

УДК 548.571: 548.4: 539.216

ДИСКРЕТНЫЙ ХАРАКТЕР НЕМОНОТОННЫХ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ Pd-Ta-N ПРИ РЕЛАКСАЦИИ

В. М. Авдюхина, А. А. Анищенко, А. А. Кацнельсон, А. И. Олемской, Г. П. Ревкевич

(кафедра физики твердого тела)

E-mail: albert@solst.phys.msu.su

Методом рентгеновской дифрактометрии установлена квазидискретная зависимость положений максимумов составляющих дифракционных рефлексов от угла дифракции на дифрактограммах сплавов Pd-Ta при релаксации после гидрогенизации, которая может быть связана с многодолинной структурой термодинамического потенциала. В результате структурные превращения в процессе дегазации происходят путем переходов между долгоживущими метастабильными состояниями, отвечающими различным минимумам многодолинной структуры.

Насыщение водородом палладиевых сплавов приводит к неожиданным особенностям в характере структурной эволюции. Так, в [1–3] было обнаружено, что структурная эволюция после гидрогенизации имеет немонотонный характер, который сохраняется в изученных системах (Pd-Er-N, Pd-Ta-N, Pd-Mo-N) десятки тысяч часов. При этом в [3] для некоторых временных интервалов эволюции сплава Pd-Mo-N было обнаружено, что структурные превращения происходят между несколькими основными и дополнительными фазами. Одновременно было найдено, что дифракционные максимумы, либо их составляющие, в течение всего времени наблюдения остаются достаточно узкими. Совокупность этих данных может означать, что потенциальный рельеф рассматриваемых сплавов имеет многодолинную структуру [4], состоящую из разделенных барьерами долин с дискретным спектром метастабильных структурных состояний. В этом случае структурные превращения должны иметь прыжковый характер, поскольку вероятность существования системы в состояниях, отвечающих долинам, должны быть существенно больше (долгоживущие состояния), чем в состояниях, отвечающих потенциальным барьерам.

Цель данной работы — провести аналогичное исследование на сплаве Pd-Ta-N, что может позволить не только расширить экспериментальную базу обнаруженного явления, но и уточнить ранее предложенную модель немонотонной структурной эволюции.

1. Образцы, методика эксперимента и обработка результатов

Работа выполнена методами рентгеновской дифрактометрии [1–3] на автоматизированном дифрактометре ДРОН-УМ2 с использованием монохроматизированного $\text{Cu-K}\alpha_1$ -излучения. В работе исследовались сплавы Pd-7 at.% Ta-N. Поверхность исследуемых образцов после резки на станке шли-

фовалась и полировалась. Электролитическое насыщение сплавов водородом проводилось неоднократно, причем в данной работе представлены результаты, полученные после шестого насыщения (время насыщения 30 мин, плотность тока 160 мА/см²) для дифракционного максимума 311. Картина для других максимумов в основных чертах совпадает с той, которая представлена здесь.

Форма дифракционных максимумов при насыщении водородом и последующей релаксации сильно и при этом немонотонно менялась, в связи с чем оказалось необходимым методами, основанными на использовании программы «Origin», изучить характер этих изменений. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в процессе релаксации в системе происходят немонотонные структурные превращения, изучению новых особенностей которых и посвящена эта работа.

Укажем, что, как показано в [1–3], в результате шлифовки и полировки образцов сплавов палладия в них возникают дефектные комплексы, порождающие из-за сил изображения упругие напряжения, которые приводят к зависящему от индексов Миллера hkl росту межплоскостных расстояний. После насыщения водородом [1–3] (и вакансиями [5]) этот рост сменяется сжатием, показывающим, что дефектные комплексы поглощают большое количество не только водорода, но и вакансий.

2. Результаты эксперимента

Изменения положения и формы дифракционных максимумов на примере эволюции дифракционного максимума 311 сплава Pd-Ta-N после шестого насыщения водородом показаны на рис. 1, а изменения положения и интенсивности составляющих этого максимума — в табл. 1–2 и на рис. 2 (положения максимумов составляющих даны в градусах 2θ , нижние индексы соответствуют долям интенсивности рассматриваемой составляющей). Отметим, что данные, полученные после других насыщений и

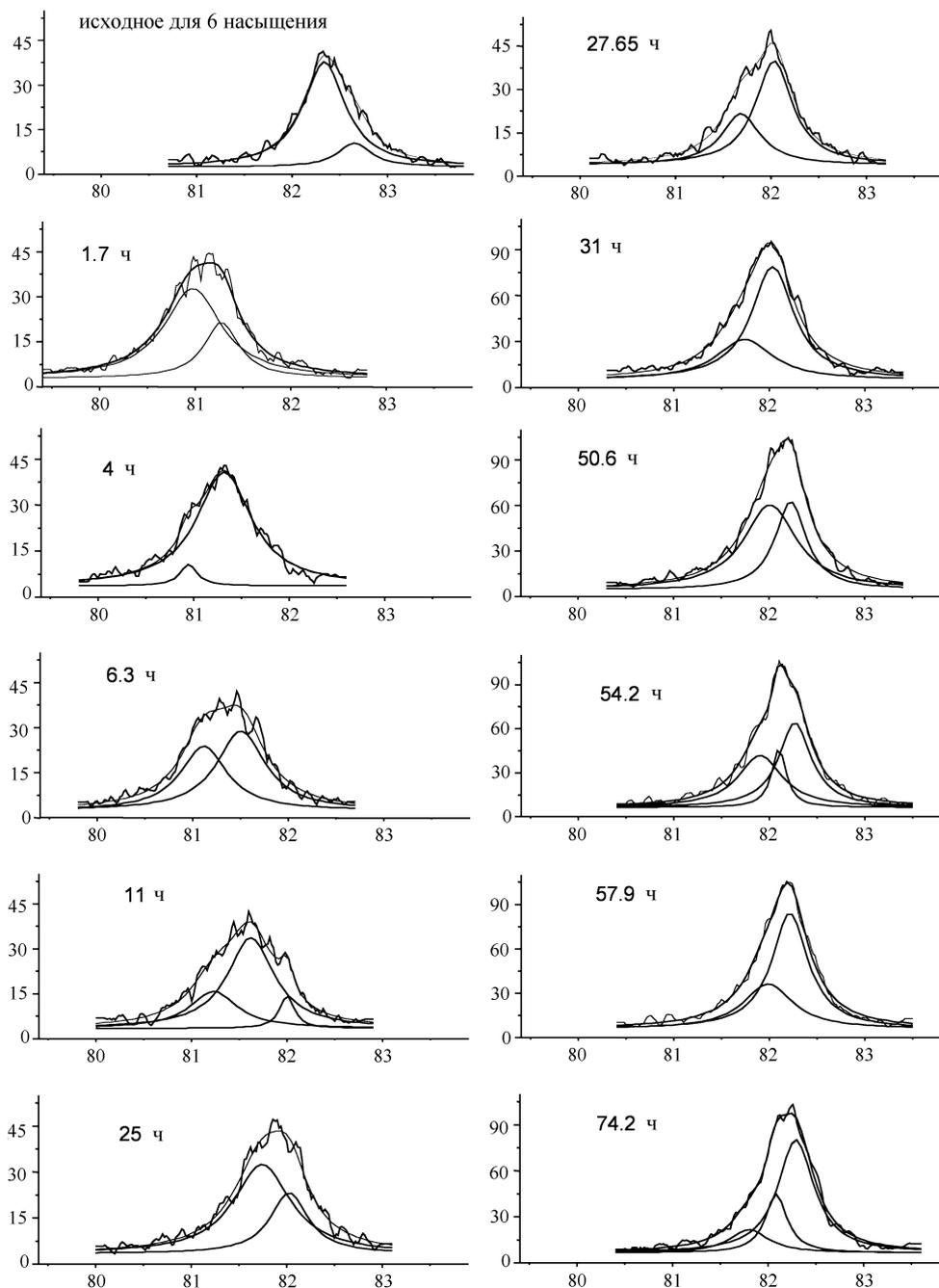


Рис. 1. Изменение дифракционного профиля 311 для Pd-Ta в процессе эволюции после шестого насыщения водородом

для других дифракционных максимумов, в основных чертах сходны с представленными в настоящей работе.

Из рис. 1 видно, что в результате шестого насыщения и релаксации в течение 1.7 ч дифракционный максимум сместился в сторону меньших углов дифракции, причем доля интенсивности составляющей под меньшими углами дифракции (соответствующие области когерентного рассеяния обогащены танталом) стала меньше. Эти данные означают, что при гидрогенизации водород входит в систему, причем количество вошедшего водорода, в согласии

с литературными данными, оказалось больше в более богатой палладием фазе. Затем начинается выход водорода из системы и трансформирование дефектных комплексов, которые в согласии с ранее проведенными исследованиями [1–3] сопровождаются смещением дифракционного максимума в сторону больших углов дифракции. Одновременно с этим обнаруживаются немонотонные фазовые превращения, имеющие весьма сложный характер и состоящие, во-первых, в трансформировании системы то в двухфазную (иногда даже в практически однофазную), то в трехфазную (для других дифрак-

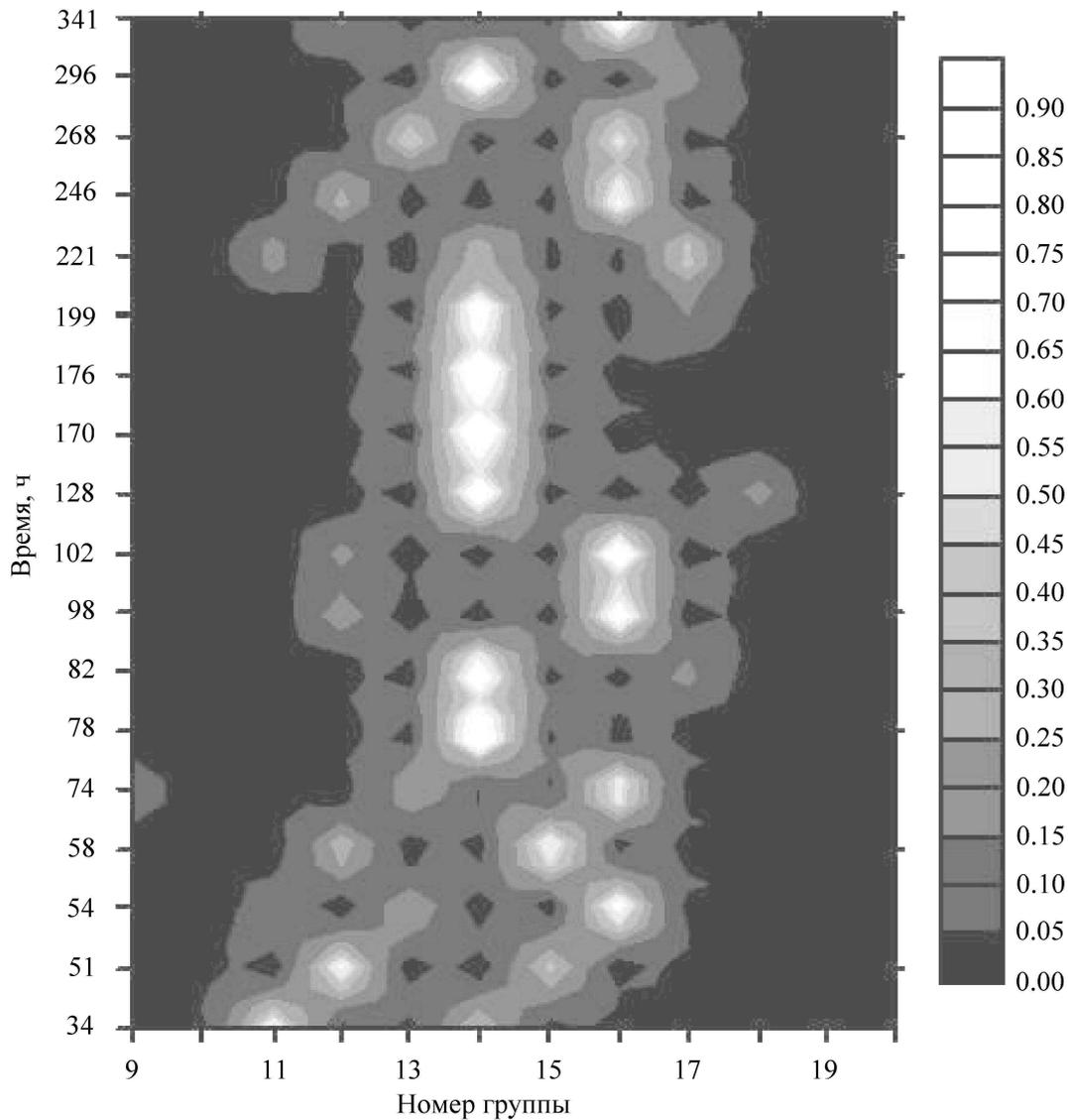


Рис. 2. Распределение положений и интенсивности составляющих дифракционных максимумов в конфигурационном пространстве

Таблица 1

Структурная эволюция дифракционного максимума 311 на стадии быстрой дегазации после шестого насыщения

Время	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	$\langle 2\theta \rangle$
1.7	80.97 ₇₂		81.27 ₂₈										81.03
4.6	80.95 ₅			81.32 ₉₅									81.29
6.3		81.12 ₄₃				81.51 ₅₇							81.34
8.5		81.10 ₇			81.44 ₆₈				81.73 ₂₅				81.49
11			81.23 ₂₇				81.62 ₆₆					82.00 ₇	81.54
25									81.74 ₆₉			82.03 ₃₁	81.83
27.7								81.68 ₃₅				82.03 ₆₅	81.91

ционных максимумов, например для 220, наблюдаются и более сложные трансформации, которые будут нами рассмотрены в последующих работах), во-вторых, в изменении положений составляющих дифракционных максимумов (обусловленных изменением концентрации компонент металлов, водорода и дефектов) и, в-третьих, в очень сильном изменении соотношения интенсивностей составля-

ющих (это соответствует радикальному изменению соотношения объемов этих фаз). После завершения смещения максимума 220 в сторону больших углов дифракции на дифрактограммах отмечаются лишь стохастические колебания положения максимума, на что мы уже обращали внимание в [2].

Наиболее интересными результатами являются представленные в табл. 1 и 2, а также на рис. 2

Таблица 2

Структурная эволюция после шестого насыщения для максимума 311

Время	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	$\langle \vartheta \rangle$
Исх.									82.34 ₈₆			82.65 ₁₄	82.56
сост.													
31	81.78 ₃₅			82.03 ₃₈					82.31 ₂₇				82.02
34			81.91 _{.63}			82.17 _{.37}							82.01
51				82.01 _{.62}			82.22 _{.38}						82.09
54			81.90 _{.06}		82.10 _{.23}			82.27 _{.71}					82.21
58				81.99 _{.34}			82.22 _{.66}						82.14
74	81.80 _{.15}				82.08 _{.21}			82.29 _{.64}					82.17
78		81.86 _{.02}				82.18 _{.90}					82.43 ₈		82.17
82						82.15 _{.82}			82.35 _{.18}				82.19
98				81.98 _{.23}				82.28 _{.77}					82.21
102				81.98 _{.18}				82.25 _{.82}					82.20
128						82.17 _{.80}				82.39 _{.20}			82.21
170						82.18 _{.96}				82.38 _{.04}			82.19
176						82.19 _{.99}					82.45 _{.01}		82.19
199						82.17 _{.83}							82.20
221			81.92 _{.22}			82.18 _{.33}			82.32 _{.17}				82.19
246				82.01 _{.31}				82.25 _{.69}	82.34 _{.45}				82.18
268					82.09 _{.46}			82.27 _{.54}					82.19
296						82.16 _{.82}			82.34 _{.18}				82.19
341				82.00 _{.17}				82.25 _{.83}					82.21

данные, демонстрирующие, что распределение максимумов составляющих рассматриваемого дифракционного максимума в 2ϑ -пространстве не является непрерывным. Вся совокупность данных о положениях максимумов составляющих оказывается распределенной между некоторым числом групп — столбцов, которые мы для удобства изложения перенумеровали (весьма условно).

Рассмотрим сначала данные, полученные для этапа быстрой дегазации (табл. 1). Составляющие максимума, полученные через 1.7 ч после насыщения, расположены в 1 и 3-й группах, причем интенсивность составляющей в первой из этих групп в 2.5 раза больше, чем во второй. Через 2.9 ч интенсивность первой из этих составляющих уменьшилась примерно в 20 раз, а вторая переместилась в 4-ю группу, и ее интенсивность выросла примерно в три раза. Еще через 1.7 ч составляющая из первой группы исчезла, а из 4-й — расщепилась на две составляющие, относящиеся ко 2 и 6-й группам. Через 1.8 ч резко ослабла составляющая из второй группы, а составляющая из 6-й расщепилась на составляющие, относящиеся к 5 и 9-й группам. При этом первая из них оказалась в три раза интенсивнее второй. Таким образом, данные, относящиеся к этапу сравнительно быстрой дегазации, показывают, что хотя усредненные значения $\langle \vartheta \rangle$ растут, структурные превращения имеют явно скачкообразный и при этом немонотонный характер. Отметим, что эти скачки далеко не всегда направлены в сторону увеличения 2ϑ . В связи с этим важно рассмотреть характер структурных превращений на следующем этапе, на котором закономерное смещение дифракционных максимумов в сторону больших

углов дифракции уже не происходит (хотя структурные превращения по-прежнему наблюдаются). Эти данные представлены в табл. 2 и на рис. 2. Из табл. и рис. видно, что, действительно, положения максимумов указанных составляющих распределены между рядом четко различимых групп, переходы между которыми в процессе эволюции по-прежнему носят скачкообразный характер. Ограничимся лишь несколькими примерами.

Так, дифракционный максимум, полученный через 34 ч после насыщения, состоит из двух составляющих, расположенных в 11-й и 14-й группах (интенсивность первой из них в два раза больше, чем второй). Через 20 ч первый из этих максимумов ослабевает в 2 раза, а второй расщепляется на два (в 13 и 16-й группах). Через 4 ч трехфазный максимум превратился в двухфазный (составляющие находятся в 12 и 15-й группах), а еще через 16 ч максимум опять стал состоять из трех составляющих, расположенных в 9, 13 и 16-й группах.

Рассмотрим теперь, как трансформируются составляющие на завершающей стадии данного исследования. В интервале 245–341 ч после насыщения измерения были проведены через 246, 268, 296 и 341 ч. Во всех случаях дифракционный максимум состоял из двух составляющих. Однако и положения этих составляющих, и их интенсивности заметно менялись в процессе эволюции. Так, для первого из этих состояний составляющие были расположены в 12 и 16-й группах, причем интенсивность первой из этих составляющих была в 2 раза слабее, чем во второй. В следующем состоянии первая из составляющих переместилась в 13-ю группу, и ее интенсивность выросла в полтора раза. В третьем

из рассматриваемых состояний составляющие переместились соответственно в 14 и 17-ю группы, причем первая из составляющих усилилась почти в два раза, а вторая ослабла в три раза. Наконец, для следующего состояния составляющие переместились в 12 и 16-ю группы, причем первая из них ослабла в пять раз, а вторая соответственно в такое же количество раз усилилась. Таким образом, идея о квазидискретном характере распределения положений составляющих подтверждается данными, приведенными в обеих таблицах. Приведенные в табл. 2 данные мы проиллюстрировали рис. 2, на котором представлены распределение положений составляющих дифракционных максимумов и их интенсивности в зависимости от времени и номера группы. Хорошо виден скачкообразный характер изменения положения и интенсивности этих составляющих, стохастичность и немонотонность их трансформаций.

Подведем некоторые итоги анализа изменений рассматриваемых структурных характеристик.

Во-первых, оказалось, что после завершения процесса смещения $2\vartheta_{mc}$ (положения максимумов составляющих) в сторону больших значений (связанного с уменьшением периода решетки и увеличением эффекта упругого сжатия) обнаруживаются небольшие колебания центра тяжести дифракционного максимума $\langle 2\vartheta \rangle$. Поскольку период решетки в матрице определяется концентрацией компонент, эти колебания могут быть связаны только с перемещением водорода и вакансий между матрицей и дефектными комплексами.

Во-вторых, временная зависимость приведенных в табл. 1 и 2 и на рис. 2 значений $2\vartheta_{mc}$ указывает на скачкообразный механизм изменений групп сосуществующих фаз со временем. Направления этих скачков, как и сопряженные с ними изменения интенсивности составляющих, имеют явно стохастический характер и направлены в разные стороны. В целом можно сказать, что в системе происходят стохастические процессы изменения наборов составляющих и соотношения интенсивности компонент.

Таким образом, эволюция системы после гидрогенизации характеризуется следующими основными процессами: а) выходом водорода на поверхность или в межзеренные границы; б) перемещением водорода и вакансий между ловушками и матрицей, приводящим к «дрожанию» $\langle 2\vartheta \rangle$; в) скачками системы между различными состояниями матрицы, которые носят стохастический характер.

Итак, продемонстрированные в данной работе результаты четко свидетельствуют о квазидискретном характере зависимости положений максимумов составляющих от периода кристаллической решетки и, стало быть, о возникновении многоуровневого рельефа термодинамического потенциала с квазидискретным спектром метастабильных структурных состояний. Поскольку этот спектр должен зависеть

от состава сплава, наиболее четко он должен выявляться после завершения стадии быстрой дегазации, как и наблюдается в эксперименте (см. табл. 1 и 2). Отметим, что рассматриваемое здесь явление было впервые обнаружено в работе [3] для эволюции сплава Pd–Mo–H между 23.6 и 121 ч после насыщения на примере дифракционного максимума 200, но полученные в настоящей работе данные существенно дополняют найденные в [3].

3. Обсуждение результатов

Приведенные данные показывают, что положения максимумов составляющих дифракционных пиков сплавов Pd–Mo–H и Pd–Ta–H распределены квазидискретным образом. Согласно работам [4–6], это связано с тем, что исходная кристаллическая структура преобразуется в конечную не непосредственно, а через ряд промежуточных метастабильных состояний. Одной из наиболее распространенных трансформаций такого рода является образование одномерных длиннопериодных структур [4, 6, 7]. Для таких структур характерна их неравновесность, в связи с чем стандартные методы термодинамического анализа оказываются неприменимыми. В некоторых случаях подобные структуры связаны с особенностями электронного спектра [4, 7], возникающими с приближением поверхности Ферми к границе зоны Бриллюэна. Важной чертой является существенная зависимость картины эволюции таких структур от положений соответствующих дифракционных максимумов.

Для выяснения указанной картины будем следовать предположению [2, 8, 9], согласно которому в сплавах Pd–Ta–H немонотонные изменения фазового состава, включая стадии с образованием до пяти фаз, могут быть объяснены сложным рельефом термодинамического потенциала в пространстве состояний, характеризуемым множеством минимумов различной глубины (многодолинная структура). Поскольку вероятность появления структур, соответствующих минимумам такого рельефа, намного выше, чем для максимумов, то в эксперименте проявляются только те, что отвечают минимумам, и обнаруживается дискретная зависимость положений максимумов от угла дифракции 2ϑ . В результате данные, приведенные в табл. 1 и 2 и на рис. 2, согласуются с фрактальной картиной иерархического устройства пространства состояний [10], отражаемой зависимостью термодинамического потенциала от волнового вектора \mathbf{k} (рис. 3).

Указанная картина объясняется тем, что исследуемым сплавам присуще образование различного рода комплексов, которые под действием упругих напряжений выстраиваются в иерархически соподчиненные структуры. Основное направление эволюции такой системы определяется переходом между близкими минимумами термодинамического потенциала, которые отвечают фазам, наиболее ярко

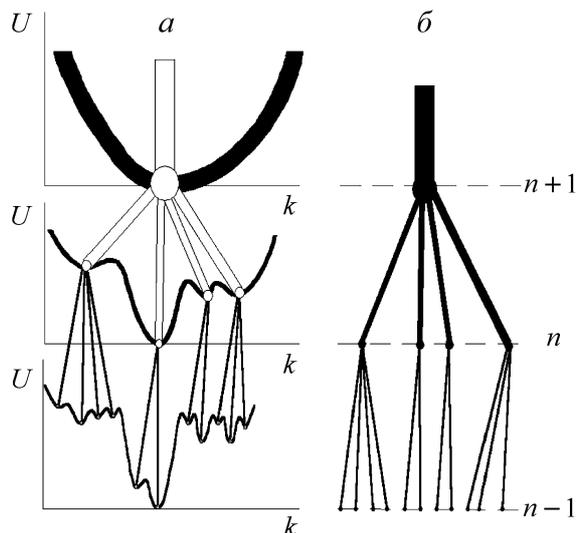


Рис. 3. Многодолинная структура распределения термодинамического потенциала

проявляющимся после насыщения водородом. Дальнейшая эволюция связана с перераспределением атомов водорода и вакансий между ловушками, возникающими на начальной стадии, а также матрицей. Они удерживают водород и вакансии даже после ухода основной его части, способствуя перемещениям атомов палладия и тантала в самой матрице. Поскольку эволюция структуры сводится к переходам между минимумами термодинамического потенциала, отвечающими разным фазам, то она носит дискретный характер, определяемый скачками между метастабильными, долгоживущими состояниями системы. Принципиально важную роль играют при этом флуктуации, обеспечивающие такие скачки, а следовательно, и сами переходы [11].

Согласно работе [9], эволюция структуры многофазных сплавов на основе Pd-H обнаруживает немонотонное поведение, исследование которого достигается в рамках представления Эдвардса. При этом использовалась система Лоренца, параметризующая структурное состояние объемной долей богатой Pd фазы. Проведенное рассмотрение показывает, что в исследуемых сплавах стохастический характер проявляется не только в эволюционном поведении, но и в структурных изменениях, которые обнаруживают к тому же дискретный характер.

Приведенная картина позволяет понять еще одну особенность поведения исследованных сплавов. Она состоит в том, что на всех стадиях исследования дифракционные максимумы (или их составляющие) сохраняют, как правило, малую ширину (см. также [1–3]). Один из вариантов объяснения этих данных состоит в том, что вследствие сравнительно небольшого числа возможных метастабильных состояний

система как бы скачет между ними, и это приводит не к уширению дифракционных максимумов, а к их трансформации в «многопиковые». В конечном счете это означает, что многодолинность, возникающая за счет коллективных эффектов взаимодействий между составляющими систему атомами, дефектами и их комплексами, оказывается достаточно устойчивой, и ее трансформации, происходящие вследствие перемещений атомов водорода и вакансий, сводятся к «перескакиванию» системы между долинами, как правило, близкими. При этом ширина составляющих дифракционных максимумов задается размерами и дефектными структурами ОКР соответствующих фаз. Перемещение вакансий и водорода, происходящее не только между дефектными областями и матрицей, но и между ОКР различных фаз, обеспечивает скачкообразное изменение сосуществующих фаз.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 02-02-16537 и 03-02-06690). Авторы благодарят А.А. Сидорчука за помощь в проведении экспериментов.

Литература

1. Авдюхина В.М., Кацнельсон А.А., Ревкевич Г.П. // Кристаллография. 1999. **44**. С. 49.
2. Авдюхина В.М., Кацнельсон А.А., Ревкевич Г.П. и др. // Альтернативная энергетика и экология. 2000. **1**, №1. С. 11.
3. Авдюхина В.М., Анищенко А.А., Кацнельсон А.А., Ревкевич Г.П. // Перспект. материалы. 2001. №6. С. 12.
4. Олемской А.И., Кацнельсон А.А. // Успехи физики металлов. 2002. **3**, №1. С. 1.
5. Авдюхина В.М., Анищенко А.А., Кацнельсон А.А., Ревкевич Г.П. // Перспект. материалы. 2001. №4. С. 5.
6. Николин В.И. Многослойные структуры и политипизм в металлических сплавах. Киев, 1984.
7. Вуль Д.А., Кривоглаз М.А. // ФММ. 1981. **51**. С. 231.
8. Авдюхина В.М., Кацнельсон А.А., Олемской А.И., Ревкевич Г.П. // Перспект. материалы. 2001. №3. С. 5.
9. Авдюхина В.М., Кацнельсон А.А., Олемской А.И. и др. // ФТТ. 2002. **44**, №6. С. 979.
10. Олемской А.И., Флат А.Я. // УФН. 1993. **163**, №12. С. 331.
11. Хорстемке В., Лефевр Р. // Индуцированные шумом переходы. М., 1987.

Поступила в редакцию
04.06.03