

УДК 669.788

© 1992

## ДИФФУЗИЯ И ПРОНИЦАЕМОСТЬ ДЕЙТЕРИЯ В СПЛАВЕ

Pd—53 ат. % Cu

А. С. Зеткин, Г. Е. Каган, А. Н. Вараксин, Е. С. Левин

Методом установления потока в динамическом режиме в температурном интервале от 600 до 1070 К исследованы коэффициенты диффузии  $D$  и проницаемости  $P$  дейтерия в сплаве Pd—53 ат. % Cu. Установлено, что значения  $D$  и  $P$  дейтерия в упорядоченном образце сплава (отжиг при 733 К, 24 ч; медленное охлаждение до комнатной температуры, 72 ч), имеющем структуру В2, выше, чем в предварительно закаленном неупорядоченном образце того же сплава (закалка от 1323 К, выдержка 1 ч в масле), имеющем ГЦК-структуру. Разрушение упорядоченного состояния происходит при  $T=870$  К и приводит к снижению коэффициентов диффузии и проницаемости дейтерия до значений, характерных для неупорядоченного состояния сплава. Проведено машинное моделирование диффузии дейтерия в упорядоченном и неупорядоченном состояниях твердого раствора Pd—53 ат. % Cu методом молекулярной динамики. Показано, что значительное снижение подвижности внедренных атомов в неупорядоченном состоянии обусловлено локальными искажениями решетки, приводящими к захвату диффундирующих атомов.

Интерес к твердым растворам палладий—медь обусловлен наличием в них структурного ГЦК $\rightleftharpoons$ ОЦК превращения, проходящего при температурах 770—870 К и захватывающего область от 50 до 70 ат. % Cu [1]. Как отмечалось ранее [2—4], указанное структурное превращение приводит к увеличению подвижности водорода в Pd, Cu сплавах с ОЦК-фазой по сравнению со сплавами, имеющими ГЦК-фазу. Это свойство интересно как для изучения явлений переноса легких примесей внедрения в твердых телах, так и в плане технического применения указанных материалов.

Для исследований был приготовлен сплав Pd с 53 ат. % Cu. Соответствующие навески исходных металлов Pd (99.99 %) и Cu (99.999 %) сплавлялись в электродуговой печи в защитной атмосфере аргона. Полученный слиток был прокатан в пластину толщиной  $1.5 \cdot 10^{-3}$  м, из которой электроискровым спосо-

Параметры температурных зависимостей коэффициентов диффузии и проницаемости в сплаве Pd—53 ат. % Cu

Образец	Интервал температур, К	$D_0 \cdot 10^7$ , м <sup>2</sup> /с	$E_D$ , кДж/моль	$P_0 \cdot 10^7$ , м <sup>3</sup> /м · с · Па <sup>1/2</sup>	$E_P$ , кДж/моль
Закаленный	600—740	$3.3 \pm 0.2$	$33 \pm 2$	$13.5 \pm 0.5$	$41 \pm 2$
	940—1070	$0.16 \pm 0.01$	$20 \pm 1$	$3.8 \pm 0.2$	$38 \pm 2$
	1070—750	$0.51 \pm 0.03$	$33 \pm 2$		
	1070—860			$(1.6 \pm 0.1) \cdot 10^2$	$72 \pm 4$
	860—700			$3.0 \pm 0.2$	$43 \pm 2$
	700—600			$0.21 \pm 0.02$	$28 \pm 2$
Отожженный	600—830	$0.046 \pm 0.002$	$3.0 \pm 0.2$		
	880—730	$0.31 \pm 0.02$	$22 \pm 1$		
	600—760			$0.20 \pm 0.01$	$2.7 \pm 0.2$

бом вырезались мембраны. Они подвергались гомогенизирующему отжигу при 1323 К в течение 1 ч и последующей закалке в масле. Затем одна из мембран была отожжена при 733 К в течение 24 ч в вакуумной печи и медленно охлаждена до комнатной температуры за 72 ч. Температурные зависимости коэффициентов диффузии  $D$  ( $\text{м}^2/\text{с}$ ) и проницаемости  $P$  ( $\text{м}^3/\text{м}\cdot\text{с}\cdot\text{Па}^{1/2}$ ) измерялись в ходе ступенчатых нагрева и охлаждения в интервалах температур от 600 до 1070 К для закаленного образца и от 600 до 870 К — для отожженного. Измерения проводились на масс-спектрометрической установке, описанной ранее [5], методом установления потока в динамическом режиме. Газ (дейтерий), подаваемый на входную сторону мембраны, проходил предварительную очистку через фильтр и имел чистоту 99.9999 %.

Результаты измерений представлены на рис. 1.2 и в таблице. Коэффициент диффузии дейтерия в предварительно закаленном сплаве в координатах  $\ln D \leftrightarrow 1/T$  описывается аррениусовской зависимостью в интервале температур от 600 до 780 К. Затем, в ходе дальнейшего нагрева, темп роста коэффициентов диффузии замедляется и значение  $D$  при 840 К равно значению  $D$  при

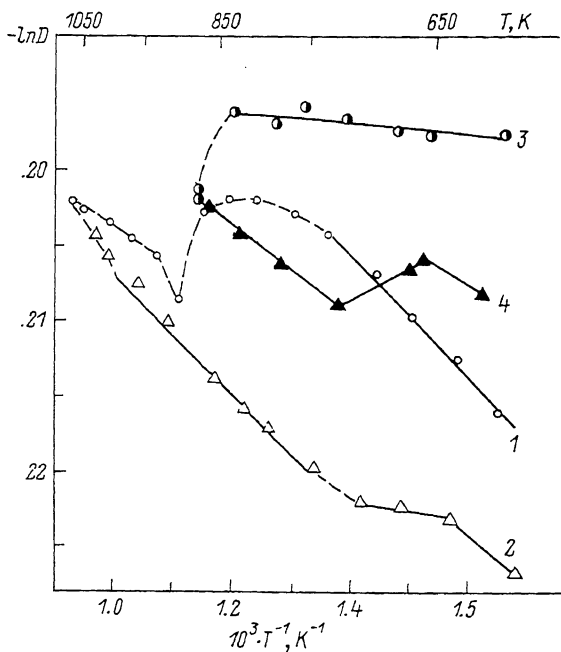


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициентов диффузии  $D$  ( $\text{м}^2/\text{с}$ ) дейтерия в закаленном и отожженном образцах сплава Pd—53 ат. % Cu.

1 и 2 — нагрев и охлаждение закаленного образца, 3 и 4 — нагрев и охлаждение отожженного образца.

810 К. Последующее увеличение температуры приводит к значительному уменьшению коэффициента диффузии, достигающему минимума при 900 К. Продолжение нагрева выше этой температуры сопровождается ростом значений  $D$  вплоть до 1070 К. При охлаждении от 1070 К график  $\ln D(T)$  описывается экспонентой до 820 К, после чего имеет место отклонение от аррениусовской зависимости, приводящее к более плавному уменьшению значений  $\ln D$  с температурой, чем на первоначальном участке охлаждения. Температурные зависимости коэффициента диффузии дейтерия, снятые в ходе нагрева и охлаждения предварительно закаленного образца, характеризуются значительным гистерезисом.

Политерма  $\ln D(T)$  в отожженном сплаве (рис. 1) показывает, что коэффициент диффузии дейтерия при нагреве слабо изменяется с температурой. Энергия активации диффузии в этом образце существенно меньше, чем в закаленном (см. таблицу). При увеличении температуры выше 830 К значения  $D$  убывают. Из рис. 1 видно, что температурные области уменьшения коэффициентов диффузии одинаковы в закаленном и отожженном образцах. В ходе охлаждения отожженного образца коэффициент диффузии дейтерия вначале уменьшается экспоненциально, затем имеет место отклонение от аррениусовской зависимости, аналогичное наблюдаемому в закаленном образце, но несколько большее по величине.

На рис. 2 представлены температурные зависимости коэффициентов прони-

цаемости дейтерия в изученных образцах. При нагреве предварительно закаленного образца на политерме  $\ln P(T)$  наблюдается излом при температуре  $\sim 740$  К, в результате чего энергия активации проницаемости  $E_p$  уменьшается. В температурной области 870—900 К значение  $P$  снижается, а затем вновь растет вплоть до 1070 К. Проницаемость дейтерия, измеренная при охлаждении, имеет более низкие значения во всем температурном интервале. При этом на участке от 1070 до 860 К значения  $E_p$  выше, на участке 860—700 К примерно равны, а на участке 700—600 К ниже, чем измеренные в ходе нагрева до 740 К исходного закаленного образца.

Проницаемость дейтерия в отожженном сплаве значительно выше, чем в закаленном образце, вплоть до  $\sim 800$  К, а затем с ростом температуры начинает резко уменьшаться и становится ниже, чем в закаленном. При охлаждении ниже 710 К имеет место значительное увеличение коэффициента проницаемости дейтерия, и оно вновь превышает таковой для закаленного образца.

Полученные экспериментальные результаты можно проанализировать с использованием известных литературных данных о структурных превращениях в сплавах Pd—Cu в области эквиатомного состава [6—8], а также с привлечением машинного эксперимента, в частности метода молекулярной динамики.

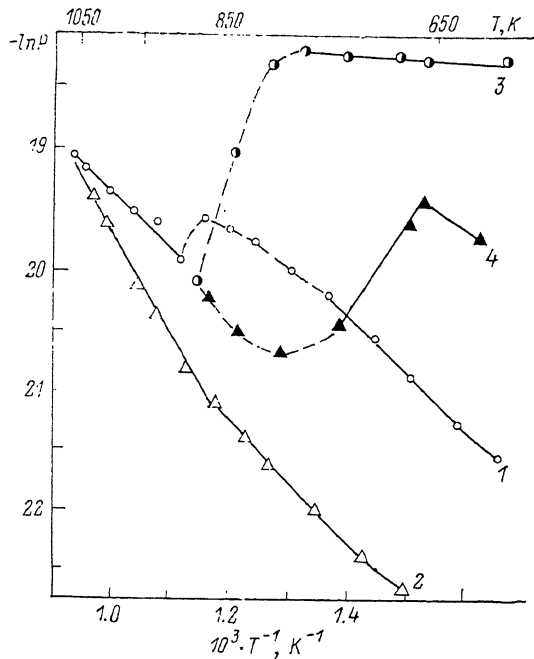


Рис. 2. Температурные зависимости проницаемости  $P$  ( $\text{м}^3/\text{м}\cdot\text{с}\cdot\text{Па}^{1/2}$ ) дейтерия в закаленном и отожженном образцах сплава Pd—53 ат.% Cu.

1—2 — нагрев и охлаждение закаленного образца, 3 и 4 — нагрев и охлаждение отожженного образца.

Рентгеноструктурные исследования изученных сплавов показали, что закаленные образцы имеют однофазную ГЦК-решетку, а отожженные — решетку с ОЦК-структурой, в которой, однако, присутствует также фаза с ГЦК-структурой. ОЦК-фаза упорядочена по типу В2 (CsCl) и оказывается стабильной до температур  $\sim 830 \div 850$  К, выше которых разрушается и трансформируется в высокотемпературную фазу с ГЦК-решеткой. Природа проходящего превращения до конца не выяснена: имеются предположения о том, что фазовый переход происходит либо путем рекристаллизации [6], либо как трехступенчатый фазовый переход I рода [7], либо как мартенситное превращение [9].

Температурная зависимость коэффициента диффузии дейтерия в закаленном образце сплава Pd—53 ат.% Cu может быть интерпретирована следующим образом. В ходе начального нагрева (до 600 К со скоростью 300 К/ч) в образце идет формирование зародышей ОЦК-фазы, и уже до начала измерений образец не является однофазным. При дальнейшем увеличении температуры (со скоростью 50 К/ч) содержание ОЦК-фазы становится уже таким, что при 730 К на политерме наблюдается излом, приводящий к снижению энергии активации диффузии. Но скорость нагрева достаточно велика для того, чтобы сплав перешел

в однофазное состояние с ОЦК-решеткой (либо для полного упорядочения сплава). При 850—860 К начинается разрушение ОЦК-фазы, заканчивающееся при 870 К. Значения коэффициентов диффузии при нагреве выше 900 К и охлаждении от 1070 до 740 К характеризуют поведение атомов дейтерия в разупорядоченном сплаве с ГЦК-фазой. В процессе охлаждения от 740 К и ниже вновь начинается формирование ОЦК-фазы, приводящее к отклонению от аррениусовской зависимости на графике  $\ln D(T)$ .

Коэффициенты диффузии дейтерия в упорядоченном образце сплава Pd—53 ат. % Cu существенно выше, чем в закаленном, а энергия активации диффузии в нем значительно меньше. Разрушение упорядоченного состояния начинается в районе  $\sim 850$  К, но, поскольку дальнейший нагрев образца не проводился, полного разрушения ОЦК-фазы не произошло и значения  $D$ , измеренные при охлаждении упорядоченного сплава, лежат выше, чем в закаленном. Охлаждение ниже 740 К сопровождается заметным ростом количества ОЦК-фазы, приводящим к увеличению коэффициентов диффузии.

Возможная причина изменения коэффициентов диффузии атомов внедрения в изученных сплавах исследовалась методом молекулярной динамики. При этом предполагалось, что при температуре 800 К сплав Pd—53 ат. % Cu являлся упорядоченным ОЦК-кристаллом, и производился расчет коэффициента диффузии легкого внедренного атома дейтерия. Затем, при небольшом повышении температуры до  $\sim 830$  К, предполагался переход сплава в состояние неупорядоченного ОЦК-кристалла (как промежуточного при переходе к разупорядоченному ГЦК по аналогии с [8]) и производился расчет значений  $D$  в нем.

Для расчета коэффициента диффузии внедренного атома (ВА) методом молекулярной динамики (МД) рассматривался микрокристаллит кубической формы, содержащий 1024 металлических атома и 8 атомов дейтерия (ВА). Использовались периодические граничные условия. Параметры потенциалов взаимодействия между атомами металла брались из [10]. Потенциалы взаимодействия между атомами дейтерия и атомами металла представляли собой экранированный кулоновский потенциал

$$V_{D-Me}(r) = \frac{B_{D-Me}}{r} \exp\left(-\frac{r}{\rho_{D-Me}}\right), \quad (1)$$

где  $B_{D-Me}$  и  $\rho_{D-Me}$  — постоянные величины. Они подбирались по методике, описанной в [11], и оказались равными:  $B_{D-Pd} = 7.2 \text{ эВ} \cdot \text{Å}$ ,  $\rho_{D-Pd} = 0.85 \text{ Å}$ ;  $B_{D-Cu} = 10.6 \text{ эВ} \cdot \text{Å}$ ,  $\rho_{D-Cu} = 0.57 \text{ Å}$ .

Микрокристаллит, представляющий упорядоченный ОЦК-сплав, создавался следующим образом. Предварительно формировалась решетка Pd—50 ат. % Cu, у которой в вершинах элементарного куба находились атомы Pd, а в центре — атомы Cu. Затем часть атомов Pd (3 %) случайным образом заменялась на атомы Cu. После периода термализации  $t_r \sim 10^{-12}$  с (порядка 330 МД-шагов) производился расчет МД-траектории атомов внедрения длиной 4500 шагов. Полученные траектории обрабатывались по формуле Эйнштейна

$$D = \frac{1}{6} \frac{\langle R^2(t) \rangle}{t}, \quad (2)$$

где  $\langle R^2(t) \rangle$  — средний квадрат смещения атомов внедрения за время  $t$ . Коэффициент диффузии оказался равным  $D_T = (8.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ .

В разупорядоченном сплаве коэффициент диффузии ВА рассчитывался аналогично (узлы разупорядоченного кристалла случайным образом заполнялись атомами Pd и Cu в пропорции 47 : 53). Он оказался равным  $D_p = (8 \pm 2) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  и примерно на порядок меньше, чем в упорядоченном. Соответствующие экспериментальные значения коэффициентов диффузии дейтерия в упорядоченном

и неупорядоченном сплавах  $D_{\gamma} = 3 \cdot 10^{-8}$  и  $D_{\beta} = 6 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с отличаются примерно в 5 раз.

Анализ траекторий движения атомов внедрения, полученных при МД-расчете, позволяет понять причину малой величины  $D_{\beta}$  по сравнению с  $D_{\gamma}$ . В случае упорядоченного кристалла все ВА находятся в одинаковых условиях (одинаковое окружение атомами Pd и Cu) и совершают примерно одинаковое количество диффузионных скачков (в среднем по 200). В разупорядоченном кристалле локальные искажения решетки создают ловушки для ВА, в которых происходит захват атомов дейтерия. Некоторые из ловушек оказываются так глубоки, что атомы, попавшие в них, совершают всего по 1—2 скачка, что на 2 порядка меньше среднего числа скачков.

В заключение отметим, что высокие значения коэффициентов проницаемости дейтерия, обусловленные высокой его подвижностью в упорядоченном сплаве Pd—53 ат. % Cu, позволяют использовать указанный сплав в качестве фильтра специального назначения, работающего при пониженной температуре.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Дриц М. Е., Бочвар Н. Р., Гузей Л. С., Лысова Е. В., Падежнова Е. Н., Рохлин Л. Л., Туркина Н. А. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди. М.: Наука, 1979. 248 с.
- [2] Водород в металлах / Под ред. Г. Фелькля, И. Алефельда. М.: Мир, 1981. Т. 2. 430 с.
- [3] Piper J. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. N 2. P. 715—721.
- [4] Зеткин А. С., Каган Г. Е., Левин Е. С. // ФММ. 1987. Т. 64. № 5. С. 971—974.
- [5] Зеткин А. С., Гук Ю. Н., Каган Г. Е., Левин Е. С. // Зав. лаб. 1986. Т. 52. № 5. С. 38—40.
- [6] Телегин А. Б., Сюткин Н. Н., Шашков О. Д. // ФММ. 1981. Т. 52. № 3. С. 627—633.
- [7] Мартенситные превращения / Под ред. В. Н. Гриднева, Ю. Н. Коваля. Киев: Наукова думка, 1978. 300 с.
- [8] Белецкий Ю. И., Дзиграшвили Т. А., Кокорин В. В., Пан В. М., Чуистов К. В., Шевченко Д. А. // ФММ. 1978. Т. 45. № 6. С. 1200—1204.
- [9] Ahmad M. J., Mohanty G. P. // Scr. Met. 1972. V. 6. N 1. P. 131—134.
- [10] Shu Zhen, Darvies G. J. // Phys. Stat. Sol. (a). 1983. V. 78. N 2. P. 595—605.
- [11] Вараксин А. Н., Козьяичев В. С. // ФММ. 1991. № 2. С. 45—51.

Уральский политехнический институт  
им. С. М. Кирова

Поступило в Редакцию  
30 мая 1991 г.  
В окончательной редакции  
18 июля 1991 г.