

УДК 539.21

**ЭФФЕКТ БЫСТРОЙ ФОТОННОЙ ОБРАБОТКИ ФОЛЬГИ
ТВЁРДОГО РАСТВОРА PdCu СОСТАВА, БЛИЗКОГО К ЭКВИАТОМНОМУ****Академик РАН В. М. Иевлев^{1,2}, академик РАН К. А. Солнцев^{1,2},
О. В. Сербин³, А. И. Донцов^{3,4,*}, Д. А. Синецкая³, Н. Р. Рошан²**

Поступило 23.07.2019 г.

Методами рентгеновской дифрактометрии, измерения электросопротивления в циклах нагревание—охлаждение термической или быстрой фотонной обработкой излучением мощных импульсных ксеноновых ламп исследованы $\beta \rightleftharpoons \alpha$ превращения в тонкой ~4 мкм фольге твёрдого раствора PdCu. Установлено, что однократная быстрая фотонная обработка в течение 0,3 с (доза энергии поступающего на образец излучения $10 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$) приводит к полному разупорядочению твёрдого раствора со скоростью в 400 раз большей, чем в используемом режиме термической обработки (нагревание со скоростью $15 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$).

Ключевые слова: сплавы палладия, конденсированная фольга, фазовые превращения, рентгеновская дифрактометрия, электросопротивление.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524893258-261>

Фольга твёрдого раствора PdCu состава, близкого к эквиатомному, представляет интерес как наиболее эффективный мембранный материал для глубокой очистки водорода [1]. Одним из оснований для этого служит возможность упорядочения его атомной структуры с образованием кристаллической решётки типа CsCl (β -фаза) [2], энергия диффузии водорода в которой (0,035 эВ) существенно меньше, чем в неупорядоченной (α -фаза, 0,32 эВ) и в палладии (0,23 эВ). К настоящему времени обоснован состав твёрдого раствора [3], обеспечивающий обратимость процессов $\beta \rightleftharpoons \alpha$ -превращений в последовательных циклах термического нагрева, что необходимо для восстановления упорядоченной структуры после высокотемпературных операций создания мембранных элементов [4]. В [5] было установлено, что упорядочению атомной структуры способствует большая деформация исходных образцов, обеспечивающая создание неравновесной структуры твёрдого раствора. Этот факт подтверждает первое термодинамическое условие для протекания мартенситного превращения, выделения новой фазы — разность энергии исходного и конечного состояний системы, которая влияет и на скорость процесса.

Одним из путей повышения свободной энергии исходного состояния может служить быстрая фотонная обработка (ФО) излучением мощных импульсных ксеноновых ламп [6]: быстрый ввод энергии в обучаемый образец, приводящий к высокой концентрации неравновесных вакансий, по сравнению с термической обработкой более чем на два порядка величины ускоряет твердофазные процессы кристаллизации, рекристаллизации, оксидирования, синтеза силицидов металлов, карбида кремния. Как показано в [3], в процессе создания мембранной фольги методом прокатки формируется субструктура с размером зёрен и субзёрен не более 15 нм. С учётом выявленной в [7] задержки диффундирующих атомов водорода в границах зёрен целесообразна рекристаллизация исходной мембранной фольги.

Исходя из возможностей быстрой фотонной обработки в активации твердофазных процессов сформулирована цель настоящего исследования — оценка эффекта ФО в фазовых ($\beta \rightleftharpoons \alpha$) и субструктурных превращениях фольги твёрдого раствора PdCu.

**ОБРАЗЦЫ
И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Исследованы образцы фольги толщиной 4 мкм, изготовленной в процессе магнетронного распыления мишени состава Pd — 56 ат.% Cu. В качестве подложки применяли оксидированные пластины кремния, что позволяло получать свободную фольгу [8].

Фотонную обработку образцов фольги проводили на установке УОЛП-1 в вакууме 10^{-3} Па излучением

¹ Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

² Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова Российской Академии наук, Москва

³ Воронежский государственный университет

⁴ Воронежский государственный технический университет

*E-mail: rnilete@mail.ru

мощных импульсных ксеноновых ламп типа ИНП 16/250 (спектр излучения 0,2–1,2 мкм). Продолжительность облучения $t \geq 0,3$ –0,4 с. Процессы $\beta \rightleftharpoons \alpha$ -превращений контролировали по изменению электросопротивления в циклах термической обработки (ТО) нагревание—охлаждение или ФО—охлаждение. Фазовый состав исходных образцов после ТО и ФО контролировали методом рентгеновской дифрактометрии¹ (РД, ARL X'TRA).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Рентгеновская дифрактограмма (1) на рис. 1 характеризует исходную фольгу: β -фаза с параметром кристаллической решётки $a = 0,297$ нм, свойственная конденсированной фольге текстура $\langle 211 \rangle$ [9].

В цикле нагревание со скоростью $15 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ до 750°C — охлаждение до 100°C (рис. 2) изменение электросопротивления образца показывает обратимость процесса и полное восстановление бета-фазы при температуре около $\sim 550^\circ\text{C}$, ожидаемой для данного состава согласно диаграмме состояния [2].

Фотонная обработка длительностью 0,3 с, что соответствует дозе поступающего на образец облучения $10 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$, приводит к полному разупорядочению образца (дифрактограмма (2) на рис. 1) и формированию субмикроскопической структуры неупорядоченного твёрдого раствора (α -фаза, $a = 0,3741$ нм). Практическая дисперсность зёрненной

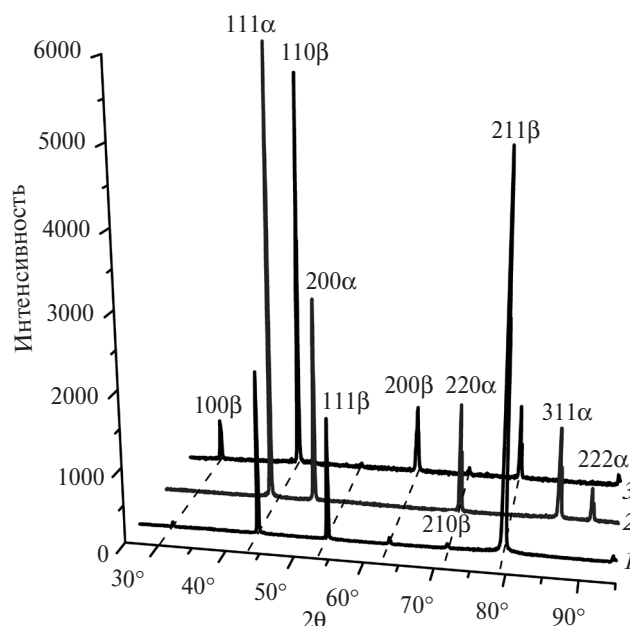


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образца фольги твёрдого раствора PdCu: исходная (1), после ФО (2) и последующая ТО (3).

¹ ЦКПНО, ФГБОУ ВО «ВГУ».

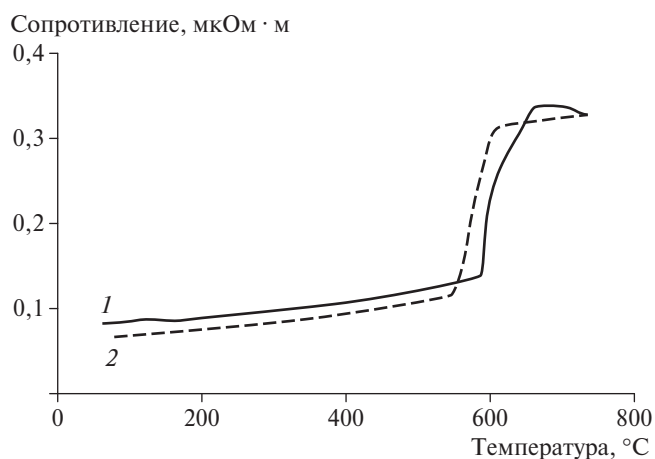


Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления исходных образцов фольги твёрдого раствора PdCu в цикле нагревание (1) — охлаждение (2).

структуры α - и β -фаз может служить показателем того, что в обоих процессах происходит дискретное множественное зарождение, предопределяемое соответствующим ориентационным соотношением между фазами [10]. Изменение электросопротивления образца во время действия излучения и после его прекращения иллюстрирует рис. 3. Нелинейный характер зависимости $\rho(t)$ во время действия излучения на стадии разупорядочения отражает стадии зарождения, роста и коалесценции областей α -фазы. После прекращения ФО и охлаждения образца в течение первых 15 с электросопротивление образца уменьшается на $1/3$ достигнутой величины и выходит на постоянный уровень, соответствующий согласно рентгеновской дифрактометрии полностью разупорядоченной структуре.

Зависимость $\rho(t)$ в первом цикле ТО нагревание—охлаждение облучённого образца (1 и 2 на рис. 4)

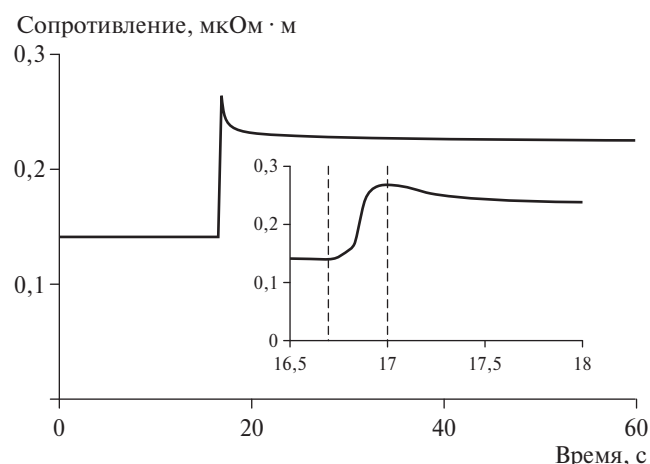


Рис. 3. Зависимость электросопротивления от времени при ФО. На вставке развёртка кривой области временного интервала ФО.

показывает, что упорядочение структуры достигается после нагревания до $\sim 300^\circ\text{C}$ вследствие неравновесного состояния α -фазы, достигаемого в результате быстрой ФО. Первый цикл завершается восстановлением β -фазы с образованием текстуры $\langle 110 \rangle$, минимизирующей энергию свободных поверхностей образца. Во втором цикле (соответственно 3 и 4 на рис. 4) и в последующих циклах нагревание—охлаждение при ТО происходит обратимость $\beta \rightleftharpoons \alpha$ -превращений и текстура $\langle 110 \rangle$ сохраняется.

Сопоставление зависимости $\rho(t)$ в процессе ФО (рис. 3) и с учётом используемого режима нагревания при ТО (рис. 4) показывает, что в первом варианте скорость процесса $\beta \rightarrow \alpha$ -превращений в 400 раз больше. Учитывая, что энергия излучения при ФО локализуется в скин-слое (до 1 мкм для данного спектра излучения), и хорошую теплопроводность металла, эффект ФО есть результат её быстрого ввода энергии в образец.

ВЫВОДЫ

Однократная быстрая фотонная обработка излучением мощных импульсных ксеноновых ламп (длительность $t \geq 0,3$ с, доза энергии поступающего на образец излучения от $10 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$) приводит к полному разупорядочению твёрдого раствора PdCu со скоростью в 400 раз большей, чем в используемом режиме термического нагревания.

Создаваемое в процессе ФО неравновесное состояние неупорядоченного твёрдого раствора обеспечивает восстановление упорядоченной структуры в первом цикле при достижении температуры 300°C и восстановление обратимости $\beta \rightleftharpoons \alpha$ -превращений

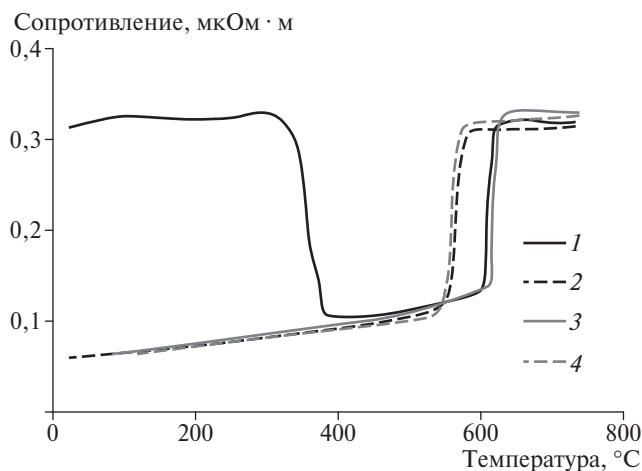


Рис. 4. Изменение сопротивления образцов фольги в циклах нагревания (1, 3) — охлаждения (2, 4); 1, 2 — после ФО, 3 и 4 — в следующем цикле.

во всех последующих циклах нагревание—охлаждение. Это показывает возможность использования фотонной обработки для активации процессов рекристаллизации и модификации поверхности мембранной фольги.

Источник финансирования. Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 19–19–00232).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hoang H.T., Tong D., Gielens F.C., Jansena H.V., Elwenspoek M.C. Fabrication and Characterization of Dual Sputtered Pd–Cu Alloy Films for Hydrogen Separation Membranes // Mater. Lett. 2004. № 58. P. 525–528.
2. Subramanian P.R., Laughlin D.E. Cu–Pd (Copper–Palladium) // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. № 2. P. 231–243.
3. Иевлев В.М., Донцов А.И., Максименко А.А., Рошан Н.Р. Обратимость $\beta \rightleftharpoons \alpha$ превращений в твердом растворе Pd–Cu // Неорг. мат. 2017. Т. 53. № 5. С. 1–5.
4. Патент Ru 2579413 C1.
5. Волков А.Ю., Кругликов Н.А. Влияние пластической деформации на кинетику фазовых превращений в сплаве Cu– ^{47}Pd // Физ. мет. и металловед. 2008. Т. 105. № 2. С. 215–224.
6. Иевлев В.М. Активация твердофазных процессов излучением газоразрядных ламп // Усп. химии. 2013. Т. 82. № 9. С. 815–834.
7. Иевлев В.М., Прижимов А.С., Болдырева А.В. Взаимодействие атомов водорода с границей зерен в бикристаллах палладия // Неорг. мат. 2018. Т. 54. № 5. С. 440–445.
8. Иевлев В.М., Солнцев К.А., Максименко А.А., Канникин 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. 676–680.
9. Иевлев В.М., Рошан Н.Р., Белоногов Е.К., Кузнецов С.Б., Канникин С.В., Максименко А.А., Глазунова Ю.И. Водородопроницаемость фольги сплавов Pd–Cu, Pd–Ru и Pd–In–Ru, полученной магнетронным распылением // Конденсир. среды и межфаз. границы. Воронеж. 2012. Т. 14. № 4. С. 422–427.
10. Иевлев В.М., Донцов А.И., Белоногов Е.К., Канникин С.В., Солнцев К.А. Превращения $\alpha \rightleftharpoons \beta$ в фольге твердого раствора Pd– ^{57}Cu (ат.%), полученной способом прокатки // Неорг. мат. 2017. Т. 53. № 11. С. 1181–1188.

THE EFFECT OF A RAPID PHOTON TREATMENT OF THE FOIL OF THE PdCu SOLID SOLUTION OF COMPOSITION CLOSE TO THE EQUIATOMIC

Academician of the RAS V. M. Ievlev^{1,2}, Academician of the RAS K. A. Solntsev^{1,2},
O. V. Serbin³, A. I. Dontsov^{3,4}, D. A. Sinetskaya³, N. R. Roshan²

¹*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*

²*A.A. Baykov Institute of Metallurgy and Material Sciences, Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russian Federation*

³*Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation*

⁴*Voronezh State Technical University, Voronezh, Russian Federation*

Received July 23, 2019

$\beta \rightleftharpoons \alpha$ transformations in a thin $\sim 4 \mu\text{m}$ foil of PdCu solid solution were investigated by x-ray diffractometry and measurement of electrical resistance in heating-cooling cycles during thermal or rapid photon treatment by radiation of high-power pulsed xenon lamps. It has been found that a single rapid photon treatment for 0,3 s (the energy dose of the radiation entering the sample is $10 \text{ j} \cdot \text{cm}^{-2}$) leads to a complete disordering of the solid solution at a rate 400 times greater than in the heat treatment mode used (heating at a rate of $15 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$).

Keywords: palladium alloys, condensed foil, phase transformations, x-ray diffractometry, electrical resistance.