

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СОЕДИНЕНИЙ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ БИНАРНЫХ СИСТЕМ Pd-Cu И Pd-Ga

А.А. Клопотов^{1,2}, С.А. Поробова², А.И. Потекаев¹,
Т.Н. Маркова³, В.А. Власов^{2,4}, В.Д. Клопотов⁴

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия,

²Томский государственный архитектурно-строительный университет, г. Томск, Россия,

³Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк, Россия,

⁴Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия

E-mail: porobova.sveta@yandex.ru

Представлены данные по поиску корреляции между фазовыми диаграммами системах Cu-Pd и Ga-Pd и кристаллогеометрическими параметрами твердых растворов и соединений. Установлено, что высокие значения коэффициентов упаковки в соединениях системы Ga-Pd коррелируют с сингулярностями на фазовой диаграмме.

Сплавы на основе палладия и меди широко используются в приборостроении, электрохимической, химической и ювелирной, медицинской и других отраслях [1]. Важной задачей является создание эффективных мембран из сплавов на основе палладия для извлечения водорода из газовых смесей. Не смотря на большое количество работ по поиску оптимальных составов мембран на основе палладиевых сплавов, эта проблема остается очень актуальной. Выявлены перспективные сплавы системы Cu-Pd в области эквиатомного состава с упорядоченными структурами, у которых наблюдается скачок водородоприимности [2]. Сплавы системы Pd-Ga являются перспективными в технологии создания чувствительных газовых сенсоров для обнаружения водорода [3]. Решение практических задач невозможно без понимания особенностей структурных свойств сплавов на основе Pd.

Цель данной работы – провести поиск корреляции между кристаллогеометрическими параметрами и фазовыми диаграммами в системах Cu-Pd и Ga-Pd.

В работе определены экспериментальные концентрационные зависимости атомного объема Ω и их отклонение от линейной (закон Зена [4]) и концентрационные зависимости коэффициента заполнения пространства [5]. Подробное описание этих параметров для анализа кристаллических структур приведено в [6].

В сплавах системы Cu-Pd концентрационные зависимости атомного объема и отклонения от закона Зена, рассчитанные в фазах со структурой A 1, L1₂(M) и B 2, имеют особенности, которые обусловлены наличием фазового превращения (ФП) A 1–B 2, причем это коррелирует с видом фазовой диаграммы состояния в этой системе (рис. 1). На рисунке $\Delta\Omega/\Omega^{\text{ЭКСП}} = (\Omega_{\text{Э}} - \Omega_{\text{З}})/\Omega^{\text{ЭКСП}}$, где $\Omega^{\text{ЭКСП}}$ – атомный объем, приходящийся на один атом в элементарной ячейке.

ке, определенный из экспериментальных данных на основе расчета атомных диаметров (полученных из кратчайших расстояний между атомами в структурах), Ω_3 – атомный объем в законе Зена [4–6].

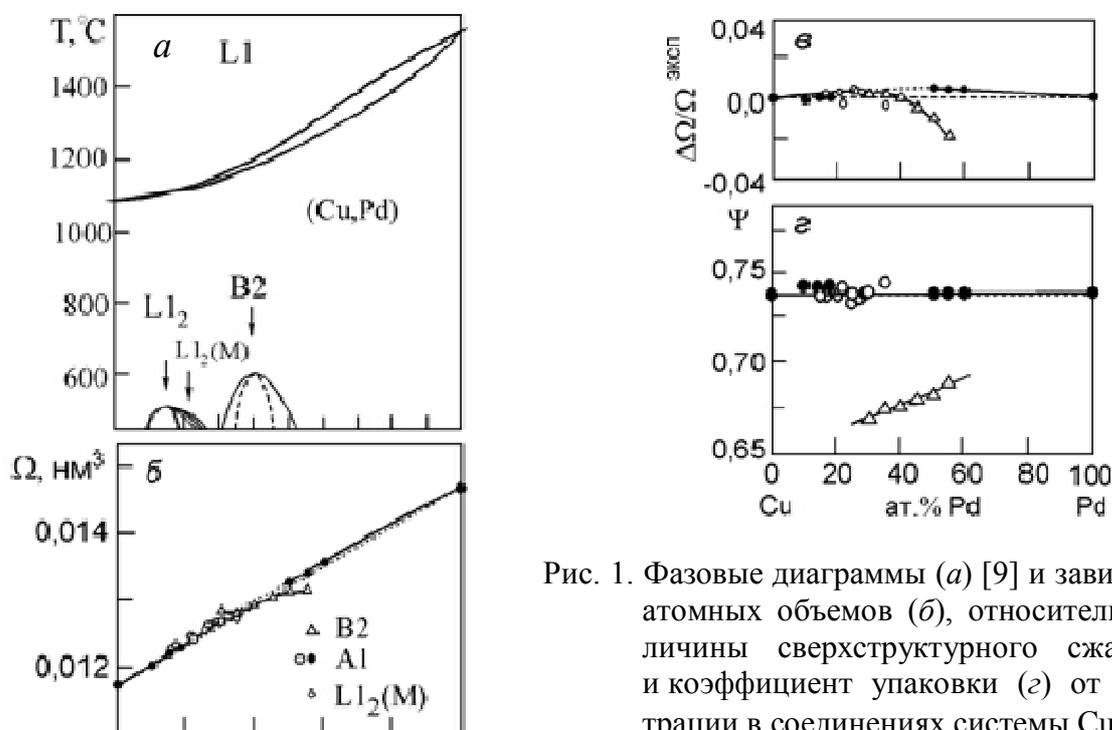


Рис. 1. Фазовые диаграммы (а) [9] и зависимости атомных объемов (б), относительной величины сверхструктурного сжатия (в) и коэффициент упаковки (д) от концентрации в соединениях системы Cu–Pd

Определенные по экспериментальным данным [7, 8] параметры кристаллических решеток дают концентрационные зависимости коэффициента упаковки в фазах А 1 и $L1_2(M)$. Эти зависимости имеют значения, близкие к величинам коэффициента упаковки для структуры А 1, состоящей из атомов одного сорта ($\psi = 0,74$), причем практически не зависят о концентрации в сплавах (рис. 1). В фазе со структурой В 2 численное значение коэффициента упаковки близко к значениям коэффициента в разупорядоченной фазе А 2 на основе ОЦК решетки ($\psi = 0,67$), но оно зависит от концентрации атомов Pd. Зависимость атомного объема (Ω_{B2}) в упорядоченной фазе В 2 на основе ОЦК решетки значительно отличается от линейной зависимости, соответствующей закону Зена (рис. 1).

Фазовая диаграмма системы Ga-Pd содержит сингулярные точки, обусловленные образованием широко спектра соединений [9]: Ga_5Pd , Ga_7Pd_3 , GaPd, Ga_4Pd_5 , Ga_3Pd_5 , $GaPd_2$, Ga_2Pd_5 , Ga_5Pd_{13} (рис. 2). Необходимо отметить ряд моментов. Первый Ga имеет электронную структуру, значительно отличающуюся от структуры элементов Cu и Pd. Второе – температура плавления Ga аномально низка по сравнению с обычными металлами. В отличие от системы Cu-Pd, в которой нет сингулярных точек на концентрационной зависимости от температуры плавления, в системе Ga-Pd наибольшее отклонение на концентрационной зависимости атомного объема от закона Зена наблюдается в области эквива-

томного состава, что коррелирует с высокими температурами плавления, соответствующими образованию интерметаллических соединений (рис. 2).

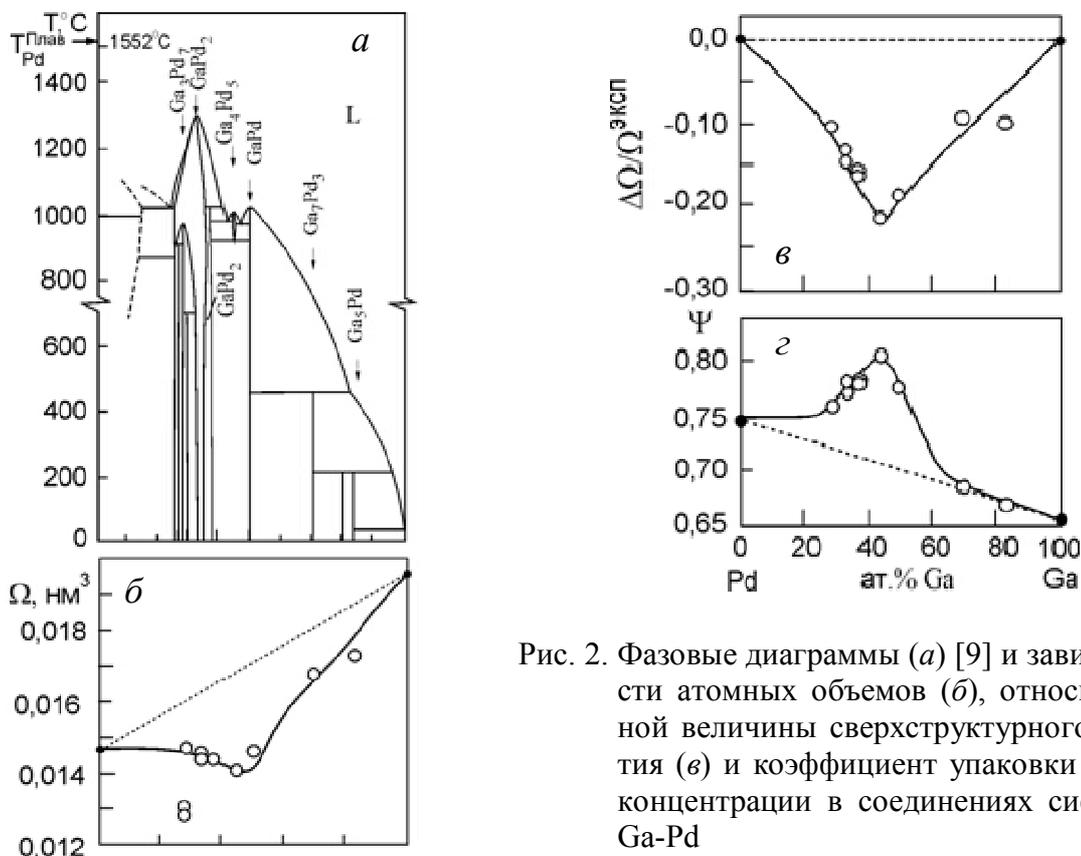


Рис. 2. Фазовые диаграммы (а) [9] и зависимости атомных объемов (б), относительной величины сверхструктурного сжатия (в) и коэффициента упаковки (г) от концентрации в соединениях системы Ga-Pd

Расчитанные концентрационные зависимости коэффициента упаковки ψ (по экспериментальным значениям параметров кристаллических решеток [9]) в соединениях в области эквиатомного состава GaPd (структура В 20, прототип FeSi) и Ga_4Pd_5 (структура В 2, прототип CsCl), в системе Ga-Pd имеют наибольшие значения в области эквиатомного состава, которые значительно превосходят ψ для плотноупакованных структур на основе ГЦК и ГПУ решеток для соединений из атомов одного сорта.

Такая корреляция между сингулярными точками на фазовой диаграмме системы Ga-Pd и высокими значениями ψ отражает увеличение сил межатомного взаимодействия и рост ковалентной и ионной составляющих взаимодействия между атомами относительно металлической. В то же время как в системе Cu-Pd, в которой нет сингулярных точек на концентрационной зависимости от температуры плавления, отклонения от закона Зена небольшие и обусловлены фазовым переходом А 1–В 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савицкий, Е.М. Сплавы палладия / Е.М. Савицкий, В.П. Полякова, М.А. Тылкина. – М. : Наука, 1967. – 215 с.

2. Сплавы палладия для водородной энергетики / Г.С. Бурханов, Н.Б. Горина [и др.] // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50 – С. 36–40.
3. Room temperature sensing properties of networked GaN nanowire sensors to hydrogen enhanced by the Ga₂Pd₅ nanodot functionalization / S.S. Kim, J.Y. Park, S-W. Choi [etc.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – V. 362. – P. 2313–2319.
4. Zen, E. Validaty of «Vegard Law» / E. Zen // J. Mineralogist Soc. America. – V. 41. – № 5–6. – P. 523–524.
5. Пирсон, У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов / У. Пирсон. – М. : Мир, 1977. – 420 с.
6. Кристаллогеометрические и кристаллохимические закономерности образования бинарных и тройных соединений на основе титана и никеля / А.А. Клопотов, А.И. Потекаев, Э.В. Козлов [и др.]. – Томск : ТПУ, 2011. – 312 с.
7. Pearson, W.B. A handbook of lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys / W.B. Pearson. – London ; New York : Pergamon Press, 1958. – 1300 p.
8. Jones, F.W. Phase Transformation in Cupper-Palladium Alloys / F.W. Jones, C. Sykes // J. Inst. Met. – 1939. – V. 65. – № 2. – P. 419–433.
9. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. Н.П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 1996–2000. – Т. 1–3.