

УДК 539.21

ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ ФОЛЬГИ СПЛАВОВ Pd — Cu, Pd — Ru и Pd — In — Ru, ПОЛУЧЕННОЙ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

© 2012 В. М. Иевлев^{1,2}, Н. Р. Рошан², Е. К. Белоногов^{1,3}, С. Б. Кушев³, С. В. Канныкин¹,
А. А. Максименко¹, А. И. Донцов¹, Ю. И. Глазунова¹

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

²Учреждение РАН ИМЕТ им. А. А. Байкова, Ленинский просп., 49, 119991 Москва, Россия

³Воронежский государственный технический университет, Московский просп., 14, 394026 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 07.11.2012 г.

Аннотация. Методом магнетронного распыления на поверхности гетероструктуры SiO₂/Si при 300 К и 700 К выращены тонкие (до 7 мкм) образцы мембранной фольги сплавов Pd — Cu, Pd — Ru и Pd — In — Ru. Температурная зависимость водородопроницаемости исходной фольги исследованных сплавов имеет необратимый характер вследствие структурных изменений, происходящих при нагреве; достигнутый уровень водородопроницаемости остается практически неизменным при охлаждении. Водородопроницаемость конденсированной фольги (КФ) сплава Pd — Cu (β -фаза) почти на порядок величины больше, чем у КФ Pd (эффект менее плотной кристаллической решетки), в 5—7 раз больше, чем для КФ сплава Pd-Ru и фольги сплава Pd-Cu, полученной прокаткой.

Ключевые слова: мембранная фольга, магнетронное распыление, рентгеновская дифрактометрия, водородопроницаемость.

ВВЕДЕНИЕ

Основные подходы к повышению эффективности элементов глубокой очистки водорода базируются на поиске соответствующего состава сплавов на основе Pd, обеспечивающих высокую водородопроницаемость, селективность, и на уменьшении толщины селективного слоя, поскольку от нее напрямую зависит производительность. К мембранным сплавам (МС) предъявляют ряд требований: низкая склонность к дилатации при насыщении водородом, высокие пластичность и прочность, коррозионная стойкость при $T = 570$ — 970 К [1—3]. Показано, что в разной мере этим требованиям удовлетворяет широкий набор мембранных сплавов [4], в частности, Pd — Cu, Pd — Ru, Pd — In — Ru, Pd — Y. Согласно диаграмме состояния [5] в сплаве (масс. %) Pd — 40 % Cu происходит упорядочение твердого раствора с образованием β -фазы (решетка CsCl, $a = 0,2966$ нм), в котором в связи с менее плотной кристаллической решеткой по сравнению с ГЦК решеткой α -фазы ($a = 0,3767$ нм) предполагается высокая водородопроницаемость. Для сплава Pd — 6 % Ru характерно сочетание свойств прочности, пластичности и коррозионной стойкости. В связи с технологиче-

скими сложностями получения фольги МС толщиной менее 30 мкм методом прокатки [4] в настоящей работе сделана попытка создания компактной ультратонкой (1—7 мкм) фольги МС методом магнетронного распыления (МР) мишеней из перечисленных сплавов, поскольку этот метод наиболее полно воспроизводит в конденсате элементный состав исходного сплава.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Конденсаты толщиной до 7 мкм получали методом МР мишеней состава: Pd — 6 % Ru, Pd — 40 % Cu и Pd — 6 % In — 0,5 % Ru (в масс. %) на модернизированной установке УВН-75М при давлении рабочего газа (Ar) 10^{-1} Па, (исходный вакуум рабочей камере 5×10^{-4} Па) В интервале мощности 120—350 Вт плазменного разряда скорость конденсации ($\dot{\omega}_k$) была от 0,4 до 2 нм/с соответственно. Выбор температур подложки (T_n) обусловлен режимами предстоящих испытаний и возможностью определить влияние зеренной структуры на величину удельной водородопроницаемости фольги. Конденсацию проводили на не подогреваемую подложку (T_n от 300 К) и при $T_n = 700$ К, в качестве подложек использовали термически окисирован-

ные полированные пластины монокристаллического кремния с толщиной оксида до 600 нм.

Фазовый состав и текстуру освобожденной от подложки фольги исследовали методом рентгеновской дифрактометрии. Исследование водородопроницаемости образцов тонкой фольги в интервале температур 300—640 К было проведено на созданном лабораторном стенде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены дифрактограммы образцов, сконденсированных при $T_n = 300$ (а) и 700 К (б), из которых следует, что в первом случае формируется однофазная фольга упорядоченного твердого раствора (β -фаза), во втором — двухфазная (β и α -фазы) с преобладанием первой фазы.

Фазовый состав фольги сохраняется при пятикратном изменении скорости конденсации. Сопоставление результатов рентгеновской дифрактометрии приповерхностной области фольги и области межфазной границы с подложкой показало, что по мере роста происходило усиление аксиальной текстуры $\langle 111 \rangle$ α -фазы и $\langle 112 \rangle$ β -фаза. Это отражает градиентную зеренную структуру конденсированной фольги с более высокой дисперсностью в области межфазной границы.

На рис. 2 приведены рентгеновские дифрактограммы для фольги (~ 4 мкм) сплава Pd — Ru, сконденсированной при 300 и 700 К. В обоих случаях и при изменении скорости конденсации формируется однофазный твердый раствор с большой долей аксиальной текстуры роста $\langle 111 \rangle$, свой-

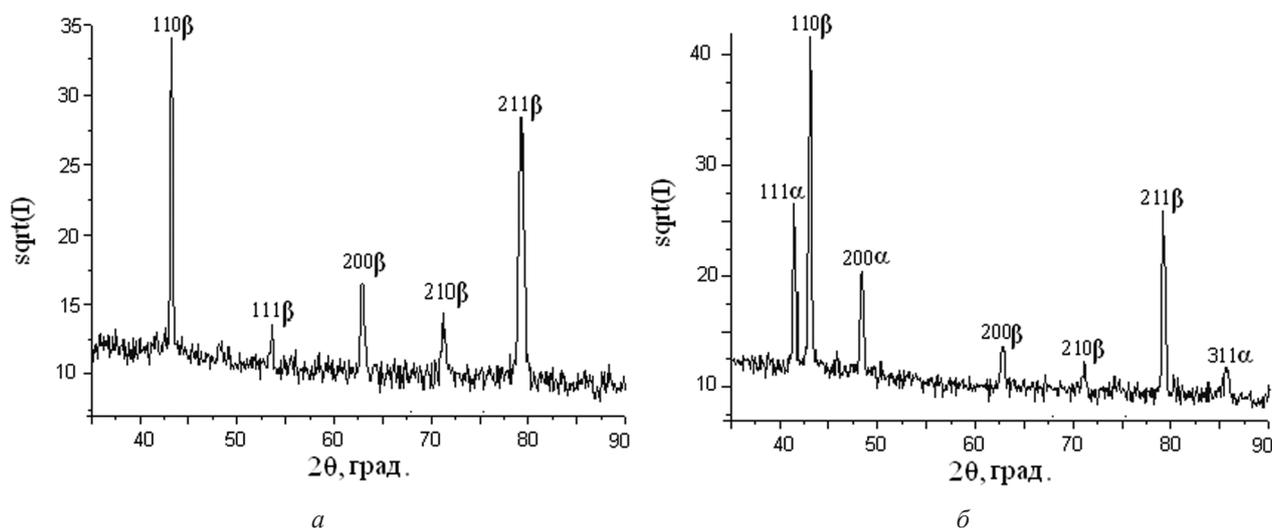


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы фольги сплава Pd — Cu, конденсированной на поверхность гетероструктуры SiO₂/Si: а — $T_n = 300$ К, $\dot{\omega}_k = 2,06$ нм/с; б — $T_n = 700$ К, $\dot{\omega}_k = 1,82$ нм/с

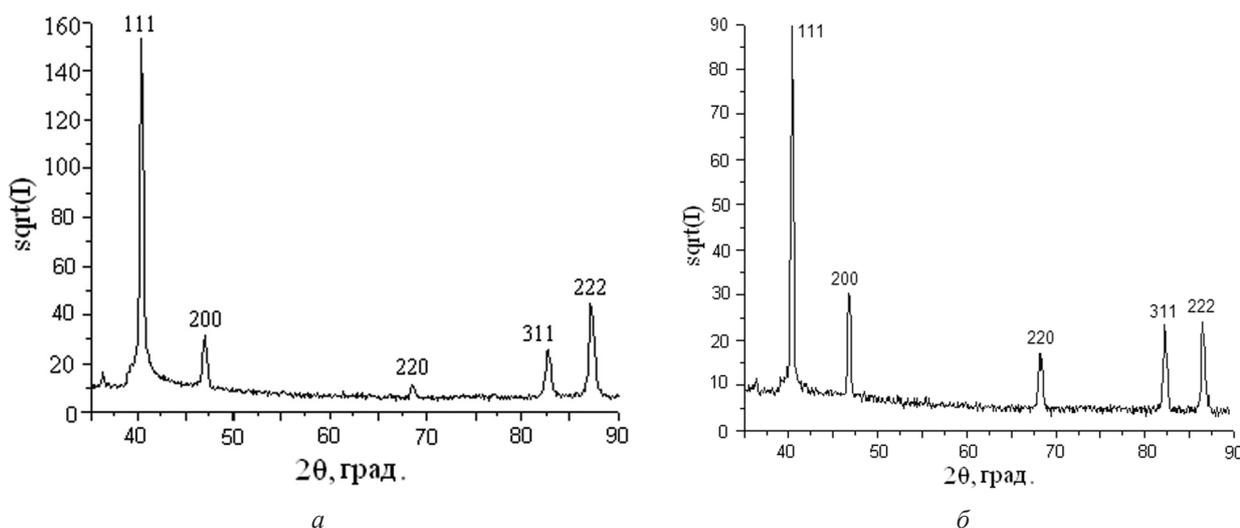


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы фольги сплава Pd — Ru ($\dot{\omega}_k = 1,4$ нм/с): а — $T_n = 300$ К; б — $T_n = 700$ К

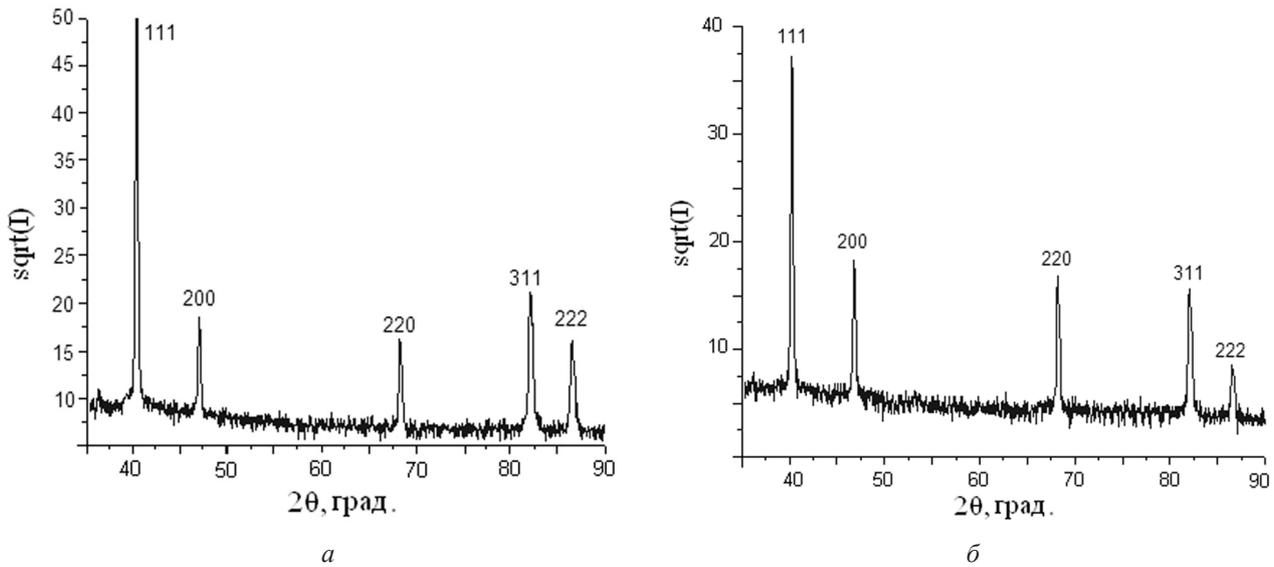


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы фольги сплава Pd-In-Ru, сконденсированной с $\dot{\omega}_k = 1,2$ нм/с на поверхность SiO₂/Si при $T_n = 300$ К (а) и 700 К (б)

ственной конденсации с ГЦК решеткой [6], причем при $T_n = 700$ К (рис. 2 б) текстура менее выражена. Формирование текстуры обусловлено реализацией принципа эволюционной селекции [7]

На рис. 3 приведены фрагменты дифрактограмм фольги сплава Pd — In — Ru (~ 4 мкм). При обеих температурах формируются твердый раствор с ГЦК решеткой.

Как и для системы Pd — Ru характерно ослабление текстуры <111> с увеличением температуры подложки. Элементный состав фольги соответствует составу мишени. Поскольку параметр кристаллической решетки ($a = 0,3882$ нм) несколько меньше ожидаемого для состава Pd — 6 % In —

0,5 % Ru ($a = 0,3903$ нм), можно полагать, что часть примеси сегрегированна по границам зерен.

На рис. 4 приведена температурная зависимость водородопроницаемости фольги сплава Pd-Cu, полученной при разных T_n . Для фольги, сконденсированной при T_n до 450 К, характерна немонотонная зависимость, свойственная образцам с высокодисперсной зеренной структурой и обусловленная сегрегацией водорода на межзеренных границах [8]. При охлаждении образца до 300 К достигнутый уровень водородопроницаемости сохраняется, а при последующих измерениях происходило только слабое монотонное изменение водородопроницаемости с температурой. Следовательно, в процессе первого нагрева фольги до 640 К происходит рекристаллизация высоко дисперсной структуры. Для образцов фольги, полученных при T_n больше 450 К, уровень водородопроницаемости во время нагрева и охлаждения оставался практически одинаковым, поскольку дисперсность поликристаллической структуры в процессе испытания не изменяется. Сопоставление полученных значений удельной водородопроницаемости конденсированной фольги твердого раствора с упорядоченной структурой (β -фазы) и установленных ранее значений для фольги Pd [9] позволяет сделать вывод о почти десятикратном ее увеличении вследствие образования менее плотной решетки типа CsCl.

Рис. 5 характеризует зависимость водородопроницаемости фольги сплава Pd — Cu от толщины. Фольга толщиной 1 мкм имеет меньшую водоро-

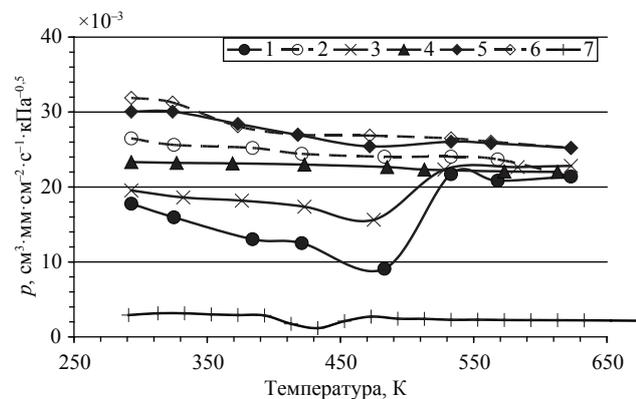


Рис. 4. Температурная зависимость водородопроницаемости фольги Pd (~ 4 мкм, $T_n = 300$ К) и сплава Pd-Cu (~ 4 мкм); $T_n = 300$ К (1, 2); 450 К (3); 550 К (4); 850 К (5, 6); Pd [9] (7). 1, 3, 4, 5, 7 — нагрев, 2, 6 — охлаждение

допроницаемость вследствие большей дисперсности, обусловленной тем, что только с этой толщины начинается селективный рост зерен и формирование текстуры $\langle 110 \rangle \beta$. С увеличением толщины до 4 мкм происходит увеличение водородопроницаемости от ~ 16 до $\sim 26 \times 10^{-3} \text{ см}^3 \cdot \text{мм} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-0.5}$ вследствие увеличения среднего размера зерен (конденсационно-стимулированная рекристаллизация и ростовая селекция). Для фольги толщиной 4 и 7 мкм характерны практически одинаковая зависимость и уровень водородопроницаемости, поскольку в этом интервале толщин не происходит существенного изменения дисперсности структуры вследствие стабилизации латерального размера растущих зерен.

На рис. 6 приведена температурная зависимость водородопроницаемости образцов фольги Pd — Ru, полученных при $T_n = 300 \text{ К}$ и 700 К . Немонотонная зависимость для фольги, полученной на ненагретой подложке, отражает структурные изменения связанные с рекристаллизацией при нагреве выше 450 К . Для фольги Pd — Ru не наблюдается спад водородопроницаемости в области $300\text{—}400 \text{ К}$, свойственный фольге Pd и Pd — Cu. По-видимому, адсорбция атомов Ru на межзеренных границах препятствует сегрегации на них водорода. При охлаждении образца до 350 К достигнутый уровень водородопроницаемости снижается в 1,5 раза. Водородопроницаемость фольги, полученной при $T_n = 700 \text{ К}$, при нагреве монотонно увеличивается в 1,5 раза и сохраняет достигнутый уровень при охлаждении. Из сопоставления зависимостей на рис. 6 и рис. 4 следует, что водородопроницаемость фольги сплава Pd — Cu (β -фаза) в 6—7 раз больше, чем фольги сплава Pd — Ru.

Рис. 7 характеризует изменение водородопроницаемости фольги сплава Pd — In — Ru. Как и для сплава Pd — Ru не происходит спад водородопроницаемости, ее величина для фольги, полученной при $\dot{\omega}_k = 0,48 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$, в процессе нагрева монотонно увеличивается с 0,9 до $1,5 \times 10^{-3} \text{ см}^3 \cdot \text{мм} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-0.5}$ и сохраняет достигнутый уровень при охлаждении. Для фольги, полученной с большей скоростью конденсации, свойственна большая водородопроницаемость, что можно объяснить меньшей дисперсностью зерен. Водородопроницаемость фольги сплава Pd-In-Ru незначительно меньше, чем фольги сплава Pd-Ru.

Из таблицы следует общая закономерность — уменьшение водородопроницаемости от Pd — Cu до Pd — In — Ru. Фольги, изготовленные методом

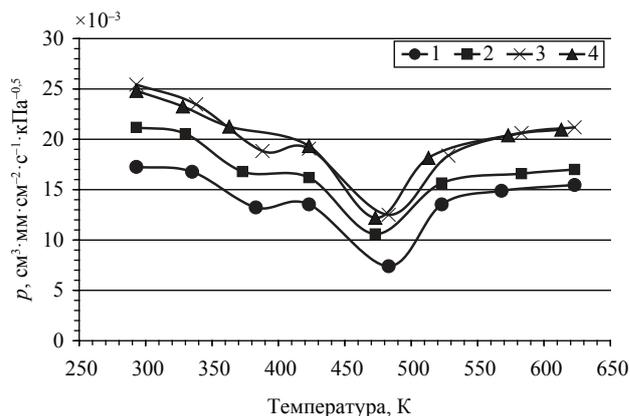


Рис. 5. Зависимость водородопроницаемости фольги сплава Pd — Cu, ($T_n = 300 \text{ К}$) толщины: 1 (1); 2 (2); 4 (3); 7 мкм (4)

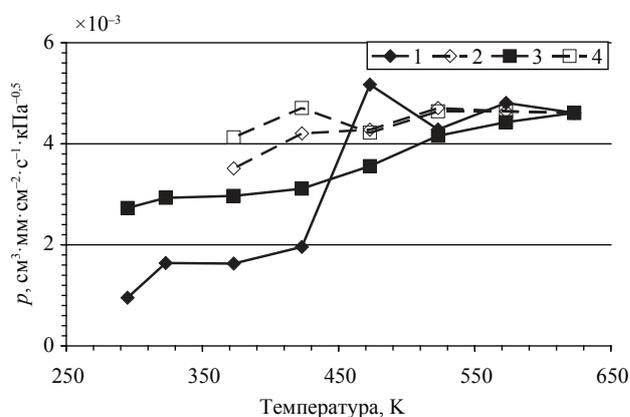


Рис. 6. Температурная зависимость водородопроницаемости фольги сплава Pd — Ru ($\sim 4 \text{ мкм}$), сконденсированной при $T_n = 300 \text{ К}$ (кривые 1, 2) и при $T_n = 700 \text{ К}$ (кривые 3, 4); 1, 3 — нагревание, 2, 4 — охлаждение

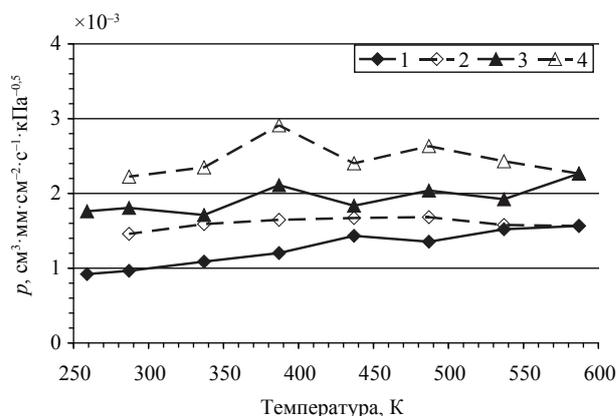


Рис. 7. Температурная зависимость водородопроницаемости фольги сплава Pd-In-Ru ($\sim 4 \text{ мкм}$), сконденсированной при $T_n = 700 \text{ К}$ $\dot{\omega}_k = 0,48 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$ (кривые 1, 2) и при $T_n = 700 \text{ К}$ $\dot{\omega}_k = 1,2 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$ (кривые 3, 4); 1, 3 — нагревание, 2, 4 — охлаждение

Таблица. Водородопроницаемость ($p, \times 10^{-3} \text{ см}^3 \cdot \text{мм} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-0.5}$) фольги Pd и сплавов Pd—Cu, Pd—Ru, Pd—In—Ru, полученных при $T_H = 300 \text{ К}$ магнетронным распылением (4—5 мкм) и прокаткой (30—100 мкм).

Метод получения	Pd—Cu	Pd—Ru	Pd—In—Ru	Pd
МР	19,41	4,21	2,32	2,01
Прокатка [10, 11]	3,2	2,2	1,6	1,9

прокатки, имеют меньшую водородопроницаемость. Из сопоставления водородопроницаемости исследуемых образцов следует, что система Pd—Cu, безусловно, обладает лучшими показателями, как мембранный функциональный материал.

ВЫВОДЫ

Температурная зависимость водородопроницаемости исходной фольги исследованных сплавов имеет необратимый характер вследствие структурных изменений, происходящих при нагреве; достигнутый уровень остается практически неизменным при охлаждении. Для фольги сплава Pd—Cu (как и для фольги Pd), сконденсированной при T_H до 450 К, характерна немонотонность этой зависимости, проявляющаяся в спаде водородопроницаемости в области 450—500 К, обусловленном сегрегацией водорода в межзеренных границах. Водородопроницаемость фольги сплавов Pd—Ru и Pd—In—Ru увеличивается при нагреве и значительно уменьшается при охлаждении. Отсутствие спада объясняется адсорбцией атомов Ru на межзеренных границах, препятствующей сегрегации на них водорода.

Удельная водородопроницаемость конденсированной фольги сплава Pd-Cu (β -фаза) примерно в 10 раз превышает водородопроницаемость конденсированной фольги Pd [9], в 4—5 раз — водородопроницаемость конденсированной фольги сплава Pd-Ru и в 6—7 раз — фольги сплава Pd-Cu, полученной прокаткой.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям

развития научно-технологического комплекса России на 2007—2013 годы» (ГК №16.513.11.3150).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Словецкий Д. И., Чистов Е. М., Рошан Н. Р. // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2004. № 1. С. 54—57.
2. Словецкий Д. И., Чистов Е. М. Мембранная очистка водорода в водородной энергетике // Труды Международного симпозиума по водородной энергетике. Москва. Изд-во МЭИ, 2005. С. 175—178.
3. Савицкий Е. М., Полякова В. П., Рошан Н. Р. Металловедение платиновых металлов. М.: Металлургия, 1975. 278 с.
4. Бурханов Г. С., Н. Б. Горина, Бурханов Г. С. и др. // Рос. хим. ж., (Ж. рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2006. Л. № 4. С. 36—40.
5. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под общей редакцией Лякишева. Т. 2. М.: Машиностроение, 1997. 1026 с.
6. Иевлев В. М. Тонкие пленки неорганических материалов: механизм роста и структура. Воронеж: ИПЦ ВГУ, 2008. 496 с.
7. Drift A. V. // Phil. Res. Rep. 1967. V. 22. P. 267—288.
8. Максимов Е. Г., Панкратов О. А. // Успехи физических наук. 1975. Т. 116. Вып. 3. С. 385—412.
9. Максименко А. А., Белоногов Е. К., Донцов А. И. // НАНО-2011: IV Всерос. конф. по наноматериалам, 01—04 марта 2011 г., Москва: сб. материалов. 2011. С. 505.
10. Burkhanov G. S., Roshan N. R., Kolchugina N. B., et al. // J. Guangdong Non-Ferrous Metals. 2005. V. 15. № 2—3. P. 409—413.
11. Рошан Н. Р., Мищенко А. П., Парфенова Н. И. и др. В сб.: Сплавы редких металлов с особыми физическими свойствами. Редкоземельные и благородные металлы. М.: Наука, 1983. С. 188—192.

Иевлев Валентин Михайлович — д. ф.-мат.н., профессор, академик РАН, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208735, e-mail: rmlme@mail.ru

Рошан Наталия Робертовна — к.т.н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН; тел.: (495) 1357385, e-mail: imet@ultra.imet.ac.ru

Ievlev Valentin M. — Academician of RAS, professor, Voronezh State University; tel.: (473) 2208735, e-mail: rmlme@mail.ru

Roshan Natalia R. — PhD (Eng.), A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS; tel.: (495) 1357385, e-mail: imet@ultra.imet.ac.ru

Белоногов Евгений Константинович — д.ф.-мат.н., доцент, Воронежский государственный технический университет; тел.: (473) 2467633, e-mail: belonogov@phis.vorstu.ru

Кущев Сергей Борисович — д.ф.-мат.н., профессор, Воронежский государственный технический университет; тел.: (473) 2467633, e-mail: kushev_sb@mail.ru

Канныкин Сергей Владимирович — к.ф.-мат.н., Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208735; e-mail: svkannykin@gmail.com

Максименко Александр Александрович — к.ф.-мат.н., Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208735; e-mail: maximencoalex@mail.ru

Донцов Алексей Игоревич — ассистент, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208735; e-mail: DontAlex@mail.ru

Глазунова Юлия Игоревна — студент, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208356, e-mail: rnileme@mail.ru

Belonogov Evgeniy K. — grand PhD (Phys.-Math.), associate professor, Voronezh State Technical University; tel.: (473) 2467633, e-mail: belonogov@phis.vorstu.ru

Kushev Sergey B. — grand PhD (Phys.-Math.), professor, Voronezh State Technical University; tel.: (473) 2467633, e-mail: kushev_sb@mail.ru

Kannikin Sergey V. — PhD (Phys.-Math.), Voronezh State University; tel.: (473) 2208735, e-mail: svkannykin@gmail.com

Maksimenko Alexander A. — PhD (Phys.-Math.), Voronezh State University; tel.: (473) 2208735; e-mail: maximencoalex@mail.ru

Dontsov A. I. — teacher of Department of Materials and Nanosystems, Voronezh State University; tel.: (473) 2208735; e-mail: DontAlex@mail.ru

Glazunova Yulia I. — student, Voronezh State University; tel.: (473) 2208356, e-mail: rnileme@mail.ru