

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 669.017.3:533.77

ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА И ИНДУЦИРУЕМЫЙ НАВОДОРОЖИВАНИЕМ
РАСПАД СПЛАВА Pd — 5,8 ат. % Sm

Г. П. Ревкевич, М. А. Князева, М. К. Миткова*)

(кафедра физики твердого тела)

Измерены интегральные интенсивности и ширины рентгеновских дифракционных максимумов для сплава Pd — 5,8 ат. % Sm. Установлено, что при насыщении сплава водородом в нем идет перестройка дислокационной структуры и образование зародышей богатой самарием фазы. Процесс распада продолжается и при вылеживании образца при комнатной температуре. При вылеживании изменение дефектной структуры обусловлено процессами распада.

Проблема структурных изменений, происходящих в палладии и его сплавах при их насыщении водородом, имеет два аспекта. Прежде всего, если при насыщении образуется богатая водородом β -фаза, то проблема связана с тем, что β -фаза имеет существенно больший удельный объем, чем бедная водородом α -фаза [1—4].

Другой аспект проблемы — это влияние атомов водорода на атомное распределение, а также их взаимодействие с уже имеющимися и вновь образующимися дефектами. Поведение атомов водорода оказывается разным в разных сплавах Pd—Me, даже образующих непрерывный ряд твердых растворов. Так, в сплаве Pd — 15 ат. % Cu [5], в котором существует локальный ближний порядок, насыщение водородом привело лишь к образованию точечных дефектов, тогда как в сплаве Pd — 15 ат. % Pt увеличилась степень ближнего порядка [6].

Тем более разнообразным может быть влияние водорода в распадающихся сплавах Pd—Me. Предлагаемая работа является одной из первых в этом направлении: в ней изучена дефектная структура, возникающая при насыщении водородом распадающегося сплава Pd — 5,8 ат. % Sm, в котором β -фаза не образуется.

Материалы, методика эксперимента и обработки результатов

В качестве объектов исследования были выбраны образцы сплавов Pd — 5,8 и 8,2 ат. % Sm. Подробности методики эксперимента можно найти в [7]. Здесь сделаем только необходимые в рамках данной статьи дополнения. Измерялись интенсивность и интегральная ширина для двух порядков отражения от семейства плоскостей (100) и (111). Анализ интегральных интенсивностей позволял обнаруживать преобладающее влияние экстинкции [8] ($I(hkl)/I(2h2k2l) < 1$) и дефектов I класса [9] ($I(hkl)/I(2h2k2l) > 1$), а также определять полный объем $V(hkl)$ областей когерентного рассеяния (ОКР), участвующих в образовании данного дифракционного максимума. Рост эффекта экстинкции означает уменьшение плотности дислокаций в стенках, а рост влияния квазиДебаевского фактора $\exp[-2B(h^2+k^2+l^2)]$ означает либо увеличение плотности дефектов I класса, либо увеличение их мощности, либо и то и другое.

Из анализа ширины дифракционных максимумов определялись параметры субструктуры: размер D областей когерентного рассеяния (ОКР) и величина микродеформаций ϵ в них. Увеличение D означает

*) Болгария.

полное исчезновение дислокационных стенок. При этом возрастают эффекты экстинкции. Рост ϵ может быть связан с ростом плотности хаотических дислокаций, с ростом плотности и размеров достаточно больших выделений новой фазы, с ростом плотности других дефектов II класса [9].

Результаты эксперимента

Сплав Pd — 5,8 ат. % Sm. В таблице приведены нормированные интегральные интенсивности для двух порядков отражения от семейства плоскостей (100) и (111), их отношение, полный рассеивающий объем $V(hkl)$ для этих семейств плоскостей, параметр B для трех состояний образца; там же приведены параметры субструктуры.

Видно, что после насыщения образца водородом интенсивность максимума (111) уменьшилась примерно в 3 раза, а интенсивность максимума (222) увеличилась в 1,5 раза. Отношение интенсивностей уменьшилось более чем в 4 раза.

При вылеживании образца при комнатной температуре интенсивности изменяются в противоположном направлении. Интенсивность максимума (111) возрастает, достигая величины, близкой к исходной, а линия (222), наоборот, ослабляется. Отношение $I(111)/I(222)$ вновь становится больше единицы.

Аналогичная картина наблюдается и для максимумов (200) и (400): при насыщении отношение $I(200)/I(400)$ уменьшается до 0,25 против 1 в исходном состоянии. При вылеживании интенсивность максимума (200) растет. Максимум (400) размывается настолько сильно, что его невозможно зафиксировать.

Рассмотрим результаты, полученные для параметров субструктуры. Размер D ОКР (111) во всех состояниях остается неизменным, размер ОКР (100) при насыщении возрастает минимум в 5 раз. Микродеформации при насыщении проходят через максимум.

Таким образом, все данные показывают, что непосредственно после насыщения (результаты получены в первые 2 ч после насыщения) резко возрастают эффекты экстинкции, а при вылеживании образца, наоборот, основное влияние на картину рассеяния оказывает наличие дефектов I класса.

Исходя из этого, предположим, что в исходном состоянии и при вылеживании малы экстинкционные эффекты, а для состояния непосредственно после наводороживания можно пренебречь влиянием квазидебавевского множителя $\exp[-2B(h^2+k^2+l^2)]$. В рамках этих предположений были рассчитаны величины B и $V(hkl)$. Для ОКР (111) объем, практически совпадая для первого и третьего состояний, резко возрастает при насыщении. Рост V наблюдается и для ОКР (100).

Сплав Pd — 8,2 ат. % Sm. Результаты измерений и расчетов приведены в таблице. При отжиге образца интенсивность линии (111) практически не меняется, интенсивность линии (222) возрастает всего на 10%, но теперь линия состоит из двух максимумов. Это свидетельствует о том, что в результате отжига в ОКР (111) произошел распад. Линия (400), несмотря на то что для нее угол дифракции больше, остается одиночной; возрастает лишь ее интенсивность (в 1,7 раза). Отношение интенсивностей становится меньше единицы.

Параметры субструктуры при отжиге меняются следующим образом: размер ОКР (100) увеличивается в 5 раз, тогда как размеры ОКР (111) остаются неизменными. Микродеформации в резко возрастают в ОКР обеих ориентировок.

Состояние	$I(111)$	$I(222)$	$\frac{I(111)}{I(222)}$	$V(111)$	$B(111)$	$D(111) \cdot 10^8$ см	$e(111) \cdot 10^8$	$I(200)$	$I(400)$	$\frac{I(200)}{I(400)}$	$V(100)$	$B(100)$	$D(100) \cdot 10^8$ см	$e(100) \cdot 10^8$
Исходное деформированное	11,4 ($\pm 0,3$)	9,6 ($\pm 0,5$)	1,2 ($\pm 0,1$)	12 (± 2)	0,010 ($\pm 0,0015$)	15 (± 3)	3,2 ($\pm 0,3$)	15,8 ($\pm 0,5$)	15,6 ($\pm 0,8$)	1,0 ($\pm 0,1$)	16 (± 2)	0	2,6 ($\pm 0,3$)	2,1 ($\pm 0,2$)
	3,9 ($\pm 0,2$)	14,4 ($\pm 0,7$)	0,27 ($\pm 0,03$)	22 (± 3)	0	15 (± 3)	4,5 ($\pm 0,5$)	8,7 ($\pm 0,3$)	35,0 (± 2)	0,25 ($\pm 0,03$)	60 (± 9)	0	15 (± 3)	4,5 ($\pm 0,5$)
После наклепа и выдержки (плотность тока 40 мА/см ² , 60 мин)	10,4 ($\pm 0,3$)	5,3 ($\pm 0,3$)	2,0 ($\pm 0,2$)	13 (± 2)	0,037 ($\pm 0,005$)	15 (± 3)	3,5 ($\pm 0,3$)	19,7 ($\pm 0,6$)	—	—	—	—	—	—
Сплав Pd — 5,8 ат. % Sn														
Исходное деформированное	10,8 ($\pm 0,3$)	9,0 ($\pm 0,5$)	1,2 ($\pm 0,1$)	11 (± 2)	0,010 ($\pm 0,0015$)	15 (± 3)	2,4 ($\pm 0,2$)	24,8 ($\pm 0,7$)	18,3 ($\pm 0,9$)	1,4 ($\pm 0,14$)	27 (± 4)	0,014 ($\pm 0,002$)	2,8 ($\pm 0,3$)	2,6 ($\pm 0,3$)
	10,2 ($\pm 0,3$)	10,3 ($\pm 0,5$)	1,0 ($\pm 0,1$)	10 (± 2)	0	15 (± 3)	5,6 ($\pm 0,6$)	24,0 ($\pm 0,7$)	31,0 ($\pm 1,5$)	0,8 ($\pm 0,08$)	37 (± 5)	0	15 (± 3)	5,6 ($\pm 0,6$)
После отжига (4 ч, 400°C)														
Сплав Pd — 8,2 ат. % Sn														

Полный рассеивающий объем при отжиге меняется слабо: для ОКР (100) он возрастает на 30%, для ОКР (111) остается практически неизменным.

Обсуждение результатов

Качественно наблюдаемые изменения дифракционной картины для обоих исследуемых образцов одинаковы. Это может свидетельствовать о том, что развитие дефектной структуры в обоих сплавах идет в одном и том же направлении.

Начнем обсуждение результатов с образца сплава Pd — 8,2 ат. % Sm, поскольку для него можно предсказать изменение дефектной структуры в процессе такой процедуры, как отжиг. Так как при температуре 400 °С сплав Pd — 8,2 ат. % Sm распадается [10], то при отжиге в образце идут два процесса: распад и отжиг в «чистом» виде. На начальных стадиях распада образование малых по размеру выделений фазы Pd₇Sm [10] должно приводить к росту величины *B*, так как выделения малых размеров являются дефектами I класса. Увеличение размеров выделений переводит их в разряд дефектов II класса. Следовательно, в процессе распада может происходить и размытие дифракционных максимумов. Отжиг в «чистом» виде приводит прежде всего к уменьшению плотности дислокаций, как хаотически распределенных, так и образующих стенки. В дифракционной картине это должно проявляться как уменьшение ширины дифракционных максимумов и рост экстинкционных эффектов. Получаемая в эксперименте дифракционная картина будет отображать состояние, являющееся результатом этих двух процессов.

Согласно [7], при отжиге образца Pd — 8,2 ат. % Sm процесс распада в ОКР (111) идет более интенсивно, чем в ОКР (100). Уже имевшиеся и часть образовавшихся при отжиге зародышей новой фазы успевают дорасти до таких размеров, что дают свой дифракционный максимум (расщепление линии (222)), часть зародышей достигает меньших размеров и переходит в разряд дефектов II класса. Последнее приводит к росту микродеформаций в ОКР этой ориентировки. Плотность дислокаций в стенках остается практически неизменной, о чем свидетельствует практически постоянная величина *V*(111).

В ОКР (100) изменение картины рассеяния связано прежде всего с отжигом в чистом виде: исчезают дислокационные стенки и уменьшается плотность дислокаций в оставшихся. Процесс распада проявляется лишь в росте *ε*: часть выделений новой фазы успевает дорасти до размеров, соответствующих дефектам II класса.

Рассмотрев состояние образца после отжига, приходим к выводу, что достаточно большая величина *B* в исходном состоянии связана с тем, что в образце уже есть выделения новой фазы, но размеры их малы. Микродеформации *ε*, по-видимому, в основном обусловлены наличием хаотических дислокаций. При отжиге идет рост размера выделений и уменьшение плотности дислокаций в стенках.

Обратимся теперь к образцу Pd — 5,8 ат. % Sm. В исходном состоянии параметры субструктуры этого образца близки по величине к таковым в образце сплава Pd — 8,2 ат. % Sm. Однако величина *B* оказывается существенно разной в ОКР разных ориентировок: в ОКР (100) она практически нулевая, а в ОКР (111) равна 0,010. Этот факт можно рассматривать как подтверждение того, что в исходном состоянии образца основными дефектами I класса являются зародыши новой фазы Pd₇Sm, количество и размеры которых зависят от кристаллогра-

фической ориентировки. Тот факт, что величина ϵ в ОКР (111) больше, чем в ОКР (100), по-видимому, связан с тем, что в ОКР (111) есть зародыши достаточно больших размеров.

При насыщении образца процесс трансформации дислокационной структуры идет с существенно большей скоростью, чем процесс распада. Об этом свидетельствует не только факт чрезвычайно большого экстинкционного эффекта, но и значительное увеличение рассеивающего объема V . Рост V можно объяснить тем, что при насыщении ОКР поворачиваются так, что нормали к соответствующим плоскостям в них устанавливаются вдоль потока атомов водорода, т. е. по нормали к поверхности образца. Это и приводит к увеличению числа ОКР, находящихся в отражающем положении. Уменьшение угла мозаичности при подобном развороте нормалей связано с уменьшением плотности дислокаций в дислокационных стенках. Угол мозаичности уменьшается и между теми ОКР, которые уже были в отражающем положении. Это проявляется в росте размеров ОКР и росте экстинкционных эффектов.

При вылеживании образца рассеивающий объем практически возвращается к исходной величине, т. е. повернутые (при насыщении) вдоль потока атомов водорода нормали к соответствующим плоскостям вновь разворачиваются. Уменьшаются и экстинкционные эффекты.

О том, что при насыщении водородом идет и распад, можно судить лишь по росту величины ϵ , поскольку изменения в интенсивности, связанные с наличием дефектов I класса, существенно перекрываются экстинкционными эффектами. Имеющиеся в ОКР (111) выделения новой фазы при насыщении растут и переходят в разряд дефектов II класса, что обеспечивает рост ϵ в 1,5 раза. Возможно, что при насыщении образуются и новые выделения, размеры которых пока малы.

В результате наводороживания и вылеживания в течение 72 ч величина V возрастает в 4 раза. Величина V пропорциональна $Nn^{5/3}$, где N — число выделений, n — число атомов в одном выделении. Очевидно, что увеличение числа атомов в выделении оказывает большее влияние на величину V , чем увеличение числа выделений. Поэтому можно принять, что столь большой рост V обусловлен прежде всего увеличением размеров выделений.

Картину распада при насыщении и последующем вылеживании можно представить следующим образом. Уже в исходном состоянии существует распределение выделений по размерам. При насыщении имеющиеся выделения растут, но образуются и новые выделения, что приводит к расширению кривой распределения. При вылеживании выделения всех размеров растут: рост очень малых приводит к росту V ; выделения малых размеров, вырастая, переходят в разряд дефектов II класса, поэтому величина микродеформаций ϵ остается достаточно большой; выделения средних и больших размеров вырастают настолько, что теряют когерентную связь с матрицей. Но так как в соответствии с диаграммой состояния количество фазы Pd_7Sn при распаде сплава $\text{Pd} - 5,8 \text{ ат.}\% \text{ Sn}$ должно быть заметно меньше, чем при распаде сплава $\text{Pd} - 8,2 \text{ ат.}\% \text{ Sn}$, расщепление линии (222) не наблюдается.

Заключение

При насыщении сплава $\text{Pd} - 5,8 \text{ ат.}\% \text{ Sn}$ водородом в нем идет активная перестройка дислокационной структуры, что приводит к существенному уменьшению плотности дислокаций в стенках. В резуль-

тате не только увеличиваются размеры ОКР, но происходит и их разворот. Особенностью этого разворота является то, что нормали к соответствующим кристаллографическим плоскостям стремятся встать вдоль потока атомов водорода. В наибольшей степени наблюдаемый эффект проявляется для направления [100]. При вылеживании образца после насыщения происходит разориентация нормалей, т. е. растет угол мозаичности, что является следствием роста плотности дислокаций в стенках.

Одновременно насыщение стимулирует процесс распада: растут уже имеющиеся в образце выделения фазы Pd_7Sm и образуются новые. При вылеживании процесс распада продолжается. Поскольку на определенных стадиях распада образуются дислокации, то именно их выстраивание в стенки и приводит к увеличению угла мозаичности.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гольцов В. А., Кириллов В. А., Железный В. С.//ДАН СССР. 1984. 259, № 2. С. 355.
- [2] Гольцов В. А., Лобанов Б. А.//ДАН СССР. 1985. 283, № 3. С. 598.
- [3] Ревкевич Г. П., Кацнельсон А. А., Христов В.//Металлофизика. 1989. 11, № 3. С. 57.
- [4] Ревкевич Г. П., Князева М. А., Олемской А. И., Кацнельсон А. А.//ФММ. 1992. 2, № 5. С. 11.
- [5] Ревкевич Г. П., Кацнельсон А. А., Христов В. М., Князева М. А.//Изв. АН СССР, Металлы. 1990. № 4. С. 180.
- [6] Христов В., Ревкевич Г. П., Кацнельсон А. А.//Сб. докл. на III Нац. междунар. школе «Новые материалы и технология». Болгария, Варна. 3—8 сент. 1988. С. 146.
- [7] Ревкевич Г. П., Миткова М. К., Кацнельсон А. А. и др.//Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1994. 35, № 5. С. 72.
- [8] Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М., 1978.
- [9] Кривоглаз М. А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев, 1983.
- [10] Sakamoto Y., Takao K., Takeda S., Takeda T.//J. Less-Common Met. 1989. 152, N 10. P. 127.

Поступила в редакцию
22.12.93

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1995. Т. 36, № 1

УДК 541.64:539.3

КИНЕТИКА КОЛЛАПСА СЛАБОЗАРЯЖЕННЫХ ПОЛИАКРИЛАМИДНЫХ ГЕЛЕЙ

С. Г. Стародубцев

(кафедра физики полимеров и кристаллов)

Исследована кинетика набухания и коллапса слабозаряженных редкоземельных полиакриламидных гелей. Показано, что в бессольевых средах характер зависимостей относительного объема гелей от времени определяется начальной степенью набухания, качеством растворителя. В плохом растворителе сетки длительное время пребывают в метастабильном состоянии, добавление солей индуцирует их быстрый коллапс. Обнаружено, что в смешанном растворителе объем сеток может осциллировать, дано объяснение этого явления.

Явление коллапса полимерных сеток, синтезированных при большом разбавлении, заключается в резком, часто скачкообразном уменьшении степени набухания гелей при небольших изменениях внешних