РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 757 296**(13) **C1**

(51) МПК
C22C 5/04 (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C22C 5/04 (2021.02); B01D 53/22 (2021.02); B01D 71/02 (2021.02)

(21)(22) Заявка: **2021104285, 19.02.2021**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.02.2021

Дата регистрации:
13.10.2021

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **19.02.2021**

(45) Опубликовано: **13.10.2021** Бюл. № **29**

Адрес для переписки:
119334, Москва, Ленинский пр-кт, 49, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

(72) Автор(ы):
Горбунов Семен Викторович (RU),
Рошан Наталия Робертовна (RU),
Кольчугина Наталья Борисовна (RU),
Дементьев Владимир Аркадьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **SU 310430 A3, 26.07.1971. SU 463729 A1, 15.03.1975. US 7655183 B2, 02.02.2010. JP 2016059902 A, 25.04.2016. US 9269965 B2, 23.02.2016. RU 130987 U1, 10.08.2013. CN 108300970 A, 20.07.2018. JP 2000247605 A, 12.09.2000.**

(54) Сплав на основе палладия

(57) Реферат:

Изобретение относится к металлургии, а именно к сплавам на основе палладия для изготовления водородопроницаемых мембран, применяемых при производстве высокочистого водорода, а также в качестве мембранных катализаторов для получения особочистых веществ. Сплав на основе палладия содержит, мас.%: иттрий - 7, рутений - 0,3-1,5, кобальт 0,1-1, палладий – остальное. Обеспечивается высокая водородопроницаемость, пониженная температура α↔β гидридного перехода. 1 табл.

RU 2757296 C1

RU 2757296 C1

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 757 296**(13) **C1**

(51) Int. Cl.
C22C 5/04 (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
C22C 5/04 (2021.02); B01D 53/22 (2021.02); B01D 71/02 (2021.02)

(21)(22) Application: **2021104285, 19.02.2021**

(24) Effective date for property rights:
19.02.2021

Registration date:
13.10.2021

Priority:
(22) Date of filing: **19.02.2021**

(45) Date of publication: **13.10.2021** Bull. № **29**

Mail address:
119334, Moskva, Leninskij pr-kt, 49, Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe uchrezhdenie nauki Institut metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Bajkova Rossijskoj akademii nauk (IMET RAN)

(72) Inventor(s):
Gorbunov Semen Viktorovich (RU),
Roshan Nataliya Robertovna (RU),
Kolchugina Natalya Borisovna (RU),
Dementev Vladimir Arkadevich (RU)

(73) Proprietor(s):
Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe uchrezhdenie nauki Institut metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Bajkova Rossijskoj akademii nauk (IMET RAN) (RU)

(54) PALLADIUM-BASED ALLOY

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to metallurgy, in particular to palladium-based alloys for the manufacture of hydrogen-permeable membranes used in the production of high-purity hydrogen, as well as membrane catalysts for the production of high-purity substances. The palladium-based alloy contains, wt.%: yttrium - 7, ruthenium - 0.3-1.5, cobalt 0.1-1, palladium - the rest.

EFFECT: invention provides high hydrogen permeability, low hydride transition temperature alpha↔beta.

1 cl, 1 tbl

RU 2757296 C1

RU 2757296 C1

Изобретение относится к сплавам на основе палладия для изготовления водородопроницаемых мембран, применяемых для получения высокочистого водорода из водородосодержащих газовых смесей, а также используются в качестве мембранных катализаторов для получения особочистых веществ.

Известны сплавы на основе палладия, применяемые для этих целей: сплав Pd-23Мас. %Ag [Патент, US3350845, 1965 г.]; сплав В1 (15Ag-3Au-0,6Pt-0,6Ru-0,2A1 (мас. %)) [Патент US3804616, 1974 г.], которые при температурах 300-600°С имеют следующую водородопроницаемость (Q, (нм^3·мм)/(м^2·ч·МПа^{0,5})): Pd-23Мас. %Ag 1,6 - 3,0, а сплав В1 0,83 - 1,67 соответственно.

Недостатком данных сплавов является высокая (300°С) температура нижней границы рабочей температуры мембран. Для данных сплавов температура 300°С соответствует температуре α↔β гидридного перехода т.к. при работе мембран при 20-300°С в атмосфере водорода происходит увеличение объема мембраны и разрушение ее, поэтому мембраны до рабочей температуры нагревают в инертной атмосфере. Высокая температура значительно ограничивает применение их в качестве мембранных катализаторов при синтезе органических веществ, а также содержание большой доли серебра, способствующие выходу мембран из строя во время длительной эксплуатации при температурах 500-600°С т.к. при этих температурах наблюдается отравление мембран. Для сплава В1, кроме того, характерны довольно частые отказы в работе мембран из-за неравномерного распределения легирующих элементов.

Известны также сплавы не содержащие серебро, например, сплав Pd-6 мас. % In-0,5 мас. %Ru [Патент №959442 от 04.06.1981 г]. Преимуществам данного сплава является стабильность структуры и длительность работы мембран из него.

Недостатком данного сплава также являются высокая температура нижней границы рабочей температуры мембран и низкая водородопроницаемость в диапазоне температур 300-600°С, сравнимая со сплавов В1: 0,8 - 2,21 (нм^3·мм)/(м^2·ч·МПа^{0,5}).

Известно, что высокой водородопроницаемостью обладают сплавы легированные иттрием. Максимальная водородопроницаемость наблюдается у сплава Pd-7 мас. %Y, его водородопроницаемость в диапазоне температур 300-600°С в 2-3 раза превышает водородопроницаемость указанных выше сплавов. [Knapton A.G. / Palladium Alloys for Hydrogen Diffusion Membranes // Platinum Metals Review, 1977, V.21, P.44-50.; G.S. Burkhanov, N.B. Kolchugina, N.R. Roshan, D.I. Slovetskii, E.M. Chistov, Palladium-based alloy membranes for separation of high purity hydrogen from hydrogen-contain gas mixture, // Platinum Metals Review, 2011, V.55, Issue 1, P.3-12.; Wei Su, Ping Qian, Ying Liu, Jiang Shen, Nan-Xian Chen / First principle calculations of yttrium-doped palladium clusters // Computer Physics Communication Volume 181, Issue 4, April 2010, Pages 726-731].

Несмотря на то, что нижняя температурная граница работы таких сплавов находится в пределах 250-260°С, она остается достаточно высокой для работы с органическими веществами. Кроме того, недостатком мембран из сплавов Pd-Y является их нестабильность (изменение водородопроницаемости при эксплуатации).

Наиболее близким сплавом к предлагаемому, является сплав с максимальной водородопроницаемостью - Pd-7Мас. %Y. иттрием [Doyle, M., Order-Disorder solid state transformations and hydrogen solubility in a range of Pd-Y solid solution alloys. 1989, Ph.D Thesis. University of Birmingham., Бурханов Г.С.Сплавы палладия с редкоземельными металлами - перспективные материалы для водородной энергетики / Г.С.Бурханов, Н.Б. Горина, Н.Б. Кольчугина, Н.Л. Кореновский, Н.Р. Рошан, Д.И. Словецкий, Е.М Чистов // Тяжелое машиностроение, 2007. №11. С. 17.].

Недостатком данного сплава является высокая температура нижней границы рабочей

температуры и нестабильная работа в атмосфере водорода. При длительной работе мембраны из сплава Pd-7 мас. %Y в диапазоне температур 500-600°С, мембрана покрывается окисной пленкой, в следствие этого водородопроницаемость резко уменьшается.

Задачей на которое направленно данное изобретения является создание сплавов, стабильно работающих в водородсодержащих газовых смесях без изменения их водородопроницаемости в широком температурном интервале.

Техническим результатом изобретения является расширение диапазона рабочих температур и повышение стабильности и долговечности работы мембран с высокой водородопроницаемостью из сплава Pd-7Мас. %Y в атмосфере водорода.

Технический результат достигается за счет того, что в сплав на основе палладия легированный иттрием дополнительно вводится рутений и кобальт. Были исследованы сплавы Pd-7Мас. %Y с дополнительным содержанием Ru от 0,3 до 1,5% и Co от 0,1 до 1%. Все сплавы находятся в области твердого раствора.

Сплавы готовились в электродуговой печи на медном водоохлаждаемом поду с нерасходуемым вольфрамовым электродом в защитной атмосфере (избыточное давление гелия 600-800 мм рт. ст.). Предварительный вакуум в камере печи не хуже 10^{-4} мм рт. ст.

Из сплавов методом холодной деформации с промежуточными вакуумными отжигами при температурах 900-950°С получали фольги-мембраны толщиной 50 мкм. На фольгах измерялась водородопроницаемость при температуре.

Измерение водородопроницаемости проводили в высокотемпературной рабочей ячейки на испытательном стенде методом заполнения калиброванного объема.

Легирование сплава Pd-7Мас. %Y Ru и Co в подобранном соотношении позволяет получить сплавы с максимальной водородопроницаемостью, сопоставимый с водородопроницаемостью Pd-7Мас. %Y. Сплавы имеют пониженную температуру рабочего температурного предела, обусловленную температурой α↔β гидридного перехода, и выдерживают длительную работу в атмосфере водорода. Нижняя граница рабочих температур и водородопроницаемость приведены в таблице.

Из таблицы видно, что добавка Ru менее 0,3 мас. % и Co менее 0,1 мас. % практически не меняют нижнюю рабочую температуру, заметно не сказываются на водородопроницаемости, стабильности и долговечности работы мембраны. Содержания Ru в сплавах более 1,5 мас. % и Co более 1 мас. % повышают стабильность работы, но значительно снижают их водородопроницемость и потому не целесообразны.

Таким образом, предлагаемый сплав Pd-7Мас. % Y-0,5Мас. % Ru-0,5Мас. Co способен стабильно работать длительное время в атмосфере водорода, обладает максимальной водородопроницаемостью и сниженной на 50°С температурой α↔β гидридного перехода.

Таблица

Сплав, мас.%	Граничная температура α↔β гидридного перехода, °C	$Q_{исх}$, (нм^3·мм)/(м^2·ч·МПа^{0,5})	$Q_{H2,200ч}$, (нм^3·мм)/(м^2·ч·МПа^{0,5})
Pd-7Y	250	5,18	4,82
Pd-7Y-0,3Ru-0,1Co	240	5,10	4,73
Pd-7Y-0,3Ru-0,5Co	195		
Pd-7Y-0,3Ru-1Co	187		
Pd-7Y-0,5Ru-0,1Co	238	4,95	4,95
Pd-7Y-0,5Ru-0,5Co	193		
Pd-7Y-0,5Ru-1Co	186		
Pd-7Y-1Ru-0,1Co	235	4,65	4,64
Pd-7Y-1Ru-0,5Co	190		
Pd-7Y-1Ru-1Co	185		
Pd-7Y-1,5Ru-0,1Co	233	4,45	4,43
Pd-7Y-1,5Ru-0,5Co	189		
Pd-7Y-1,5Ru-1Co	185		

(57) Формула изобретения

Водородопроницаемый сплав на основе палладия, содержащий иттрий, отличающийся тем, что он дополнительно содержит рутений и кобальт при следующем соотношении, мас.%: иттрий - 7, рутений - 0,3-1,5, кобальт 0,1-1, палладий - остальное.