

Литература

1. Belov K.P., Koroleva L.I., Kuzminykh A.I. et al. // Phys. Lett. 1983. **94A**, No. 5. P. 235.
2. Королева Л.И., Кузьминых А.И. // ЖЭТФ. 1983. **84**, № 5. С. 1882.
3. Королева Л.И., Кузьминых А.И. // ФТТ. 1984. **26**, № 1. С. 56.
4. Абрамович А.И., Вировец Т.В., Королева Л.И. // ЖЭТФ. 1989. **96**, № 3(9). С. 1066.
5. Abramovich A.I., Virovets T.V., Koroleva L.I. // Phys. Lett. 1991. **153A**, No. 4–5. P. 248.
6. Koroleva L.I., Virovets T.V., Abramovich A.I. // J. Magn. Magn. Mat. 1992. **116**, No. 1. P. 83.
7. Coles B.R., Sarkissian B.V., Taylor R.N. // Phil. Mag. 1978. **37**. P. 489.
8. Нагаев Э.Л. Физика магнитных полупроводников. М.: Наука, 1979.
9. Белов К.П. Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнетиках. М.: Изд-во техн.-теор. лит-ры, 1957.
10. Белов К.П. Магнитные превращения. М.: Гостехиздат, 1959.
11. Круничка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. М.: Мир, 1976.

Поступила в редакцию
10.07.98

УДК 669.017.3:533.77

НЕРАВНОВЕСНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОСЦИЛЛИРУЮЩЕГО ТИПА В СПЛАВЕ Pd–Er, РЕЛАКСИРУЮЩЕМ ПОСЛЕ НАСЫЩЕНИЯ ВОДОРОДОМ

В. М. Авдюхина, А. А. Кацнельсон, Г. П. Ревкевич

(кафедра физики твердого тела)

Обнаружены осциллирующие изменения объемного содержания фаз и разности концентрации атомов эрбия в них в сплаве Pd–Er после насыщения сплава водородом. Предложена модель, согласно которой это явление связано с конкуренцией восходящей и градиентной диффузии в неравновесной среде. Неравновесность среды обеспечивается наличием обогащенных водородом комплексов дефект–металл.

Изучение влияния водорода на атомную и дефектную структуру Pd и сплавов на его основе показало, что оно весьма разнообразно [1–5]. Так, в последние годы было установлено [3], что в Pd, Pd–Sm, Pd–Cu и других сплавах возникшие при шлифовке и полировке образцов ориентированные микронапряжения растяжения в результате насыщения водородом преобразуются в микронапряжения сжатия. Величина изменения напряжений растет при возрастании разности атомных радиусов палладия и легирующего компонента. Установлено, что водород подавляет перитектические реакции в сплавах Pd–Re [4] и приводит к появлению сегрегаций в сплавах Pd–Pt [5]. Однако все эти исследования не могут быть отнесены к классу *in situ*.

Между тем сплавы Pd–H и Pd–M–H являются открытыми неравновесными системами, и в связи с этим целесообразно проследить за поведением их структурных характеристик в режиме реального времени. Подобные исследования на палладиевых сплавах были начаты нами в работах [6–8], и тогда впервые было установлено, что, например, в сплавах Pd–W при релаксации после насыщения водородом происходят осциллирующие и бифуркационные изменения дефектной структуры. Одной из важнейших проблем в современной физике сплавов считается проблема фазовых превращений. Особый интерес представляет влияние водорода на характер фазовых превращений в сплавах. Для подобных исследований

очень удобны сплавы на основе палладия, поскольку в них растворяется большое количество водорода.

Целью настоящей работы было выяснение поведения насыщенной водородом системы Pd–Er, находящейся вблизи межфазной границы. Для реализации этой цели в настоящей работе поставлен прямой рентгенодифракционный эксперимент *in situ*. Это позволило проследить за тем, как меняется дифракционная картина по мере хранения образца после его насыщения водородом. Результаты, касающиеся трансформации микронапряжений, уже опубликованы в работе [9].

Методика эксперимента

Объектом исследования служил образец сплава Pd–8 ат.% Er, который после приготовления был гомогенизирован при температуре 900 °C в течение 24 ч и затем подвергнут закалке. После закалки поверхность образца механически шлифовалась и полировалась. Образец электролитически насыщался водородом при плотности тока 80 мА/см² в течение 60 мин и хранился на воздухе. Регистрация рентгеновской дифракционной картины была проведена в реальном масштабе времени на дифрактометре ДРОН-УМ2, сопряженном с персональным компьютером PC 486 DX2. Использовалось монохроматизированное Cu- $K_{\alpha 1}$ -излучение. Регистрировались дифракционные максимумы (111), (200), (220), (311).

Результаты эксперимента

В исходном состоянии дифракционные линии были достаточно размытыми и имели колоколообразную форму с одним максимумом. Положение линий показывало, как и в работе [3], что в этом состоянии существуют ориентированные микронапряжения, вызывающие увеличение межплоскостных расстояний в направлении нормали к поверхности. Величина напряжений составляла $\sigma = -110 \text{ кг/мм}^2$, период решетки $a = 3,941 \text{ \AA}$.

На рис. 1 приведены экспериментальные профили линии (220), зафиксированные в разные моменты времени после насыщения образца. Видно, что дифракционный максимум после насыщения переместился в область меньших углов дифракции 2θ . Это свидетельствует о том, что водород вошел в решетку изучаемого сплава с образованием твердого раствора внедрения. По мере хранения образца водород выходит из решетки и дифракционный максимум перемещается в сторону больших углов 2θ (при этом он проходит через положение, соответствующее исходному состоянию). Аналогично перемещались и другие максимумы.

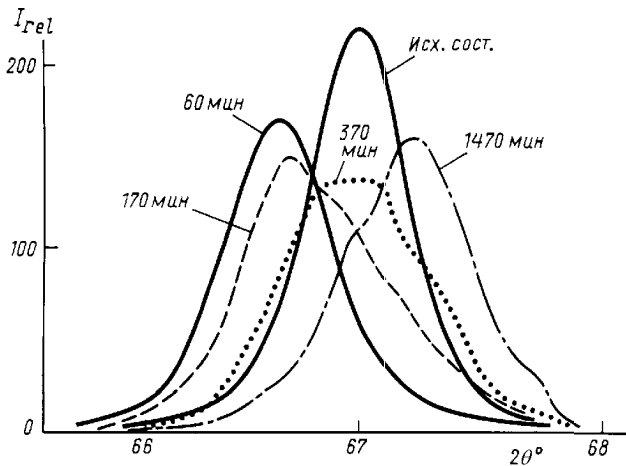


Рис. 1. Положение и форма дифракционной линии (220) сплава Pd-Er-H в разные моменты времени после насыщения образца водородом

Для состояния, отвечающего 48–52 ч хранения образца, $a = 3,946 \text{ \AA}$, т.е. параметр решетки несколько больше параметра для исходного состояния. Таким образом, в решетке остается мало водорода ($n_H/n_{Pd} = 0,020-0,025$). Через 185 сут параметр решетки уменьшился до значения, наблюдавшегося в исходном состоянии, т.е. весь водород вышел из решетки. Для времени хранения 48–52 ч $\sigma = +90 \text{ кг/мм}^2$, т.е. микронапряжения, как и в [3], изменили свой знак и величина их стала достаточно большой. (В работе [9] показано, что изменение знака σ происходит через 2–3 ч после насыщения.) Через 75 сут величина σ уменьшилась до 70 кг/мм^2 , и это значение оставалось неизменным по крайней мере в течение последующих 110 сут.

Форма максимума при насыщении меняется мало. Так, через 60 мин после насыщения видно лишь небольшое (на 15%) расширение максимума. Однако при дальнейшем хранении форма дифракционного

профиля заметно меняется и становится время от времени асимметричной. Так, через 170 мин со стороны больших углов 2θ появляется дополнительный максимум. После 370 мин хранения профиль вновь симметричен, но достаточно широк, и к тому же его верхушка имеет вид «столика». Подобная форма профиля может наблюдаться лишь в том случае, если дифракционная линия состоит из двух максимумов одинаковой интенсивности, расположенных на достаточно близком угловом расстоянии друг от друга. Примерно через 1000 мин профиль сужается и вновь становится явно асимметричным. Но теперь дополнительный максимум появляется со стороны меньших углов 2θ . Немонотонное изменение формы профиля происходит и при дальнейшем увеличении времени хранения. Профили линий (111), (200) и (311) также немонотонным образом изменяют свою форму по мере хранения образца.

Эти результаты позволяют сделать вывод, что после насыщения водородом в сплаве возникают процессы перераспределения атомов эрбия, которые идут как при малых временах хранения, когда в решетке много водорода, так и при достаточно больших, когда водорода в решетке мало. Отчетливо видна двухфазность сплава, при этом количество обогащенной эрбием фазы немонотонно меняется со временем (см. рис. 1).

Все экспериментальные кривые с помощью графического пакета были представлены в виде дублетов, компоненты которых описывались лоренцианами. Параметры этих компонент определялись из условия минимальности среднеквадратичного расхождения между рассчитанными и экспериментальными максимумами. Сопоставляя между собой площади компонент, можно было определить объемное содержание (долю) обогащенной и обедненной эрбием фаз, а также разность в концентрации эрбия в этих фазах.

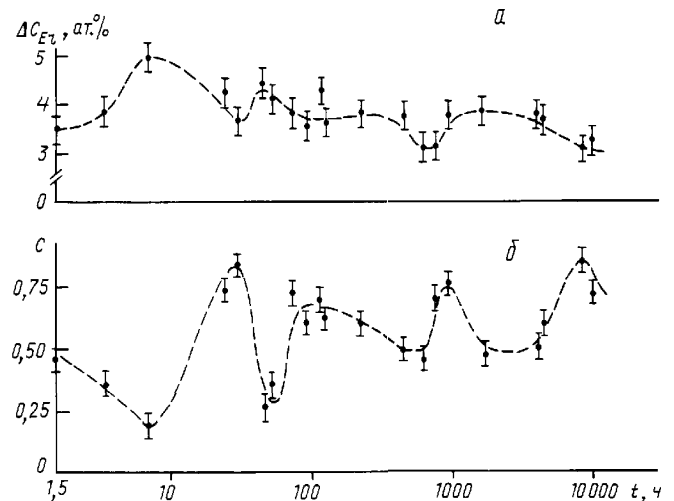


Рис. 2. Зависимость разности концентраций эрбия в богатой и бедной им фазах (а) и доли C богатой эрбием фазы (б) от времени

На рис. 2, б приведена зависимость доли обогащенной эрбием фазы (C) от времени хранения образца, полученная из анализа дифракционной линии (200). Величина C меняется со временем немонотонно

но. Через 90 мин после насыщения $C \approx 0,5$, за следующие 300 мин значение C уменьшилось более чем в два раза. Однако на вторые сутки C возросло до $0,75 \div 0,85$, а затем, на третьи сутки, C опять упало. Таким образом, зависимость $C(t)$ носит осциллирующий характер. За время наблюдения эта величина четыре раза достигает максимума, причем в максимумах ее значения примерно одинаковы и близки к $0,75$. В то же время минимумы на кривой со временем становятся все менее глубокими. Временные интервалы между соседними зарегистрированными максимумами постепенно растут, однако точный характер их роста пока не установлен, потому что проведение многомесечных непрерывных измерений оказалось невозможным. Осциллирующие изменения доли обогащенной эрбием фазы наблюдаются и для других ориентировок областей когерентного рассеяния относительно поверхности. Экстремумы для C в областях разных кристаллографических ориентировок не совпадают между собой по времени.

Рассмотрим, как изменяется со временем разность между концентрациями эрбия (ΔC_{Er}) в этих фазах. Напомним, что для исходного деформированного состояния дифракционные максимумы были одиночными, хотя и размытыми, что, казалось бы, свидетельствовало об однофазности образцов. Однако использование процедуры разложения дифракционных линий на компоненты показало, что экспериментальные максимумы для исходного состояния можно представить в виде дублетов, описываемых лоренцианами и расположенных под разными, хотя и близкими углами дифракции. На рис. 2, а приведены величины ΔC_{Er} для областей с ориентировкой плоскостей (100). В исходном состоянии ΔC_{Er} составляло 3 ат.% Er. Через 8 ч эта величина выросла до 5 ат.%, а затем постепенно уменьшилась до 3 ат.%. Последующие колебания ΔC_{Er} находятся примерно на уровне ошибок измерений. Аналогичные изменения в величине ΔC_{Er} по мере хранения образца наблюдаются и для областей других ориентировок.

Обсуждение результатов

Проведенный *in situ* рентгендифракционный эксперимент дал возможность получить две группы данных: временные зависимости положения и формы дифракционных максимумов. Изменение положения максимумов связано с вхождением водорода в кристаллическую решетку при насыщении и с уменьшением его количества и изменением знака ориентированных микронапряжений при дегазации. Изменение формы есть результат фазовых превращений, происходящих одновременно с выходом водорода из системы. Рассмотрим сначала первую из этих групп.

Смещение дифракционных максимумов в сторону больших углов 2θ может быть в первую очередь связано с уменьшением периода кристаллической решетки вследствие выхода из системы водорода. Однако уменьшение межплоскостных расстояний до значений более низких, чем до насыщения, явно свидетельствует об изменении знака микронапряже-

ний. До насыщения межплоскостные расстояния были увеличены, а поэтому разумно предположить, что в результате деформирования образца в нем образовались двумерные дефекты (возможно, дислокационные петли межузельного типа), окруженные атмосферами Коттрелла. Предположение о существовании атмосфер Коттрелла подтверждается тем, что, как было обнаружено в [3], при одинаковых условиях деформирования величина σ зависит от разности атомных радиусов палладия и легирующего металла. Назовем эти дефекты D-M-комплексами.

В результате насыщения микронапряжения меняют знак. Это можно объяснить следующим образом. При насыщении и последующей дегазации часть атомов водорода связывается с D-M-комплексами, причем удельный объем этих новых образований (назовем их H-D-M-комплексами) оказывается меньше суммы объемов несвязанных атомов водорода и дефектов. Последнее свидетельствует о существовании специфического притяжения между атомами водорода и дефектами.

С термодинамической точки зрения существование в металле как D-M-, так и H-D-M-комплексов, несомненно, приводит к неравновесности сплава, т. е. система Pd-Er-H неравновесна как до, так и после насыщения. Судя по тому, что σ после достижения максимума меняется очень медленно, H-D-M-комплексы весьма устойчивы и содержащая такие комплексы твердотельная система Pd-Er-H в течение всего времени исследования остается неравновесной.

Вторая группа экспериментальных данных — это впервые обнаруженные колебательные изменения формы дифракционных максимумов в процессе релаксации, которые связаны с осциллирующими изменениями состава и объемного содержания сосуществующих фаз, различающихся по концентрации эрбия. Как видно из экспериментальных данных, значения C и ΔC_{Er} меняются со временем немонотонно, многократно проходя через экстремумы. Характер изменения этих величин от времени зависит от ориентировки областей когерентного рассеяния относительно поверхности образца.

Модель рассматриваемого явления может состоять в следующем. Напомним, что при насыщении сплава водородом в нем (как в богатых, так и в бедных эрбием областях) возникают H-D-M-комплексы, концентрация водорода в которых выше средней, в силу чего они становятся своеобразными ловушками для атомов эрбия. К тому же количество водорода больше в тех областях, где больше эрбия. Возможно также, что водород неоднородно распределен по областям разной кристаллографической ориентировки. Вследствие восходящей диффузии H-D-M ловушки обогащаются эрбием [10, 11]. По этой же причине происходит и обогащение эрбием областей, в которых содержание эрбия изначально было выше, причем перемещение атомов эрбия идет из областей когерентного рассеяния разной ориентировки. Отток атомов эрбия в ловушки дополнительно стимулирует этот процесс. В результате происходит увеличение разности между концентрациями эрбия в обо-

гащенных и обедненных им областях. После того как эта разность начнет заметно превышать равновесные значения, усиливается градиентная диффузия, и процесс идет в противоположную сторону. Интересная особенность обнаруженного явления состоит в том, что диффузионный обмен атомов палладия и эрбия не сводится только к увеличению концентрации эрбия в богатых и ее понижению в бедных эрбием областях. Происходит также изменение числа самих областей, богатых и бедных эрбием. Последнее может быть связано только с тем, что на каких-то этапах процесса эволюции рассматриваемых систем происходит увеличение концентрации эрбия и в обедненных им областях. Важно, что доля богатой эрбием фазы достигает своего максимального значения в областях разной ориентировки в разное время. Множественность потоков и несовпадение их фаз и приводят к осцилляциям объемного содержания богатой и бедной эрбием фаз, а также к осцилляции содержания эрбия в этих фазах.

Таким образом, принципиальная основа обнаруженных фазовых превращений осциллирующего типа — неравновесность системы, связанная вначале с наличием D-M-комплексов, а затем с возникновением H-D-M-комплексов. Наличие неоднородного распределения атомов водорода и эрбия приводит за счет конкуренции восходящей и градиентной диффузии к появлению разнонаправленных и различных диффузионных потоков. Комплексы, периодически обогащаемые и обедняемые атомами эрбия, могут рассматриваться как своеобразные диссипативные структуры, а сами наблюдаемые фазовые превращения — как процессы самоорганизации таких диссипативных структур [12, 13]. Поэтому один из возможных вариантов построения теории обнаруженного явления — использование синергетических представлений о неравновесных фазовых переходах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 96-02-17263 и 99-02-16135).

Литература

1. Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. Водород и несовершенство структуры металлов. М.: Металлургия, 1979.
2. Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. М.: Мир, 1981. Т. 1.
3. Ревкевич Г.П., Миткова М.К., Кацнельсон А.А. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1993. № 6. С. 70 (Moscow University Phys. Bull. 1993. No. 6. P. 63).
4. Noh H., Flanagan Ted B., Sakamoto Y. // J. All. and Comp. 1995. 231. P. 10.
5. Sakamoto Y., Takao K., Flanagan Ted B. // J. All. and Comp. 1995. 231. P. 15.
6. Кацнельсон А.А., Сухорукова И.В., Ревкевич Г.П. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1994. № 2. С. 64 (Moscow University Phys. Bull. 1994. No. 2. P. 63).
7. Кацнельсон А.А., Олемской А.И., Сухорукова И.В., Ревкевич Г.П. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1994. № 3. С. 94 (Moscow University Phys. Bull. 1994. No. 3. P. 94).
8. Кацнельсон А.А., Олемской А.И., Сухорукова И.В., Ревкевич Г.П. // УФН. 1995. 165, № 3. С. 331.
9. Авдохина В.М., Кацнельсон А.А., Прокофьев Н.А., Ревкевич Г.П. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1998. № 2. С. 70 (Moscow University Phys. Bull. 1998. No. 2).
10. Ревкевич Г.П., Миткова М.К., Кацнельсон А.А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1997. № 2. С. 30 (Moscow University Phys. Bull. 1997. No. 2. P. 39).
11. Ревкевич Г.П., Миткова М.К., Кацнельсон А.А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1997. № 4. С. 27 (Moscow University Phys. Bull. 1997. No. 4. P. 40).
12. Николс Г., Пригожин И. Познание сложного. М.: Мир, 1990.
13. Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1980.

Поступила в редакцию
30.09.98