г – увеличенное изображение декогезионных пластинок и поверхности разрушения при их отслаивании.

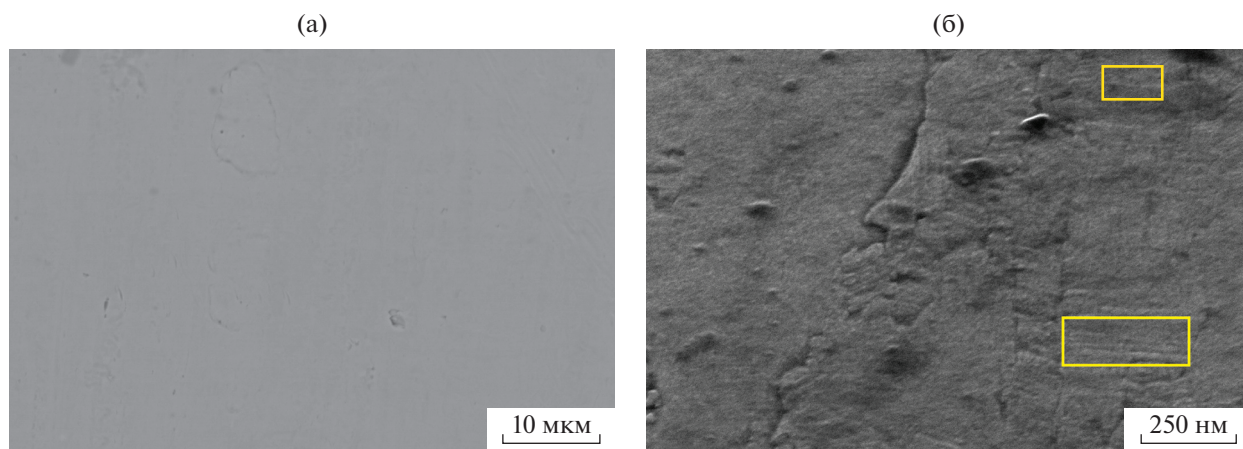


Рис. 2. Изображение поверхности сплава $\text{Pd}_{94}\text{Ru}_6$, полученное в обратно рассеянных электронах (а), во вторичных электронах (б).

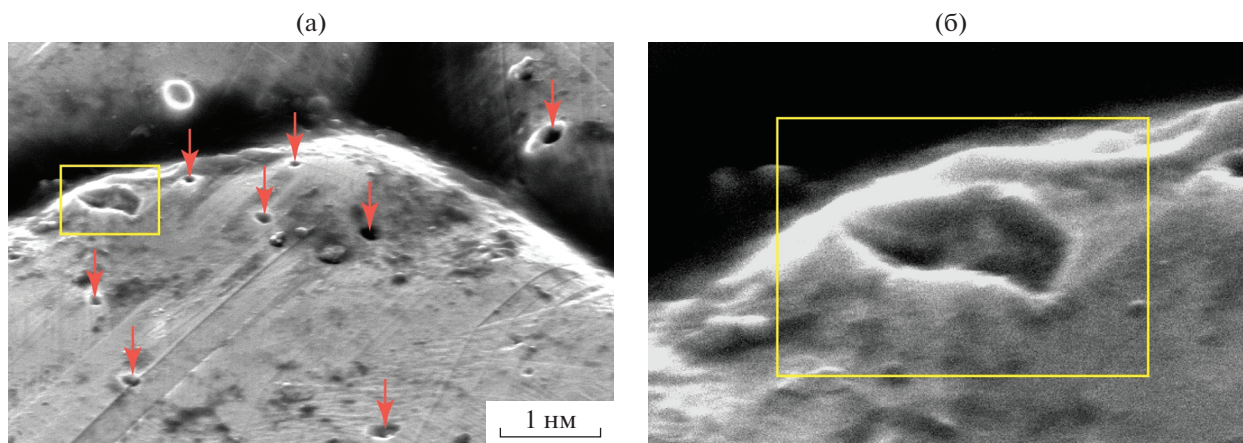


Рис. 3. Сплав $Pd_{80}Pb_{20}$: а – изображение поверхности зерна, полученное во вторичных электронах; б – увеличенное изображение крупной кавитационной воронки.

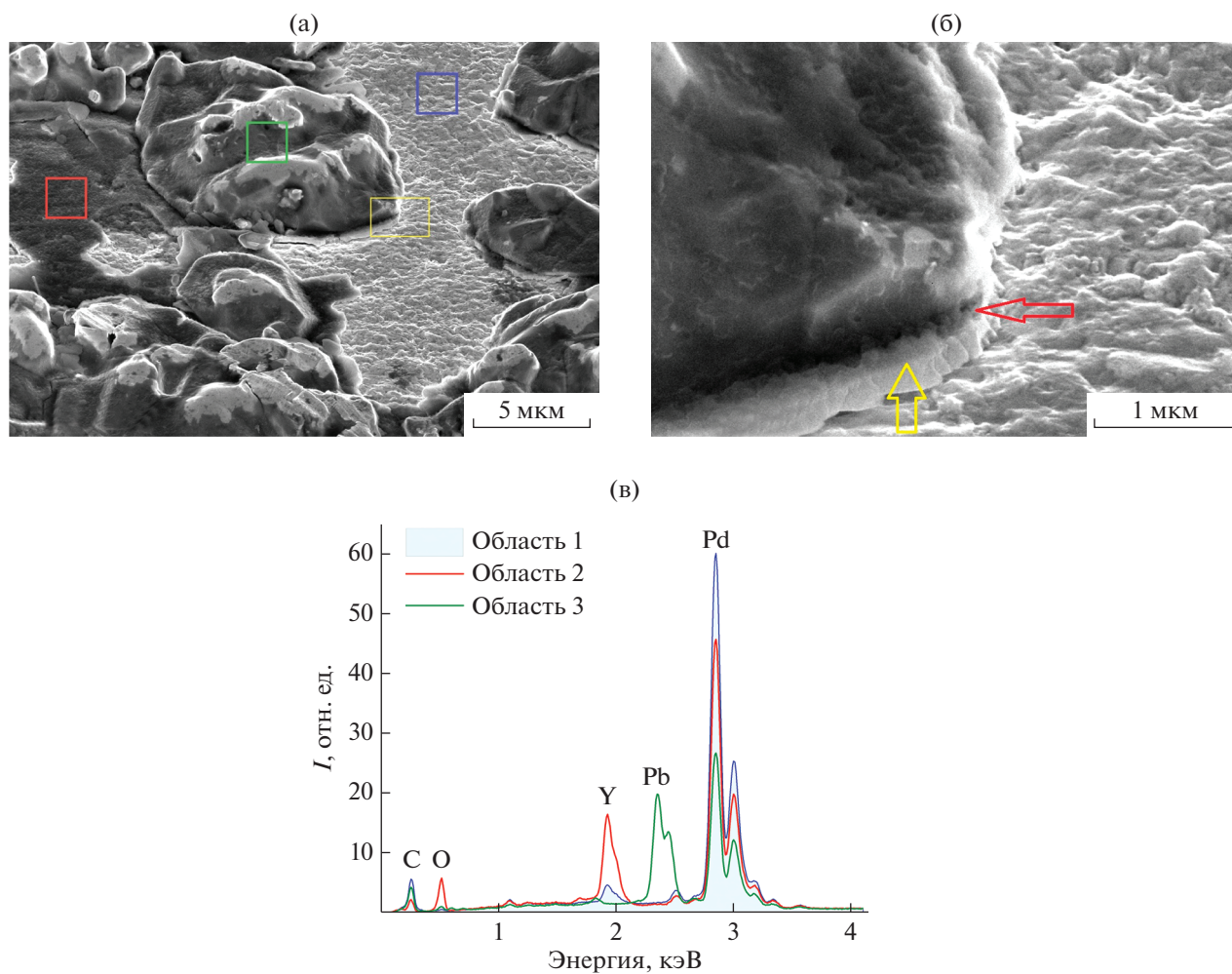


Рис. 4. Изображение поверхности сплава палладий–иттрий на участке адгезии частиц свинца (а); увеличенное изображение границы участка адгезии (желтая стрелка указывает на элементы нанодисперсной структуры, красная – на вакансионные воронки) (б); элементный состав поверхности (в).

свинца [25]. Дополнительное к этому водородное воздействие, которое, как известно, повышает коэффициент диффузии атомов металлов, минимально (от 10 до 20 раз) [26]. В работе получен результат, определяющий существенное влияние давления водорода на наблюдаемые в эксперименте процессы адгезии, т.к. в режиме гидрирования 573 К—10 атм адгезионные частицы свинца получены в небольшом количестве, с локализацией преимущественно в областях поверхности, обогащенных иттрием.

Следует отметить, что мембраны системы Pd—Pb (5, 8, 12, 16, 20 мас. % Pb) без изменения водородопроницаемости работали при температурах от 573 до 873 К в атмосфере водорода в течение 50 ч [9]. Поверхность мембран после работы не исследовалась. Если и происходила декогезия свинца с поверхности мембран, то она не повлияла на их работоспособность. По-видимому, на температурный интервал работы мембран влияет режим работы: сорбционный или проточный.

Описанное явление установлено для сплавов системы палладий—свинец впервые и требует продолжения исследований в этом направлении.

В местах адгезии частиц свинца к поверхности мембраны палладий—итрий не установлено формирование трещин либо существенное изъязвление поверхности (рис. 4), что свидетельствовало бы о выраженном эффекте Киркендалла [27, 28]. Полученные результаты указывают на то, что добавление иттрия к палладию снижает различие в скорости интердиффузии атомов палладия и свинца (при адгезии последнего) и существенно ослабляет проявление эффекта Киркендалла. Наноразмерные микрообъемы в основании бугорков свинца на рис. 4б (красная стрелка) указывают на наличие вакансий, сопровождавших более быстро диффундирующие атомы, и их кластеризацию на дефектах границ адгезионного соединения [29]. Желтая стрелка указывает на наноструктурированность бугорков свинца. В работах [18, 19] мы писали, что в мембранах палладий—свинец хорошо восстанавливаются исходные параметры субструктуры при однократном обратимом легировании водородом.

Адгезия иттрия к поверхности мембран палладий—свинец и палладий—рутений не выявлена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые рассматривается проблема возможной адгезии металлических частиц к поверхности мембранных сплавов Pd₉₃Y₇, Pd_{100-x}Pb_x (x = 5, 20) и Pd₉₄Ru₆. Результаты исследования имеют как прикладное, так и фундаментальное значение для понимания основных механизмов термостимулированных в водородной среде процессов.

Впервые выявлена высокодисперсная столбчатая субструктура пластин декогезии сплава Pd₉₃Y₇ и определен элементный состав.

Установлены высокая степень гомогенности фазового состава и устойчивость поверхности в процессах гидрирования сплава Pd₉₄Ru₆.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Значительная часть экспериментальной работы выполнена на оборудовании Ресурсного центра зондовой и электронной микроскопии при поддержке НИЦ “Курчатовский институт”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Мембраны были изготовлены по госзаданию № 075-01176-23-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R.* Palladium – Based Alloy Membranes for Separation of High Purity Hydrogen from Hydrogen – Containing Gas Mixtures // *Platinum Met. Rev.* 2011. V. 55. № 1. P. 3–12.
2. *Knapp A.G.* Palladium Alloys for Hydrogen Diffusion Membranes // *Platinum Met. Rev.* 1977. V. 21. P. 44–50.
3. *Al-Mufachi N.A., Rees N.V., Steinberger-Wilkens R.* Hydrogen Selective Membranes: A Review of Palladium-Based Dense Metal Membranes // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2015. V. 47. P. 540–551.
4. *Brian D. Adams, Chen A.* The Role of Palladium in Hydrogen Economy // *Mater. Today.* 2011. V. 14. P. 282–290. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70143-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70143-2)
5. *Sharma B., Kim J.-S.* Pd/Ag Alloy as an Application for Hydrogen Sensing // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. P. 2544–25452. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.142>
6. *Gallucci F., Medrano J.A., Fernandez E., Melendez J., Annal M. van Sint, Pacheco-Tanaka D.A.* Advances on High Temperature Pd-Based Membranes and Membrane Reactors for Hydrogen Purification and Production // *J. Membr. Sci. Res.* 2017. V. 3. P. 142–156. <https://doi.org/10.22079/jmsr.2017.23644>
7. *Бурханов Г.С., Кореновский Н.Л., Ключева Н.Е., Гусев А.В., Корнев Р.А.* Извлечение водорода из сбросовой смеси кремниевого производства с использованием металлических мембран из сплавов на основе палладия // *Перспективные материалы.* 2007. № 3. С. 62–68.
8. *Conde J.J., Maroño M., Sánchez-Hervás J.M.* Pd-Based Membranes for Hydrogen Separation: Review of Alloying Elements and Their Influence on Membrane Properties // *Sep. Purif. Rev.* 2017. V. 46. P. 152–177. <https://doi.org/10.1080/15422119.2016.1212379>
9. *Горбунов С.В., Канькин С.В., Пенкина Т.Н., Рошан Н.Р., Чистов Е.М., Бурханов Г.С.* Сплавы палладия со свинцом для очистки и выделения водорода из водородосодержащих газовых смесей // *Металлы.* 2017. № 1. С. 63–69.

10. *Miyamoto M., Tokiwa M., Oumi Y., Uemiya Sh.* Effect of Adhesion of Metals on Deterioration of Pd and Pd Alloy Membranes // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 577. P. 445–450.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.034>
11. *Rakesh K. Joshi, Subramanian Krishnan, Mashamichi Yoshimura, Ashok Kumar.* Pd Nanoparticles and Thin Films for Room Temperature Hydrogen Sensor // *Nanoscale Res. Lett.* 2009. V. 4. P. 1191–1196.
<https://doi.org/10.1007/s11671-009-9379-6>
12. *Vanotti M., Blondeau-Patissier V., Moutarlier V., Ballandras S.* Analysis of palladium and yttrium–palladium alloy layers used for hydrogen detection with SAW device // *Sens. Actuators, B.* 2015. V. 217. P. 30–35.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.02.049>
13. *Буснюк А.О., Ноткин М.Е., Григориади И.П., Алимов В.Н., Лившиц А.И.* Термическая деградация палладиевого покрытия водородопроницаемых мембран из ниобия // *ЖЭТФ.* 2010. Т. 80. № 1. С. 11–19.
14. *Gabitto J.F., Tsouris C.* Sulfur Poisoning of Metal Membranes for Hydrogen Separation // *Int. Rev. Chem. Eng.* 2009. V. 1. № 5. P. 394–411.
15. *Akimova O.V., Tereshina I.S., Kaminskaya T.P.* Effect of Doping Atoms in the Surface Morphology of Dense Palladium-Based Diffusion Membrane-Filters // *J. Phys. Conf. Ser.* 2021. V. 2103. P. 0112228.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/2103/1/012228>
16. *Akimova O.V., Svetogorov R.D., Gorbunov S.V.* Effect of Pb Small Additives on the Phase Composition and Microstructure Pd-Based Membrane Alloys // *Key Eng. Mater.* 2022. V. 910. P. 767–772.
<https://doi.org/10.4028/p-j60795>
17. *Акимова О.В., Велигжанин А.А., Светогоров Р.Д.* Кинетика структурной эволюции диффузионных фильтров системы Pd-Y после гидрирования // *Поверхность. Рентген., синхр. и нейтр. исследования.* 2020. № 9. С. 3–11.
18. *Akimova O.V., Svetogorov R.D., Ovcharov A.V., Roshan N.R.* The Structure Stability of Metal Diffusion Membrane-Filters in the Processes of Hydrogen Absorption/Desorption // *Membranes.* 2022. V. 12. P. 1132.
<https://doi.org/10.3390/membranes12111132>
19. *Акимова О.В., Рошан Н.Р., Горбунов С.В.* Исследование абсорбции водорода мембранными фильтрами системы Pd–Pb // *Матер. междунар. науч.-практ. конф. “Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2022”.* Симферополь: Изд. дом КФУ. С. 8–16.
20. *Kanaya K., Okayama S.* Penetration and Energy Loss Theory of Electrons in Solid Targets // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1972. V. 5. P. 43–58.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/5/1/308>
21. *Fort D., Harris I.R.* The Physical Properties of Some Palladium Alloy Hydrogen Diffusion Membrane Materials // *J. Less-Common Met.* 1975. V. 41. P. 313–327.
22. *Акимова О.В., Велигжанин А.А.* Влияние отжига на структурное состояние металлических диффузионных фильтров-мембран на основе палладия // *ФММ.* 2019. Т. 120. С. 1050–1057.
<https://doi.org/10.1134/S0015323019080023>
23. *Malyshev O.B., Valizadeh R., Hannah A.N.* Pumping and Electron-Stimulated Desorption Properties of a Dual-Layer Nonevaporable Getter // *J. Vac. Sci. Technol., A.* 2016. V. 34. P. 061602.
<https://doi.org/10.1116/1.4964612>
24. *Акимова О.В., Каминская Т.П., Попов В.В., Горбунов С.В.* Морфология поверхности плотных мембранных фильтров на основе палладия с различными легирующими элементами // *Матер. 6-й Междунар. науч.-техн. конф. “Живучесть и конструкционное материаловедение”.* М.: ИМАШ РАН, 2022. С. 7–10.
25. *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем. М.: Машиностроение. Т. 3. Кн. 1. 873 с.
26. *Iida T., Yamazaki Y., Kobayashi T., Iijima Y., Fukai Y.* Enhanced Diffusion of Nb in Nb–H Alloys by Hydrogen-Induced Vacancies // *Acta Mater.* 2005. V. 53. P. 3083–3089.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.02.049>
27. *Smigelskas A.D., Kirkendall E.O.* Zink Diffusion in Alfa Brass // *Trans. AIME.* 1947. V. 171. P. 130–142.
28. *Seitz F.* On the Porosity Observed in the Kirkendall Effect // *Acta Metall.* 1953. V. 1. P. 355–369.
29. *Balluffi R.W., Seigle L.L.* Effect of Grain Boundaries upon Pore Formation and Dimensional Changes During Diffusion // *Acta Metall.* 1955. V. 3. P. 170–177.