

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФОЛЬГИ МЕМБРАННОГО СПЛАВА Pd-In-Ru

© 2013 В. М. Иевлев<sup>1,2</sup>, Г. С. Бурханов<sup>2</sup>, А. А. Максименко<sup>1</sup>, Е. К. Белоногов<sup>1,3</sup>, А. И. Донцов<sup>1</sup>,  
Н. Р. Рошан<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Учреждение РАН ИМЕТ им. А. А. Байкова, Ленинский пр., 49, 119991 Москва, Россия

<sup>3</sup>Воронежский государственный технический университет, Московский пр., 14, 394026 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 29.04.2013 г.

**Аннотация.** Показана возможность формирования тонкой фольги в процессе магнетронного распыления мембранной системы Pd-In6-Ru0,5% (масс). Получены данные о ее структуре, механических свойствах и водородопроницаемости.

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

### ВВЕДЕНИЕ

Сплав Pd-In-Ru один из ряда предлагаемых для создания мембран глубокой очистки водорода [1—3]. В частности, в [3] отмечается, что оптимальное сочетание прочности, пластичности, водородопроницаемости и коррозионной стойкости характерно для системы Pd-In6-Ru0,5% (масс). Мембраны из этого сплава не подвергались коррозии при термоциклировании в атмосфере водорода, кислорода и углерода в интервале температур 720—920 К. Аппараты с мембранами на основе этого сплава испытаны и дали положительные результаты в процессе выделения водорода из газов риформинга, в производстве капролактама и при гидрогенизационной очистке нефтепродуктов от серы [4]. Один из путей повышения производительности мембраны — это снижение толщины фольги.

С учетом проблемы создания тонкой фольги (<10 мкм) методом прокатки сплава в настоящей работе исследуется возможность ее получения в процессе магнетронного распыления мишени соответствующего состава.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплав состава Pd-In6-Ru0,5% (масс) был изготовлен в индукционной печи при давлении газов не более  $10^{-2}$  Па. Из него сформировали мишень диаметром 80,0 мм, толщиной 3,0 мм. Для сохранения состава нанесение конденсата производили методом магнетронного распыления (постоянный

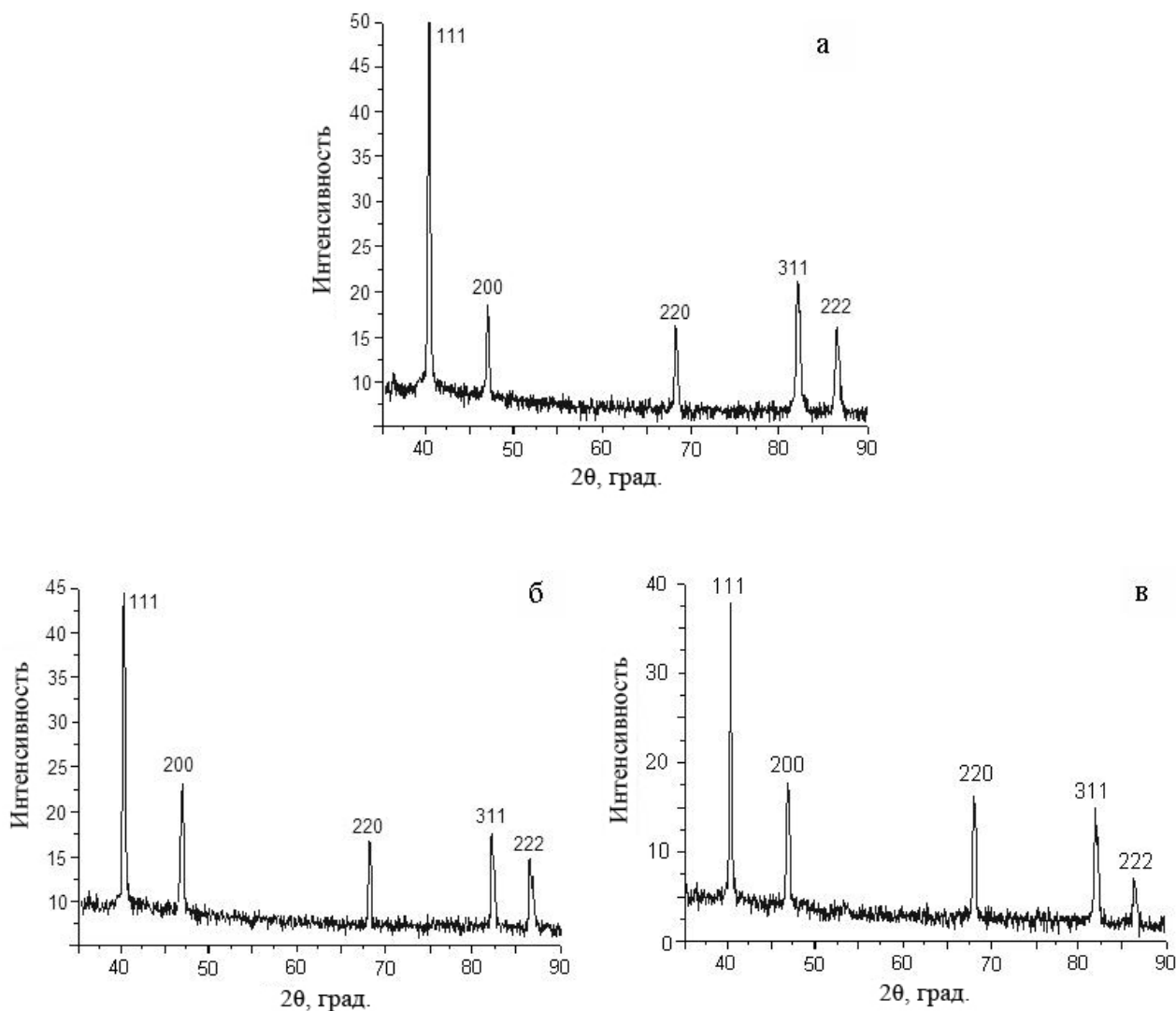
ток 300—700 мА, ускоряющее напряжение 400—500 В) в среде Ar ( $10^{-1}$  Па). В этих режимах скорость конденсации могли изменять от 0,4 до 2,0 нм·с<sup>-1</sup>. Конденсацию проводили на поверхность гетероструктуры аморфного оксида кремния на монокристаллической пластине кремния (SiO<sub>2</sub>/Si). Слабое межфазное взаимодействие на границе конденсат — подложка давало возможность механического освобождения фольги. Температура ненагреваемой подложки от исходной около 300 К в процессе роста могла повышаться на  $\Delta T_{II} = 50—100$  К вследствие высокой энергии конденсируемых атомов и воздействия компонентов плазмы. Температуру нагреваемой подложки ( $T_{II}$ ) поддерживали на заданном уровне (около 700 К). Толщину сконденсированной фольги определяли по изображениям в растровом электронном микроскопе (РЭМ) поперечных сколов гетероструктуры (или ионных срезов фольги). Исследование фазового состава, структуры и морфологии свободной поверхности проводили методами рентгеновской дифрактометрии (РД), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), РЭМ и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Твердость фольги исследовали методом наноиндентирования (NanoHardness-Tester).

Водородопроницаемость фольги, характеризующую в единицах  $\text{см}^3 \cdot \text{мм} / \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кПа}^{0,5}$ , измеряли в интервале температур 300—600 К на однослойных мембранах с активной площадью 50 мм<sup>2</sup>.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы фольги толщиной около 4 мкм на ненагретой подложке (а) и для двух величин скорости конденсации ( $\omega_k$ ) на нагретой до 700 К. Для всех

образцов характерна слабо выраженная текстура  $\langle 111 \rangle$ , свойственная вакуумным конденсатам металлов с ГЦК решеткой. Из электронограмм рис. 2 а и 2 в следует, что текстура  $\langle 111 \rangle$  проявляется уже на начальной стадии роста.

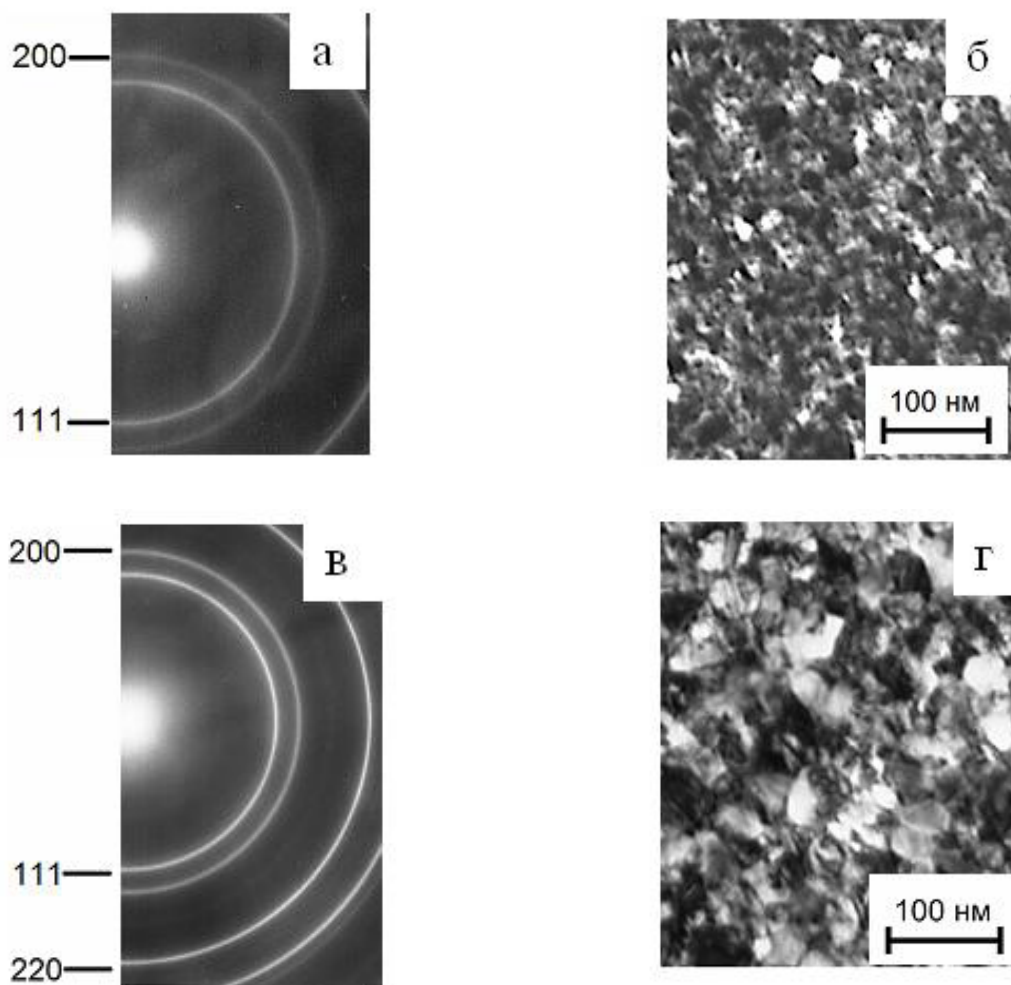


**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы образцов фольги системы Pd–In–Ru, сконденсированной на ненагретой ( $\omega_k \approx 1,2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ (а)) и нагретой ( $\omega_k \approx 0,48 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ (б) и  $1,2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ (в)) поверхности гетероструктуры SiO<sub>2</sub>/Si

Из ПЭМ изображений (рис. 2 б и 2 з) следует, что при увеличении среднего размера зерен и субзерен от 10 до 20 нм с увеличением температуры подложки структура остается нанокристаллической. Темнопольный анализ показал, что при этом формируются блоки субзерен ориентации (111) размером до 60 нм. Увеличение  $\omega_k$  с 0,5 до  $1,2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  приводило к двукратному увеличению размера зерен.

В табл. 1 приведены результаты исследования морфологии свободной поверхности (фронта ро-

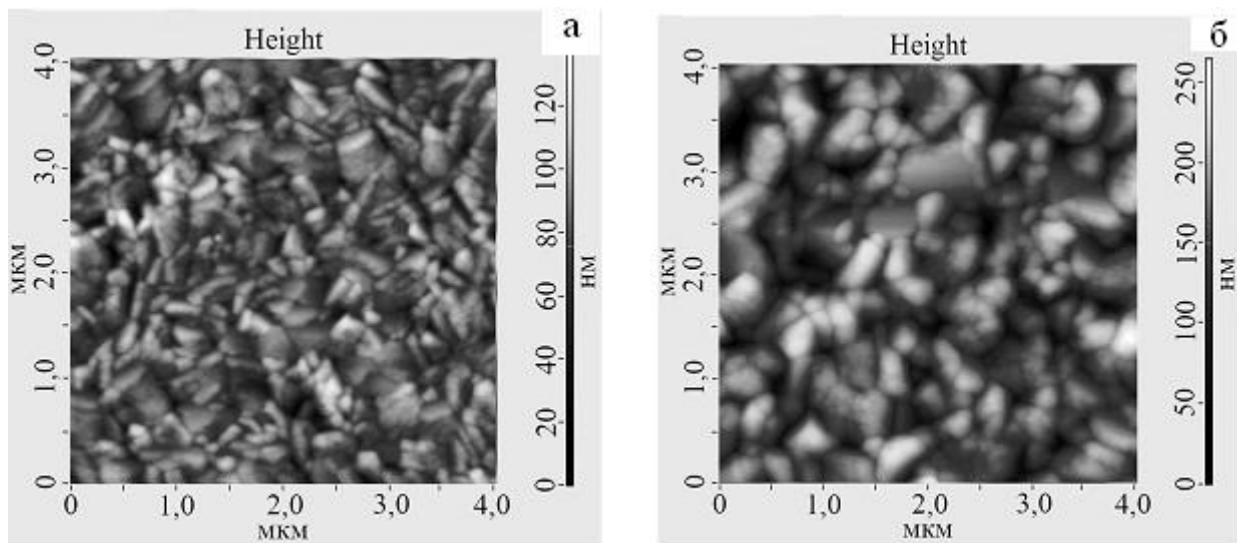
ста) конденсированной фольги толщиной около 4 мкм. Видно, что латеральные размеры элементов рельефа на порядок величины больше размера зерен и блоков субзерен на начальной стадии роста. Это отражает свойства конденсатов структурные изменения в процессе роста, проявляющиеся, в первую очередь, в селекции зерен преимущественных направлений роста, приводящей в случае ГЦК решетки к усилению текстуры  $\langle 111 \rangle$ .



**Рис. 2.** Электронограммы и ПЭМ-изображения, характеризующие структуру образцов фольги на начальной стадии роста (толщиной около 90 нм,  $\omega_k \approx 2 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$ ): сконденсированной на ненагретой (а, б) и нагретой (в, г) поверхности гетероструктуры SiO<sub>2</sub>/Si

**Таблица 1.** Рельеф свободной поверхности фольги системы Pd–In–Ru, сконденсированной на поверхность гетероструктуры SiO<sub>2</sub>/Si

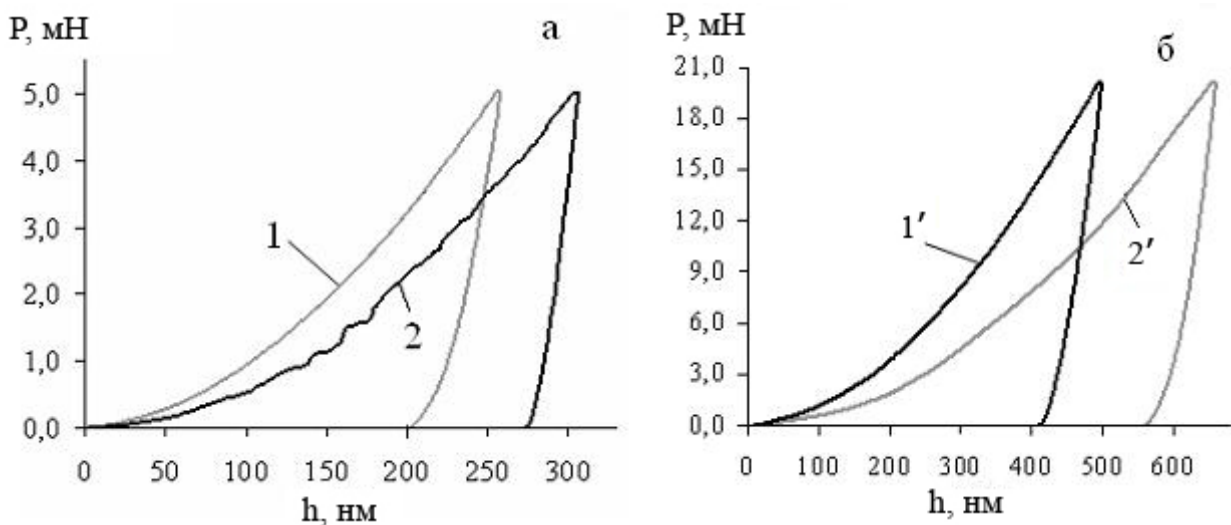
$T_D$ , К	Скорость конденсации, нм/с	Латеральные размеры элементов рельефа, нм	Перепад высоты рельефа, нм	Средняя высота рельефа, нм	Шероховатость, нм
300	0,48	40-200	128	63	13
	0,94	40-350	106	54	11
	1,2	40-350	137	76	14
700	0,48	40-350	215	140	21
	0,94	40-350	156	79	16
	1,2	60-400	260	159	29



**Рис. 3.** АСМ-сканы свободной поверхности фольги сплава Pd–In–Ru ( $\sim 4$  мкм,  $\omega_k \approx 1,2$  нм·с<sup>-1</sup>), сконденсированной на поверхности гетероструктуры SiO<sub>2</sub>/Si: *a* — на ненагретой подложке; *б* — на нагретой до 700 К

АСМ-сканы в режиме топографии (рис. 3) характеризуют морфологию поверхности для  $\omega_k \approx 1,2$  нм·с<sup>-1</sup>. Перепад высоты рельефа не превышал

6,5% от толщины фольги, поэтому вполне приемлемо использование метода наноиdentирования для оценки ее твердости.



**Рис. 4.** Диаграммы P-h при наноиdentировании фольги ( $\sim 4$  мкм): со стороны поверхности, освобожденной от подложки (1), и со стороны свободной поверхности (2); со стороны свободной поверхности фольги на ненагретой (1') и нагретой (2') подложках

На рис. 4 приведены диаграммы, характеризующие зависимость глубины проникновения ( $h$ ) индентора от величины нагрузки ( $P$ ) для фольги толщиной около 4 мкм. Из рис. 4 *a* следует, что твердость фольги в зоне межфазной границы с подложкой выше, чем в зоне свободной поверхности, что является следствием различия зеренной

структуры и отражает ее градиентный характер. Полученная на ненагретых подложках фольга имеет твердость в среднем на 30% выше твердости фольги, полученной на нагретых (700 К) подложках (рис. 4 *б*). Этот результат также есть следствие уменьшения дисперсности зеренной структуры с увеличением температуры подложки. Увеличение

твердости более дисперсных структур связано с ограничениями дислокационного механизма пластической деформации.

В табл. 2 приведены результаты наноиндентирования, из них следует, что с увеличением температуры подложки средняя величина твердости уменьшается в 1,5—2 раза, а модуль упругости на

5—10%. При наноиндентировании освобожденной поверхности эта закономерность выражена сильнее: при изменении нагрузки индентирования от 5 до 20 мН ( $\eta$ ) свободной поверхности уменьшается на 5—10%; со стороны межфазной границы — на 10—40%.

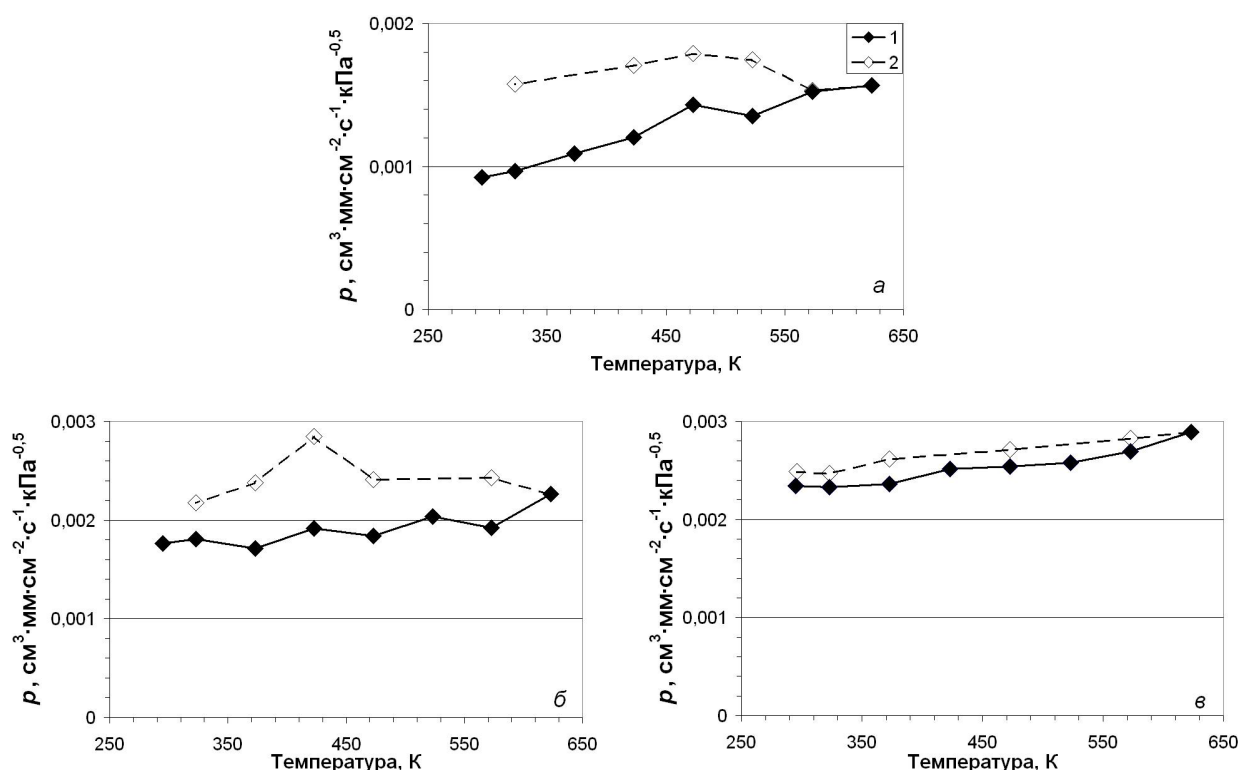
**Таблица 2.** Величины твердости и модуля Юнга (фольги толщиной около 4 мкм), рассчитанные по результатам наноиндентирования при  $P = 5$  мН и 20 мН в разных точках свободной поверхности и освобожденной от подложки

$T_{II}$		Исследуемая поверхность	300 К + $\Delta T_{II}$		700 К	
			СП	ПО	СП	ПО
5,0 мН	H, ГПа	max	3,9	3,9	2,1	2,3
		min	3,4	3,5	1,7	1,8
		mean	3,6	3,7	1,9	1,9
	E, ГПа	max	153,1	106,8	122,1	98,1
		min	123,9	99,6	98,4	66,2
		mean	131,3	103,0	112,2	83,9
	$\eta$ , %	max	21,6	27,1	18,8	25,2
		min	17,9	25,0	14,3	17,0
		mean	20,0	26,1	16,9	21,4
20,0 мН	H, ГПа	max	3,6	3,3	1,8	1,7
		min	3,3	2,9	1,7	1,4
		mean	3,4	3,1	1,7	1,6
	E, ГПа	max	124,5	113,0	99,7	97,4
		min	109,6	109,0	88,7	85,9
		mean	117,1	111,8	96,5	91,9
	$\eta$ , %	max	21,5	20,2	15,2	13,6
		min	18,4	19,8	14,7	12,9
		mean	19,9	20,1	14,9	13,2

СП — свободная поверхность; ПО — поверхность, освобожденная от подложки.

Рис. 5 характеризует изменение водородопроницаемости фольги системы Pd-In-Ru: 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 достиг-

нутый уровень при охлаждении. В области температур 300—400 К для фольги Pd-In-Ru не наблюдается спад водородопроницаемости, свойственный фольге Pd и Pd-Cu [5], что можно объяснить



**Рис. 5.** Изменение водородопроницаемости фольги системы Pd-In-Ru толщиной около 4,0 мкм, сконденсированной при различной скорости (*a* —  $\omega_k=0,48 \text{ нм}\cdot\text{с}^{-1}$ ; *б* —  $\omega_k=0,94 \text{ нм}\cdot\text{с}^{-1}$ ; *в* —  $\omega_k=1,2 \text{ нм}\cdot\text{с}^{-1}$ ) на SiO<sub>2</sub>/Si при 700 К: 1 — нагревание, 2 — охлаждение

адсорбцией атомов Ru на межзеренных границах, препятствующей сегрегации на них водорода. При  $T=570 \text{ К}$  водородопроницаемость конденсированной фольги системы Pd-In-Ru лишь незначительно меньше, чем фольги, полученной прокаткой: соответственно  $1,5 \times 10^{-3} \text{ см}^3 \cdot \text{мм} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-0,5}$  и  $3,1 \times 10^{-3} \text{ см}^3 \cdot \text{мм} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-0,5}$  в [3].

### ВЫВОДЫ

Показана возможность формирования тонкой фольги в процессе магнетронного распыления мембранного сплава Pd-In-Ru0,5% (масс). Получены данные о ее структуре, механических свойствах и водородопроницаемости.

Твердость фольги в зоне межфазной границы с подложкой выше твердости в зоне свободной поверхности, что является следствием градиентной зеренной структуры по толщине фольги.

Температурная зависимость водородопроницаемости тонкой конденсированной фольги системы Pd-In-Ru имеет необратимый характер вследствие

структурных изменений, происходящих при нагреве; достигнутый уровень снижается при охлаждении.

*Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» (госконтракт № 16.513.11.3150).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурханов Г. С., Горина Н. Б., Кольчугина Н. Б. и др. // Рос. хим. ж., (Ж. рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2006. № 4. С. 36—40.
2. Рошан Н. Р., Полякова В. П. / В сб.: Металлические монокристаллы. М.: Наука, 1990. С. 345—357.
3. Бурханов Г. С., Кореновский Н. Л., Клюева Н. Е. и др. // Перспективные материалы. 2007. № 3. С. 62—66.
4. Мищенко А. П., Грязнов В. М., Рошан Н. Р. и др. // Тезисы Российской конференции «Мембраны-95». г. Москва, 1995. С. 193.
5. Иевлев В. М., Бурханов Г. С., Рошан Н. Р. и др. // Металлы. 2012. № 6. С. 92—100.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФОЛЬГИ МЕМБРАННОГО СПЛАВА Pd-In-Ru

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

*Бурханов Геннадий Сергеевич* — д.т.н., профессор, чл.-корр РАН, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН; тел.: (495) 1357385, e-mail: genburkh@ultra.imet.ac.ru

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

*Максименко Александр Александрович* — к.ф.-м.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

*Ievlev Valentin M.* — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Academician, RAS, Professor, Voronezh State University; tel.: (473) 2208735, e-mail: rnileme@mail.ru

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

*Burkhanov Gennady S.* — Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member, RAS, Professor, A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS; tel.: (495) 1357385, e-mail: genburkh@ultra.imet.ac.ru

*Belonogov Eugene K.* — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor, Voronezh State Technical University; tel.: (473) 2467633, e-mail: belonogov@phis.vorstu.ru

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

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