

01,13

О механизме упорядочения твердого раствора системы Cu–Pd по типу B2

© В.М. Иевлев, К.А. Солнцев, А.И. Донцов, С.В. Горбунов[✉]

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Москва, Россия

[✉] E-mail: merciles@mail.ru

Поступила в Редакцию 4 октября 2024 г.

В окончательной редакции 17 октября 2024 г.

Принята к публикации 17 октября 2024 г.

На основании результатов исследования структуры мембранной фольги методами рентгеновской дифрактометрии, дифракции быстрых электронов и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, температурной зависимости электросопротивления, водородопроницаемости, кристаллохимического критерия и электронной структуры компонентов обосновывается механизм упорядочения системы Cu–Pd по типу B2.

Ключевые слова: структура типа CsCl, превращение $\alpha \rightarrow \beta$, механизм превращения, зависимость от состава, сплавы Pd.

DOI: 10.61011/FTT.2024.11.59315.254

1. Введение

Сплав Cu–Pd имеет относительно широкий концентрационный интервал упорядочения по типу B2 (образование структуры типа CsCl) [1,2], что имеет значение для создания и эксплуатации мембран глубокой очистки водорода. Из литературных данных [3] известно, что если сплав Cu–Pd находится в неупорядоченной структуре (α -фаза), то энергия активации диффузии водорода в нем равна 0.23 eV, а в упорядоченной структуре (β -фаза) — 0.035 eV. Есть и другие основания практического применения сплава: не происходит гидридизация и, соответственно, дилатация; кратное изменение удельного электросопротивления в результате процессов $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращений. Нельзя не учитывать и экономический фактор.

В фундаментальном аспекте разными методами продолжают исследования кинетики процессов упорядочения и разупорядочения, ее зависимость от состава твердого раствора [4–8]. В работах [9–11] было установлено, что приближение к эквивалентному составу приводит к предельно малой скорости упорядочения. В [12] это обосновывается пространственным расслоением компонентов твердого раствора по результатам исследований структуры методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Установлен эффект большой деформации [13–16], проявляющийся в увеличении скорости $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения и минимизации удельного электросопротивления образца.

В [17] установлено, что фазовый состав и текстура фольги, формируемые на последовательных стадиях прокатки (от 5 mm до 20 μ m), сохраняются; ориентационные соотношения между β - и α -фазами близки к соотношению Nishiyama–Wasserman [18,19].

Установлен эффект быстрой (0.3–1 s) фотонной обработки излучением ксеноновых ламп (длина волны 0.2–1.2 μ m), проявляющийся в многократном ускорении процесса разупорядочения и стабилизации α -фазы (закалка) [20,21]. Это дало возможность сопоставления механических свойств фольги одного и того же элементного состава со структурой β - и α -фаз.

Проводятся исследования субструктуры двухфазных образцов на субмикронном уровне методом просвечивающей электронной микроскопии [22]. Методом молекулярной динамики проведены исследования межфазной границы α – β [23]. В [24] в рамках теории функционала плотности показано, что в упорядоченной структуре увеличение концентрации вакансий Pd должно приводить к увеличению проницаемости водорода.

В тоже время сохраняется недостаток экспериментальных данных о механизме $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения с учетом наблюдаемых эффектов: пространственное расслоение компонентов, изменение электропроводности и водородопроницаемости.

Цель настоящего сообщения — на основе совокупности экспериментальных данных и кристаллохимических представлений детализировать на атомном уровне процесс зарождения β -фазы.

2. Кристаллохимические положения и экспериментальные результаты к обоснованию механизма упорядочения

1. Доказательством высказанного в [9] положения о дискретном множественном зарождении β -фазы по модели Бейна и её росте в пределах зерен α -фазы может служить тот факт, что после прокатки образца состава

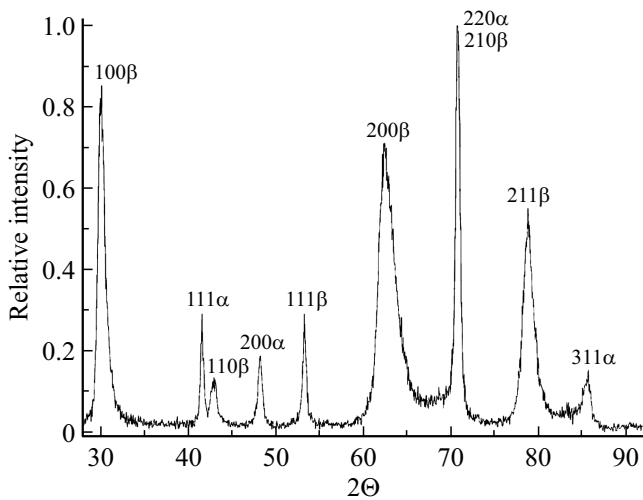


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма фольги состава 57 at.% Cu–Pd после прокатки.

57 at.% Cu–Pd наряду с узкими отражениями α -фазы на рентгенограмме (рис. 1) присутствуют уширенные отражения β -фазы (проявление размерного эффекта дифракции).

2. Возможность упорядочения твердого раствора системы Cu–Pd по типу B2 обосновывается основным кристаллохимическим критерием для электронных систем [25]: $K = \frac{P_A + q_B}{A + B}$ (здесь A и B — процентное содержание атомов каждого компонента, P и q — количества электронов, участвующих в образовании соединений) должен быть близок к 1.5 для эквиатомного состава. В частности, для состава 53 at.% Cu–Pd $K = 1.47$.

3. Элементарный акт $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения по модели Бейна контролируется вероятностью дискретного образования в α -фазе структурных единиц элементарных ячеек — объемно-центрированных тетрагональных (ОЦТ) „предзародышей“ элементарной ячейки β -фазы: атом Pd, окруженный 8-ю атомами Cu (рис. 2, a). Выбор в модели атома Pd в центре элементарной ячейки предопределяется большим размером его радиуса ($r_{Pd} = 137$ pm, $r_{Cu} = 128$ pm). Экспериментальный факт: скорость $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения увеличивается с отклонением состава в сторону увеличения содержания атомов меди, что способствует увеличению вероятности образования „предзародыша“.

Процесс $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращения реализуется путем разделения d-электронов на две группы с состояниями, обеспечивающими наиболее сильную связь по направлениям $\langle 111 \rangle$ (следствие октаэдрического потенциала оболочки p^6).

На рис. 3 и 4 приведены дифрактограммы, качественно характеризующие образцы состава 63.6 at.% Cu–Pd и 51 at.% Cu–Pd.

4. При отклонении состава в сторону увеличения доли меди (63.6 at.% Cu–Pd) в итоге полного $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения (рентгеновская дифрактограмма рис. 3)

структура сплава соответствует только центрированной кубической структуре типа структуры CsCl. Вакантные места по палладию (их 13.6%) в принципе могут быть заполнены атомами меди с образованием объемно-центрированных кубических (ОЦК) структурных единиц Cu. В работе [12] сделан вывод: что при избытке атомов Cu происходит образование структурных единиц ОЦК-Cu (рис. 2, b). Неизменность дифрактограммы обусловлена тем, что, согласно структурному фактору, совокупность отражений от структуры типа CsCl перекрывает отражения, соответствующие структурным единицам ОЦК-Cu. Образование структурных единиц ОЦК-Cu согласуется с выводами работы [26] при обсуждении проницаемости водорода в мембране состава 53 at.% Cu–Pd.

5. В фольге состава, близкого к эквиатомному (51 at.% Cu–Pd), не происходило упорядочения в цикле „нагревание 700°C, последующее охлаждение до 350°C и выдержка при этой температуре“ в течение 2 и 24 h (рентгеновские дифрактограммы рис. 4). Этот результат есть следствие расслоения по атомному составу [12], приводящего к существенному снижению вероятности зарождения β -фазы и уменьшению скорости процесса упорядочения. Это согласуется с данными [27]: при изменении состава сплава от 40 at.% Cu–Pd до эквиатомного коэффициент взаимной диффузии уменьшается в 2.6 раза.

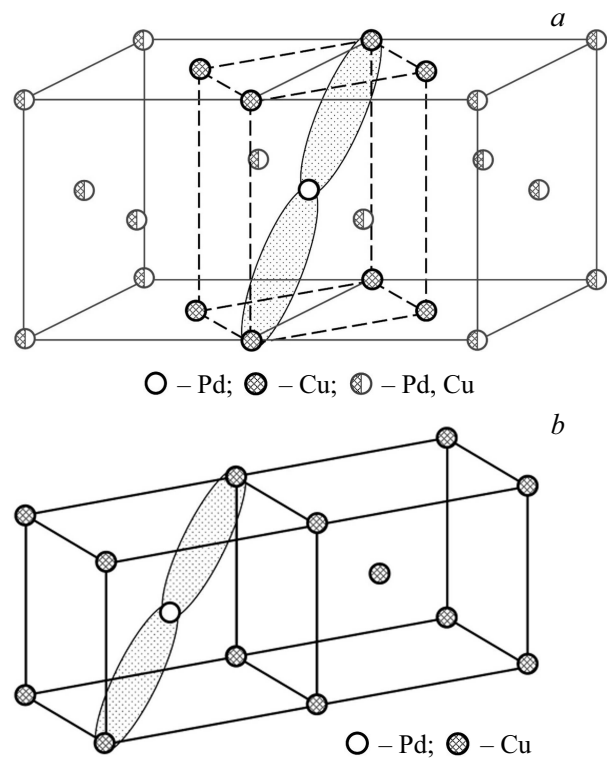


Рис. 2. Модель превращения структурных единиц ОЦТ \rightarrow ОЦК: a) „предзародыш“, b) ячейка структуры типа CsCl и когерентно сопряженная с ней ячейка ОЦК-Cu.

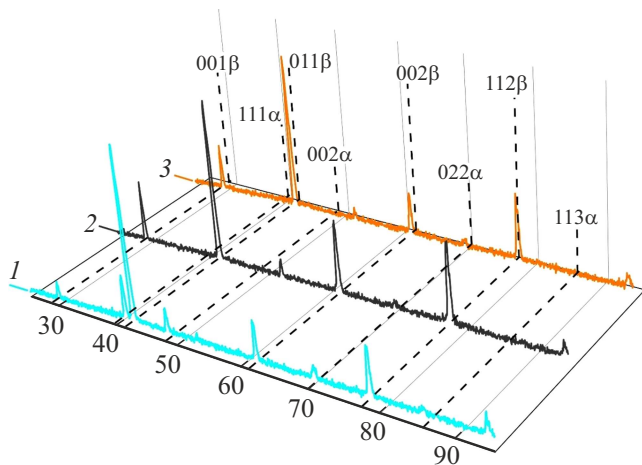


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы образца состава 63.6 at.% Cu–Pd (цикл нагревание до 700°C — охлаждение до комнатной температуры (кривая 1) и выдержка при 350°C в течение 2 h (2) и 24 h (3)).

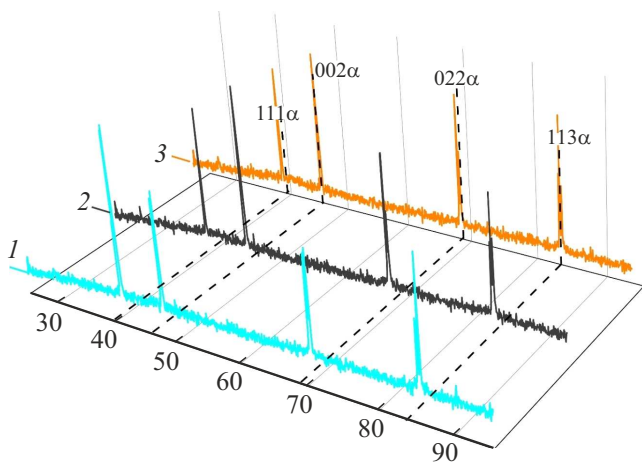


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы образца состава 51 at.% Cu–Pd после цикла нагревание до 700°C — охлаждение до комнатной температуры (кривая 1) и выдержка при 400°C в течение 4 h (2) и 20 h (3).

6. Снижение водородопроницаемости фольги состава, близкого к эквиаtomному, объясняется в [12] задержкой диффузии атомов H в пределах зон с избыточным содержанием Pd и переходных зон аккомодации нанобластей разного состава. Этот вывод коррелирует с результатами работы [25], в которой методом молекулярной динамики показана задержка одиночных атомов водорода на дефектах структуры палладия.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-19-00767, <https://rscf.ru/project/23-19-00767/>.

Конфликт интересов

Авторы декларируют отсутствие конфликтов интересов.

Список литературы

- [1] P.R. Subramanian, D.E. Laughlin. *J. Phase Equilibria* **12**, 2, 231 (1991).
- [2] Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3-х тт. Т.2. / Под общей редакцией Н.П. Лякишева: Машиностроение, М. (1997). 1024 с.
- [3] Г. Алефельд, М. Фелькль. Водород в металлах I. Мир, М. (1991). 465 с. [G. Alefeld, J. Vökl. *Hydrogen in Metals I*. Springer (1978).]
- [4] T. Shiraishi. *Jpn. Inst. Met.* **46**, 3, 245 (1982).
- [5] Е.А. Балина, П.В. Гельд, Л.П. Андреева, Л.П. Зеленин. *ФММ* **12**, 144 (1990).
- [6] А.Ю. Волков, В.Р. Бараз, О.С. Новикова, Е.И. Половникова. *Изв. вузов. Физика* **55**, 11, 17 (2012).
- [7] A.Yu. Volkov, O.S. Novikova, B.D. Antonov. *J. Alloys Compd.* **581**, 625 (2013).
- [8] О.С. Новикова, О.В. Антонова, А.Ю. Волков. *ФММ* **122**, 7, 698 (2021). [O.S. Novikova, O.V. Antonova, A.Yu. Volkov. *Phys. Metals. Metallogr.* **122**, 7, 651 (2021).]
- [9] В.М. Иевлев, А.И. Донцов, Е.К. Белоногов, С.В. Канныкин, К.А. Солнцев. *Неорг. матер.* **53**, 11, 1181 (2017). [V.M. Ievlev, A.I. Dontsov, E.K. Belonogov, S.V. Kannykin, K.A. Solntsev. *Inorg. Mater* **53**, 11, 1163 (2017).]
- [10] А.Ю. Волков, Н.А. Кругликов. *ФММ* **105**, 2, 215 (2008). [A.Yu. Volkov, N.A. Kruglikov. *Phys. Metals. Metallogr.* **105**, 2, 202 (2008).]
- [11] O.S. Novikova, E.G. Volkova, A.V. Glukhov, O.V. Antonova, A.E. Kostina, B.D. Antonov, A.Yu. Volkov. *J. Alloys. Compounds* **838**, 155591 (2020).
- [12] V.M. Ievlev, K.A. Solntsev, A.L. Vasiliev, S.V. Gorbunov, A.I. Dontsov, N.R. Roshan, S.V. Kannykin, A.V. Ovcharov, V.A. Bugakov. *Processes* **10**, 12, 2632 (2022).
- [13] O.V. Antonova, A.Yu. Volkov. *Intermetallics* **21**, 1, 1 (2012).
- [14] О.С. Новикова, А.Ю. Волков. *ФММ* **114**, 2, 179 (2013). [O. Novikova, A. Volkov. *Phys. Metals. Metallogr.* **114**, 2, 162 (2013).]
- [15] О.В. Антонова, О.С. Новикова, А.Ю. Волков. *DReaM* **5**, 134 (2015).
- [16] O.S. Novikova, A.Yu. Volkov. *Johnson Matthey Technol. Rev.* **58**, 4, 195 (2014).
- [17] В.М. Иевлев, А.И. Донцов, С.В. Горбунов, Т.Н. Ильинова, С.В. Канныкин, А.С. Прижимов, Н.Р. Рошан, К.А. Солнцев. *Неорг. матер.* **57**, 11, 1264 (2021). [V.M. Ievlev, A.I. Dontsov, S.V. Gorbunov, T.N. Il'ina, S.V. Kannykin, A.S. Prizhimov, N.R. Roshan, K.A. Solntsev. *Inorg. Mater.* **57**, 11, 1194 (2021).]
- [18] Z. Nishiyama. *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.* **23**, 637 (1934).
- [19] G. Wasserman. *Arch. Eisenhüttenwesen* **45**, 145 (1933).
- [20] В.М. Иевлев, К.А. Солнцев, О.В. Сербин, А.И. Донцов, Д.А. Синецкая, Н.Р. Рошан. *Доклады АН. Химия* **489**, 3, 258 (2019). [V.M. Ievlev, K.A. Solntsev, O.V. Serbin, A.I. Dontsov, D.A. Sinetskaya, N.R. Roshan. *Doklady Chemistry* **489**, 1, 275 (2019).]

- [21] В.М. Иевлев, А.И. Донцов, А.С. Прижимов, О.В. Сербин, Н.Р. Рошан, С.В. Горбунов, Д.А. Синецкая, К.А. Солнцев. Неорг. матер. **56**, 6, 609 (2020). [V.M. Ievlev, A.I. Dontsov, A.S. Prizhimov, O.V. Serbin, N.R. Roshan, S.V. Gorbunov, D.A. Sinetskaya, K.A. Solntsev. Inorg. Mater. **56**, 6, 577 (2020).]
- [22] В.М. Иевлев, И.С. Павлов, К.А. Солнцев, С.В. Горбунов, А.И. Донцов, И.Н. Трунькин, В.С. Касьянов, Н.Р. Рошан, А.А. Хомич, А.А. Никитин, А.Л. Васильев. Неорг. матер. **59**, 12, 1341 (2023). [V.M. Ievlev, I.S. Pavlov, K.A. Solntsev, S.V. Gorbunov, A.I. Dontsov, I.N. Trunkin, V.S. Kas'yanov, N.R. Roshan, A.A. Khomich, A.A. Nikitin, A.L. Vasiliev. Inorg. Mater. **59**, 12, 1295 (2023).]
- [23] В.М. Иевлев, А.С. Прижимов, А.И. Донцов. ФТТ **62**, 1, 53 (2020). [V.M. Ievlev, A.S. Prizhimov, A.I. Dontsov. Phys. Solid State **62**, 1, 59 (2020).]
- [24] G. Kotliar, S.Y. Savrasov, K. Haule, V.S. Oudovenko, O. Parcollet, C.A. Marianetti. Rev. Mod. Phys. **78**, 3, 865 (2006).
- [25] В.М. Иевлев, А.С. Прижимов, А.В. Болдырева. Неорг. матер. **54**, 5, 440 (2018). [V.M. Ievlev, A.S. Prizhimov, A.V. Boldyreva. Inorg. Mater. **54**, 5, 421 (2018).]
- [26] H. Yukawa, S. Watanabe, A. Suzuki, Y. Matsumoto, H. Araki, M. Mizuno, K. Sugita, W. Higemoto. Defect. Diffus. Forum **407**, 31 (2021).
- [27] Б.Ф. Ормонт. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Высшая школа, М. (1968). 476 с.

Редактор *Е.В. Толстякова*