

3D-СКАНИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПЛОТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ

Акимова О.В.¹, Каминская Т.П.¹, Горбунов С.В.²

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, физический факультет
г. Москва, 119991, ГСП-1, Ленинские горы, Дом 1, стр. 2

²Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук
г. Москва, 119334, Ленинский проспект, 49

Аннотация. В контексте роста промышленного производства и загрязнения окружающей среды во всем мире остро стоит вопрос перехода к водородной энергетике. С каждым годом повышается потребность наукоемких технологий в водороде высокой степени чистоты, безопасном его хранении и транспортировке. В свете решения этих задач в данной работе проведены исследования поверхности плотных металлических мембран на основе палладия методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с целью обнаружения общих закономерностей формирования особенностей при изменении элемента легирования палладия. Мембраны разработаны и изготовлены методом холодного проката для диффузионной сепарации водорода высокой степени чистоты. 3D-сканирование поверхности плотных мембранных фильтров показало безусловное влияние элементов легирования палладия на формирование рельефа поверхности мембранных фильтров и ее стойкость к однократному обратимому легированию водородом. Подтверждена возможность усиления антифрикционных свойств поверхности металлических систем за счет легирования металлов.

Ключевые слова: мембраны, атомно-силовая микроскопия, 3D-сканирование поверхности.

3D SCANNING OF THE SURFACE OF DENSE PALLADIUM-BASED METAL MEMBRANES

Akimova O.V.¹, Kaminskaya T.P.¹, Gorbunov S.V.²

¹Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics
Moscow, 119991, GSP-1, Leninskie Gory, Building 1, str. 2.

²Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science
Moscow, 119334, Leninsky Prospekt, 49

Abstract. In the context of the growth of industrial production and environmental pollution all around the world, the issue of transition to hydrogen energy is acute. The demand of high-tech technologies in high-purity hydrogen, its safe storage and transportation is increases. To solve these problems, in this work the surface of dense metal membranes based on palladium was studied by atomic force microscopy method (AFM). The membranes are designed and manufactured by cold rolling method for high purity hydrogen diffusion separation. 3D scanning of the surface of dense membrane filters was demonstrated the unconditional influence of palladium alloying elements on the formation the surface relief of membrane filters and its resistance to single reversible hydrogen doping. Possibility of enhancing the antifriction properties of surface of metal systems by alloying metals was confirmed.

Keywords: membranes, atomic force microscopy, 3D scanning of the surface.

Введение

В настоящее время сплавы на основе палладия привлекают внимание исследователей как в практической области их применения [1-3], так и в фундаментальной области исследования металлических систем [4,5]. Необходимо развитие возможностей влияния на

формирование особенностей структуры, а, значит, и на изменения структурно чувствительных свойств.

Поверхность сплавов контактирует с агрессивной газовой средой как при сепарации водорода из водородсодержащих газовых смесей [3], испытывает высокие нагрузки в контактах микросхем и местах сопряжения поверхностей [6]. Целостность поверхности плотных диффузионных фильтров-мембран и отсутствие микротрещин гарантируют высокую степень чистоты извлекаемого из смесей водорода, а в местах сопряжения поверхностей – надежную работу контактов.

С целью решения задач получения новых свойств функциональных материалов и оптимизации надежного применения плотных мембранных фильтров в диффузионных процессах сепарации водорода в кристаллическую решетку палладия внедряются элементы легирования [3,7,8]. Обратимому легированию сплавов водородом, которое производит интенсивную пластическую деформацию кристаллической решетки, диспергирует структуру материалов и повышает прочность их поверхности уделяется в настоящее время особое внимание [7,8]. Сплавы палладия являются удобными модельными объектами для развития процессов упрочнения поверхности деталей в результате контролируемого и прогнозируемого взаимодействия с водородом [9].

Цель данной работы – построение критерия оценки строения поверхностного слоя металлических систем посредством сравнительного анализа влияния элементов легирования палладия на формирование рельефа поверхности мембранных сплавов Pd-X ($X=\text{Ru}, \text{Y}$).

Материалы и методы исследования

В данной работе методом атомно-силовой микроскопии (АСМ)[10]представлено моделирование трехмерной структуры поверхности (3D-сканирование) металлических плотных фильтров-мембран с разрешением порядка нанометра. Объектами исследования в работе являлись сплавы системы Pd-X ($X=\text{Ru}, \text{Y}$). Изготовлены образцы из металлов высокой степени чистоты методами электродугового сплавления в защитной атмосфере и последующего холодного проката с несколькими этапами промежуточного вакуумного отжига. Образцы имели толщины в 30 и 50 мкм, соответственно. Направленное гидрирование образцы прошли при определении водородопроницаемости мембранных фильтров [3].

3Dсканирование поверхности мембранных фильтров выполнено в полуконтактном режиме на атомно-силовом микроскопе СМЕНА-А (ЗАО «НТ-МДТ», Россия). В основе метода АСМ лежит взаимодействие механического зонда, кантилевера, с поверхностью образца. Сила взаимодействия зонда АСМ с поверхностью металлических образцов имеет электромагнитную природу, в основе которой лежит межмолекулярное взаимодействие (силы Ван-дер-Ваальса). Дополнительно к силам межмолекулярного взаимодействия могут проявляться дальнедействующие электрические и магнитные силы. В процессе исследований поверхность не модифицируется [9]. Радиус закругления острия кантилевера в настоящей работе не превышал 10 нм.

Результаты и обсуждение

Полученные в эксперименте изображения поверхности представлены на Рис. 1. Приведены 3D изображения поверхности при легировании палладия иттрием и рутением.

Выбраны близкие концентрации легирующего компонента в ≈ 6 масс. % для иттрия и рутения. Видно, что легирование иттрием и рутением изначально формирует различия в рельефе поверхности мембранных диффузионных фильтров (Рис. 1 (а),(б)). Подтверждением данного факта является и рельеф поверхности мембранных фильтров составов $\text{Pd}_{93.5}\text{Pt}_6$ и $\text{Pd}_{93.5}\text{In}_6\text{Ru}_{0.5}$ (все числовые индексы-массовые проценты содержания компонент в сплавах), показанный на Рис. 2. Видны отличительные особенности линейки сплавов при легировании палладия свинцом: выраженный рельеф поверхности, широкие границы зерен и воронки кавитации (Рис. 2 (а)). В сплаве $\text{Pd}_{93.5}\text{In}_6\text{Ru}_{0.5}$ существенно меньше перепад высот рельефа, слабо выраженные границы зерен и существенно меньшая кавитация.

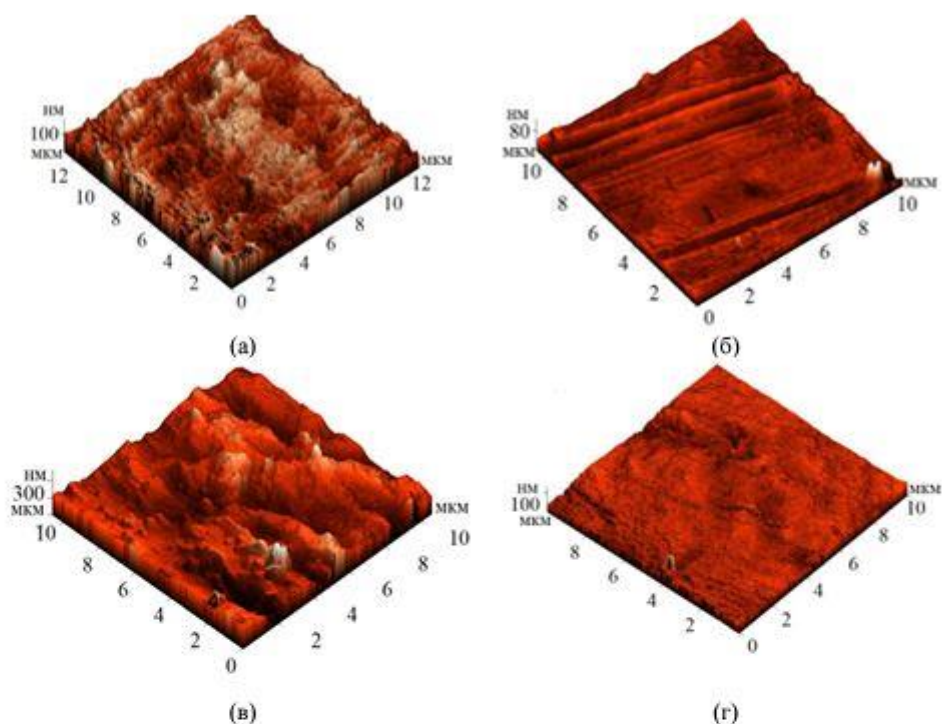


Рисунок 1. (а), (б)-поверхности негидрированных мембран при легировании палладия иттрием и рутением, соответственно; (в), (г)-поверхности тех же сплавов после обратимого легирования их водородом при определении водородопроницаемости диффузионных фильтров-мембран [3].

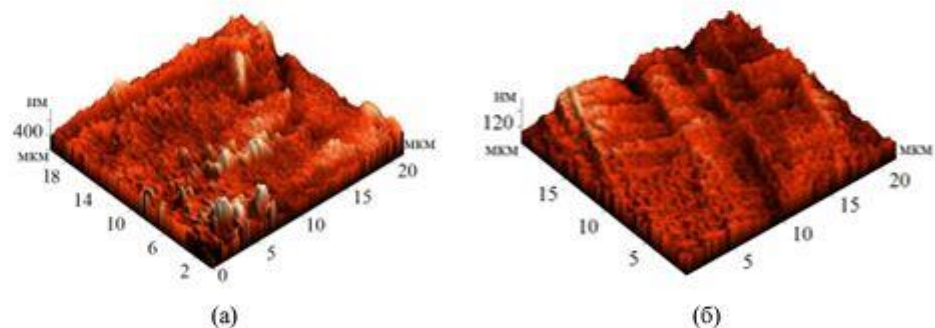


Рисунок 2. 3D изображения поверхности мембранных фильтров составов (а) – $Pd_{95}P_5$ и (б) – $Pd_{93.5}In_6Ru_{0.5}$.

Атомы на поверхности металлических систем обладают большей энергией, чем атомы внутри твердого тела, ведь у них остаются свободные связи, так как с одной из сторон нет «соседей». Полагаем, что рельеф поверхности и выраженность границ зерен обусловлен стремлением металлических систем минимизировать поверхностную энергию. При контакте поверхности сплавов с внешней средой происходит взаимодействие ненасыщенных силовых

полей атомов поверхности с молекулами газов/жидкости. Возможна адсорбция последних как физическая, так и химическая (хемосорбция) [11].

Таблица 1. Высота рельефа поверхности мембранных фильтров, размер элементов легирования, постоянная кристаллической решетки сплавов и функциональные характеристики сплавов $Pd_{94}Y_6$, $Pd_{94}Ru_6$, $Pd_{93}P_5$ и $Pd_{93.5}In_6Ru_{0.5}$.

Сплав, масс. %	Высота рельефа поверхности, нм	Размер атомов легирования, нм	Постоянная кристаллической решетки, нм	Изменение объема элементарной ячейки палладия при легировании, %	Удельная проницаемость к водороду при температуре 350°C, нм ³ ·мм ² ·ч ⁻¹ ·Мпа ^{-0.5}
$Pd_{94}Y_6$	120	0.178	0.39413 ± 0.00002	4.00	3.6
$Pd_{93.5}In_6Ru_{0.5}$	140	0.166/0.134	0.39078 ± 0.00005 [13]	1.37	1.0
$Pd_{94}Ru_6$	80	0.134	0.3888 ± 0.0001 [14]	0.16	0.7
$Pd_{93}Pb_3$	600	0.175	0.39054 ± 0.00008 [15]	1.18	1.35

Хемосорбция протекает с большей интенсивностью в местах нарушения регулярности кристаллической решетки, а эти участки с большей вероятностью возникают при размерном несоответствии атомов палладия с атомами легирования (Табл. 1). Полагаем, что именно низкая шероховатость поверхности сплавов $Pd_{94}Ru_6$ и $Pd_{93.5}In_6Ru_{0.5}$ обеспечила весьма низкое загрязнение их поверхности продуктами соединений углерода [12]. В наших более ранних публикациях [13,14] можно подробнее посмотреть описание особенностей поверхности при обратимом легировании этих сплавов водородом.

Во всех рассмотренных сплавах обратимое легирование водородом усиливает различия поверхности мембранных фильтров, вносимые легирующими элементами-металлами. В случае легирования иттрием отмечено усиление деформации поверхности (Рис. 1(в)), при легировании рутением деформации поверхности существенно менее выражены (Рис. 1(г)).

Выводы

Исследовано влияние легирующих палладий элементов, иттрия и рутения, на формирование рельефа поверхности мембранных диффузионных фильтров. Установлено, что обратимое легирование металлических систем водородом – уникальная возможность модифицирования поверхности функциональных материалов.

Финансирование

Мембраны изготовлены по гос. заданию № 075-00320-24-00.

Список литературы

1. Rahimpour M. R., Samimi F., Babapoor A., Tohidian T., Mohebi S. Palladium membranes applications in reaction systems for hydrogen separation and purification: A review. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2017.121(1). 24-49. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.07.021>
2. Sharma B., Kim J.-S. Pd/Ag alloy as an application for hydrogen sensing // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. 42. 2544-25452. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.142>
3. Роман Н.Р., Горбунов С.В., Чистов Е.М., Карелин Ф.Р., Кутербеков К.А., Бекмырза К.Ж., Абсеитов Е.Т., Бекмырза К.. Мембраны из сплавов палладия для получения особо чистого водорода. Перспективные материалы. 2020. 6. 47-57. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2020-6-47-57>

4. Акимова О.В. Установление методом рентгеновской дифракции наличия дефектов упаковки в сплавах на основе палладия // ВМУ. Серия 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 2024. 79 (1). 2410504.<https://doi.org/10.55959/MSU0579-9392.79.2410504>
5. ZhongZhang, PengchongXu, DuoYang, PingYong, NingboLiao. First-principles evaluation of Pd–Pt–Ag and Pd–Pt–Au ternary alloys as highperformance membranes for hydrogen separation // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2024. 68. 607–613.
6. Artler M. The Application of Palladium in Electronic Connectors// *Platinum Metals Rev.* 1982. 26. (3). 106–117.
7. Akimova O.V., Ovchenkova I.A., Kulikova E.C., Ovcharov A.V., Roshan N.R. Hydrogen-tuning of magnetic properties of Pd based membrane alloys. *Materials Today Communications* 2023. 35. 106156<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106156>
8. Акимова О.В., Горбунов С.В. Влияние элементов легирования палладия на прочностные характеристики мембранных диффузионных фильтров // *Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2023 (ICMSSTE 2023): материалы межд. научно-практ. конференции (16–19 мая 2023 г.)* / Симферополь: Изд. дом КФУ. 2023. – 384 с. ISBN 978-5-6050230-4-3
9. Суслова А.Г. Инженерия поверхности деталей М.: Машиностроение. 2008.
10. Парфенов В.А. Атомно-силовая микроскопия и ее применения в науке, технике и реставрации // *Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ»*. 2015. 9. 61–71.
11. Тавтилов И.П., Юршев В.И., Кириленко А.С. Основы теории трения и изнашивания. 2-е изд. Оренбургский гос. ун-т. 2021. 192 с.
12. Бурханов Г.С., Кореновский Н.Л., Ключева Н.Е., Гусев А.В., Корнев Р.А. Извлечение водорода из сбросовой смеси кремниевое производство с использованием металлических мембран из сплавов на основе палладия // *Перспективные материалы*. 2007. №3. 62–67.
13. Акимова О.В., Терешина И.С., Каминская Т.П. Влияние обратимого водородного легирования на поверхность диффузионных фильтров-мембран // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2021. № 10. 64–69.
14. Акимова О.В., Овчаров А.В., Рощан Н.Р. Особенности микроструктуры перспективного сплава Pd–Ru // *Ученые записки физ. ф-та Московского ун-та*. 2023. № 5.2350501.
15. Akimova O.V., Svetogorov R.D., Ovcharov A.V. and Roshan N.R. The Structure Stability of Metal Diffusion Membrane-Filters in the Processes of Hydrogen Absorption/Desorption // *Membranes*. 2022. 12. 1132. <https://doi.org/10.3390/membranes12111132>