

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ МЕМБРАН ИЗ СПЛАВОВ PdY(7 %), PdIn(6 %)Ru(0,5 %)Co(0,5 %), PdIn(6 %)Ru(0,5 %)Co(1 %)

Н. Ю. Дьянов¹, А. В. Гусев², О. А. Вострухин²

¹РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров

²ИХВВ РАН, г. Н. Новород

Введение

Водород широко применяют во многих областях науки и техники. В настоящее время в производстве различных веществ и материалов большое внимание уделяется разработке ресурсосберегающих и безотходных технологий. Такой подход позволяет возвращать неизрасходованные реагенты, в том числе и водород, в производственный цикл. Перспективным является использование для этих целей разделительных ячеек из палладиевых мембран [1].

Палладий отличается от других металлов высокой стойкостью к химической коррозии, способностью растворять большие количества водорода [2] и высокой скоростью диффузии водорода через него. Применение сплавов палладия с другими металлами позволяют повысить проницаемость ячейки.

Кремний является основным материалом для изготовления большинства приборов нано и микроэлектроники. Производство высокочистого кремния основано на восстановлении трихлорсилана водородом с осаждением кремния на затравочных кремниевых стержнях по реакциям:



При осаждении степень превращения трихлорсилана в кремний составляет ~25 % [3]. Основными побочными продуктами в этом процессе являются тетрагидрид кремния и водород. Поэтому, одной из основных проблем в производстве высокочистого кремния является разделение водорода и хлорсиланов различного состава.

Целью настоящей работы являлось исследование водородопроницаемости мембран из сплавов PdY(7 %), PdIn(6 %)Ru(0,5 %)Co(0,5 %), PdIn(6 %)Ru(0,5 %)Co(1 %) и их коррозионной стойкости в смеси водорода и тетрагидрида кремния для возможности их использования в технологическом цикле получения высокочистого кремния.

Исследования коррозионной стойкости мембран

Исследования коррозионной стойкости мембран проводились на установке, схема которой показана на рис. 1. Образец из исследуемого сплава по-

мешался в реактор, где находился в токе смеси водорода и тетрахлорида кремния в течение трех часов при заданной температуре.

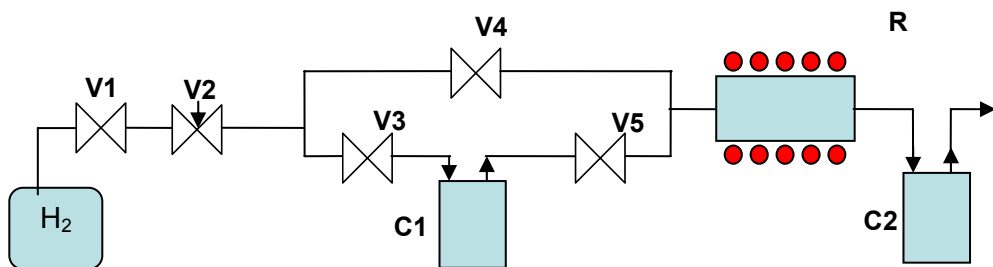


Рис. 1. Схема установки для изучения коррозионной стойкости мембран: V1, V3-V5 – вентили; V2 – регулятор расхода газа; C1 – барботер с SiCl_4 ; R – реактор; C2 – барботер с водой

Диапазон исследуемых температур 200–550 °С. Скорость потока водорода – 100 мл/мин. Водород проходил через барботер с SiCl_4 . Скорость потока SiCl_4 составляла 25 мл/мин.

После опыта каждый образец взвешивался, исследовался на оптическом микроскопе и анализировался рентгеноспектральным микроанализатором.

Для всех исследуемых образцов заметные изменения в структуре поверхности произошли при 300 °С и выше (рис. 2).

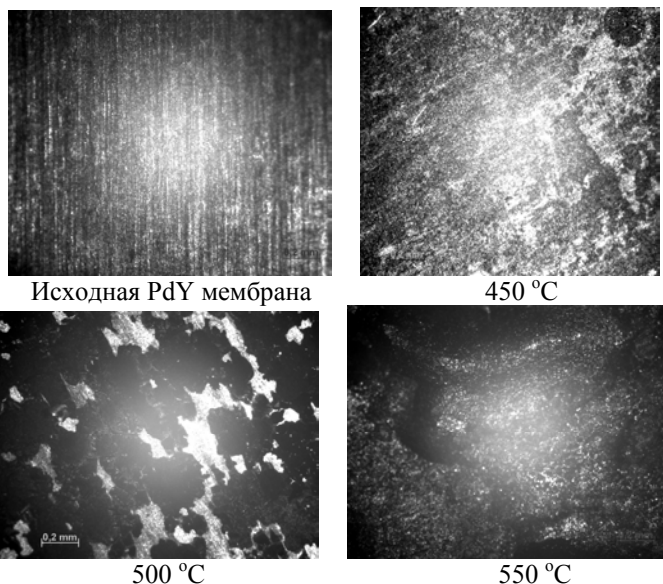


Рис. 2. Фотографии поверхности образцов из сплава PdY(7%) выдержанных при различных температурах в реакторе

После выдержки образцов при 300 °С наблюдались отдельные светлоржавые пятна, плотность которых заметно возрастала при 400 °С. Обра-

зец, выдержанный при 450 °С, покрылся сплошной неоднородной темно-коричневой пленкой. При 500 °С уже образовывалась однородная пленка черного цвета с развитой морфологией поверхности, отслаивающаяся при механическом воздействии. При дальнейшем увеличении температуры до 550 °С толщина пленки заметно увеличилась и ее поверхность стала более развитой.

В табл. 1 приведены результаты рентгеноспектрального анализа, проведенного в трех точках пленки, образовавшейся при 550 °С на образце из сплава PdY(7%).

Таблица 1

Результаты анализа пленки на образце из сплава PdY(7%)

| Элемент | Содержание элемента, n , % масс. | | | |
|---------|------------------------------------|---------|---------|---------------|
| | точка 1 | точка 2 | точка 3 | \bar{n} , % |
| Si, % | 30,09 | 23,71 | 31,75 | 26,2 |
| Y, % | 12,39 | 17,38 | 15,87 | 15,21 |
| Cl, % | 9,6 | 13,65 | 6,68 | 9,97 |
| Pd, % | 47,92 | 45,26 | 55,7 | 48,62 |

На рис. 3 приведен график зависимости прироста массы образца из сплава PdY(7%) от температуры (время выдержки образца в каждой точке составляло 3 часа).

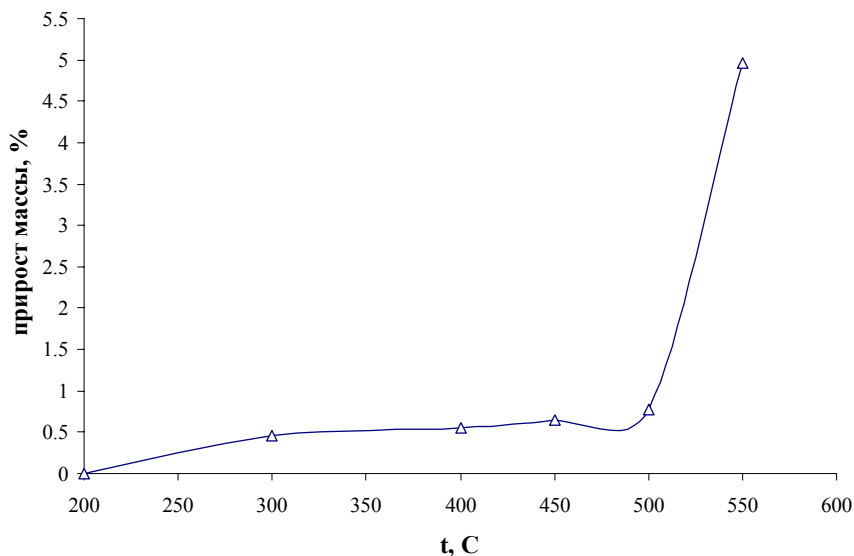


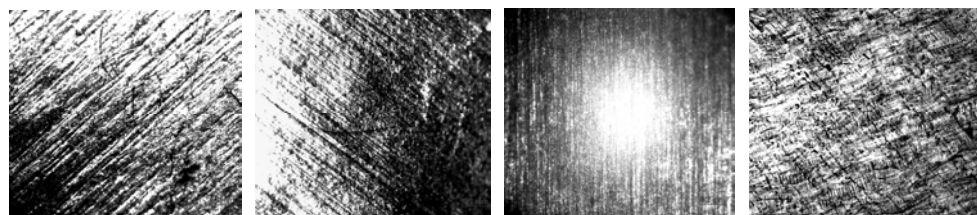
Рис. 3. Зависимость прироста массы образца из сплава PdY(7%) от температуры

Из графика видно, что до 200 °С прирост массы не наблюдается, от 200 °С до 500 °С он незначительный (0,71%), а после 500 °С идет резкое увеличение прироста массы (4,95%). Исходя из данных табл. 1 можно предположить что основную массу налета составляет Pd, PdCl₂, PdCl, Si. Также на поверхности

мембраны образуются хлорсиланы различного состава [4], большая часть которых десорбируется в газовую фазу.

Из вышесказанного можно предположить, что использование сплавов PdY(7%) и PdInRuCo в смеси водорода с тетрахлоридом кремния возможно до 200 °С включительно.

Проделана работа по взаимодействию чистого водорода с материалом мембран. Исследования по влиянию водорода на поверхность мембран проводились до и после завершения эксперимента по изучению водородопроницаемости мембран (см. следующий раздел). Максимальная температура для мембран PdInRuCo составляла 320 °С, а для мембран PdY(7%) – 350 °С. Фотографии поверхности мембран до и после воздействия водорода представлены на рис. 4.



Исходная PdInRuCo После эксперимента Исходная PdY(7%) После эксперимента

Рис. 4. Фотографии мембраны PdY(7%) при увеличении в 235 раз

Из фотографий видно, что поверхность мембраны из сплава PdInRuCo практически не изменилась. Поверхность мембраны из сплава PdY(7%) до и после эксперимента различается. Можно предположить, что мембрана, изготовленная из сплава PdY(7%), разрушается в процессе ее использования при температурах до 350 °С. В то же время мембраны из сплава PdInRuCo подобному разрушению не подвержены.

Исследование водородопроницаемости мембран

Исследования водородопроницаемости мембран проводились в интервале температур от 100 до 350 °С при варьировании давлением на входе разделительной ячейки от 1 до 5 атм. На вход разделительной ячейки подавался технический водород из баллона.

На рис. 5 представлена зависимость водородопроницаемости мембраны из сплава PdY(7%) от давления (при $t = 300$ °С) и температуры (при $P = 3$ атм). Зависимость водородопроницаемости от давления имеет линейный характер. Водородопроницаемость с ростом температуры монотонно возрастает и при 300 °С составляет 16,7 мл/см²×мин (у промышленных сплавов В-1 и В-2 водородопроницаемость составляет соответственно 3,2 и 4,3 мл/см² мин при 500°С [5]). Две кривые водородопроницаемости мембраны от температуры (рис. 5,б) при двух значениях толщины (50 мкм и 120 мкм) мембраны отличаются незначительно. На основании этого можно предположить, что скорость всего процесса лимитируется процессами происходящими на поверхности мембраны.

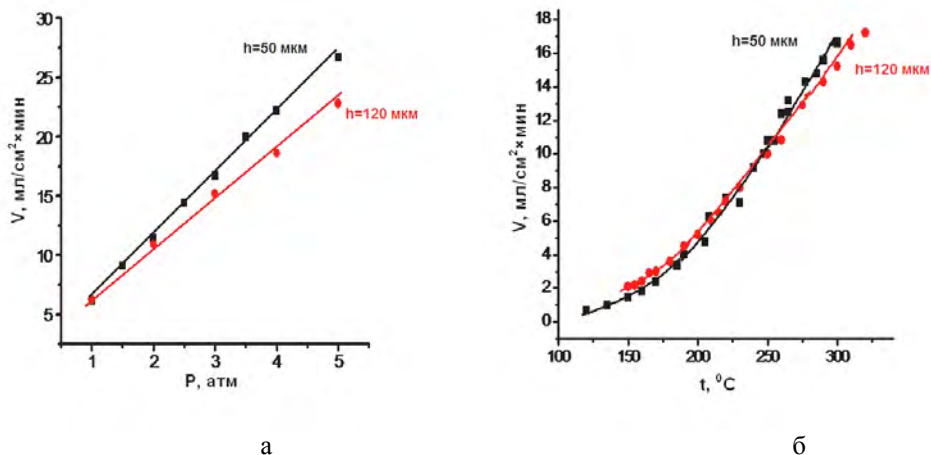


Рис. 5. Зависимость водородопроницаемости мембраны из сплава PdY(7 %) от давления ($t = 300^\circ\text{C}$) (а) и температуры ($P = 3 \text{ атм}$) (б)

На рис. 6 представлена зависимость водородопроницаемости мембран из сплава PdInRuCo (толщина 100 $\mu\text{м}$) от температуры (при $P = 3 \text{ атм}$) и давления. Для зависимости водородопроницаемости мембран от температуры (рис. 6,а) характерны перегибы кривых. Для мембран, изготовленных из сплава PdIn(6%)Ru(0,5%)Co(0,5%) это происходит при температурах 170–200 $^\circ\text{C}$, а для мембран с PdIn(6%)Ru(0,5%)Co(1%) при температурах 250–280 $^\circ\text{C}$. По данным [5] наличие пика на зависимости водородопроницаемости мембраны от температуры обусловлено переходом твердого раствора водорода в палладии из β - в α -фазу. В этом случае происходят два конкурирующих процесса: понижение растворимости водорода в палладии в связи с ростом количества α -фазы и увеличение проницаемости водорода из-за возрастания коэффициента диффузии водорода. Полученные результаты позволяют предположить, что в нашем случае также имеет место переход из β - в α -фазу.

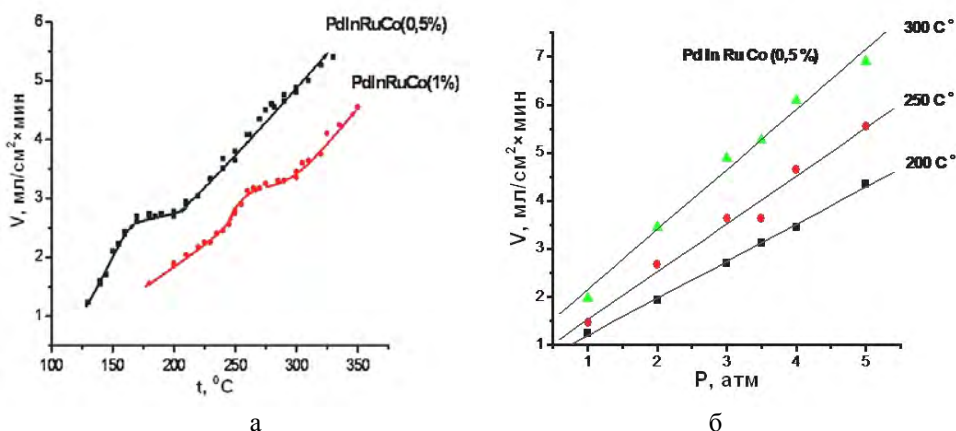


Рис. 6. Зависимость водородопроницаемости мембран из сплава PdInRuCo от температуры ($P = 3 \text{ атм}$) (а) и давления (б)

Таким образом, водородопроницаемость мембран при 300 °С и давлении водорода на входе 3 атм, составила:

- PdY(7%) – $16,7 \frac{\text{мл}}{\text{см}^2 \times \text{мин}}$;
- PdInRuCo(0,5%) – $5,8 \frac{\text{мл}}{\text{см}^2 \times \text{мин}}$;
- PdInRuCo(1%) – $3,5 \frac{\text{мл}}{\text{см}^2 \times \text{мин}}$.

Заключение

1. Исследовано взаимодействие сплавов Pd-Y(7 %) и PdInRuCo со смесью водорода и тетрахлорида кремния. Установлено, что при $T > 200$ °С происходит химическое взаимодействие материала мембран с SiCl₄ с выделением продуктов реакции в виде пленки на поверхности мембраны.

2. Для нормальной эксплуатации мембраны ее рабочая температура должна быть выше температуры β-α-перехода. В нашем случае, чтобы мембрана могла использоваться в технологическом цикле разделения водорода и хлорсиланов, ее рабочая температура также должна находиться в пределах температуры, при которой не происходит химического взаимодействия мембраны с хлорсиланами различного состава. По результатам проведенной работы таким требованиям наиболее соответствует мембрана из сплава PdIn(6 %)Ru(0,5 %)Co(0,5 %).

Список литературы

1. Савицкий Е. М., Полякова В. П., Тылкина М. А. Сплавы палладия. М.: Наука, 1967.
2. Кнунянц И. Н. Химическая энциклопедия. Научное изд-во «Большая российская энциклопедия», 1992, Т. 3.
3. Фалькевич Э. С., Пульнер Э. О., Червонный И. Ф. Технология полупроводникового кремния. М.: Металлургия, 1992.
4. Заявка 62-256713 (А) Япония, МКИ СОІВ 33/107. Способ получения трихлорсилана. 1987.
5. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980.