



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 539.21

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12223>

Механические свойства и каталитическая активность поверхности фольги сплава Cu-36Pd (ат. %) после очистки

Н. Б. Морозова^{1,2}, А. И. Донцов^{1,2}, Т. Н. Хмелевская¹

¹ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр-т, 49, Москва 119991, Российская Федерация

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Цель работы - оценить влияние механической обработки и ионного распыления на сорбцию водорода и механические свойства поверхности мембранной фольги твердого раствора системы Pd-Cu, полученной методом прокатки.

Методами циклической вольтамперометрии, оже-электронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии проведена оценка эффективности механической и ионно-лучевой обработки в очистке поверхности мембранной фольги твердого раствора системы Pd-Cu, полученной методом прокатки.

Установлено, что ионно-лучевая обработка (Ar^+) и механическая обработка воспроизводят элементный состав поверхности, соответствующий исходному составу твердого раствора, и формирует развитый рельеф. Изменение асимметрии шероховатости рельефа после ионно-лучевой обработки свидетельствует об образовании на поверхности фольги микротрещин, снижающих твердость и пластичность. Ионно-лучевая обработка поверхности также способствует очистке поверхности от артефактов прокатки, что приводит к двукратному увеличению скорости ионизации атомарного водорода, по сравнению с образцом подвергнутым механической обработке.

Ключевые слова: твердый раствор Cu-36Pd (ат. %), тонкая фольга, очистка поверхности, вольтамперометрия, атомно-силовая микроскопия, наноиндентирование

Источник финансирования: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №2 3-19-00767 (<https://rscf.ru/project/23-19-007671/>)

Для цитирования: Морозова Н. Б., Донцов А. И., Хмелевская Т. Н. Механические свойства и каталитическая активность поверхности фольги сплава Cu-36Pd (ат. %) после очистки. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(3): 483–489. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12223>

For citation: Morozova N. B., Dontsov A. I., Khmelevskaya T. N. Mechanical properties and catalytic activity of the Cu-36Pd (at.%) alloy foil surface after purification. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 483–489. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12223>

✉ Донцов Алексей Игоревич, e-mail: DontAlex@mail.ru

© Морозова Н. Б., Донцов А. И., Хмелевская Т. Н., 2024



1. Введение

Твердые растворы системы Pd-Cu в широком интервале концентраций возможно образуют упорядочение с формированием структуры типа CsCl (β -фаза) [1]. В фундаментальном аспекте интерес к ним не ослабевает в течение ряда десятилетий в связи с ограниченностью сведений о механизме процессов упорядочения (α (ГЦК) \rightarrow β) и разупорядочения ($\beta \rightarrow \alpha$), о субструктуре β -фазы, включая и возможные проявления отклонений от эквиатомного состава, в том числе и в ее свойствах. В прикладном аспекте – в связи с особенностью свойств: многократное изменение электропроводности при $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращениях [2]; высокие механические характеристики фольги со структурой β -фазы [3, 4], ее преимущество в водородопроницаемости в сравнении с α -фазой, с чистым и легированным палладием (энергия активации диффузии водорода в β -фазе существенно меньше) [5]. Поэтому фольга упорядоченного твердого раствора перспективна в изготовлении эффективных мембран глубокой очистки водорода: возможность кратного повышения производительности, не происходит гидридизации, свойственной образцам из чистого и легированного палладия. Малая величина энергии активации диффузии водорода в упорядоченной структуре позволяет мембране функционировать при температуре до начала разупорядочения.

Из стадийности совокупного процесса массопереноса следует, что наряду с элементарным составом, структурой и субструктурой фольги необходимо учитывать состояние ее поверхности (элементарный состав, морфология), которое может быть обусловлено процессом изготовления (прокатка, варианты ионного распыления мишени соответствующего состава [6], гальваника [7]). Таким образом, задачу очистки поверхности мембранной фольги следует признать актуальной.

Цель работы – оценить влияние механической обработки и ионного распыления на сорбцию водорода и механические свойства поверхности мембранной фольги твердого раствора системы Pd-Cu, полученной методом прокатки.

2. Экспериментальная часть

Процесс прокатки проводили по схеме, описанной в [8], прокатку от 2 мм проводили последовательно до толщины 100 мкм. Для прокатки был изготовлен слиток состава Cu-36Pd (ат. %), соответствующего максимальной температуре

существования β -фазы (около 550 °С), что обеспечило формирование однофазной структуры.

Исходная фольга имела двухфазную нанокристаллическую структуру (α - и β -фазы [9]). С целью упорядочения атомной структуры (β -фаза) исходную фольгу нагревали до 800 °С в вакууме с последующим быстрым охлаждением до комнатной температуры. Дифрактограмма на рис. 1 характеризует структуру фольги, термообработанной нагреванием до 800 °С и охлажденной до комнатной температуры, из которой следует, что восстанавливается β -фаза со средним размером области когерентного рассеяния более 1 мкм.

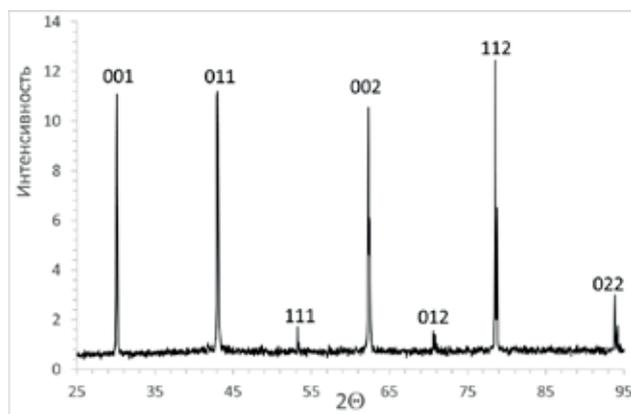


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образца фольги после нагревания 800 °С и охлаждения до комнатной температуры

Контроль фазового состава проводили методом рентгеновской дифрактометрии* (РД, ARL X`TRA). Элементарный состав поверхности образцов оценивали методом оже-электронной спектроскопии (анализатор DESA-100), количественный анализ проведен по коэффициентам выхода [10]. Морфологию поверхности исходной фольги и после обработки её поверхности исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ, Solver Pro EC). Были сопоставлены результаты следующих вариантов очистки: 1 – механическая обработка (МО) поверхности последовательным использованием шлифовальной бумаги (зернистость 2500), водной суспензии MgO и этанола; 2 – ионная-лучевая обработка (ИЛО) в течение 180 минут в среде Ar^+ (10^{-1} Па) с энергией порядка 50 эВ, исходный вакуум – 10^{-3} Па, для обеспечения равномерного травления подложка с фольгой вращалась со скоростью 1 рад/с.

Механические свойства поверхности фольги исследовали методом наноиндентирования

* ЦКПНО, ФГБОУ ВО «ВГУ»

на приборе Nano Hardness Tester (максимальная нагрузка 20 мН, скорость нагружения и разгрузки 20 мН/мин).

Оценку эффективности обработки фольги проводили методом циклической вольтамперометрии [11,12] по степени чувствительности к циклированию потенциала, проявляющейся локальным повышением тока в области 0.1–0.5 В (при скорости сканирования потенциала 5 мВ/с), соответствующего ионизации водорода [13], и комплексного параметра сорбции

(K_D , моль/см² с^{1/2}) [14]. Поскольку образцы имеют толщину более 10 мкм, атомарный водород не проходит сквозь фольгу за время проведения эксперимента. В рамках используемой модели нет возможности определить коэффициент диффузии (D) атомарного водорода.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены АСМ изображения поверхности отожженного образца (а), после ионно-лучевой обработки (б) и после механической обработки (в)

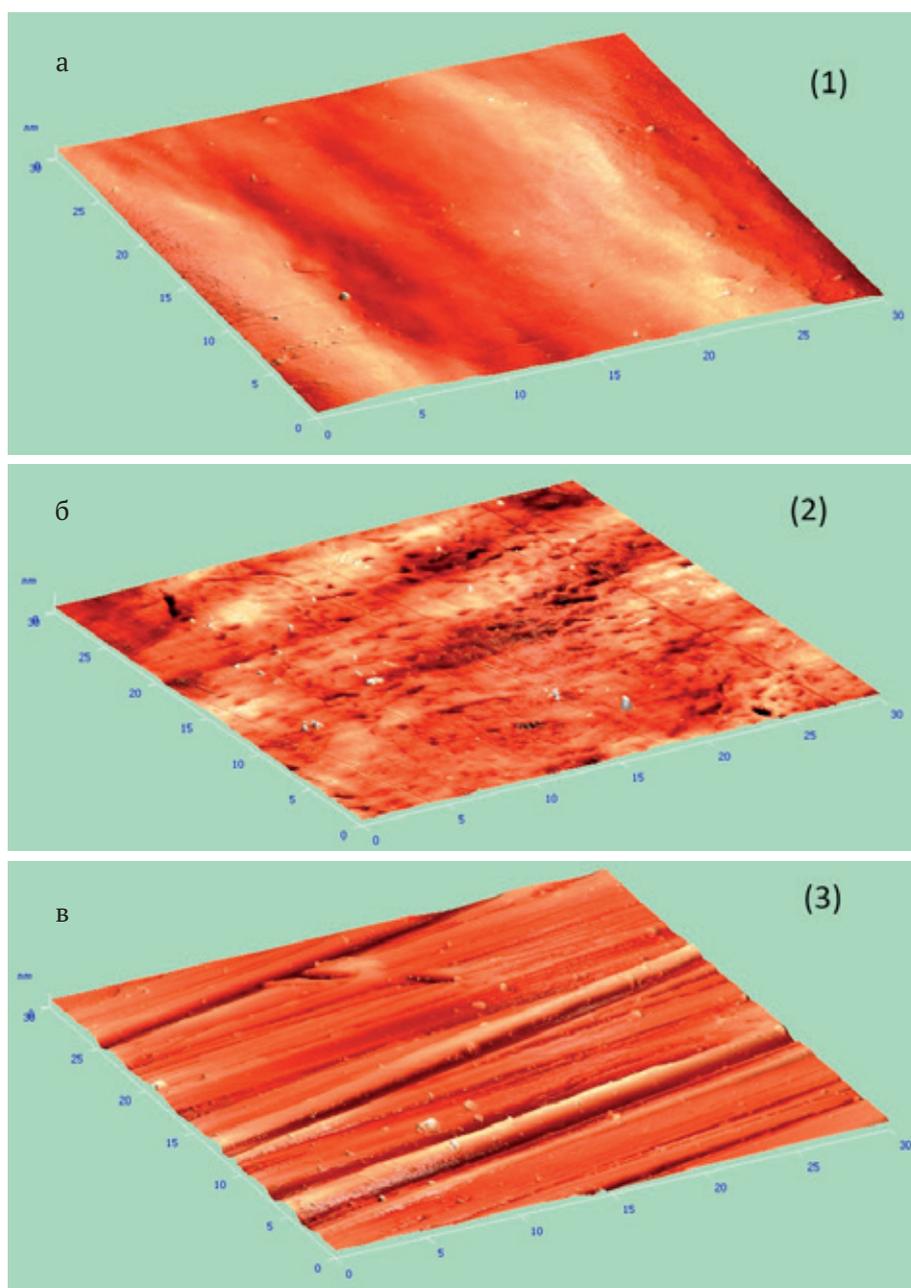


Рис. 2. АСМ изображение участков поверхности отожженной фольги (а), после ИЛО (б) и после механической обработки (в)

ской обработки. Результаты обработки изображений представлены в табл. 1. После ИЛО происходит увеличение высоты рельефа поверхности в 1.5 раза. Изменяется тип шероховатости поверхности с холмов ($S_{sk} > 0$) на впадины ($S_{sk} < 0$) [15], что может свидетельствовать о селективном травлении поверхности фольги и образовании пор и микротрещин.

Рельеф поверхности (рис. 2в) отражает следы деформации в результате процесса механической обработки поверхности абразивными материалами: в 2 раза увеличивается высота рельефа и шероховатость, тип шероховатости поверхности не изменяется.

На рис. 3 представлен профиль распределения элементов по глубине приповерхностного слоя, построенный по данным оже-электронной спектроскопии. Элементный состав неочищенной поверхности: сера – 17 ат. %, углерод – 44 ат. %, азот – 8 ат. %, кислород – 11 ат. %, палладий – 20 ат. %. Переходы, соответствующие атомам меди, не выявлены, что можно объяснить наличием на поверхности фольги артефактов прокатки и небольшим, в сравнении с выявленными элементами, коэффициентом выхода электронов меди. На глубине 300–500 нм артефакты прокатки практически полностью исчезают, и элементный состав соответствует исходному составу сплава.

Элементный состав поверхности фольги после ИЛО и механической обработки представлен на рис. 3(2) и 3(3) соответственно. На начальном этапе травления концентрация атомов составляет ~ 45 ат. %, что сопоставимо с концентрацией для неочищенной поверхности. На глубине более 50 нм концентрация примесей составляет ~ 5 ат. %. Это свидетельствует о том, что примесные элементы сорбированы в приповерхностном слое фольги из атмосферы, а не в результате процесса прокатки.

Из $P-h$ диаграмм (рис. 4) сделана оценка твердости и пластичности поверхности неочищенной фольги (1), после ИЛО (2) и МО (3): $H_v = 325 \pm 10$ МПа и $h = 54 \pm 1$ %, $H_v = 240 \pm 10$ и $h = 44 \pm 1$ %, $H_v = 268 \pm 10$ МПа, $h = 44 \pm 1$ % соответ-

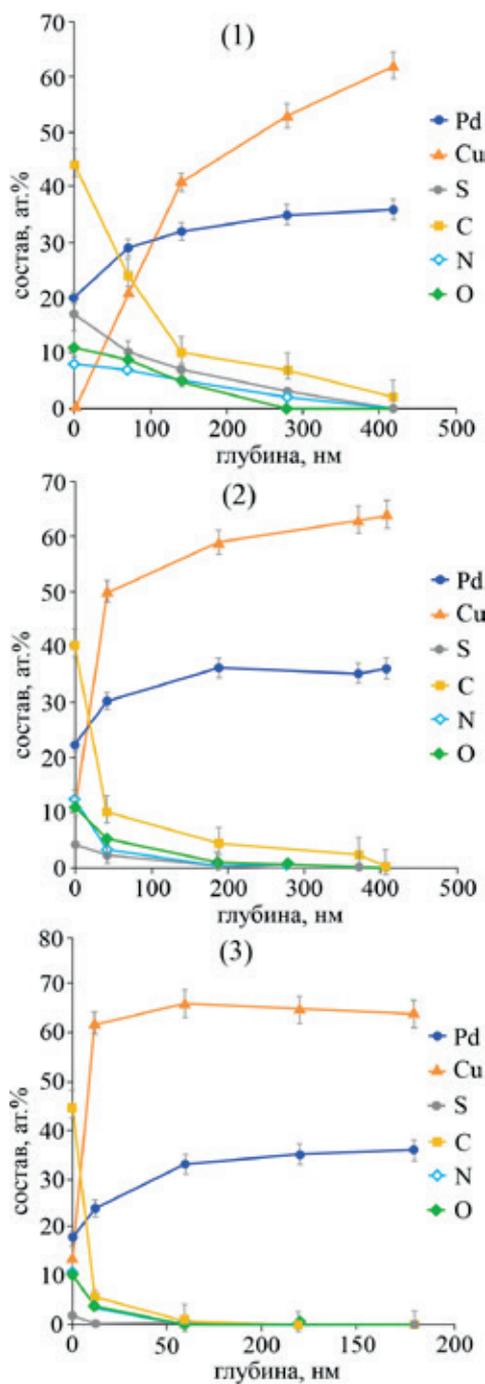


Рис. 3. Профили распределения элементов по глубине приповерхностного слоя (1) отожженной фольги, (2) после ИЛО и (3) после механической обработки

Таблица 1. Параметры шероховатости поверхности

Образец	Параметры шероховатости поверхности			
	Максимальная высота, S_y (нм)	Средняя высота, S_z (нм)	Шероховатость, S_a (нм)	Асимметрия шероховатости, S_{sk}
Без обработки	294	161	26	0.17
После обработки <1>	458	227	10	-0.67
После обработки <2>	583	290	41	0.27

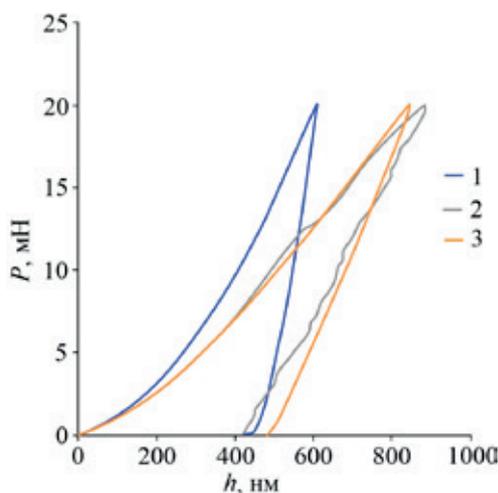


Рис. 4. Диаграмма нагрузка (P) – глубина погружения наноиндентора (h) для образцов фольги толщиной 100 мкм, после прокатки и отжига (1), после ИЛО (2), после МО (3)

ственно. Наличие перегибов на нагрузочной и разгрузочной ветвях кривой (2) свидетельствует о большой концентрации микротрещин, вызванной селективным травлением поверхности фольги ионами аргона, что подтверждается данными АСМ (см. табл. 1).

Снижение твердости и пластичности объясняется увеличением количества дефектов на поверхности очищенной фольги по сравнению с отожженной.

На рис. 5 представлены вольтамперограммы отожженного образца (1) и после механической обработки (2). Необработанная поверхность практически нечувствительна к цикли-

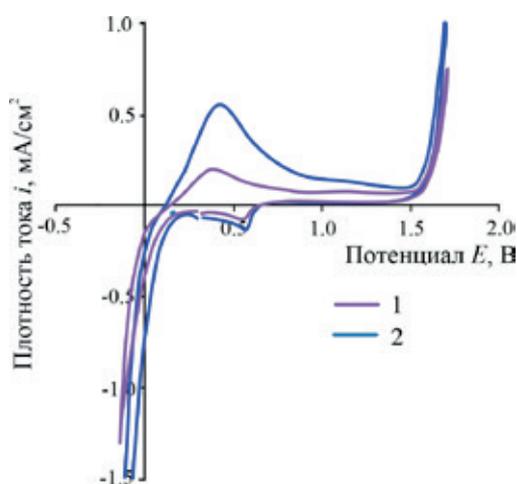


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы, полученные на отожженном образце (1) и на образце после механической обработки (2). (Представлены 4-е циклы вольтамперограмм)

рованию потенциала, о чем свидетельствует высота (около 0.2 мА/см²) локального максимума в области потенциала 0.3–0.5 В, характеризующего процесс ионизации атомарного водорода. Константа сорбции водорода (K_D) равна $2.44 \cdot 10^{-9}$ моль см⁻²·с^{-1/2}.

Влияние механической обработки поверхности выражается через увеличение пика ионизации, высота которого превышает 0.7 мА/см² (рис. 2). Это означает увеличение скорости ионизации водорода в 3.5 раза по сравнению с необработанным образцом и увеличение K_D до $5.48 \cdot 10^{-9}$ моль см⁻²·с^{-1/2}.

Ионно-лучевая обработка поверхности также способствует очистке поверхности от артефактов прокатки (рис. 6), что приводит к росту пика ионизации до 1.4 мА/см², т. е. к двукратному увеличению скорости, по сравнению с образцом, подвергнутым механической обработке (K_D до $7.14 \cdot 10^{-9}$ моль см⁻²·с^{-1/2}.) Это связано не только с разблокировкой центров сорбции в процессе ИЛО, но и с увеличением площади поверхности за счет образования микротрещин.

Количественная оценка водородопроницаемости проведена с применением математической модели образцов полубесконечной толщины, описывающей инжекцию (k) и экстракцию (k) атомарного водорода.

Константа скорости экстракции увеличивается в 2 раза при использовании ионно-лучевой обработки и составляет $\sim 8.0 \cdot 10^{-4}$ см/с, что можно объяснить значительными изменениями структуры поверхности фольги после обработки.

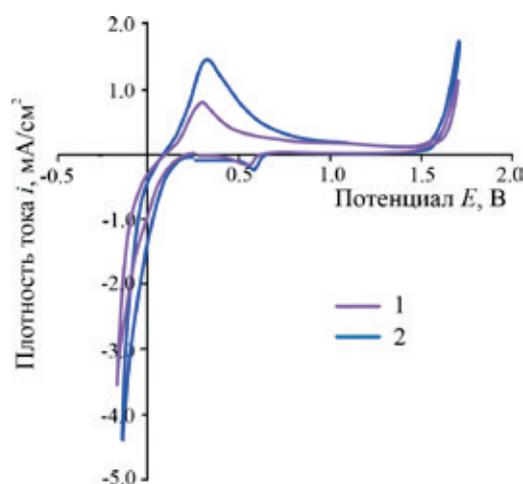


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы, полученные на образце после механической обработки (1) и после ИЛО (2). (Представлены 4-е циклы вольтамперограмм)

Таким образом, в результате ИЛО происходит полное освобождение поверхности от артефактов прокатки, развитие рельефа, образование микротрещин и, соответственно, увеличение эффективной площади поверхности.

Из исследованных 2-х вариантов очистки поверхности фольги, полученной прокаткой, оба варианта являются эффективными. Однако такая обработка приводит к образованию микротрещин на поверхности фольги, что существенно снижает ее твердость и пластичность.

4. Заключение

1. Ионно-лучевая обработка (Ar^+) и механическая обработка воспроизводят элементный состав поверхности, соответствующий исходному составу твердого раствора, и формируют развитый рельеф.

2. Изменение асимметрии шероховатости рельефа после ИЛО свидетельствует об образовании на поверхности фольги микротрещин, снижающих твердость и пластичность.

3. Ионно-лучевая обработка поверхности также способствует очистке поверхности от артефактов прокатки, что приводит к двукратному увеличению скорости ионизации атомарного водорода по сравнению с образцом, подвергнутым механической обработке.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Subramanian P. R., Laughlin D. E. Cu-Pd (Copper-Palladium). *Journal of Phase Equilibria* 1991;12: 231–243. <https://doi.org/10.1007/bf02645723>

2. Сенченко А. А., Зеленин Л. П., Сачков И. Н., Башкатов А. Н., Котов А. П., Гельд П. В. Влияние температурного фазового состояния на электрическое сопротивление сплавов Pd, Cu и Pd, Cu, In. *Физика металлов и металловедение*. 1989; 67(B1): 122–128.

3. Телегин А. Б., Сюткин Н. Н., Шашков О. Д. Структура и механические свойства упорядоченного сплава медь-палладий. *Физика металлов и металловедение*. 1981;52(B3): 627–633.

4. Голикова Н. Н., Лаптевский А. С., Сюткина В. И. Электрические и механические свойства упорядоченных сплавов на основе палладий – медь со сверхструктурой В2. *Физика металлов и металловедение*. 1996;82(3): 150–160. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=14934742>

5. Алефельд Г., Фелькль М. *Водород в металлах*. М.: Изд-во Мир; 1991. Т. 1, 475 с.

6. Иевлев В. М., Донцов А. И., Новиков В. И., ... Бурханов Г. С. Композиционные мембраны на основе твердых растворов Pd-Cu и Pd-Pb. *Металлы*. 2018;5: 70–74. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36740359>

7. Alique D., Imperatore M., Sanz R., Calles J. A., Baschetti M. G. Hydrogen permeation in composite Pd-membranes prepared by conventional electroless plating and electroless pore-plating alternatives over ceramic and metallic supports. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016;41: 19430–19438. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.128>

8. Миронова Е. Ю., Донцов А. И., Морозова Н. Б., Горбунов С. В., Иевлев В. М., Ярославцев А. Б. Эффект фотонной обработки поверхности мембранной фольги PdCu: водородопроницаемость и мембранный катализ. *Неорганические материалы*. 2021; 57(8): 1–10. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21080212>

9. *Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3 томах: Т. 2* / под ред. Н. Н. Лякишева. М.: Изд-во Машиностроение; 1997. 1024 с.

10. Davis L. E., MacDonald N. C., Palmberg P. W., Rich G. E., Weber R. E. (eds.), *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Physical Electronics Industries, Inc., 1976.

11. Uluc A.V., Moa J. M. C., Terryn H., Böttger A. J. Hydrogen sorption and desorption related properties of Pd-alloys determined by cyclic voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2014;734(1): 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.09.021>

12. Iwaoka H., Ide T., Arita M., Horita Z. Mechanical property and hydrogen permeability of ultrafine-grained Pd-Ag alloy processed by high-pressure torsion. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42(38): 24176–24182. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.235>

13. Федосеева А. И., Морозова Н. Б., Донцов А. И., Козадеров О. А., Введенский А. В. Холоднокатаные бинарные сплавы палладия с медью и рутением: внедрение и экстракция атомарного водорода. *Электрохимия*. 2022;58(9): 584–595. <https://doi.org/10.31857/S0424857022090055>

14. Морозова Н. Б., Введенский А. В., Береди-на И. П. Фазограничный обмен и нестационарная диффузия атомарного водорода в сплавах Cu-Pd и

Ag-Pd. I. Анализ модели. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014;50(6): 573–578. <https://doi.org/10.7868/S0044185614060138>

15. Kurth S., Kenan C., Daniel M., Lars W., Seume J. R. Systematic roughness variation to model the influence of skewness on wall bounded flows. *Journal of the Global Power and Propulsion Society*. 2023;7: 177–187. <https://doi.org/10.33737/jgpps/163089>

Информация об авторах

Морозова Наталья Борисовна, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация); с. н. с., Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4011-6510>
mnb@chem.vsu.ru

Донцов Алексей Игоревич, к. ф.-м. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация); с. н. с., Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3645-1626>
dontalex@mail.ru

Хмелевская Татьяна Николаевна, к. х. н., н. с., Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (Москва, Российская Федерация).
tatiana_ilinova@mail.ru

Поступила в редакцию 08.09.2023; одобрена после рецензирования 28.09.2023; принята к публикации 20.11.2023; опубликована онлайн 01.10.2024.