

УДК 66.974.434

О ПРИРОДЕ УМЕНЬШЕНИЯ СКОРОСТИ ПРОЦЕССА УПОРЯДОЧЕНИЯ ПО ТИПУ *B2* ТВЕРДОГО РАСТВОРА Cu–Pd ПРИ ПРИБЛИЖЕНИИ СОСТАВА К ЭКВИАТОМНОМУ

© 2023 г. В. М. Иевлев^{1, *}, И. С. Павлов², К. А. Солнцев¹, С. В. Горбунов¹, А. И. Донцов¹, И. Н. Трунькин^{1, 3}, В. С. Касьянов¹, Н. Р. Рошан¹, А. А. Хомич⁴, А. А. Никитин⁴, А. Л. Васильев^{2, 3, 4}

¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса “Кристаллография и фотоника”
НИИ “Курчатовский институт”, Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

³Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9,
Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

⁴Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

*e-mail: rnilme@mail.ru

Поступила в редакцию 04.08.2023 г.

После доработки 18.09.2023 г.

Принята к публикации 21.09.2023 г.

Современными методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии исследованы изменения структуры твердого раствора Cu (51 ат. %)–Pd. Установлен характер концентрационного расслоения неупорядоченного твердого раствора. Результаты могут быть положены в обоснование малой скорости процесса упорядочения при приближении состава к эквипотенциальному.

Ключевые слова: система Cu–Pd, концентрационное расслоение, высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S0002337X23120047, **EDN:** QNTRRA

ВВЕДЕНИЕ

Твердый раствор системы Cu–Pd, упорядоченный по типу *B2* (β -фаза, структура типа CsCl [1]), перспективен для изготовления мембран глубокой очистки водорода: энергия активации диффузии водорода (0.035 эВ [2]) кратно меньше, чем для α -фазы (структура ГЦК), чистого Pd и легированного Pd (Y [3], Ru [4], Pb [5]). Ему не свойственна гидридизация [6] и, соответственно, дилатация. Имеет значение и экономический эффект.

Много лет сплавы системы Cu–Pd исследуются по разным направлениям. Установлен положительный эффект деформации в упорядочении [7]. Предложен резистивный метод для контроля процессов упорядочения и разупорядочения [8], исследования кинетики. Установлена зависимость скорости процесса упорядочения от состава: с приближением к эквипотенциальному она кратно уменьшается [9]. В [10] высказано предположение, что это обусловлено расслоением твердого раствора, характерного для двойных систем с неограниченной рас-

творимостью. Подробно эффект изучен на примере системы Ni–Au [11–13].

Результаты моделирования процесса диффузии атомов водорода в Pd [14] (задержка атомов водорода на дефектах структуры) могут быть полезны для обоснования природы снижения водородопроницаемости в твердом растворе Cu–Pd.

В аспекте создания мембран для очистки водорода был исследован температурный коэффициент расширения для образцов с α -, $\alpha + \beta$ - и β - структурами [15, 16].

Цель данной работы – с использованием современных методов анализа расширить представление о реальной атомной структуре α -фазы и ее изменении в процессе нагревания при температуре, соответствующей области полного упорядочения образцов с небольшим отклонением состава от эквипотенциального в сторону содержания меди.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изготовление образцов фольги. Сплав состава 51 ат. % Cu, 49 ат. % Pd выплавляли в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере очищенного гелия при небольшом избыточном давлении. Затем на специально изготовленном поду по той же технологии из исходных слитков была выплавлена плоская заготовка для передела в фольгу. Усадочную раковину на конце заготовки отрезали.

Плоскую заготовку подвергали свободной ковке с суммарной степенью обжатия 75% до толщины 3–4 мм и последующему вакуумному отжигу (850°C, 5 ч). Фольгу толщиной 100 мкм получали холодной прокаткой отожженных заготовок на стане ДУО-320 до толщины 1 мм с последующим вакуумным отжигом (850°C, 3 ч), а затем прокаткой на четырехвалковом стане КВАРТО 110/320 × 300 (800°C, 30–90 мин в зависимости от толщины листа). Завершающую стадию с уменьшением толщины фольги от 100 до 18 мкм проводили на 20-валковом стане. Термическую обработку фольги осуществляли при температуре 350°C в течение 4 ч (образец I) и при температуре 400°C в течение 24 ч (образец II).

Методы исследования. Образцы для исследования методами атомно-зондовой томографии (АЗТ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРМ) и дифракции электронов готовили методом *lift out* в растровом электронном микроскопе (РЭМ), оборудованном фокусированным ионным пучком (ФИП) Scios (ThermoFisher Scientific, USA). Подготовленные ламели толщиной 10–100 нм исследовали в ПРЭМ Osiris (ThermoFisher Scientific, США) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Прибор оборудован высокоугловым кольцевым темнопольным детектором (ВКТД) и системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) Bruker SuperX (Bruker, США). Набор и обработка изображений выполнены с использованием программного обеспечения Digital Micrograph и TIA (оба ThermoFisher Scientific, США).

Фазовый анализ проводили методом рентгеновской дифрактометрии на приборе Rigaku MiniFlex600 (Япония) в CuK_α -излучении (40 кВ, 15 мА, NiK_β -фильтр) в диапазоне углов 2θ 30°–100° с шагом сканирования 0.02° и скоростью 0.5°/мин. Размер пучка, поступающего на образец, задавали горизонтальной и вертикальной щелями: 10 мм и 1.25° соответственно. Идентификацию и оценку

количественного состава фаз (RIR-метод) выполняли по программе PDXL (Rigaku Corporation, Япония) с использованием базы данных ICDD PDF-2 (2017).

Данные АЗТ были получены на томографическом атомно-зондовом микроскопе ПА3Л-3Д. Особенности данной установки – пикосекундное лазерное испарение и детектирующая система с эффективностью до 90%. Условия испарения были выбраны следующие: длина волны лазерных импульсов 515 нм, частота 25 кГц, мощность лазера 11 мВт, температура образца 50 К, вакуум в анализационном объеме $(5–7) \times 10^{-10}$ мм рт. ст. Восстановление и обработку АЗТ-данных проводили в программном обеспечении КВАНТМ-3Д.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновская дифрактограмма образца I приведена на рис. 1а. Все рефлексы кроме 2 соответствуют неупорядоченной структуре сплава (α -фаза) с параметром решетки $a = 3.76 \text{ \AA}$. Отражение 2 относится к системе плоскостей $\{110\}$ упорядоченной структуры (β -фаза) с параметром $a = 2.98 \text{ \AA}$. Малая интенсивность этого отражения и отсутствие других рефлексов, характерных для β -фазы, свидетельствует о малом ее количестве по сравнению с α -фазой. Расчет методом Ритвельда показал, что образец содержит 98% α -фазы и 2% β -фазы. Дифрактограмма образца II (рис. 1б) свидетельствует о том, что отжиг при температуре 400°C в течение 24 ч приводит к увеличению содержания β -фазы до 20%.

Анализ образца I методом ПРЭМ с регистрацией электронов с помощью ВКТД показал наличие участков с чередованием светлого и темного контрастов с периодом $\sim 17–27$ нм (в зависимости от области исследования и ориентации образца). Такой участок обозначен цифрой 1 на рис. 2а. Электронограмма, представленная на вставке к рис. 2а, соответствует α -фазе. Чередование контраста происходит параллельно плоскостям $(10\bar{1})$ зоны $\langle 101 \rangle$. При этом все отражения на представленной электронограмме немного вытянуты вдоль направления $[10\bar{1}]$. Анализ электронограмм, полученных вдоль других направлений, не выявил дополнительных отражений, не относящихся к неупорядоченной ГЦК-структуре, а также отражений от зерен других ориентаций. Следовательно, осцилляции контраста не могут быть объяснены наличием дополнительных фаз или двойной дифракции с образованием картин муара. Граница между участками 1 и 2 является двойниковой, при этом контраст на участке 2 (рис. 2а) относительно

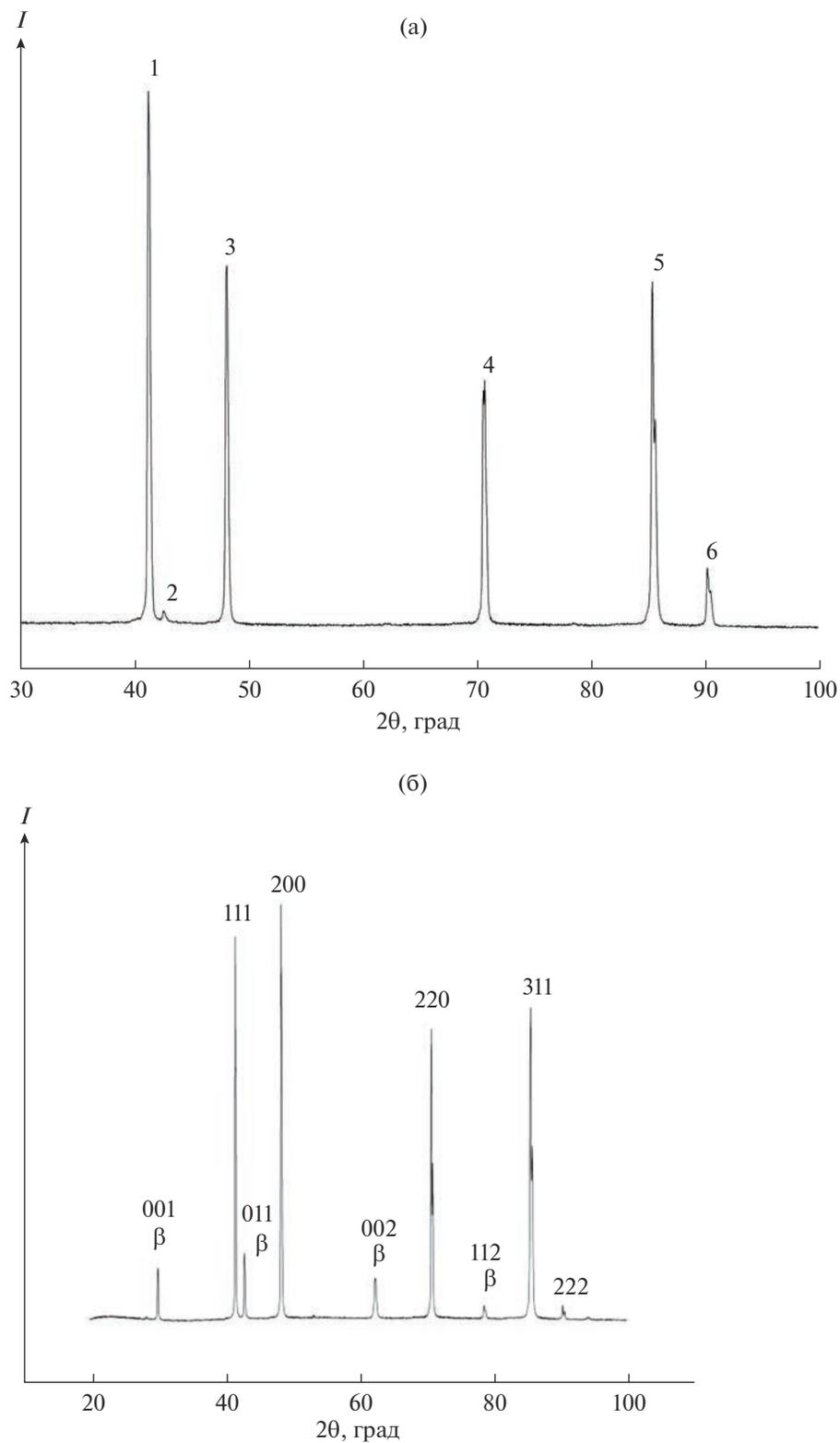


Рис. 1. Дифрактограммы образцов I (а), II (б).

однородный. Для того чтобы исследовать образец вдоль направлений перпендикулярных к проходящему электронному пучку, с помощью ФИП был

приготовлен поперечный срез от ламели. Соответствующее изображение ВКТД ПРЭМ представлено на рис. 2б. Видно, что на участке 2 также про-

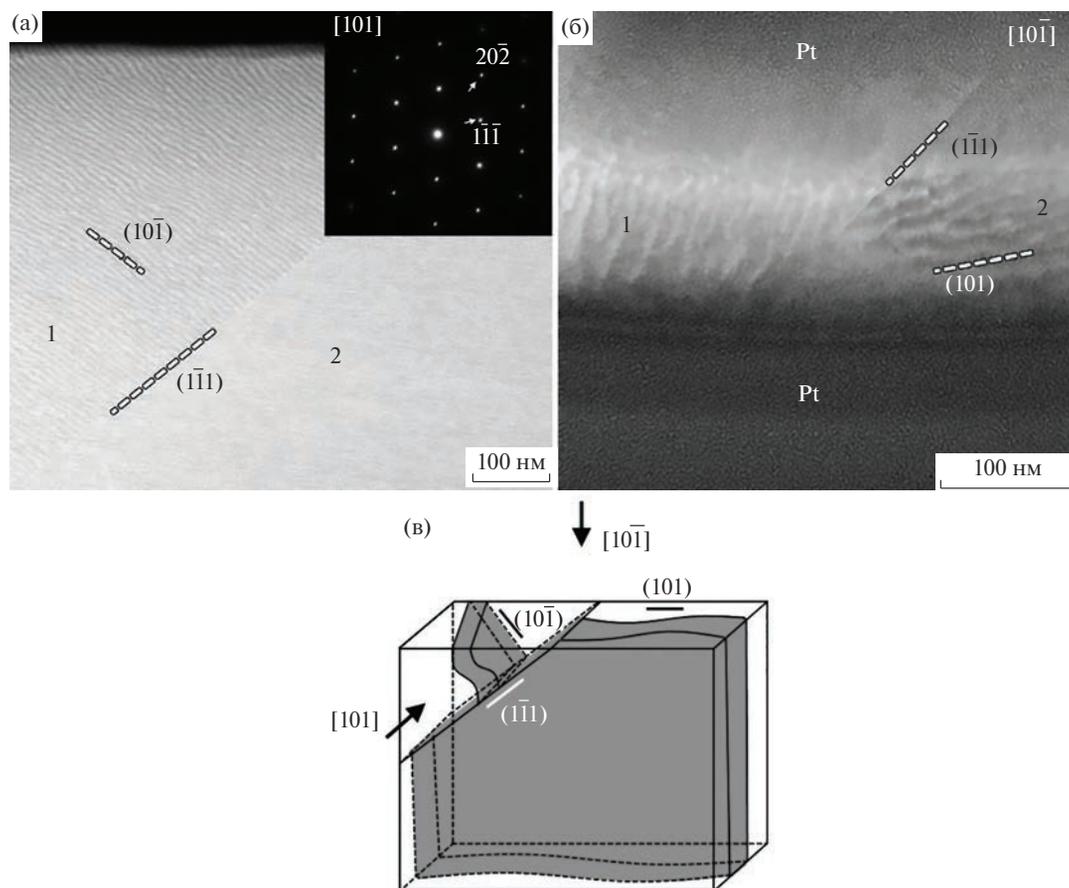


Рис. 2. ВКТД ПРЭМ-изображения образца I в двух взаимно перпендикулярных зонах (а, б) и схематичное изображение осцилляций контраста исследуемой ламели (в).

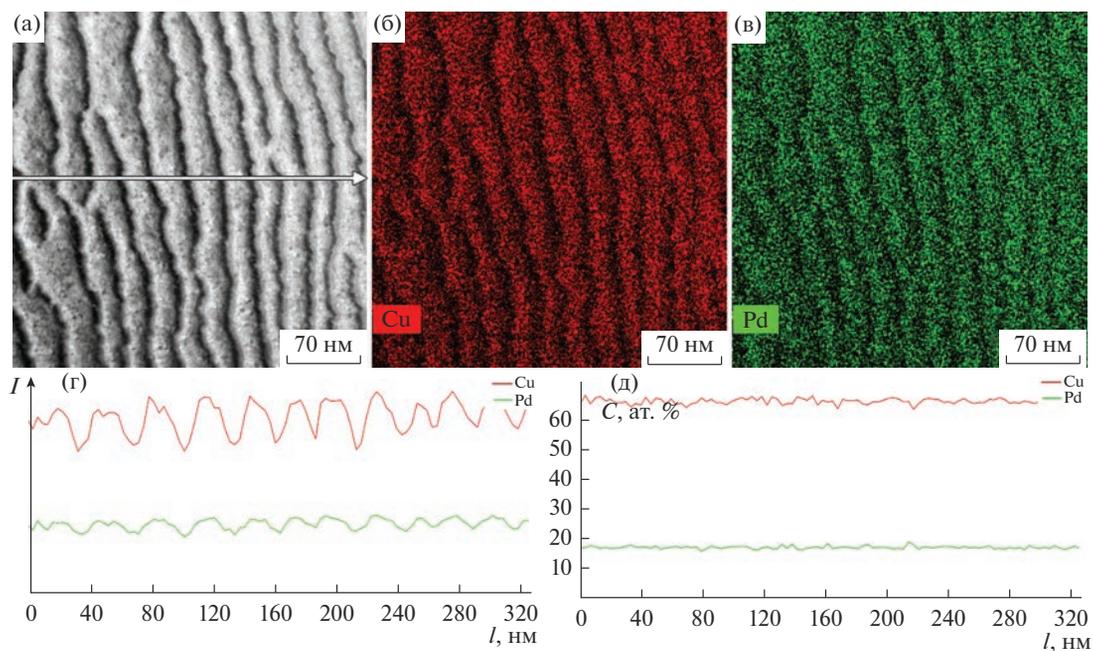


Рис. 3. ВКТД ПРЭМ-изображение осцилляций контраста (а), карты распределения элементов ЭРМ для Cu (б), Pd (в) и спектры характеристического излучения, собранные вдоль линии, показанной на рис. За, в единицах количества квантов (г) и в ат. % (д).

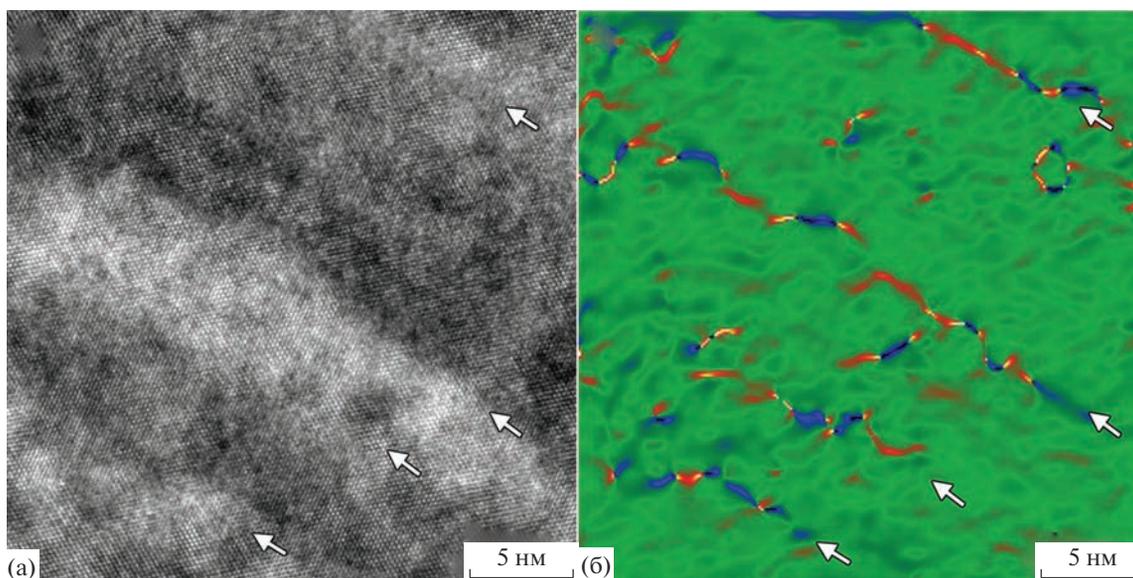


Рис. 4. ВРПЭМ-изображение образца I (а) и карта распределения напряжений, построенная способом геометрического фазового анализа (б).

является осцилляция контраста, которая не видна на рис. 2а, поскольку на этом изображении она направлена вдоль направления прохождения электронного пучка. Схематично осцилляции контраста исследуемой ламели показаны на рис. 2в. Осцилляции контраста проявляются на картах распределения элементов, полученные методом ЭРМ (рис. 3а–3в). Для Cu и Pd эти осцилляции находятся в фазе, что видно из спектра, полученного вдоль линии, показанной на рис. 3а, представленного в единицах импульсов рентгеновских квантов (рис. 3г), а также пересчитанного в ат. % (рис. 3д). Таким образом, детектор получает от светлых и темных участков разное количество рентгеновских квантов, но различие концентраций Cu и Pd в этих участках методом ЭРМ не фиксируется. Вместе с тем, стоит отметить, что измеренная концентрация Cu завышена, т. к. образец закреплен на медном полукольце, флуоресценция которого вызывает увеличение пика Cu.

На рис. 4 приведен фрагмент ПЭМ-изображения, полученного с высоким разрешением (ВРПЭМ), на котором проявляются осцилляции контраста (а), и карта распределения напряжений, построенная методом анализа геометрической фазы (б). На карте отчетливо видны области упругих напряжений на границах между светлыми и темными участками. Одним из объяснений такого распределения напряжений является различие концентрационных соотношений Cu/Pd в светлых и темных участках и, как следствие, различие параметров кристаллической решетки в пределах

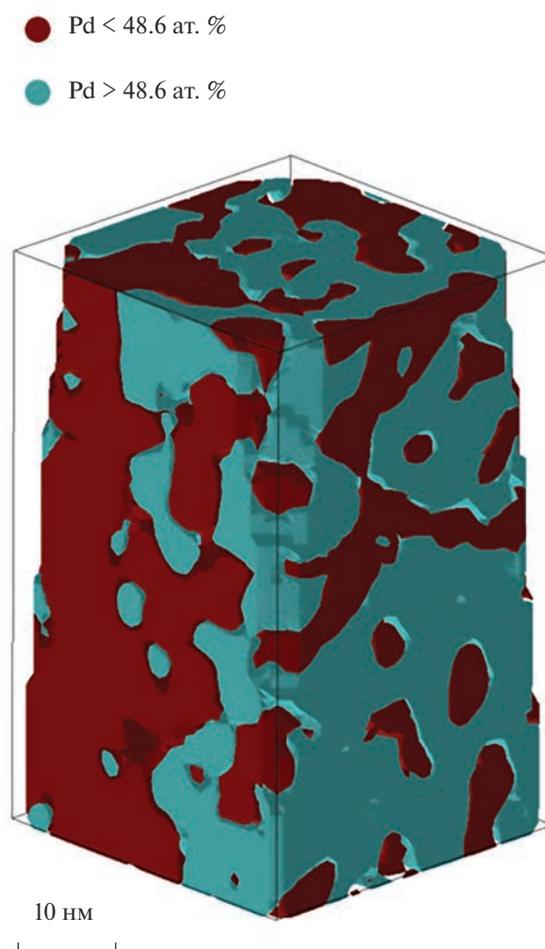


Рис. 5. Трехмерное распределение участков с разными концентрационными соотношениями в образце I.

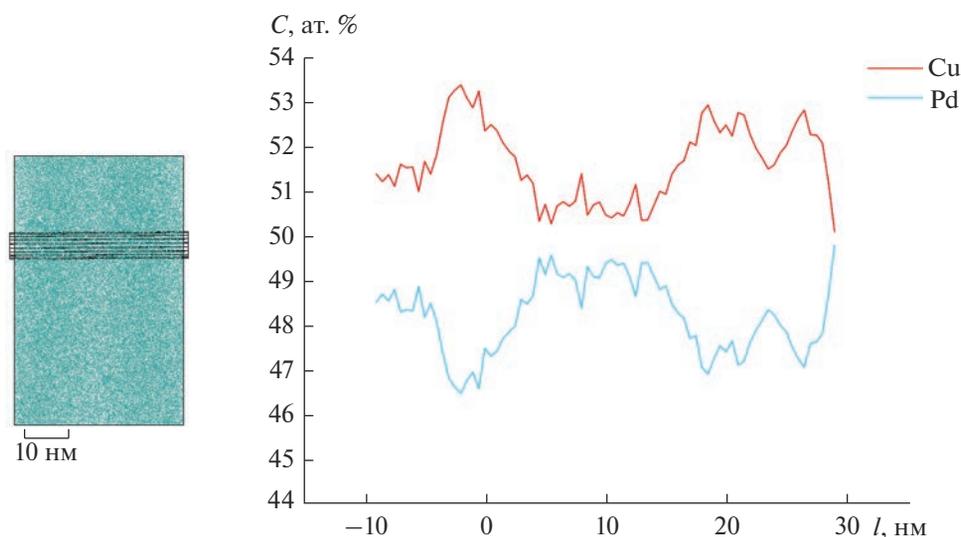


Рис. 6. Профиль линейного распределения концентраций вдоль цилиндрического сечения трехмерного распределения, показанного на рис. 5.

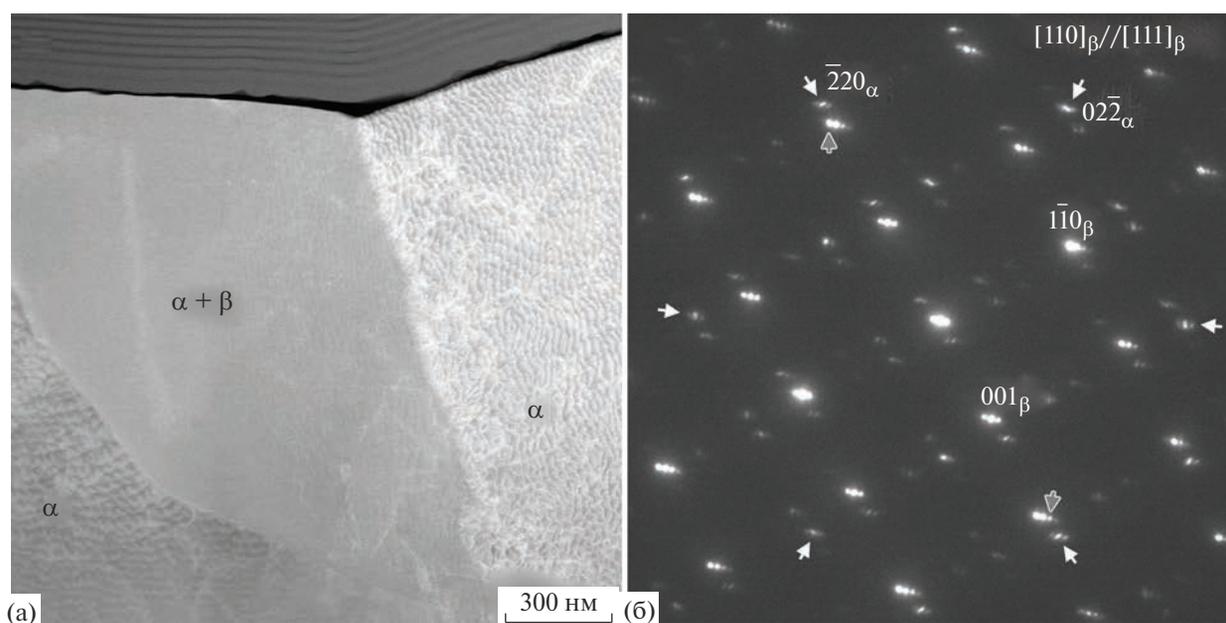


Рис. 7. ВКТД ПРЭМ-изображение образца II (а) и электронограмма, соответствующая участку, содержащему α - и β -фазы (б).

темных и светлых полос. В таком случае различие концентраций должно быть ниже чувствительности метода ЭРМ, т. к. оно не было зафиксировано, а различие — параметров — ниже чувствительности электронной дифракции. Для подтверждения этого предположения образец был исследован методом АЗТ, чувствительность в определении концентрационных неоднородностей которого значительно выше, чем у ЭРМ.

На основании анализа серии образцов с помощью АЗТ был определен средний состав, который оказался равным 48.6 ат. % Pd, что близко к исходному, заложенному в сплав. При этом наблюдается неоднородность распределения элементов (рис. 5). Участки с концентрацией Pd > 48.6 ат. % и Pd < 48.6 ат. % имеют ширину ~10–15 нм, что близко к периоду осцилляции контраста, наблюдаемой в ПЭМ. Согласно профилям цилиндрическо-

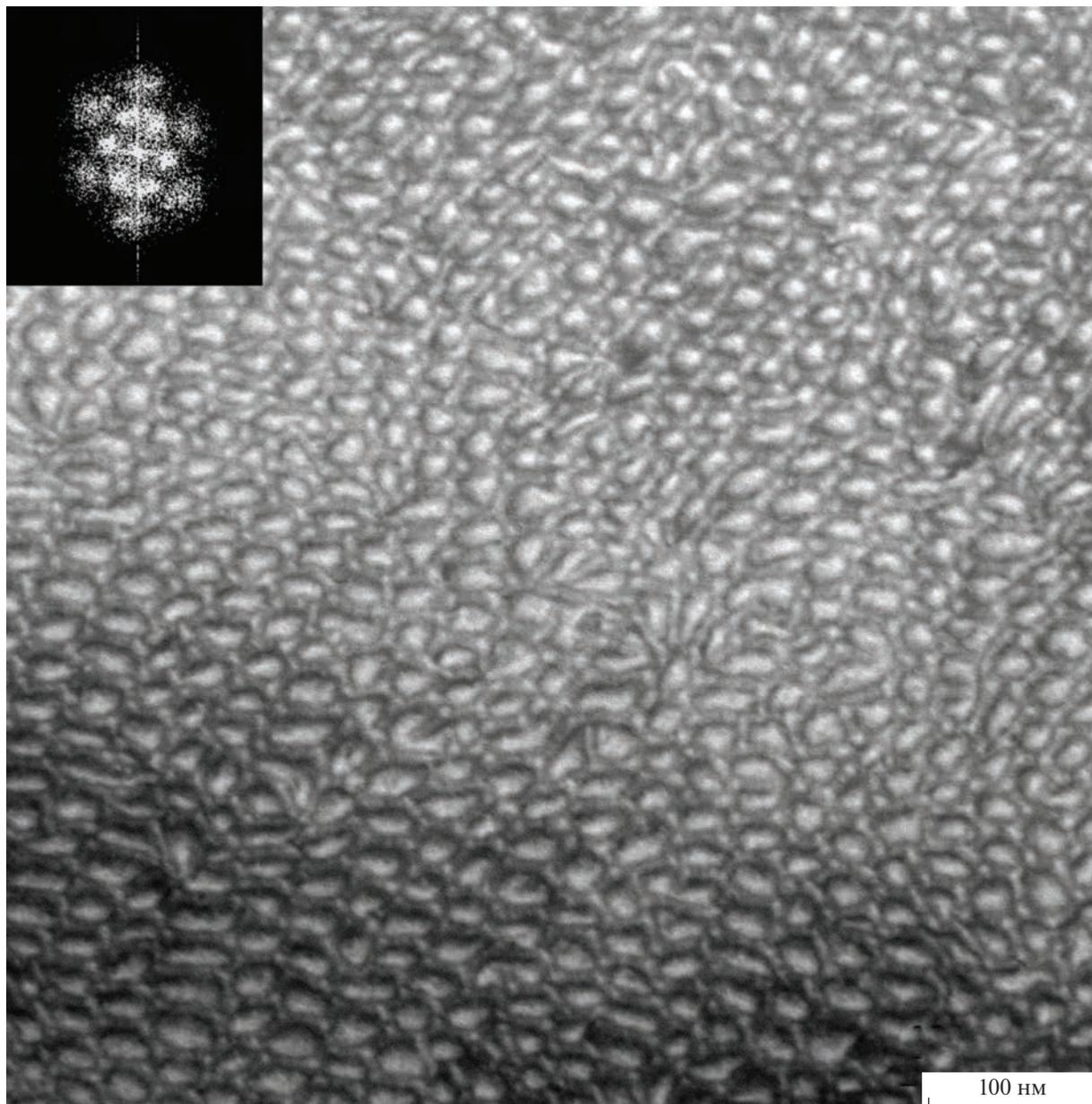


Рис. 8. ВКТД ПРЭМ-изображение участка α -фазы образца II (элементное картирование проявило осцилляцию сигналов от Cu и Pd).

го сечения трехмерного распределения элементов (рис. 6), минимальная концентрация палладия составляет 46.5 ат. %, а максимальная – 49.4 ат. %.

В результате отжига при температуре 400°C в течение 24 ч в образце II образовались зерна, содержащие две фазы, а также зерна, представляющие собой только неупорядоченную α -фазу (рис. 7а). При этом β - и α -фазы находятся в ориентационном соотношении Нишияма–Вассермана [17, 18] (рис. 7б). Помимо рефлексов двух фаз и двойной дифракции, на электронограмме наблюдаются дополни-

тельные рефлексы, отмеченные серыми стрелками, которые могут относиться к кристаллитам β -фазы, ориентированным параллельно другим направлениям типа $\langle 111 \rangle$, но с соблюдением соотношений Нишияма–Вассермана. Рефлексы, отмеченные серыми стрелками на рис. 7б, могут относиться к системе плоскостей $(22\bar{3})$.

На ВКТД ПРЭМ-изображении участка образца II, содержащего только α -фазу, осцилляции контраста начали проявляться также вдоль других направлений (рис. 8), и, как видно из спектра Фу-

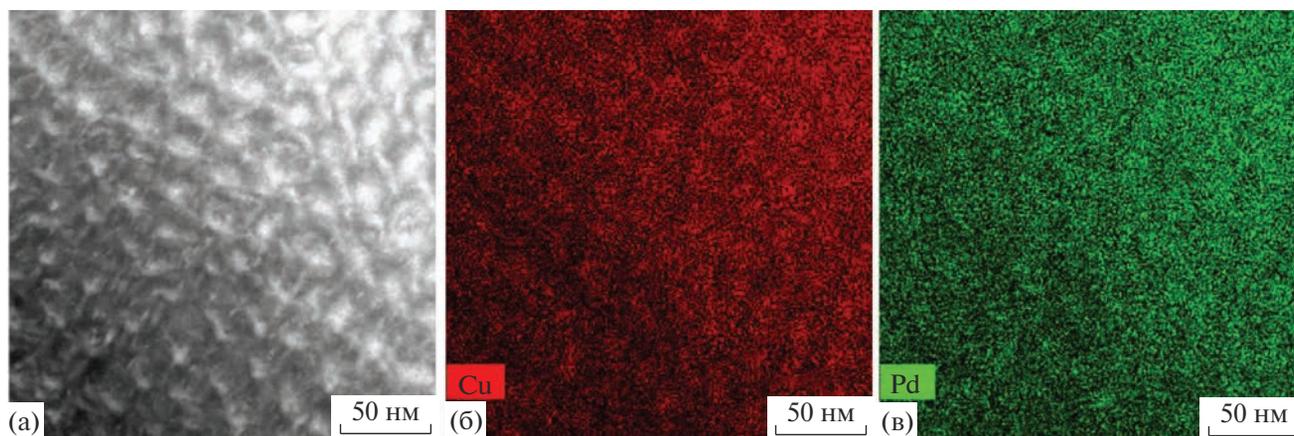


Рис. 9. ВКТД ПРЭМ-изображение осцилляций контраста (а) и карты распределения элементов EDX для Cu (б) и Pd (в).

рье на вставке, они формируют практически периодичный рисунок. Как и в образце I, такая картина может быть связана с напряжениями, формируемыми между участками разного состава.

Элементное картирование не выявило квазипериодического изменения состава по всем направлениям в пределах зерна α -фазы (рис. 9).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установлено, что в твердых растворах системы Cu–Pd состава, предельно близкого к эквиаtomному, происходит пространственное расслоение областей разного элементного состава, аккомодирующихся посредством упругой деформации.

Согласно положению о необходимости отклонения от эквиаtomного состава в сторону содержания меди для увеличения вероятности зарождения β -фазы, расслоение уменьшает скорость $\alpha \rightarrow \beta$ -превращений.

Таким эффектом образующейся гетероструктуры можно обосновать водородопроницаемость с учетом данных молекулярного моделирования [19]; механические свойства мембранной фольги; концентрационную зависимость электросопротивления неупорядочивающихся твердых растворов двойных систем.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huang P., Menon S., de Fontaine D. On the Cu–Pd Phase Diagram // *J. Phase Equilib.* 1991. V. 12. № 1. P. 3–5.
2. Алефельд Г., Фелькль М. Водород в металлах. М.: Мир, 1991. Т. 1. 475 с.
3. Manchester F.D., San-Martin A., Pitre J.M. The H–Pd (Hydrogen–Palladium) System // *J. Phase Equilib.* 1994. V. 15. № 1. P. 62–83.
4. Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кольчугина Н.Б., Кореньковский Н.Л., Рошан Н.Р., Словецкий Д.И., Чустов Е.М. Сплавы палладия с редкоземельными металлами – перспективные материалы для водородной энергетики // *Тяжелое машиностроение*. 2007. № 11. С. 17–20.
5. Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R. Palladium-Based Alloy Membranes for Separation of High Purity Hydrogen from Hydrogen-Containing Gas Mixtures // *Platin. Met. Rev.* 2011. V. 55. P. 3–12. <https://doi.org/10.1595/147106711X540346>
6. Gorbunov S.V., Kannykin S.V., Penkina T.N., Roshan N.R., Chustov E.M., Burkhanov G.S. Palladium–Lead Alloys for the Purification of Hydrogen-Containing Gas Mixtures and the Separation of Hydrogen from Them // *Russ. Metall. (Met.)*. 2017. № 1. P. 54–59. <https://doi.org/10.1134/S0036029517010050>
7. Волков А.Ю., Кругликов Н.А. Влияние пластической деформации на кинетику упорядочения фазовых превращений Cu–47Pd // *Физика металлов и металловедение*. 2008. Т. 105. № 2. С. 215–224.
8. Волков А.Ю. Исследование кинетики упорядочения и разупорядочения в сплаве Cu–40Pd // *Физика металлов и металловедение*. 2001. Т. 92. № 3. С. 59–64.
9. Волков А.Ю., Новикова О.С., Антонов Б.Д. Формирование упорядоченной структуры в сплаве Cu–49 ат. % Pd // *Неорган. материалы*. 2012. Т. 48. № 12. С. 1325–1330.
10. Ievlev V.M., Solntsev K.A., Yaroslavtsev A.B., Vasiliev A.L., Gorbunov S.V., Dontsov A.I., Roshan N.R., Kannykin S.V., Ovcharov A.V., Bugakov A.V. Dependence of the Atomic

- Structure of Solid Solutions in the Pd–Cu System on the Composition // *Processes*. 2022. V. 10. № 12. P. 2632.
<https://doi.org/10.3390/xxxxx>
11. *Franke P., Neuschütz D.* Au–Ni (Gold–Nickel) // *Binary Systems. Part 5: Binary Systems Supplement*. 1. P. 1–4.
 12. *Sinclair R., Gronsky R., Tomas G.* // *Acta Metall.* 1976. V. 8A. P. 525.
 13. *Томас Г., Гориндж М. Дж.* Просвечивающая электронная микроскопия материалов: Пер. с англ. / Под ред. Вайнштейна Б.К. М.: Наука. 1983. 320 с.
 14. *Ievlev V.M., Prizhimov A.S., Boldyreva A.V.* Interaction of Hydrogen Atoms with Grain Boundaries in Palladium Bicrystals // *Inorg. Materials*. 2018. V. 54. № 5. P. 421–425.
<https://doi.org/10.1134/S0020168518050047>
 15. *Asaoka K., Kovayama N.* Temperature Dependence of Thermal Expansion Coefficient For Palladium-Based Binary Alloy // *Dent. Mater. J.* 1990. V. 9. № 1. P. 47–57.
 16. *Иевлев В.М., Донцов А.И., Канныкин С.В., Прижимов А.С., Солнцев К.А., Рошан Н.Р., Горбунов С.В.* Коэффициент термического расширения твердого раствора Pd–Cu // *Неорган. материалы*. 2020. Т. 56. № 12. С. 1294–1297.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20120064>
 17. *Nishiyama Z.* X-ray Investigation of the Mechanism of the Transformation from Face-Centered Cubic Lattice to Body-Centered Cubic // *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.* 1934. V. 23. P. 637–664.
 18. *Wasserman G.* Influence of the α – α -Transformation of an Irreversible Ni Steel onto Crystal Orientation and Tensile Strength // *Arch. Eisenhüttenwes.* 1933. V. 45. P. 145–170.
 19. *Gottstein G.* *Physical Foundations of Materials Science*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2004. 400 p.