

Водородопроницаемость тонкой конденсированной фольги Pd–Cu: зависимость от температуры и фазового состава

© В.М. Иевлев,^{1,2} К.А. Солнцев,² А.И. Донцов,¹ А.А. Максименко,¹ С.В. Канькин¹

¹ Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия

² Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
119991 Москва, Россия

e-mail: rnileme@mail.ru

(Поступило в Редакцию 9 июля 2015 г.)

Исследованы структурные превращения и водородопроницаемость тонкой ($\sim 4 \mu\text{m}$) фольги сплава Pd–Cu, полученной методом магнетронного распыления, в процессе нагревание–охлаждение. Установлено, что наибольшая водородопроницаемость соответствует 100%-ному содержанию β -фазы; при отжиге в среде водорода сплава Pd–Cu расширяется область температуры существования упорядоченной структуры.

Введение

В ряду сплавов на основе палладия, исследованных с целью создания мембран для глубокой очистки водорода [1–3], особое внимание привлекает система Pd–Cu [4–6]. К тому есть основание — возможность упорядочения твердого раствора, близкого к эквиаtomному, с образованием атомной структуры, соответствующей кристаллической решетке CsCl (β -фаза) [7]. Это одна из возможностей повышения производительности мембранных устройств, поскольку энергия активации диффузии водорода в упорядоченном растворе (0.035 eV) существенно меньше, чем в неупорядоченном (α -фаза, 0.325 eV) [1] и в Pd (0.23 eV) [1,8]. Второй подход к повышению производительности — уменьшение толщины мембранной фольги (или селективного слоя на соответствующей подложке в случае композиционной мембраны) [9].

Упорядочение твердого раствора Pd–Cu исследовали в течение многих лет (например, в работах [10,11]). По результатам исследования образцов разного вида (лента, проволока, опилки) почти полное упорядочение было достигнуто в работе [11], в результате предварительной деформации $\sim 90\%$, последующего отжига в течение 17 суток для снятия внутренних напряжений, деформации образца на $\sim 80\%$ и последующего старения (~ 54 суток).

Как показано в работах [12,13], реализация обоих подходов возможна при использовании вакуумных технологий: в частности, в процессе магнетронного распыления мишени из сплавов Pd–Cu соответствующего состава. Установлены режимы формирования вакуумноплотной однофазной (β -фаза) фольги толщиной 4–7 μm , особенности текстуры и зеренной структуры. Исследована водородопроницаемость фольги с исходной структурой в интервале температур 300–600 К.

При исследовании методом рентгенодифракционного (РД) изменения фазового состава конденсированной фольги при нагреве и охлаждении в вакууме и среде

водорода обнаружено [14], что во втором случае происходит стабилизация упорядоченной структуры и температурная граница ее существования сдвигается в сторону высоких температур относительно максимальной — 598°C согласно диаграмме состояния системы Pd–Cu.

Цель данной работы — установление характера зависимости удельной водородопроницаемости (характеризуется как отношение произведения объемного расхода H_2 в единицу времени ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) на толщину фольги (mm) к произведению ее площади поверхности (cm^2) на разность давления водорода (kPa) за секунду ($\text{cm}^3 \cdot \text{mm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)) мембран из рекристаллизованной конденсированной фольги сплава Pd–40 wt.% Cu от содержания β -фазы и от температуры, оценка величины энергии активации процесса диффузионного переноса водорода.

Методика эксперимента

Образцы фольги толщиной $\sim 4 \mu\text{m}$ получали в процессе магнетронного распыления на оксидированных монокристаллических пластинах кремния; вследствие слабой адгезии происходило самопроизвольное отделение фольги. Режим процесса (температурах подложки $T_S = 300\text{--}900$ К и скорости конденсации (ω_C) $0.5\text{--}2 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$) обеспечивал получение однофазной (β -фаза) фольги с одноосной текстурой и градиентной зеренной структурой.

Для исключения влияния рекристаллизации исходных образцов на характер зависимости водородопроницаемости от температуры проводили один цикл нагрева в вакууме до 870 К и охлаждения до комнатной температуры. При нагреве проходили: собирательная рекристаллизация, устранялась градиентность, полное разупорядочение. При охлаждении до комнатной температуры происходило полное упорядочение структуры и формирование текстуры $\langle 110 \rangle \beta$ -фазы.

Контроль фазового состава проводили методом РД (ARLX-TRA с высокотемпературной приставкой NT-1200K). Для определения интервала температур, в котором возможно исследование зависимости водородопроницаемости β -фазы от температуры, исследовали зависимость ее содержания от температуры при нагреве в среде водорода (10^5 Pa).

Исследование водородопроницаемости образцов фольги (диски диаметром 20 mm, интервал температур 600–900 K) было проведено на созданном лабораторном стенде. Выход в область рабочих температур проводили в вакууме, поскольку термоциклирование в атмосфере водорода, начиная от температуры 300 K, приводит к образованию трещин вследствие гидризации.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены графики, характеризующие области температуры, в которых сохраняется однофазная упорядоченная структура при нагреве в вакууме (1, 2) и в среде водорода (3, 4). Из них следует, что в среде водорода она увеличивается более чем на 100 K, а при сохранении 80% доли — на 350 K. Незначительный гистерезис превращений можно объяснить зависимостью кинетики процесса от общей длительности пребывания образца в интервале температур протекания $\beta \rightarrow \alpha$ - и $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения. Таким образом, насыщение сплава водородом тормозит процесс $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения.

Дифрактограмма на рис. 2 характеризует фазовый состав фольги при температуре 873 K в вакууме (1) и в среде водорода (2). Отсутствие дополнительных отражений на дифрактограмме (2, рис. 2) позволяет сделать вывод о том, что атомы водорода заполняют междоузлия в структуре β -фазы неупорядоченно. При относительной инертности к меди (диаграмма состояния системы Cu–H не предполагает образования гидридов [7]) наблюдаемый эффект присутствия водорода можно объяснить его взаимодействием с палладием.

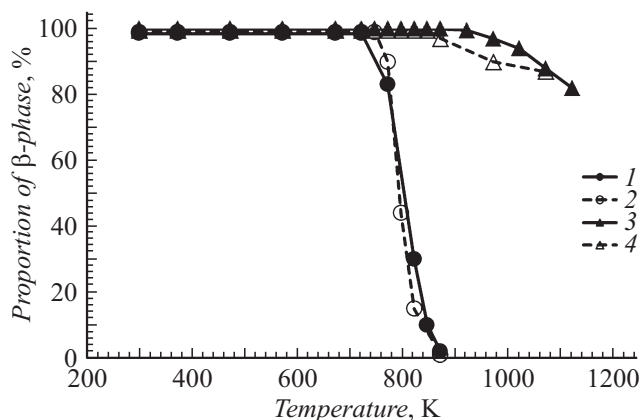


Рис. 1. Содержание упорядоченной фазы в фольге твердого раствора Pd–40 wt.% Cu от температуры и среды отжига: нагревание — 1 и охлаждение — 2 в вакууме, нагревание — 3 и охлаждение — 4 в атмосфере водорода.

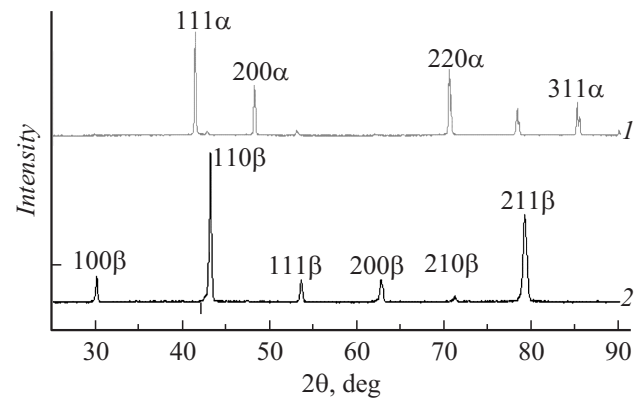


Рис. 2. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм фольги, нагретой до 873 K в вакууме (1) и в среде водорода (10^5 Pa) (2).

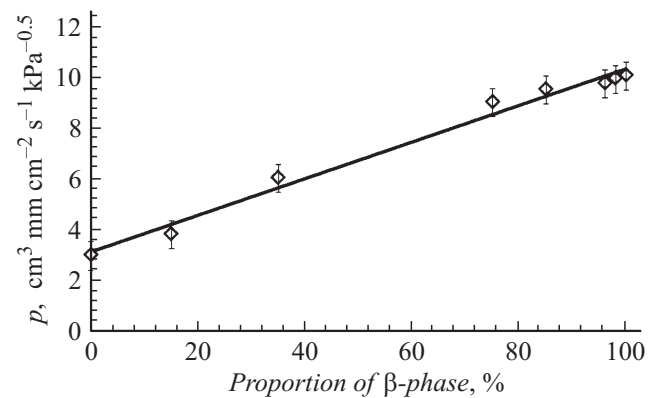


Рис. 3. Зависимость водородопроницаемости от содержания β -фазы (при температуре 300 K).

Рис. 3 характеризует зависимость водородопроницаемости от содержания β -фазы как следствие различия величин энергии активации диффузии водорода в α - и β -фазах.

Исходя из кривой 3 рис. 1, следует что температурную зависимость водородопроницаемости собственно β -фазы можно исследовать в области температур до 930 K. Результаты исследования в интервале температур 300–900 K: соответствующая этой зависимости величина энергии активации процесса составила 0.043 eV, что в пределах ошибки измерения соответствует данным по энергии активации диффузии водорода [1] в образцах металлургического происхождения со структурой β -фазы.

Заключение

Величина энергии активации проницаемости водорода через тонкую конденсированную фольгу твердого раствора Pd–40 wt.% Cu с упорядоченной структурой (β -фаза) по порядку величины соответствует энергии активации диффузии водорода в образцах металлургического происхождения с аналогичной атомной структурой.

турой. Максимальная водородопроницаемость соответствует 100%-ному содержанию β -фазы.

Существенное увеличение интервала температур, в котором полностью или в большой доле сохраняется упорядоченная структура, имеет значение для выбора режимов технологического процесса создания мембранного элемента и интервала температур эффективной работы мембраны.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-08-12408) и в рамках государственного задания вузам Министерства образования и науки России в сфере научной деятельности на 2014–2016 г. (проект № 848).

Список литературы

- [1] Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, М. Фелькля. Пер. с англ. Под ред. Ю.М. Кагана. Т. 1. М.: Мир, 1981. 475 с.
- [2] Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кольчугина Н.Б., Рошан Н.Р. // Российский хим. журн. 2006. Т. 50. С. 36–40.
- [3] Словецкий Д.И., Чистов Е.М., Рошан Н.Р. // Альтернативная энергетика и экология. 2004. № 1. С. 43–46.
- [4] Knapp A.G. // Rev. High Permeab. Mater. 1977. Vol. 21. P. 44–50.
- [5] Белецкий Ю.И., Дзиграшвили Т.А., Кокорин В.В. и др. // ФММ. 1978. Т. 45. Вып. 6. С. 1200–1204.
- [6] Бурханов Г.С., Кореновский Н.Л., Клюева Н.Е., Гусев А.В., Корнев Р.А. // Перспективные материалы. 2007. № 3. С. 62–66.
- [7] Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т. Т. 2 / Под общей редакцией Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.
- [8] Евлев А.В., Иевлев В.М., Косилов А.Т., Прижиков А.С. // ФММ. 2005. Т. 100. № 2. С. 91–93.
- [9] Патент US6, 171, 712 B1. 2000.
- [10] Волков А.Ю., Кругликов Н.А. // ФММ. 2008. Т. 105. № 2. С. 215–224.
- [11] Волков А.Ю., Новикова О.С., Антонов Б.Д. // Неорг. матер. 2012. Т. 48. № 12. С. 1325–1330.
- [12] Иевлев В.М., Солнцев К.А., Максименко А.А., Канныкин С.В., Белоногов Е.К., Донцов А.И., Рошан Н.Р. // ДАН 2014 Т. 457. № 6. С. 676–680.
- [13] Иевлев В.М., Бурханов Г.С., Рошан Н.Р., Белоногов Е.К., Максименко А.А., Донцов А.И., Рудаков К.Е. // Металлы. 2012. № 6. С. 92–101.
- [14] Warren J.R., Res M. Thesis, University of Birmingham, 2012.