

УДК 538.91,538.971,539.419

ВЛИЯНИЕ ОБРАТИМОГО ВОДОРОДНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ ДИФФУЗИОННЫХ ФИЛЬТРОВ-МЕМБРАН

© 2021 г. О. В. Акимова^а, *, И. С. Терешина^а, Т. П. Каминская^а

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

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

Поступила в редакцию 14.01.2021 г.

После доработки 28.02.2021 г.

Принята к публикации 02.03.2021 г.

Проведены исследования поверхности диффузионных фильтров-мембран из сплава Pd–5.3 ат. %–In–0.5 ат. % Ru методом атомно-силовой микроскопии. Мембранный сплав востребован в процессах сепарации водорода высокой степени чистоты, поэтому в работе исследована поверхность мембран до гидрирования и после него. До гидрирования определена относительно гладкая поверхность мембранного фильтра и установлено наличие в ее структуре микрообластей локального повышения твердости, окруженных значительной дислокационной плотностью. Установлено, что обратимое легирование мембранного сплава водородом (как из газовой фазы, так и электрохимическим методом) не устранило наличия подобных областей. В обоих случаях выявлено диспергирование структуры поверхности диффузионных фильтров-мембран, но большая степень изменения состояния гладкости поверхности определена при электрохимическом методе обратимого легирования водородом.

Ключевые слова: поверхность, мембранные сплавы на основе палладия, водород, атомно-силовая микроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096021100022

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что обратимое легирование водородом металлических систем может привести к изменениям их структурно-чувствительных свойств, зарождению и развитию дефектов различной этиологии [1–3]. В этом аспекте исследования поверхности диффузионных фильтров-мембран, востребованных в процессах сепарации водорода высокой степени чистоты [4], имеют особое значение, так как обеспечивают расширение экспериментальной базы данных о процессах, происходящих в гидрированных металлических системах, и способствуют развитию технологически безопасного производства водорода.

Мембранный сплав Pd–5.3 ат. %–In–0.5 ат. % Ru разработан и выполнен из материалов высокой степени чистоты исследовательской группой Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ РАН) [4].

Цель настоящей работы состояла в получении сведений об изменениях дефектной структуры и упругих полей деформаций поверхности металлических мембран, работающих в агрессивных газовых средах [4], а также в углублении понимания процессов транспортировки атомов водорода в металлических системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования методом атомной силовой микроскопии (АСМ) проведены на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) “Smena-A” (платформа “Solver” производства ЗАО НТ-МДТ, Россия) с применением стандартных кремниевых кантилеверов HA_NC ETALON длиной 80–110 мкм с резонансными частотами 130–250 кГц и радиусом закругления острия менее 10 нм. АСМ-изображения поверхности мембранного сплава Pd–5.3 ат. %–In–0.5 ат. % Ru получены до и после его обратимого водородного легирования, которое проводилось из газовой фазы при температуре 300°C и давлении 16 атм. в установке типа Сиверта и электролитическим методом (электролит – 4%-водный раствор NaCl) при плотности тока 10 мА/см². Информация о поверхности получена в контактной (рис. 1, 2) и полуконтактной моде (рис. 3). Отображение топографии поверхности в АСМ связано с использованием резонансных колебаний кантилевера [5]. В контактной моде кантилевер механически взаимодействует с поверхностью образца, и на изменение его фазы колебаний существенно влияет локальная жесткость поверхности. Но такое взаимодействие возможно лишь при очень гладкой поверх-

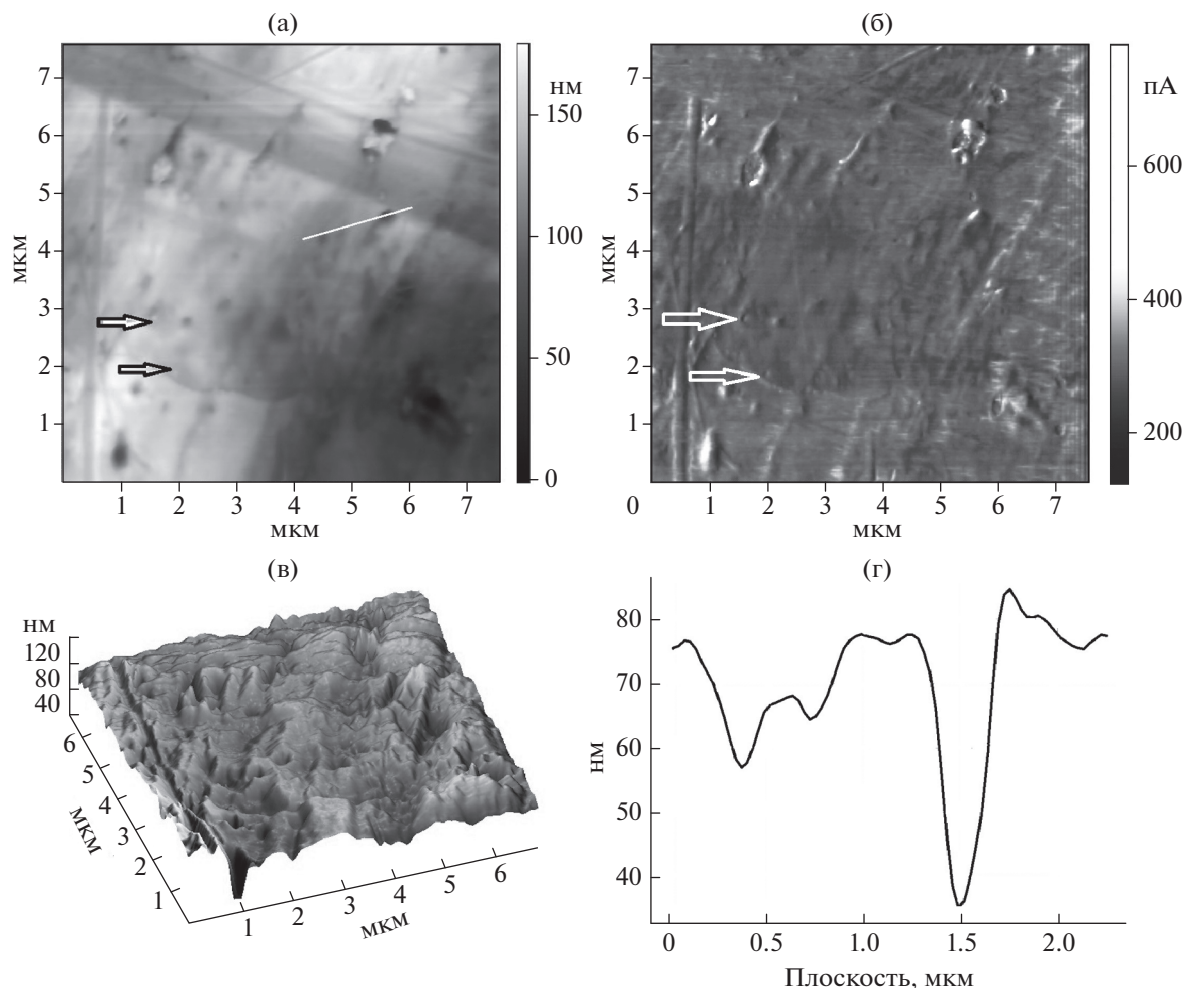


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности мембранного сплава Pd–5.3 ат. %–In–0.5 ат. % Ru в исходном состоянии: а – 2D-вид поверхности в амплитудном контрасте; б – 2D-вид поверхности, полученный методом ЛС; в – 3D-вид поверхности сплава на площади в 49 мкм²; г – глубина воронок на поверхности.

ности, в противном случае приходится переходить к исследованиям в полуконтактной моде. Обработывались АСМ-изображения программными средствами визуализации и анализа Nova 873.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности топологии поверхности мембран до обратимого легирования водородом показаны на рис. 1. Высоте каждой точки поверхности на 2D-амплитудном снимке ставится в соответствие цвет визуализации (в нашем случае оттенки серого, рис. 1а, шкала оси соответствия справа).

Выявление петель Орована [6] на снимках поверхности (рис. 1а, 1б) означает наличие в материале элементов повышенной твердости, по сравнению с основной фазой. Дифракционный контраст выделил изгибный контур и повышенную дислокационную плотность, окружающую эти локальные выделения, два из которых отме-

чены темными стрелками на рис. 1а и светлыми на рис. 1б. Определено, что наиболее часто эти выделения имеют диаметр 100 нм. В верхней части снимка, выполненного в контактной моде методом латеральных сил (ЛС), наблюдаем каналы деформаций с плотной укладкой практически равноосных элементов, диаметр которых составил 200 нм.

Как следует из 3D-изображения поверхности (рис. 1в), максимальная высота пологих выступов и максимальная глубина воронок не превышают 40 нм (рис. 1в, 1г). Соотношение количества глубоких воронок (40 нм) по отношению к неглубоким (15 нм) составляет 1 : 10 на площади в 49 мкм² (рис. 1а). Глубина воронок определена методом секущей плоскости (рис. 1г).

В табл. 1 приведены параметры структурно-фазового состояния сплава перед гидрированием, полученные методом рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излуче-

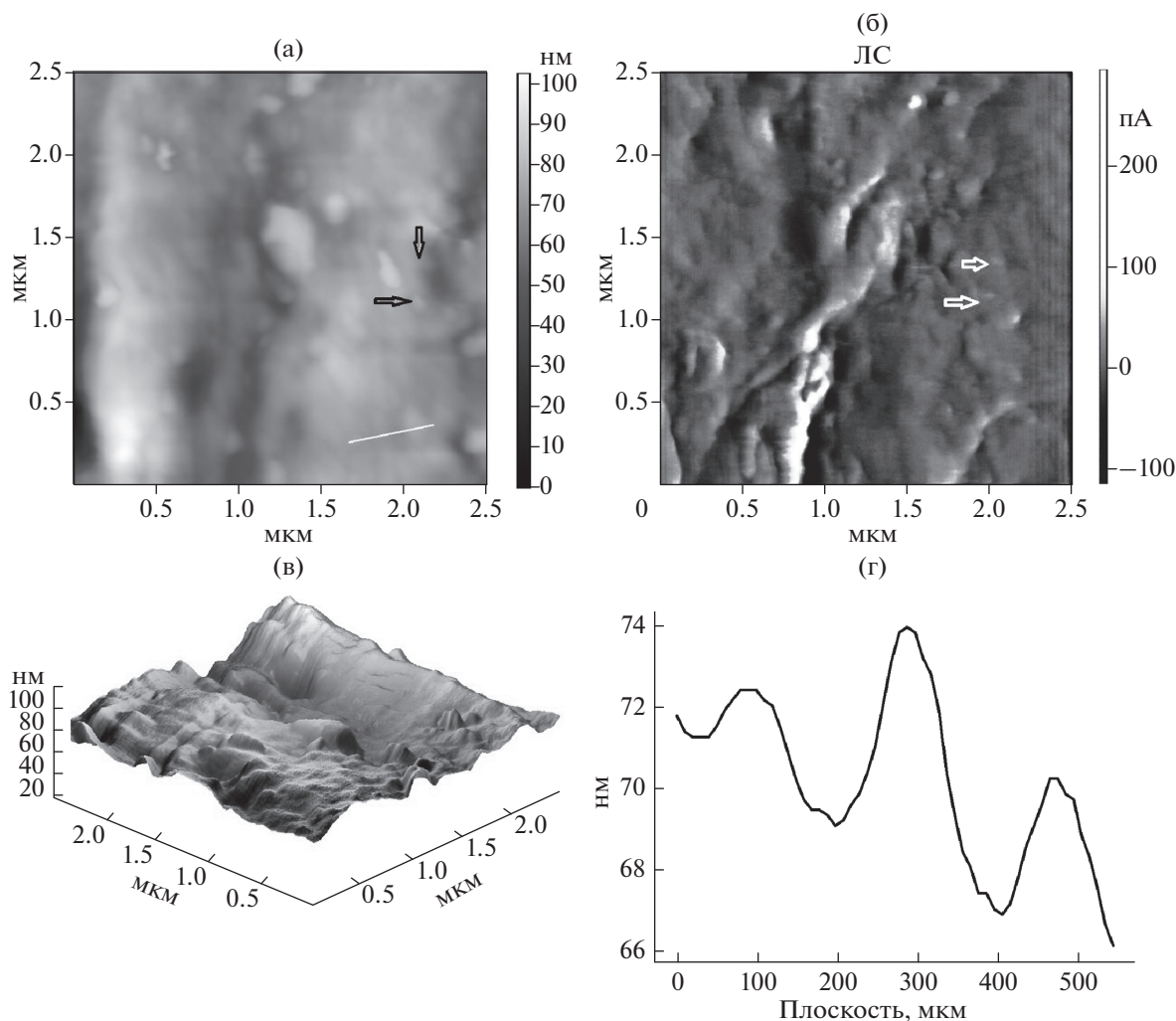


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности мембранного сплава Pd–5.3 ат. %–In–0.5 ат. % Ru, гидрированного из газовой фазы: а – 2D-вид поверхности в амплитудном контрасте; б – 2D-вид поверхности, полученный методом ЛС; в – 3D-вид поверхности сплава на площади в 6 мкм²; г – вид по плоскости сечения.

ния [7, 8] на станции рентгеноструктурного анализа Курчатовского научно-исследовательского центра [9]. Установлено наличие основной фазы с гранцентрированной элементарной ячейкой (ГЦК), параметр которой 0.3908 ± 0.0001 нм. Также выявлены фазы малой объемной доли, до 5%, с частично когерентными к основной фазе границами и увеличенным параметром ячейки: $0.4047 \pm \pm 0.0022$ нм. Различие объемов элементарных ячеек фаз составляет 10%. Параметр дополнительной фазы свидетельствует об обогащении ее индием, который является расширяющим кристаллическую решетку палладия элементом легирования. Различие размеров атомов палладия и индия составляет 19% (табл. 2). Размеры атомов палладия и рутения имеют близкие значения (табл. 2) [10], несоответствие порядка 2%.

В структуре определено и наличие доменов сверхструктурного упорядочения [7], на форми-

рование и развитие которых могли оказать влияние дополнительные (помимо размерного несоответствия атомов) факторы различия компонент сплава (табл. 2): температура плавления, температура Дебая, электроотрицательность (по Полингу [11]). Эти факторы, как правило, обуславливают диспергирование зерен металла-растворителя [12, 13] и упрочняют сплав интерметаллидными включениями [10–13].

Полагаем, что АСМ-изображения поверхности мембраны перед гидрированием (рис. 1а, 1б) подтвердили наличие в сплаве областей сверхструктурного упорядочения, выявленных ранее рентгеновскими методами с использованием синхротронного излучения [7, 8]. Наличие таких доменов в мембранном сплаве означает, что квазиоднородное распределение атомов сплава по узлам кристаллической решетки испытывает пространственно-периодическую модуляцию, и

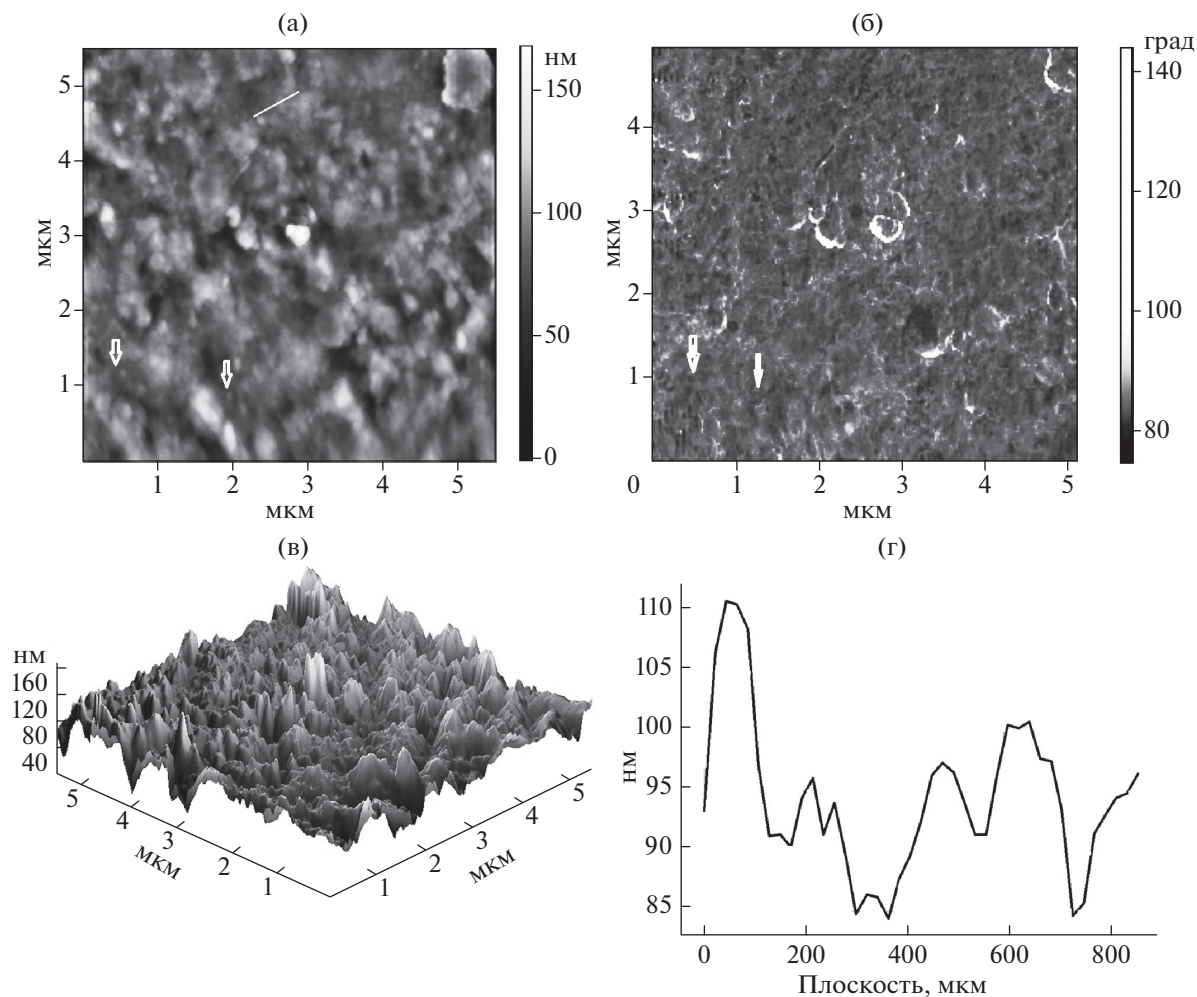


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности мембранного сплава Pd–5.3 ат. %–In–0.5 ат. % Ru, гидрированного электролитически: а – 2D-вид поверхности в амплитудном контрасте; б – 2D-вид поверхности в фазовом контрасте; в – 3D-визуализация поверхности сплава на площади в 10 мкм²; г – вид по плоскости сечения.

воздействие водорода при обратимом легировании мембран усилит потерю устойчивости твердого раствора относительно образования статических концентрационных волн [14].

После обратимого водородного легирования материала из газовой фазы [7] АСМ-изображения поверхности показаны на рис. 2, в случае легирования электрохимическим методом [15] – на рис. 3. Водород в структуру в обоих случаях входил при близких давлениях: 16 и 17 атм. соответственно.

Металлические системы Pd–In–Ru–H после гидрирования как из газовой фазы, так и электролитического, находились в двухфазной области несмешиваемости ($\beta + \alpha$) (β -гидрид водорода в сплавах палладия, α -разбавленный твердый раствор [16]). После гидрирования содержание водорода в β -фазах мембран по отношению к атомам металлов сформировалось близкое: до 0.37 и 0.36 долей для областей когерентного рассеяния по кристаллографическому направлению $\langle 100 \rangle$.

Таблица 1. Параметры фазового состояния мембран до гидрирования, определенные структурными отражениями при рентгенографическом методе исследования [7]

Соединение	a , нм	V , нм ³ (± 0.0001)	$\langle D_{100} \rangle$, нм	$\langle D_{111} \rangle$, нм	ρ_{100} , $\times 10^{11}$ см ⁻²	ρ_{111} , $\times 10^{11}$ см ⁻²
Pd–5.3 ат. %–In–0.5 ат. % Ru	0.3908 ± 0.0001	0.0597	26	34	2.9	2.4
Pd–5.3 ат. %–In–0.5 ат. % Ru _{доп}	0.4047 ± 0.0022	0.0663	20	10	7.7	28

Таблица 2. Характеристики химических элементов сплава Pd–5.3 ат. %–In–0.5 ат. % Ru

Химический элемент	$T_{\text{плавл.}}^{\circ}\text{C}$	$\Theta_{\text{Дебая}}, \text{K}$	Электроотрицательность (по Полингу)	Тип элементарной ячейки	Размер атома, Å
Ru	2334	600	2.20	Гексагональная	1.34
Pd	1554	274	2.20	ГЦК	1.37
In	156.6	129	1.78	Тетрагональная	1.66

Количество β фазы для гидрирования составило: из газовой среды 96% [7] и 98% для электрохимического гидрирования [15].

После обратимого гидрирования из газовой фазы поверхность мембраны стала существенно более рельефной (рис. 2) в сравнении с ее исходным состоянием (рис. 1) и с поверхностью мембраны, прошедшей электролитическое гидрирование (рис. 3). Установлено сохранение в прошедшей водородное воздействие структуре областей, отличных по показателям прочности и твердости от матрицы сплава (отмечены стрелками на рис. 2 (а, б)). Значительный изгиб поверхности при гидрировании из газовой фазы заметен и на секущей плоскости (рис. 2г), свидетельствующей о диспергировании структуры поверхности сплава. Размер блоков субструктуры уменьшился до 100 нм и прошло “залечивание” неглубоких (15 нм) воронок, наблюдавшихся в исходном состоянии материала (рис. 1в, 1г) до 3 нм.

Электролитическое обратимое гидрирование также не устранило наличие областей дальнего упорядочения атомов сплава (рис. 3а, 3б) и способствовало диспергированию структуры, уменьшив размер блоков до 40–100 нм (рис. 3в, 3г). Условия водородного воздействия повлияли на образование микрограней (фасеток) и появление дополнительных дефектов в виде кластеров (рис. 3в).

Следует отметить большую степень нанодиспергирования поверхности мембраны, прошедшей электролитическое гидрирование (рис. 3). Полученный результат выявляет дополнительные деформационные процессы, обусловленные направленным потоком водорода в металле.

В обоих случаях обратимого легирования сплава водородом следует отметить отсутствие декогезии и флекинга на поверхности. Эти проявления обратимого водородного легирования были выявлены для поверхности диффузионных фильтров из другого мембранного сплава на основе палладия, Pd–9.2 ат. % Y [17], при аналогичном режиме гидрирования из газовой фазы. Полученный результат подтверждает высокую пластичность мембранного сплава Pd–5.3 ат. %–In–0.5 ат. % Ru [4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное АСМ-исследование показало отсутствие декогезии и флекинга на поверхности мембранного сплава Pd–5.3 ат. %–In–0.5 ат. % Ru при обратимом легировании водородом как из газовой фазы, так и при направленном электрохимическом.

Установлены интенсивная пластическая деформация и диспергирование структуры поверхности диффузионных фильтров-мембран под влиянием водорода.

Выявлены отличия деформации поверхности мембранного сплава при направленном (электрохимическом) гидрировании по сравнению с деформацией при гидрировании из газовой фазы.

Определено наличие в структуре поверхности сплава микрообластей локального повышения твердости и установлено, что обратимое легирование водородом не устраняет их наличия.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность научно-исследовательской группе ИМЕТ РАН за предоставленные для исследований образцы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tiegel M.C., Martin M.L., Lehmborg A.K., Deutes M., Borchers C., Kirchheim R. // *Acta Materialia*. 2016. V. 115. P. 24.
2. Belyaev A.K., Polyanskiy V.A., Yakovlev Y.A. // *Acta Mechanica*. 2012. V. 223. P. 1611.
3. Wagner S., Pundt A. // *AIMS Materials Science*. 2020. V. 7. № 4. P. 399.
4. Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R. // *Platinum Metals Rev.* 2011. V. 55. № 1. P. 3.
5. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Н. Новгород: Ин-т физики микроструктур РАН, 2004. 110 с.
6. Венгреневич Р.Д., Москалюк А.В., Ярема С.В. // *Физика твердого тела*. 2007. Т. 49. Вып. 1. С. 13.
7. Akimova O.V., Svetogorov R.D. *Materials Today: Proceedings*. 2021. V. 38 (4). P. 1416. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.117>
8. Akimova O.V., Veligzhanin A.A. // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2018. № 9(6). P. 741.
9. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. // *Crystal Research and Technologies*. 2020. V. 55. № 5.

- P. 1900184.
<https://doi.org/10.1002/crat.201900184>
10. Вол А.Е., Каган И.К. // Структура и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1976. Т. 3. С. 743.
 11. Филиппов Г.Г., Горбунов А.И. // Российский химический журн. 1995. Т. 39. Вып. 2. С. 39.
 12. Ning Y. // Platinum Metals Review. 2002. V. 46. № 3. P. 106.
 13. Ning Y. // Gold Bulletin. 2005. V. 38. № 1. P. 3.
 14. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Изд-во Наука, 1967. 338 с.
 15. Avdyukhina V.M., Akimova O.V., Levin I.S., Revkevich G.P. // Russian Metallurgy (Metally). 2011. № 7. P. 646.
<https://doi.org/10.1134/S0036029511070032>
 16. Алефельд Г., Фелькл И. Водород в металлах. М.: Мир, 1981. 430 с.
 17. Акимова О.В., Велигжанин А.А., Светогоров Р.Д. // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 9. С. 3.
<https://doi.org/10.31857/S1028096020090022>

Influence of a Reversible Hydrogen Alloying on the Surface of the Diffusion Filters-Membranes

O. V. Akimova^{1,*}, I. S. Tereshina¹, T. P. Kaminskaya¹

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

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

In this paper the surface of diffusion filter membranes of alloy Pd–5.3 at. %–In–0.5 at. % Ru is studied by atomic force microscopy. This alloy is in demand in the diffusion separation processes of high-purity hydrogen. The membranes surface was studied before and after hydrogenation. Prior before hydrogenation, it was determined that the surface structure of the membrane alloy contains regions of local increase in hardness. These regions are surrounded by a significant dislocation density. It was found that the reversible doping with hydrogen of the membrane alloy both from the gas phase and by the electrochemical method did not eliminate the presence of such regions. The dispersion of the surface structure of diffusion filter membranes was revealed and a large degree of surface changes was determined during electrochemical hydrogenation compared to gas-phase hydrogenation.

Keywords: surface, palladium-based membrane alloys, hydrogen, atomic force microscopy.