НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 11, с. 1194–1198

УДК 539.21

ОБРАТИМОСТЬ β ↔ α-ПРЕВРАЩЕНИЙ КАК ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ ФАКТОР НЕЗАВИСИМОСТИ ТЕКСТУРЫ МЕМБРАННОЙ ФОЛЬГИ СИСТЕМЫ Pd–Cu ОТ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ

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

[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 28.03.2020 г.
После доработки 19.05.2020 г.
Принята к публикации 25.05.2020 г.

Исследованы фазовый состав и текстура твердого раствора Pd–Cu состава, близкого к эквиатомному, на разных стадиях получения мембранной фольги способом прокатки до 300, 175, 100 и 20 мкм и фольги толщиной 7 мкм, полученной в процессе магнетронного распыления мишени того же состава. Установлены ориентационные соотношения между β- и α-фазами в исходных двухфазных структурах. Показано, что текстура упорядоченного твердого раствора (β-фаза) после цикла нагревание до 600°С–охлаждение в обоих вариантах идентична. Идентичность текстуры обусловлена механизмом превращения.

Ключевые слова: твердый раствор Pd–55 ат. % Cu, тонкая фольга, холодная прокатка, рентгеновская дифрактометрия, ПЭМ, фазовый состав, текстура

DOI: 10.31857/S0002337X20110032

ВВЕДЕНИЕ

Целесообразность применения тонкой фольги системы Pd–Cu состава, близкого к эквиатомному, для изготовления мембран глубокой очистки водорода обоснована следующим: обратимость процессов упорядочения по типу B_2 (β-фаза, кристаллическая решетка типа CsCl [1])–разупорядочения (α-фаза), свойственная твердому раствору с небольшим превышением атомного состава по Cu [2]; кратно меньшая величина энергии активации диффузии водорода в β-фазе в сравнении с α-фазой, чистым палладием [3]; отсутствие гидридизации, свойственной чистому палладию [4] и легированному (например, рутением [5], иттрием [6], свинцом [7]). Имеет значение и экономический аспект с учетом доли Cu в составе фольги.

Традиционный способ получения мембранной фольги – прокатка. В [8] показана возможность создания свободной фольги толщиной менее 10 мкм в процессе магнетронного распыления мишени соответствующего состава. Этот способ приемлем и для нанесения селективного слоя композиционной мембраны [9, 10].

То, что механизмы формирования структуры фольги в процессах прокатки и роста при магнетронном распылении мишени того же состава различаются, не требует доказательства. Поэтому следовало бы ожидать проявления особенностей текстуры и субструктуры тонкой фольги, формируемой в этих процессах.

Восстановление функционального преимущества упорядоченной структуры в циклах нагревание–охлаждение есть необходимое условие, учитывая необходимость этого цикла после изготовления фольги [11] и при производстве мембранного элемента и его эксплуатации.

В этой связи целесообразно сопоставление текстуры и субструктуры фольги после изготовления разными способами и после цикла нагревания до температуры, превышающей температуру сохранения упорядоченной структуры.

Цель настоящей работы – сопоставление и обоснование текстуры мембранной фольги, полученной принципиально разными способами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Последовательность изготовления образцов фольги в процессе прокатки включала следующие стадии. Исходную заготовку в виде слитка размером 10 × 50 × 100 отжигали для гомогенизации твердого раствора при температуре 1000°C в течение 5 ч в вакууме 6×10^{-3} Па. Первичную деформацию слитка проводили на вакуумном прокатном стане при температуре 1050°C с обжатием 18–20% за проход при остаточном давлении в камере 6×10^{-3} Па. При прокатке до толщины 2 мм нагревание проводили после каждого прохода. По мере уменьшения сечения заготовки температуру нагревания снижали, на последнем проходе – до 850°C. Перепад температур в рабочей зоне печи не превышал 5°C. Последующую прокатку полосы от толщины 2 мм до 100 мкм проводили на четырехвалковом стане при комнатной температуре. При достижении суммарной степени обжатия 50–55% полосу отжигали при 950°C в течение 45 мин. Холодную прокатку до 20 мкм проводили на двадцативалковом стане (с использованием валков диаметром 8 мм). Перед прокаткой полосу толщиной 100 мкм отжигали в вакууме при 850–900°C в течение 30 мин. Прокатку до толщины 20 мкм проводили с суммарной степенью обжатия 40–42% за 6 проходов с промежуточными отжигами в вакуумной печи при 900°C в течение 20–30 мин.

Фольга толщиной 7 мкм была получена на поверхности подложки (оксидированная пластина кремния) в процессе магнетронного распыления мишени состава Pd–55 ат. % Cu. Исходная температура подложки ~20°C в процессе наращивания фольги повышалась до 100°C. Режим работы магнетрона (постоянный ток 700 мА, ускоряющее напряжение 500 В, среда Ar (10^{-1} Па), исходный вакуум 10^{-3} Па) обеспечивал скорость роста 2.0 нм/с. Вследствие слабого межфазового взаимодействия на границе фольга легко отделяется от подложки. Толщину фольги оценивали по изображению поперечных срезов в растровом электронном микроскопе (**РЭМ**).

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгеновской дифрактометрии (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.

Субструктуру исходной фольги и после цикла нагревания (850°C)–охлаждения исследовали методами РЭМ и просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**) (Titan™ 80-300). Образцы *cross-section* для исследования методом ПЭМ вырезали из объема фольги на двухлучевом РЭМ (Quanta 200 3D) фокусированным пучком ионов галлия и двухсторонним распылением в скользящих пучках ионов доводили их толщину образца до 50 нм.

Элементный состав оценивали методом оже-электронной спектроскопии (анализатор DESA-100) после ионного распыления приповерхностного слоя на глубину 0.3 мкм, а также методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав и текстуру образцов на последовательных стадиях прокатки характеризуют дифрактограммы, приведенные на рис. 1.

Наиболее общие закономерности для исходных (после деформации) образцов следующие: двухфазная структура с большей долей β-фазы, что подтверждает положение о том, что сильная деформация способствует α → β-превращению [12]; высокая дисперсность зерен β-фазы как следствие ее вторичности и возможности дискретного зарождения даже в пределах одного зерна α-фазы; бóльшая доля текстуры ⟨111⟩α и в разных долях сопутствующие ⟨110⟩β, ⟨112⟩β, ⟨012⟩β. Сохранение большей доли α-фазы может быть следствием предварительного отжига при 850°C и температурного режима на этой стадии процесса прокатки.

Фрагменты *in situ*-превращений в цикле нагревание–охлаждение образцов фольги толщиной 100 и 20 мкм представлены соответственно дифрактограммами *3*'' (575°C) и *4*'' (600°C), т.е. на стадии полного разупорядочения структуры. Термически активируемые процессы разупорядочения и рекристализации снижают дисперсность структуры при произвольной взаимной ориентации зерен. При охлаждении от 600°C начинается процесс упорядочения, завершающийся при температуре 550°C, что соответствует диаграмме состояния для состава образцов Pd–55 ат. % Cu.

Уже после одного цикла превращений для образцов всех толщин проявляются общие закономерности (дифрактограммы *1*', *2*', *3*', *4*' на рис. 1): основная текстура ⟨110⟩, сопутствующие ⟨100⟩ и ⟨112⟩ – субмикрокристалическая зеренная субструктура. Исследование *in situ*-структурных превращений в повторном цикле нагревания до 600°C–охлаждения до комнатной температуры образца толщиной 20 мкм показало полное соот-

[1] Скорость нагревания 100°C/мин; время выдержки при каждой температуре 30 мин; скорость охлаждения не устанавливали.

ветствие наблюдаемым в первом цикле с воспроизведением субструктуры и текстуры.

Дифрактограммы на рис. 2 характеризуют исходный фазовый состав, субструктуру и текстуру фольги толщиной 7 мкм, полученную в процессе магнетронного распыления.

Для исходной фольги характерна однофазная структура (β-фаза) с текстурой ⟨110⟩ (основная) и с относительно большой долей ⟨112⟩ и меньшей долей ⟨110⟩; фаза α проявляется предельно малой интенсивностью отражения 111. На рис. 3а приведено РЭМ-изображение поперечного среза исходного образца. Для него характерна свойственная тонким пленкам градиентная субмикрокристаллическая зеренная субструктура, соответствующая модели [13] селективного роста зерен преимущественной ориентации (например, ⟨111⟩ для металлов с ГЦК- и ⟨110⟩ с ОЦК-структурой).

При нагревании до 500°C происходит полное разупорядочение структуры, что соответствует составу образца Pd–55 ат. % Cu. При 600°C структура фольги субмикрокристаллическая с произвольной взаимной ориентацией зерен. При охлаждении полное упорядочение происходит при 500°C. В итоге совокупности процессов разупорядочения и рекристализации при нагревании и последующего упорядочения при охлаждении происходит снижение дисперсности зеренной субструктуры (рис. 3б), менее выражена ее градиентность по толщине. Сохраняется текстура ⟨110⟩ как основная, увеличивается в 2 раза доля текстуры ⟨100⟩ и, соответственно, уменьшается доля текстуры ⟨112⟩.

Из сопоставления дифрактограмм *3*, *3'* на рис. 1 и *1*, *3* на рис. 2 следует, что при принципиально различающихся процессах формирования фольги твердых растворов системы Pd–Cu атомного состава со значительным превышением[2] по Cu текстурные характеристики, в основном, одинаковые, а небольшие различия устраняются в одном цикле нагревания до 600°C, в котором реализуется последовательность превращений $\beta \to \alpha \to \beta$.

Если рассматривать $\alpha \to \beta$-превращение как аналог полиморфного превращения $\gamma \to \alpha$ в железе, то для β-фазы, образующейся в процессе $\alpha \to \beta$-превращения при охлаждении поликристаллической α-фазы в пределах зерна, и при статистике возможных ориентаций зерен можно ожидать проявления текстур в соответствии с ориентационными соотношениями в модели Бейна: $\langle 00\bar{1}\rangle\beta \| \langle 111\rangle\alpha$, $\langle 110\rangle\beta \| \langle 100\rangle\alpha$, $\langle 100\rangle\beta \| \langle 110\rangle\alpha$, $\langle 112\rangle\beta \| \langle 0\bar{1}1\rangle\beta$ [14, 15].

[2] Для обеспечения обратимости превращения $\beta \leftrightarrow \alpha$ [2].

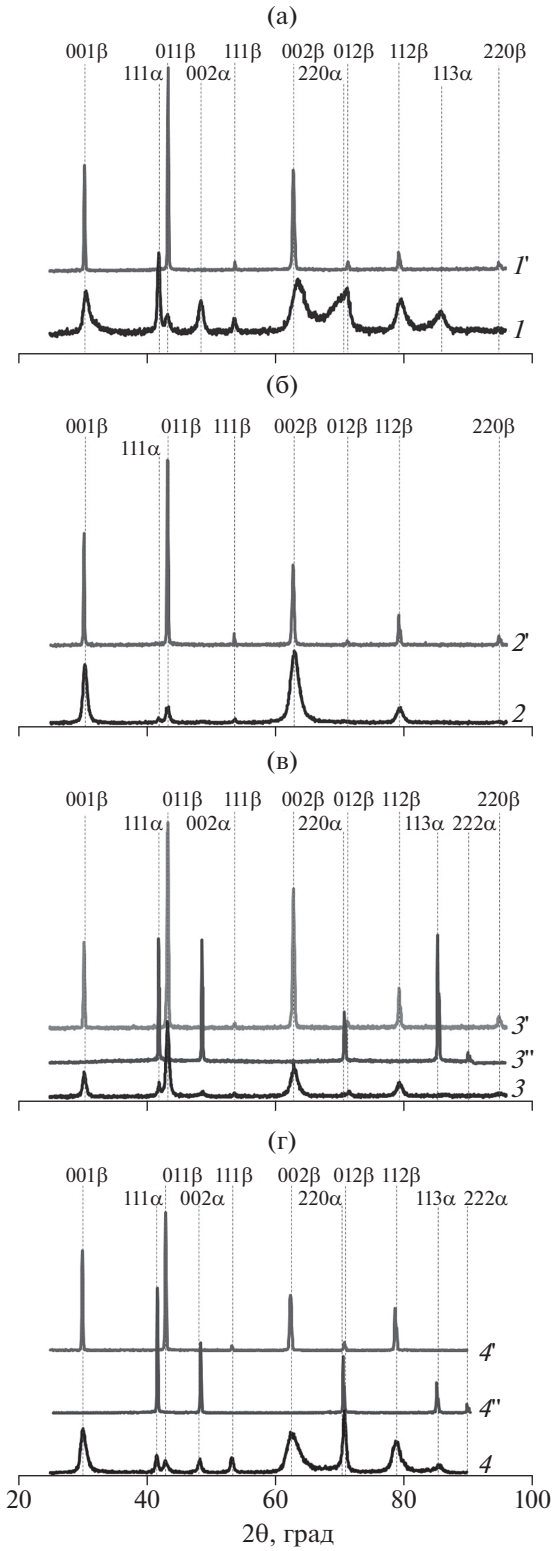


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы фольги на стадиях прокатки до 300 (а), 175 (б), 100 (в), 20 мкм (г): *1–4* – исходные образцы, *1'–4'* – после цикла нагревания до 850°C–охлаждения; *3''* – при 575°C (100 мкм); *4''* – при 600°C (20 мкм).

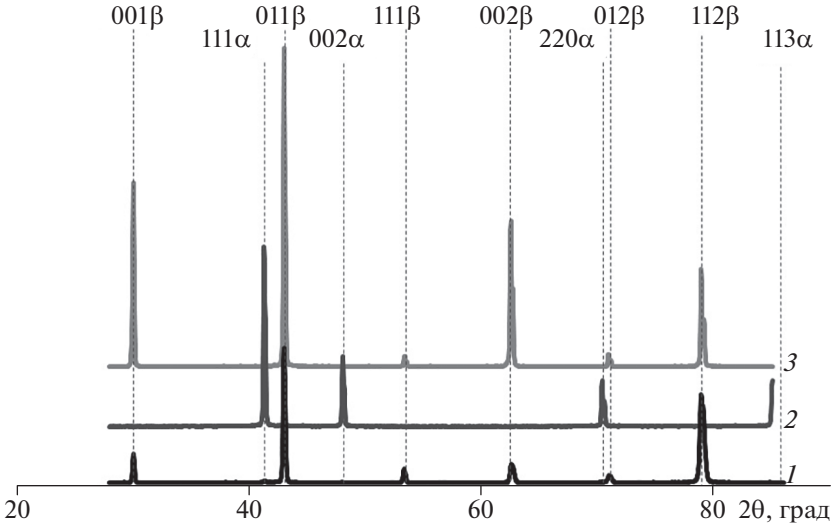


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы фольги толщиной 7 мкм, полученной методом магнетронного распыления: исходная фольга (*1*), после нагревания до 600°C (*2*), после цикла нагревания до 600°C–охлаждения (*3*).

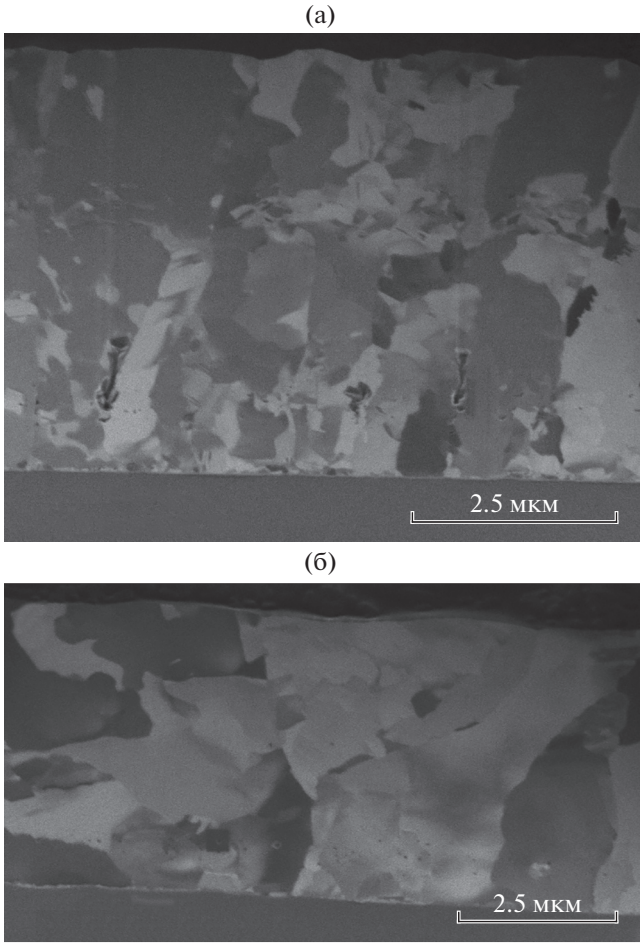


Рис. 3. РЭМ-изображения поперечных сечений образцов фольги, полученной методом магнетронного распыления: а – исходная, б – после цикла нагревания до 600°C–охлаждения.

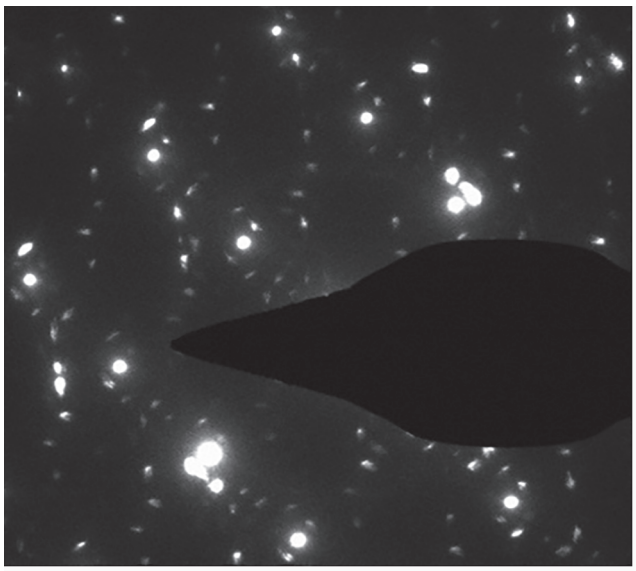
Картина дифракции в быстрых электронах на рис. 4 иллюстрирует набор ориентаций зерен α- и β-фаз и возможных ориентационных соотношений между ними в тонком *cross section*-образце исходной фольги толщиной 300 мкм. В анализируемой области образца основные отражения соответствуют зоне ⟨110⟩β-фазы и зоне ⟨111⟩α-фазы, слабые – зоне ⟨001⟩ двух зерен α-фазы, разориентированных на угол, близкий 0.15 рад. Характерные ориентационные соотношения для зерен α- и β-фаз следующие: (110), $[1\bar{1}1]\beta\|(1\bar{1}1)$, $[1\bar{1}0]\alpha_1$; (011), $[01\bar{1}]\beta\|(001)$, $[010]\alpha_2$; (011), $[11\bar{1}]\beta\|(001)$, $[110]\alpha_3$.

Текстура β-фазы при зарождении в первом процессе создания фольги может быть обусловлена, в частности, текстурой прокатки: твердым растворам на основе Pd с ГЦК-структурой свойственна текстура ⟨110⟩. Во втором процессе наблюдается текстура ⟨111⟩, здесь образование текстуры и упорядочения могут активироваться высокой энергией, характерной для атомов из потоков, формируемых ионным распылением. Исследование методами ПЭМ и дифракции быстрых электронов на начальной стадии роста показало, что текстура ⟨110⟩ β-фазы основная в двухфазном слое толщиной 80 мкм [8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Текстуры фольги твердого раствора системы Pd–Cu состава, обеспечивающего обратимость α ↔ β-превращения в циклах нагревания до 600°C–охлаждения, полученной в процессе про-

(а)



(б)

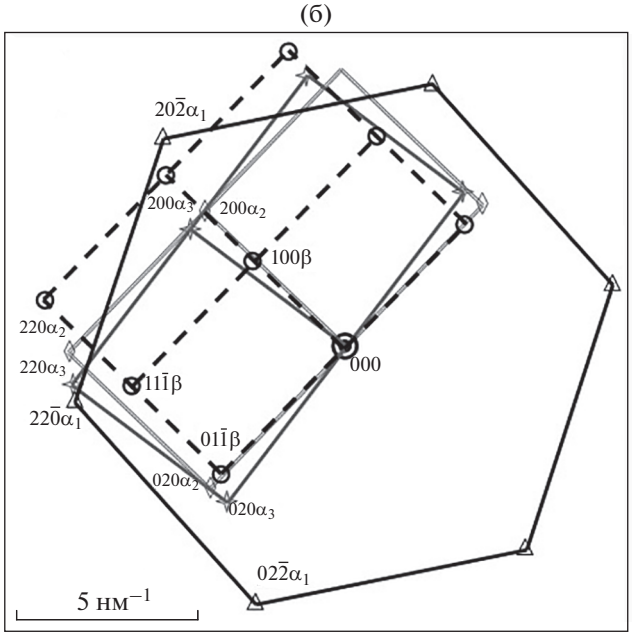


Рис. 4. Электронограмма (а) и ее индицирование (б) утоненного образца фольги на стадии прокатки до 300 мкм.

катки или магнетронного распыления, становятся одинаковыми после первого цикла.

Природа возможных и наблюдаемых текстур заключается в механизме $\alpha \leftrightarrow \beta$-превращения по модели Бейна.

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 Equilib. 1991. V. 12. № 1. P. 3–5.
2. *Иевлев В.М., Донцов А.И., Белоногов Е.К., Солнцев К.А.* Превращения $\beta \leftrightarrow \alpha$ в фольге твердого раствора Pd–57Cu (ат. %), полученной способом прокатки // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 11. С. 1181–1188.
3. *Алефельд Г., Фелькль М.* Водород в металлах: пер. с англ.; под ред. Когана Ю.М. М.: Мир, 1991. Т. 1. 475 с.
4. *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем. М.: Машиностроение, 1997. Т. 2. 1024 с.
5. *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.
6. *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. P. 55. № 1. C. 3–12.
7. *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.
8. *Иевлев В.М., Солнцев К.А., Максименко А.А., Канныкин С.В., Белоногов Е.К., Донцов А.И., Рошан Н.Р.* Образование тонкой фольги упорядоченного твердого раствора Pd–Cu с кристаллической решеткой типа CsCl в процессе магнетронного распыления // ДАН. 2014. Т. 457. № 6. С. 676–679.
9. *Иевлев В.М., Максименко А.А., Ситников А.И., Солнцев К.А., Чернявский А.С., Донцов А.И.* Композитная металлокерамическая гетероструктура для мембран глубокой очистки водорода // Материаловедение. 2016. № 2. С. 37–40.
10. *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.
11. *Иевлев В.М., Донцов А.И., Максименко А.А., Рошан Н.Р.* Обратимость $\beta \leftrightarrow \alpha$-превращений в твердом растворе системы Pd–Cu // Неорган. материалы. 2017. Т. 35. №5. С. 486–490.
12. *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.
13. *van der Drift A.* Evolutionary Selection, A. Principle Governing Growth Orientation in Vapour-Deposited Layers // Philips Res. Rep. 1967. V. 22. P. 267–276.
14. *Уманский Я.С., Скаков Ю.А.* Физика металлов. Атомное строение металлов и сплавов. М.: Атомиздат, 1978. 352 с.
15. *Григорович В.К.* Металлическая связь и структура металлов. М.: Наука, 1988. 296 с.