

01,13

## Структура межфазной границы $\alpha$ – $\beta$ в твердом растворе PdCu

© В.М. Иевлев<sup>1,2</sup>, А.С. Прижимов<sup>2</sup>, А.И. Донцов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup> Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

E-mail: rnileme@mail.ru

Поступила в Редакцию 18 июня 2019 г.

В окончательной редакции 18 июня 2019 г.

Принята к публикации 24 июня 2019 г.

В соответствии с ориентационным соотношением  $(110)_\beta \parallel (111)_\alpha$ ,  $[001]_\beta \parallel [1\bar{1}0]_\alpha$ , установленным методом дифракции быстрых электронов между упорядоченной ( $\beta$ ) и неупорядоченной ( $\alpha$ ) фазами в фольге твердого раствора состава Pd — 57 at.% Cu, методом молекулярной динамики смоделирована атомная структура межфазной границы. Установлено, что структурное и размерное несоответствие компенсируется межфазными дислокациями с векторам Бюргерса  $a/2(111)$  в координатах  $\beta$ -фазы.

**Ключевые слова:** межфазная граница, молекулярная динамика, межфазные дислокации, ориентационное соотношение.

DOI: 10.21883/FTT.2020.01.48733.521

### 1. Введение

Для твердого раствора Pd–Cu состава, близкого к эквиаtomному, характерны высокие коррозионная стойкость, электропроводность и каталитическая способность, что позволяет использовать его как основу резистивного сплава [1–4] и в качестве катализаторов [5,6]. В отличие от палладия он не гидрируется, а фольга определенного состава, обеспечивающего обратимость процессов упорядочения ( $\beta$ -фаза) – разупорядочения ( $\alpha$ -фаза) [7], — наиболее эффективный материал для создания мембран глубокой очистки водорода от сопутствующих газовых примесей [8–12].

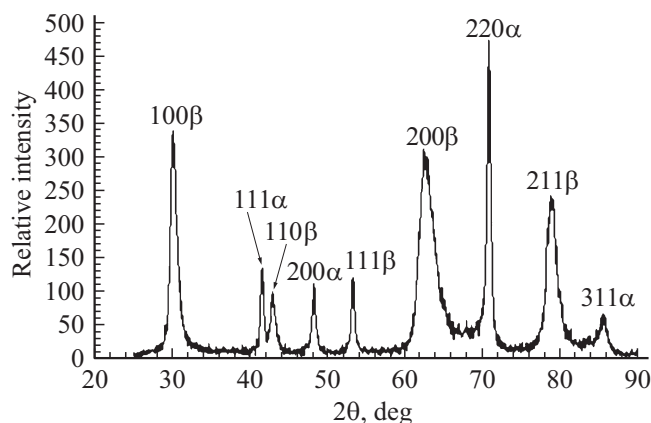
Высокая водородопроницаемость обусловлена тем, что энергия активации диффузии водорода в  $\beta$ -фазе (0.035 eV) существенно меньше, чем в  $\alpha$ -фазе (0.325 eV) и в палладии (0.23 eV) [13], последнее подтверждено и молекулярно-динамическим экспериментом [14]. Меньшая зависимость энергии активации от температуры позволяет снизить температурный режим мембраны.

В процессе изготовления и эксплуатации мембранных элементов глубокой очистки водорода возможно превышение температурной границы сохранения упорядоченной атомной структуры [15], поэтому обратимость процесса упорядочения имеет принципиальное значение для сохранения высокой водородопроницаемости. Известна роль границ в задержке диффузии водорода [16].

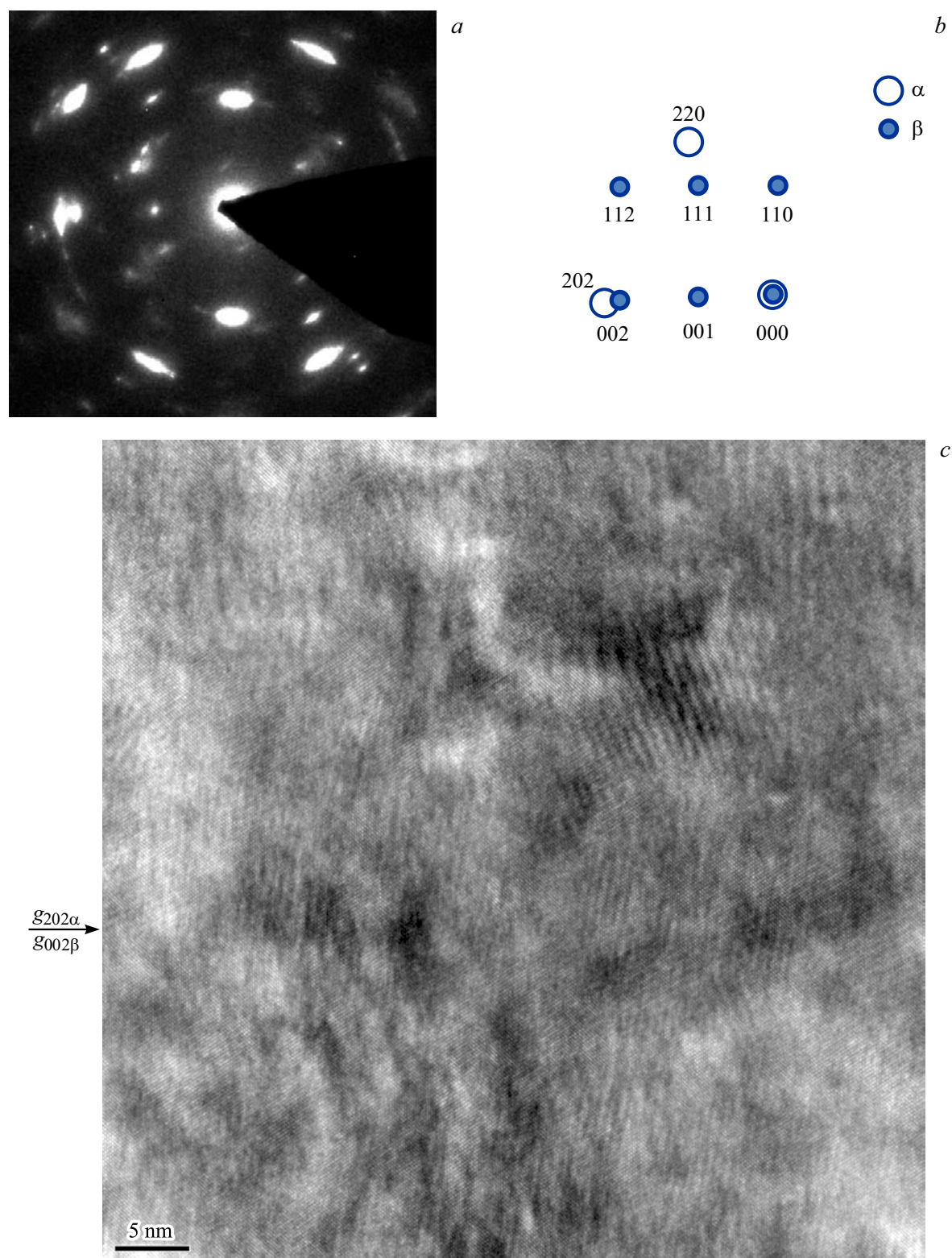
Цель настоящей работы — экспериментальное определение ориентационного соотношения между  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами соответственно, типа превращения  $\alpha \rightarrow \beta$ , и установление методом молекулярной динамики релаксированной атомной структуры межфазной границы.

### 2. Методика исследования

Максимум температурной границы ( $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ ) сохранения упорядоченного твердого раствора Pd–Cu со структурой типа CsCl ( $\beta$ -фаза, упорядочение по типу B1), согласно диаграмме состояния [17] соответствует 598°C для состава 40 at.% Pd 60 at.% Cu), поэтому для решения первой задачи методом прокатки были приготовлены двухфазные образцы твердого раствора состава Pd — 57 at.% Cu в виде фольги толщиной около 20  $\mu\text{m}$ . Фазовый состав исследовали методом рентгеновской дифрактометрии (ARL X-TRA с высокотемпературной приставкой NT-1200 K). Методом дифракции электронов и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследовали ориентационные соотношения между фазами и структуру тонких срезов, приготовленных на двухлучевом растровом электронном микроскопе Quanta 3D.



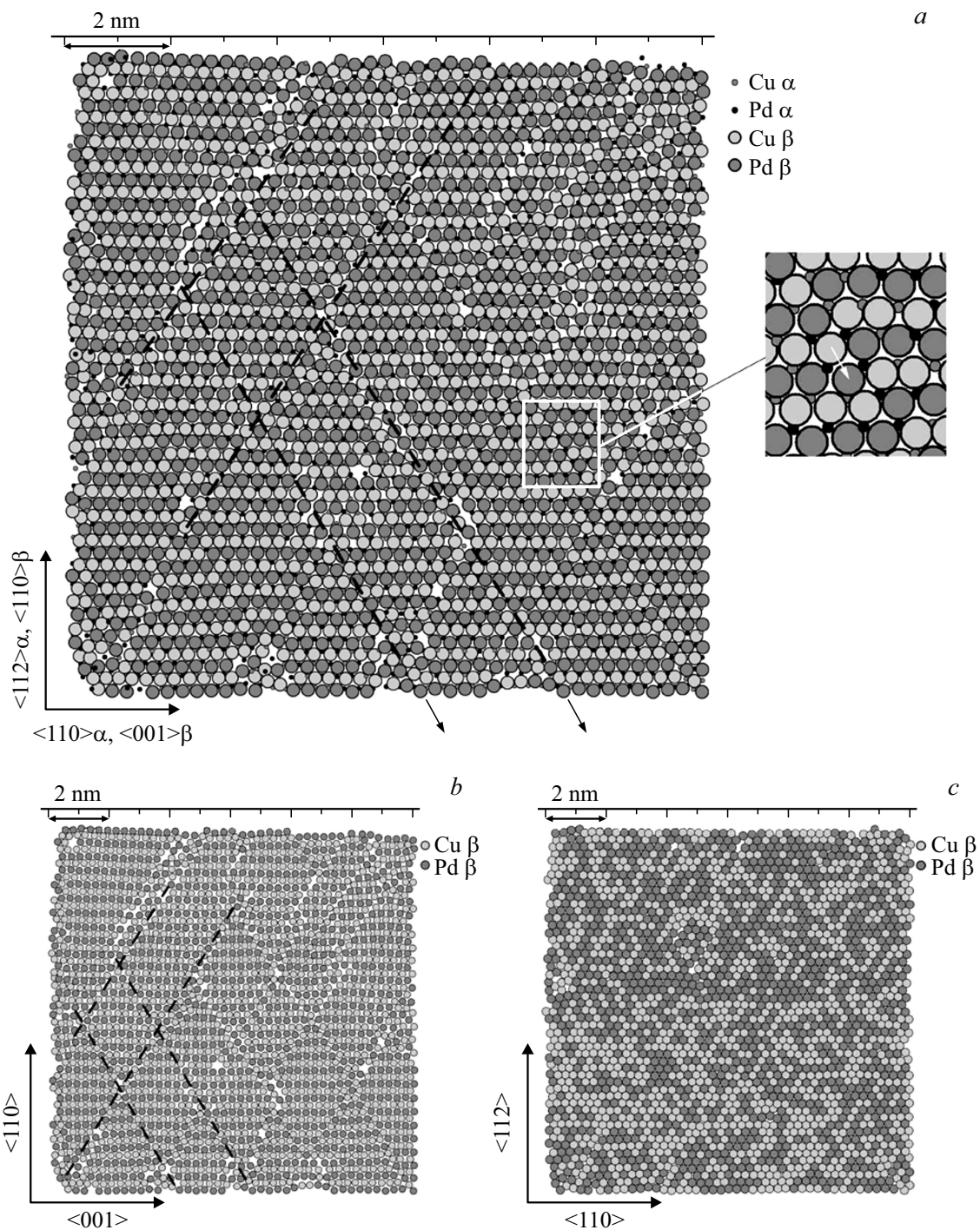
**Рис. 1.** Рентгеновская дифрактограмма образца, полученного прокаткой.



**Рис. 2.** *a* — микроэлектронограмма с участка, включающего область перекрытия  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз; *b* — схема индирования микроэлектронограммы; *c* — ПЭМ-изображение тонкого среза образца.

Релаксированную атомную структуру межфазной границы исследовали методом молекулярной динамики на модели в виде двух сопрягающихся кристаллов  $\alpha$ - и

$\beta$ -фаз твердого раствора Pd–Cu эквипольного состава в соответствии с ориентационным соотношением, установленным методом дифракции электронов на реаль-



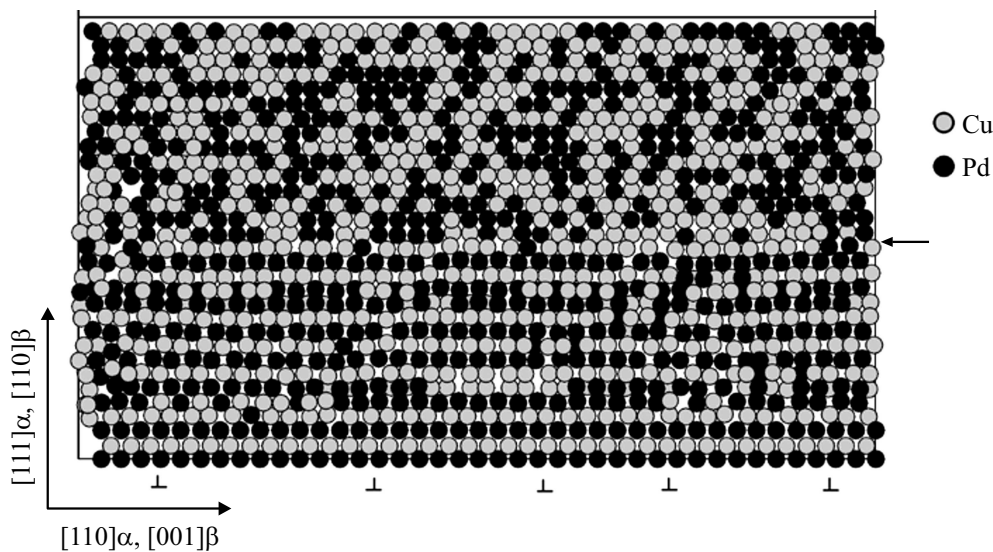
**Рис. 3.** Модель релаксированной структуры двух смежных атомных слоев фаз  $\alpha$  и  $\beta$  (a), граничный слой  $\beta$ -фазы (b) и граничный слой  $\alpha$ -фазы (c); пунктирными линиями выделена часть дислокаций.

ных образцах. Кристаллы содержали по 15 атомных слоев, общее количество атомов в модели — 70940. После статической релаксации системы был проведен изотермический отжиг при температуре 300 К с временным шагом  $\Delta t = 1.5 \cdot 10^{-15}$  с в течение  $100000\Delta t$ , т.е. продолжительность отжига составила  $1.5 \cdot 10^{-10}$  с. Методика расчета состояла в численном интегрировании уравнений движения атомов по алгоритму Верле [18].

Межатомное взаимодействие в системе рассчитывали в рамках метода погруженного атома [19].

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена рентгеновская дифрактограмма исследуемого образца, из которой следует, что образец двухфазный. Относительно большая ширина



**Рис. 4.** Поперечный срез модели: показаны смежные слои  $(11\bar{2})\alpha$ - и  $(\bar{1}10)\beta$ -фаз в области пересечения дислокаций, стрелкой отмечено положение межфазной границы.

отражений характеризует малый размер зерен  $\beta$ -фазы, что служит свидетельством того, что она вторична по отношению к  $\alpha$ -фазе как результат зарождения в объеме  $\alpha$ -фазы по комплексу плоскостей  $\{111\}$ .

На рис. 2 приведены микроэлектроннограмма (а) участка, содержащего обе фазы, и ее индирование (б), из которых следует, что взаимная ориентация фаз  $(110)$ ,  $[001]\beta \parallel (111)$ ,  $[110]\alpha$ , то есть соответствует ориентационному соотношению Нишияма и Вассермана [20,21], ожидаемому из кристаллогеометрического размерного критерия [22,23] (отношение длин базисных векторов фаз 1.13) и энергетического критерия [24] для оптимального сопряжения ГЦК- и ОЦК-решеток (принимая кристаллическую решетку CsCl формальным аналогом ОЦК-решетки). Из ориентационного соотношения можно сделать вывод о превращении  $\alpha \rightarrow \beta$  по Бейну [25].

С учетом процесса зарождения  $\beta$ -фазы необходимо превышение атомной концентрации меди в исследуемом твердом растворе. Необходимость отклонения исходного состава твердого раствора от стехиометрии системы CsCl в сторону увеличения доли атомов Cu объяснена в [7] с учетом условия зарождения упорядоченной фазы. В неупорядоченном твердом растворе (ГЦК-структура,  $\alpha$ -фаза) связь атомов палладия (10 валентных  $4d$ -электронов) и Cu (1 внешний валентный электрон  $1s$ ) образуется перекрытием  $2s$  орбиталей, а также частично в ней участвует доля  $d$ -электронов в состоянии  $t_{2g}$ , обеспечивающих плотную упаковку в направлениях  $\langle 110 \rangle$ . С понижением температуры ( $T < T_{\alpha \rightarrow \beta}$ ) уменьшение величины атомных смещений и высокая концентрация  $d$ -электронов увеличивают вероятность перекрытия максимумов плотности  $d$ -электронов в состоянии  $e_g$ , т.е. увеличивается прочность связей в направлениях  $\langle 111 \rangle$  (переход в структуру CsCl —  $\beta$ -фаза) и происходит сжатие кристаллической

решетки. Упорядочению данной системы удовлетворяет критерий электронной концентрации  $3/2$  [26].

На рис. 2, с приведено ПЭМ-изображение участка тонкого среза. Для него характерен контраст муара, период которого изменяется от 0.6 до 1.6 nm, как результат двойной дифракции на плоскостях  $(202)\alpha$  и  $(002)\beta$ , позволяющий определить размер субзерен фаз не более 15 nm, что свойственно высокодеформированным образцам, полученным методом прокатки. Поскольку на ПЭМ-изображении двухфазных образцов структура межфазной границы не выявляется, ее моделирование выполнено методом молекулярной динамики. Рис. 3 характеризует субструктурные изменения на межфазной границе в результате молекулярно-динамического отжига модели при температуре 300 K. Видно, что компенсация структурного и размерного несоответствия происходит посредством сдвиговой деформации в  $\beta$ -фазе с образованием межфазных дислокаций с вектором Бюргера  $1/2a \langle 111 \rangle$ . В неупорядоченной фазе атомная перестройка не происходит, что подтверждается и приведенными на рис. 3, б и с выделенными граничными слоями фаз и поперечным срезом гетероструктуры (рис. 4). Наблюдаемая асимметрия атомной структуры границы — одна из характерных черт межфазных границ [27] в отличие от структуры границ зерен в металлах. Средняя плотность межфазных дислокаций (дислокаций несоответствия) по направлениям  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 001 \rangle$   $\beta$ -фазы, составляет  $\sim 4 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$  и  $\sim 6 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$  соответственно. Компенсируемое несоответствие в этих направлениях —  $-9$  и  $11\%$ , соответственно.

На рис. 5 приведены графики парной функции радиального распределения атомов (ПФРРА) для  $\beta$ -фазы (а) и  $\alpha$ -фазы (б). Видно, что происходит увеличение радиуса первой координационной сферы ( $r_1$ )  $\beta$ -фазы до величины 2.64 Å, практически совпадающей с остающейся без изменения величиной  $r_1$   $\alpha$ -фазы, т.е. межатомные



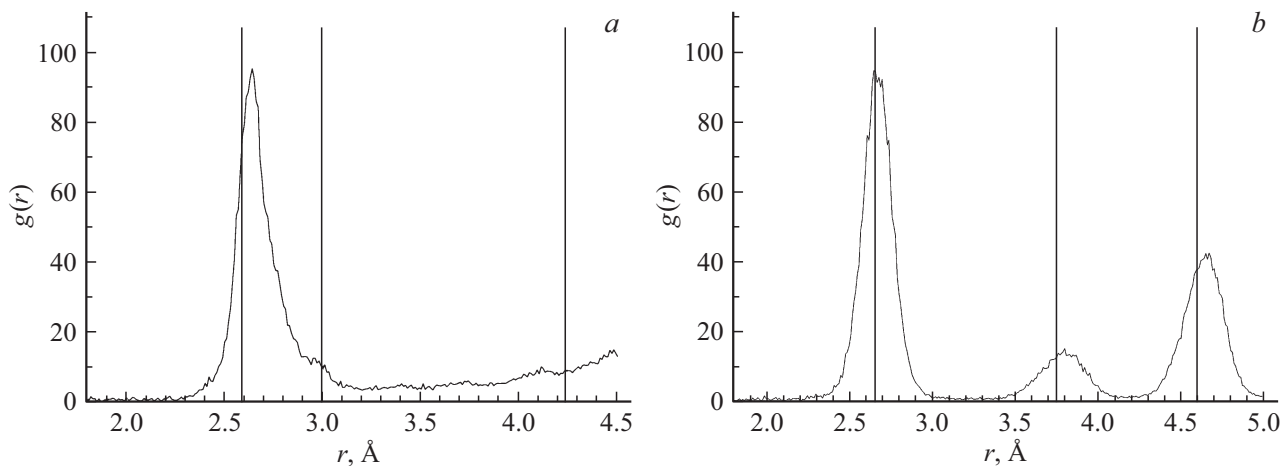


Рис. 5. Парная функция радиального распределения атомов  $\beta$ -фазы (a) и  $\alpha$ -фазы (b).

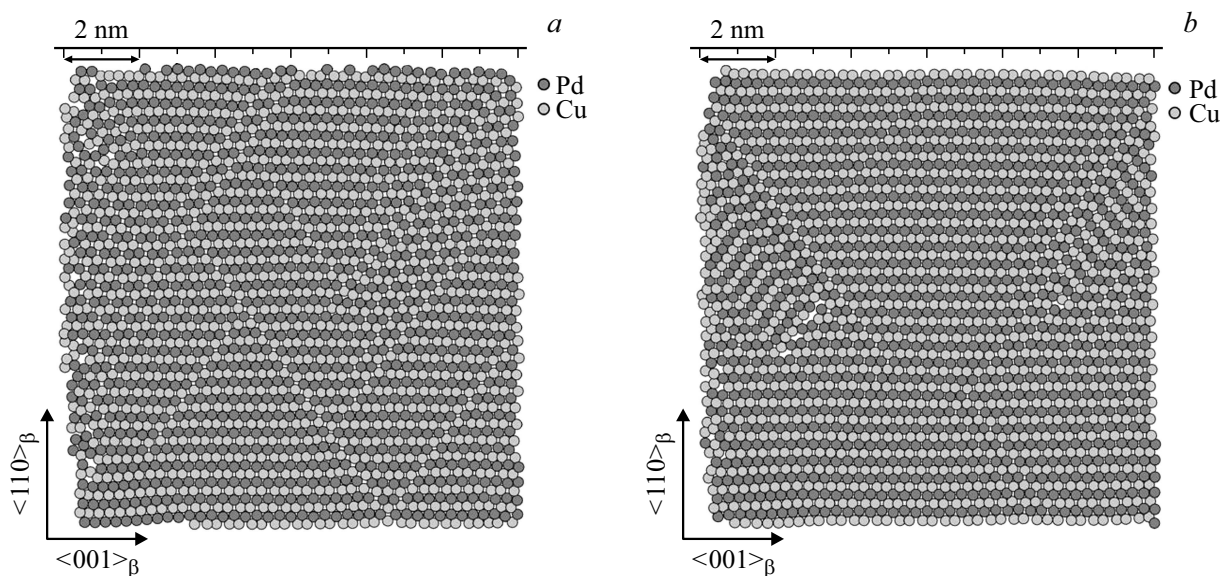


Рис. 6. Модель релаксированной структуры 7 (a) и 12 (b) слоев  $\beta$ -фазы.

расстояния в плотноупакованных направлениях обеих фаз совпадают. Это отражает дальное действие атомной перестройки, затрагивающей все динамические слои  $\beta$ -фазы, и подтверждается приведенными на рис. 6 изображениями 7 и 12 слоев. Второй пик, соответствующий межатомным расстояниям в направлении базисного вектора, сильно размыт и сдвинут влево как следствие уменьшения базисного вектора  $a\langle 001 \rangle$   $\beta$ -фазы, т.е. к уменьшению величины размерного несоответствия базисных векторов.

#### 4. Выводы

По результатам исследований можно сделать следующие выводы.

1. Ориентационное соотношение между  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами твердого раствора PdCu в двухфазных образцах со-

ответствует ориентационному соотношению Нишияма–Вассермана, что позволяет охарактеризовать механизм процесса упорядочения по Бейну.

2. Компенсация структурного и размерного несоответствия на границе раздела фаз происходит посредством образования сетки межфазных дислокаций с векторами Бюргерса  $\mathbf{b} = 1/2 a\langle 111 \rangle$ .

3. Для межфазной границы характерна асимметрия ее структуры как следствие атомной перестройки только в упорядоченной фазе.

#### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-19-00232).

Использовано оборудование Центра коллективного пользования научным оборудованием ВГУ.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] А.А. Куранов, Ф.Н. Берсенева, Р.А. Сасинова, А.С. Лаптевский. *Физика металлов и металловедение* **56**, 600 (1983).
- [2] Н.Н. Сюткин, Р.З. Абдулов, А.Б. Телегин. *Физика металлов и металловедение* **58**, 473 (1984).
- [3] А.А. Сенченко, Л.П. Зеленин, И.Н. Сачков, А.Н. Башкатов, А.П. Котов, П.В. Гельд. *Физика металлов и металловедение* **67**, 122 (1989).
- [4] Н.Н. Сюткин, В.А. Ивченко, С.И. Норицин, А.Б. Телегин. *Физика металлов и металловедение* **56**, 728 (1983).
- [5] L. Yang. *Philosoph. Mag. A* **80**, 1879 (2000).
- [6] C. Xu, A. Liu, H. Qiu, Y. Liu. *Electrochem. Commun.* **13**, 766 (2011).
- [7] В.М. Иевлев, А.И. Донцов, А.А. Максименко, Н.Р. Рошан. *Неорганические материалы* **53**, 486 (2017).
- [8] В.М. Иевлев, К.А. Солнцев, А.А. Максименко, С.В. Канникин, Е.К. Белоногов, А.И. Донцов, Н.Р. Рошан. *ДАН* **457**, 676 (2014).
- [9] V.H. Howard, R.P. Killmeyer, K.S. Rothenberger, A.V. Cugini, B.D. Morreale, R.M. Enick, F. Bustamante. *J. Membrane Sci.* **241**, 207 (2004).
- [10] G.S. Burkhanov, N.B. Gorina, N.B. Kolchugina, N.R. Roshan. *Platinum Met. Rev.* **55**, 3 (2011).
- [11] Г.С. Бурханов, Н.Б. Горина, Н.Б. Кольчугина, Н.Р. Рошан. *Рос. хим. журн.* **50**, 36 (2006).
- [12] M. Friedrich, S. A. Villaseca, L. Szentmiklósi, D. Teschner, M. Armbrüster. *Materials* **6**, 2958 (2013).
- [13] Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, и М. Фелькля / Пер. с англ. под ред. Ю.М. Кагана Мир, М. (1981). Т. 1. 475 с.
- [14] А.В. Евтеев, В.М. Иевлев, А.Т. Косилов, А.С. Прижимов. *ФММ* **100**, 91 (2005).
- [15] Патент РФ на изобретение № 2579413. Способ диффузионной сварки.
- [16] В.М. Иевлев, А.С. Прижимов, А.В. Болдырева. *Неорганические материалы* **5**, 440 (2018).
- [17] Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Под ред. Н.П. Лякишева. Машиностроение, М. (1997). Т. 2. 1024 с.
- [18] L. Verlet. *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [19] M.S. Daw, M.I. Baskes. *Phys. Rev. B* **29**, 6443 (1984).
- [20] Z.Nishiyama. *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.* **23**, 637 (1934).
- [21] G. Wassermann. *Arch. Eisenhüttenwes* **16**, 647 (1933).
- [22] L.A. Bruce, H. Jaeger. *Phil. Mag. A* **38**, 223 (1978).
- [23] K.M. Knowles, D.A. Smith. *Acta crystallogr.* **38**, 34 (1982).
- [24] В.М. Иевлев, А.В. Бугаков. *ФММ* **75**, 119 (1993).
- [25] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков. *Физика металлов. Атомное строение металлов и сплавов.* Атомиздат, М. (1978). 352 с.
- [26] В.С. Урусов. *Теоретическая кристаллохимия*, Изд-во МГУ, М. (1987). 275 с.
- [27] А.С. Прижимов. *Дисс. канд. наук. ВГТУ, Воронеж*, 96 с.

Редактор К.В. Емцев