НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 12, с. 1294–1297

УДК 539.21

КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА Pd–Cu

© 2020 г. В. М. Иевлев[1, 2, *], А. И. Донцов[2, 3], С. В. Канныкин[3], А. С. Прижимов[2, 3], К. А. Солнцев[1, 2], Н. Р. Рошан[2], С. В. Горбунов[2]

[1]Московский государственный университет им М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

[2]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия

[3]Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

*e-mail: rnileme@mail.ru

Поступила в редакцию 02.06.2020 г.
После доработки 10.07.2020 г.
Принята к публикации 17.07.2020 г.

Методом рентгеновской дифрактометрии исследован фазовый состав и определен параметр кристаллической решетки β- и α-фаз фольги твердого раствора Pd–Cu состава, обеспечивающего обратимость β ⇄ α-превращений: со структурой β-фазы, α-фазы и с двухфазной структурой. Впервые определен коэффициент термического расширения твердого раствора Pd–Cu.

Ключевые слова: твердый раствор Pd–55 ат. % Cu, тонкая фольга, холодная прокатка, магнетронное распыление, рентгеновская дифрактометрия, фазовый состав, коэффициент термического расширения

DOI: 10.31857/S0002337X20120064

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что твердый раствор системы Pd–Cu состава, близкого к эквиатомному, при температуре ниже 598°C упорядочивается по типу $L2_0$ (β-фаза, кристаллическая решетка типа CsCl) [1]. При этом происходит кратное увеличение электропроводности [2, 3], уменьшение энергии активации диффузии водорода по сравнению с неупорядоченной фазой (α) и чистым палладием [4], увеличение прочности [5]. Твердому раствору Pd–Cu не свойственны гидридизация [6] и обусловленная этим дилатация, неизбежная для чистого Pd [6] и легированного для улучшения свойств мембран глубокой очистки водорода (например, Pd–Y [7], Pd–Ru [8], Pd–Pb [9]). Поэтому тонкая фольга системы Pd–Cu с структурой β-фазы перспективна для использования в качестве мембран глубокой очистки водорода.

При изготовлении мембранных элементов на основе свободной фольги неизбежно ее диффузионное соединение с деталями из других сплавов, поэтому необходимо учитывать величину их коэффициента термического расширения (**КТР**). Это относится и к выбору материала подложки при создании композитных мембран, формируемых нанесением селективного слоя, например, в процессе магнетронного распыления мишени соответствующего состава [10, 11].

В [12] методом дилатометрии исследована концентрационная зависимость КТР твердого раствора Pd–Cu с содержанием Cu от 5 до 37 мас. %.

Отсутствие количественных данных о КТР твердого раствора состава, обеспечивающего необходимую обратимость β ⇄ α-превращений в циклах нагревание–охлаждение [13], определило цель данного исследования: оценка методом рентгеновской дифрактометрии величины КТР мембранной фольги твердого раствора состава Pd–55 ат. % Cu с учетом его возможных структур (β-фаза, α-фаза, α + β), реализуемых в цикле нагревание до полного разупорядочения–охлаждение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили образцы фольги толщиной 100 и 20 мкм, полученные способом прокатки, и толщиной 6.5 мкм, полученные в процессе магнетронного распыления мишени соответствующего состава в режимах, обеспечивающих обратимость β ⇄ α-превращений в цикле нагревание–охлаждение [12].

Фазовый состав и изменение параметра кристаллической решетки фаз контролировали мето-

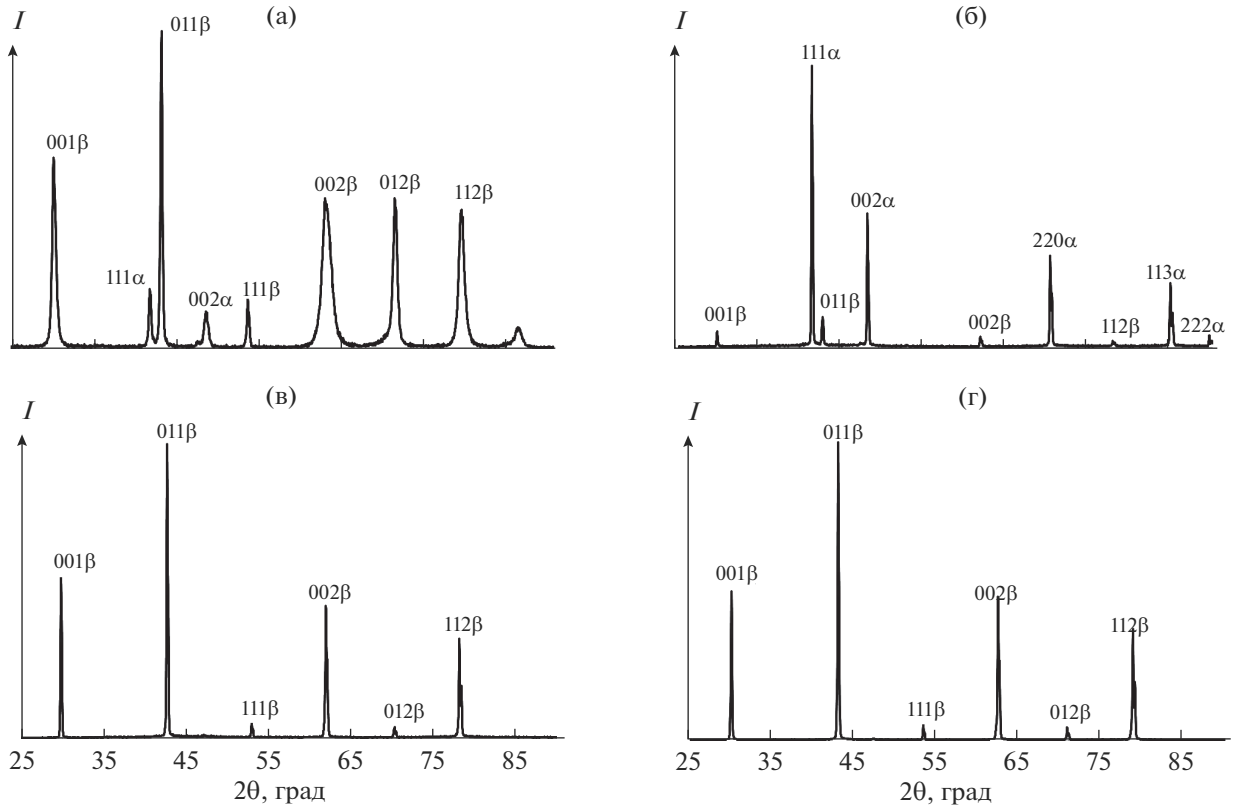

Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы исходной фольги толщиной 100 мкм (а), после нагревания до 600°C (б), охлаждения до 425°C (в) и до 30°C (г).

дом рентгеновской дифрактометрии (**РД**, ARL X'TRA с высокотемпературной приставкой Anton Paar HTK-1200 N)[1]. Температурную зависимость фазового состава и текстуры выявили методом РД *in situ* при нагревании и охлаждении образца в вакууме: скорость нагревания 100°C/мин, время выдержки при каждой температуре 30 мин, скорость охлаждения не устанавливали, интервал погрешности определения параметра кристаллической решетки 0.0001 Å.

Учитывая, что в цикле нагревание–охлаждение исходной фольги на первой стадии наряду с фазовыми превращениями происходят существенные субструктурные превращения (дифрактограммы а и б на рис. 1), для расчета использовали только изменения параметров кристаллической решетки на стадии охлаждения.

Для расширения температурного диапазона оценки КТР β-фазы был использован эффект среды водорода, проявляющийся в смещении температурной границы ее сохранения в сторону более высоких температур на 150°C [14, 15]. Поскольку область существования только α-фазы находится за пределами максимальной температурной границы (598°C [1]), для оценки КТР в интервале 30–850°C был использован эффект быстрой фотонной обработки фольги того же состава (рис. 2), проявляющийся в стабилизации α-фазы при охлаждении до комнатной температуры [16]. Это позволяет сделать оценку КТР α-фазы из сопоставления параметра кристаллической решетки при 30°C и температурах, превышающих температурную границу β–α.

Поскольку рабочая среда мембраны – газообразный водород, сделана оценка КТР при нагревании фольги (см. табл. 1) в среде водорода (0.3 бар).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены величины КТР исследованных образцов для интервалов температуры существования двухфазных (α + β) структур и однофазных (β или α) на стадии охлаждения. Двухфазные структуры соответствуют процессу упорядочения, на этой стадии КТР β больше КТР α, представлены средние величины для непрерывно изменяющейся доли каждой фазы. Более широкие интервалы приходятся на область существования β-фазы: от 500 до 475°C. В этом интервале происходят непрерывные изменения зеренной структуры, объемной доли границ зерен и межфазных границ вследствие множественного зарождения и роста β-фазы. Раз-

[1] ЦКП НО ФГБОУ ВО "ВГУ".

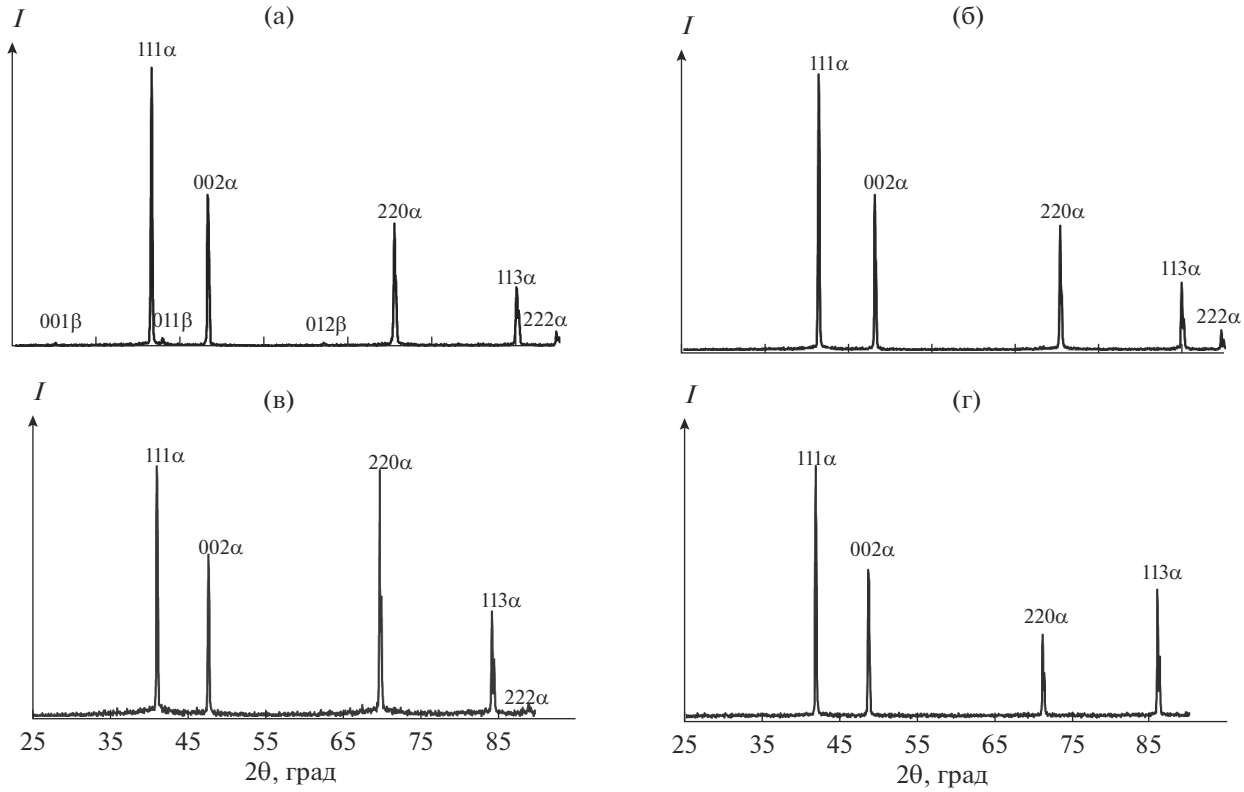

Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы фольги толщиной 20 мкм при 600 (а), 650 (б), 850°C (в), г – при 30°C после фотонной обработки.

Таблица 1. КТР образцов в интервалах температур при охлаждении в первом (1а, 2а, 3) и втором (1б, 2б) циклах; 1в – при нагревании в среде водорода; 4 – рассчитанные из параметров кристаллической решетки образца после нагрева до температуры 650°C, сохраняющей состояние разупорядочения, и при охлаждении в случае нагревов выше температуры разупорядочения (до 600, 650 и 850°C)

Номер образца		КТР, 10^{-6}°C^{-1}		
		575–450°C	450–30°C	575–30°C
1а	β	23.3	13.8	16.10
	α	14.8	–	–
		575–450°C	450–30°C	575–30°C
1б	β	17.5	13.43	15.27
	α	12.5	–	–
		–	–	30–550
1в	β	–	–	19.7
	α	–	–	–
		600–500°C	500–30°C	600–500°C
2а	β	17.89	15.77	16.23
	α	12.3	–	–
		600–500°C	500–30°C	600–30°C
2б	β	13.8	15.96	15.37
	α	10.5	–	–
		700–600°C	500–30°C	–
3	β	–	15.8	–
	α	15.8	–	–
		600–30°C	650–30°C	850–30°C
4	α	15.4	15.5	15.9

ница КТР β- и α-фаз может увеличивать микронапряжения в гетерофазной структуре.

В интервале температур существования однофазной структуры для всех вариантов фольги величина КТР β-фазы находится в пределах (15.27–16.23) × 10^{-6}°C^{-1}, в среде водорода – 19.7 × 10^{-6}°C^{-1}. КТР α-фазы в однофазной структуре изменяется в широком интервале температур – от 15.4 × 10^{-6} до 15.9 × 10^{-6}°C^{-1}. Небольшое увеличение с расширением интервала в сторону более высокой температуры может быть обусловлено снижением дисперсности зеренной субструктуры с развитием рекристаллизации.

В среде водорода образец представляет собой трехкомпонентную систему. Согласно [14], наиболее выгодное расположение атомов водорода соответствует тетраэдрическим пустотам β-фазы. В соответствии с природой термического расширения их влияние проявляется через изменение амплитуды колебаний атомов Pd и Cu в тройной системе по сравнению с исходным твердым раствором.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые методом РД определена величина КТР твердого раствора Pd–Cu состава, обеспечивающего обратимость β ⇄ α-превращений: со структурой β-фазы, α-фазы и с двухфазной структурой.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-19-00232).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Huang P., Menon S., de Fontaine D.* On the Cu–Pd Phase Diagram // J. Phase Equilibr. 1991. V. 12. № 1. P. 3–5.
2. *Волков А.Ю., Кругликов Н.А.* Влияние пластической деформации на кинетику фазовых превращений в сплаве Cu–47Pd // Физика металлов и металловедение. 2008. Т. 105. № 2. С. 215–224.
3. *Волков А.Ю., Новикова О.С., Антонов Б.Д.* Формирование упорядоченной структуры в сплаве Cu–49 ат. % Pd // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 12. С. 1325–1330.
4. *Алефельд Г., Фелькль М.* Водород в металлах. М.: Мир, 1991. Т. 1. 475 с.
5. *Иевлев В.М., Донцов А.И., Прижимов А.С., Сербин О.В., Рошан Н.Р., Горбунов С.В., Синецкая Д.А., Солнцев К.А.* Активируемые быстрой фотонной обработкой структурные превращения в фольге твердого раствора системы Pd–Cu // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 6. С. 609–614. https://doi.org/10.31857/S0002337X20060068
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3 т. / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1997. Т. 2. 1024 с.
7. *Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кольчугина Н.Б., Кореновский Н.Л., Рошан Н.Р., Словецкий Д.И., Чистов Е.М.* Сплавы палладия с редкоземельными металлами – перспективные материалы для водородной энергетики // Тяжелое машиностроение. 2007. № 11. С. 17–20.
8. *Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R., Slovetskii D.I., Chistov E.M.* Palladium-Based Alloy Membranes for Separation of High Purity Hydrogen from Hydrogen-Containing Gas Mixtures // Platinum Met. Rev. 2011. V. 55. № 1. P. 3–12.
9. *Горбунов С.В., Канныкин С.В., Пенкина Т.Н., Рошан Н.Р., Чистов Е.М., Бурханов Г.С.* Сплавы палладия со свинцом для очистки и выделения водорода из водородсодержащих газовых смесей // Металлы. 2017. № 1. С. 63–69.
10. *Ievlev V.M., Doncov A.I., Novicov V.I., Sinetskaya D.A., Gorbunov S.V., Roshan N.R., Burkhanov G.S.* Composite Membranes Based on Pd–Cu and Pd–Pb Solid Solutions // J. Russ. Metall. 2018. V. 2018. № 9. P. 854–858. https://doi.org/10.1134/S0036029518090070
11. *Иевлев В.М., Донцов А.И., Новиков В.И., Синецкая Д.А., Горбунов С.В., Рошан Н.Р., Бурханов Г.С.* Композитные мембраны на основе твердых растворов Pd–Cu и Pd–Pb // Металлы. 2018. № 5. С. 70–74.
12. *Иевлев В.М., Донцов А.И., Максименко А.А., Рошан Н.Р.* Обратимость β ↔ α-превращений в твердом растворе системы Pd–Cu // Неорган. материалы. 2017. Т. 35. № 5. С. 486–490.
13. *Kenso Asaoka, Noriniko Kovayama.* Temperature Dependence of Thermal Expansion Coefficient For Palladium-Based Binary Alloy // Dent. Mater. J. 1990. V. 9. № 1. P. 47–57.
14. *Opalka S.M., Huang W., Wang D., Flanagan T.B., Lovvik O.M., Emerson S.C., She Y., Vanderspurt T.H.* Hydrogen Interactions with the PdCu Ordered B2 Alloy // J. Alloys Comp. 2007. V. 446–447. P. 583–587.
15. *Ievlev V.M., Solncev K.A., Dontsov A.I., Maksimenko A.A., Kannikin S.V.* Hydrogen Permeability of Thin Condensed Pd–Cu Foil: Dependence on Temperature and Phase Composition // J. Tech. Phys. 2016. V. 61. № 3. P. 467–469.
16. *Иевлев В.М., Солнцев К.А., Сербин О.В., Донцов А.И., Синецкая Д.А., Рошан Н.Р.* Эффект быстрой фотонной обработки фольги твердого раствора PdCu состава, близкого к эквиатомному // Докл. Академии наук. 2019. Т. 489. № 3. С. 258–261.