

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА
КРИСТАЛЛОВ

УДК 538.9: 548.4

ЭВОЛЮЦИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ СПЛАВА Pd–11.3 ат. % W
В ПРОЦЕССЕ РЕЛАКСАЦИИ ПРИ МНОГОКРАТНОМ ГИДРИРОВАНИИ© 2023 г. В. М. Авдюхина^{1,*}, Г. П. Ревкевич¹¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*E-mail: vm_avdyukhina@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 10.01.2023 г.

После доработки 26.02.2023 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Изучено влияние водорода и вакансий, поступивших в матрицу сплава в результате электролитического гидрирования, на структурное состояние сплава Pd–11.3 ат. % W после четырехкратного гидрирования. Установлено, что немонотонные изменения дефектной структуры образца определяются трансформированием одиночных вакансий в вакансионные комплексы (микропоры и дислокационные петли малого размера) и их распадом в процессе релаксации, а также переходом вакансий из матрицы в границы областей когерентного рассеяния (ОКР) и обратно. Скорость превращения вакансий в дефектные комплексы зависит от их концентрации. При длительной релаксации сплава наблюдается практически полный уход вакансий из матрицы в границы ОКР. Предложена интерпретация полученных экспериментальных данных в рамках теории развития иерархических дефектных структур.

DOI: 10.31857/S0023476123700121, EDN: XASEED

ВВЕДЕНИЕ

Влияние водорода на структурное состояние сплава Pd–11.3 ат. % W впервые изучалось в [1, 2] методом рентгеновской дифрактометрии. В этих работах при анализе изменения во времени интегральной интенсивности дифракционных максимумов основное внимание было обращено на возникающие вследствие насыщения образца водородом автоколебательные процессы изменения его структурного состояния. В связи с этим обстоятельствам в [1, 2] были представлены только данные, полученные при исследовании третьего цикла “насыщение водородом–дегазация” в областях когерентного рассеяния (ОКР) (h00). По прошествии 10⁴ ч хранения образца в нормальных условиях он был вновь насыщен водородом. Однако при последующей его релаксации автоколебательные процессы изменения его структурного состояния в указанных выше ОКР практически не наблюдались. Данное обстоятельство можно объяснить тем, что образец перед четвертым насыщением водородом находился в абсолютно другом структурном состоянии по сравнению с третьим гидрированием. Получив такой результат, было принято решение проанализировать все имеющиеся экспериментальные данные для указанного образца и уточнить/опровергнуть выдвинутую в [2] модель изменения структурного состояния образца после его гидрирования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА
И ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ

Образец. В [3, 4] методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей было начато изучение структурного состояния образца сплава Pd–11.3 ат. % W, в котором установлено существование локального ближнего порядка и *K*-состояния. Перед исследованием образец отжигался при 700°C в течение 2 ч. По прошествии почти 250 тыс. ч были начаты исследования влияния водорода на структурное состояние этого сплава: проведены четыре цикла “насыщение водородом–дегазация”. В течение всего времени образец хранился в нормальных условиях.

Методика эксперимента и условия насыщения. Дифракционную картину получали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 с использованием CuK_α -излучения; определяли интегральную интенсивность, интегральную ширину и угловое положение дифракционных максимумов. В процессе всех измерений экспериментальные данные проверяли по эталону с помощью измерений интегральной интенсивности и интегральной ширины для хорошо отожженного образца меди.

Образец насыщали водородом электролитически (электролит – 4%-ный водный раствор соли NaF). В табл. 1 указаны условия насыщения, а также время хранения образца до следующего насыщения.

Таблица 1. Условия насыщения образца водородом и время релаксации до следующего гидрирования

	I насыщение	II насыщение	III насыщение	IV насыщение
Условия насыщения	$J = 40 \text{ мА/см}^2$ $t = 15 \text{ мин}$	$J = 80 \text{ мА/см}^2$ $t = 15 \text{ мин}$	$J = 80 \text{ мА/см}^2$ $t = 15 \text{ мин}$	$J = 80 \text{ мА/см}^2$ $t = 30 \text{ мин}$
Время релаксации до следующего насыщения, ч	1500	1800	100 000	

Методика обработки экспериментальных данных. Интегральные интенсивности измеряли для двух порядков отражения в относительных единицах, затем нормировали на теоретически рассчитанную интенсивность. Переход к нормированным интенсивностям позволяет судить о наличии в образце дефектов I класса, а также о наличии экстинкционных эффектов [5]. В общем случае для нормированной интенсивности можно записать выражение [6]:

$$I_{hkl} = I_0 \exp(-2M_{hkl})(1 - gA_{hkl}), \quad (1)$$

где множитель $\exp(-2M_{hkl})$ учитывает влияние на интегральную интенсивность дефектной структуры образца (дефектов I класса), причем его влияние тем больше, чем больше индексы (hkl) дифракционного максимума. Множитель $(1 - gA_{hkl})$ учитывает влияние вторичной экстинкции, которая существенно сказывается на первых порядках отражения. Значения величин $2M_{hkl}$, A_{hkl} и g будут определены ниже.

Величина I_0 определяет собой ту часть объема, просвечиваемого рентгеновскими лучами, которую занимают ОКР ориентации (hkl) [5]. Если указанные эффекты отсутствуют в исследуемом образце, то $I(hkl) = I(2h2k2l) = I_0$. Величины $A(hkl)$ в (1) рассчитывали в соответствии с [5, 7]:

$$A_{hkl} = \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \frac{16\lambda^3}{\mu} N^2 f^2 \frac{K_L}{\sin 2\theta}, \quad (2)$$

где $\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2$ – интенсивность рассеяния одним электроном, λ – длина волны, μ – коэффициент поглощения, N – число элементарных ячеек в единице объема, f – атомный фактор, 2θ – угол дифракции, K_L – геометрический фактор.

В литых образцах, как правило, существует текстура, т.е. величина I_0 может иметь разные значения для ОКР разных ориентаций. Кроме того, при использовании фокусировки θ – 2θ -сканирования в эксперименте фиксируется интенсивность только от тех ОКР, для которых разброс нормалей к их поверхности не превышает расходимости первичного пучка [5]. При изменении состояния границ между ОКР и увеличении числа ОКР, нормаль к поверхности которых оказы-

вается лежащей в пределах угла расходимости, величина I_0 будет увеличиваться.

Заметим, что к дефектам I класса относятся точечные дефекты (вакансии и внедренные атомы), кластеры небольших размеров, а также дислокационные петли малого размера [5, 6]. Для каждого из видов дефектов величина $2M$ в (1) имеет разное выражение [6].

Для одиночных вакансий:

$$2M = 0.342c(1 - c) \left(\frac{1}{v} \frac{dv}{dc}\right)^2 (h^2 + k^2 + l^2), \quad (3)$$

где c – концентрация вакансий, $\frac{1}{v} \frac{dv}{dc}$ – параметр искажений, hkl – индексы дифракционного максимума.

Для областей малого размера (кластеров):

$$2M = pa_0 n^{2/3} (h^2 + k^2 + l^2), \quad (4)$$

где p – объемная доля областей, n – число атомов в одной области, $a_0 = 0.622 \frac{dV}{V}$, $\frac{dV}{V}$ – относительная разность атомных объемов дефектной области и матрицы сплава.

Для дислокационных петель малого радиуса (для отражений типа $h00$):

$$2M = 9.43Nr^3 (h^2 + k^2 + l^2)^{3/4}, \quad (5)$$

где N – плотность петель, r – радиус петли.

Из (3)–(5) видно, что соответствующий коэффициент перед комбинацией индексов hkl (обозначим его буквой d) есть произведение нескольких сомножителей. Чтобы наполнить полученные результаты физическим смыслом, необходимо предполагать ту или иную модель для дефектов I класса и сравнение величин d для разных состояний образца проводить лишь в рамках выбранной модели.

Поскольку при насыщении образца водородом образуется большое число вакансий [7, 8], то дефектами I класса будут как одиночные вакансии, так и образующиеся при их трансформации кластеры (микропоры) и дислокационные петли малого размера.

Были рассчитаны изменения величины d при трансформации одиночных вакансий в предположении, что их исходная концентрация после

гидрирования образца не меняется и составляет 1%. Величина d при наличии только одиночных вакансий будет близка к 0.0035 даже при условии $\frac{1}{v} \frac{dv}{dc} = 1$. Если все вакансии образуют микропоры, по объему соответствующие, например, 19 атомам палладия (при условии $\frac{dV}{V} = 1$), то величина d будет равна 0.028. При уменьшении объема микропор до 13 атомов величина d составит 0.021. Еще больший эффект роста d наблюдается при образовании дислокационных петель. Будем считать, что число вакансий, образующих одну петлю, равно удвоенной величине R^2/r^2 (R – радиус петли, r – радиус атома). Тогда, например, при $R = 12 \text{ \AA}$ величина $d = 0.07$; увеличение размера петли в 2 раза увеличивает d также в 2 раза. Таким образом, приведенные выше оценки показывают, что образование малых по размеру микропор и особенно дислокационных петель будет существенно увеличивать влияние дефектов I класса на интенсивность дифракционных максимумов.

Наличие вторичной экстинкции в образце обусловлено тем, что среди ОКР, находящихся в отражающем положении, есть ОКР, практически одинаково ориентированные. Коэффициент вторичной экстинкции g зависит от характера распределения ОКР по углам. Если это распределение описывается функцией Гаусса, то угол отклонения (мозаичности) U нормали к отражающей плоскости ОКР от направления нормали к поверхности образца связан с коэффициентом вторичной экстинкции g соотношением [6]:

$$\sqrt{\langle U^2 \rangle} = \frac{1}{\sqrt{8\pi g}}. \quad (6)$$

Таким образом, угол мозаичности U (следовательно, и величина g) определяет состояние границ между ОКР. Если существует перемещение вакансий в границы и обратно, то это будет менять состояние границ и величину g . Так, если вакансии перемещаются в границы, то величина g возрастает (угол мозаичности уменьшается), в противном случае g уменьшается (угол мозаичности растёт).

Можно заключить, что одна из основных задач проводимого исследования состоит в нахождении величин d и g из анализа экспериментальных данных. Поскольку интенсивности определяются в относительных единицах, будем считать их безразмерными и опускать указания на то, что это нормированные значения интенсивностей.

Анализ экспериментальных дифрактограмм показал, что в исследуемом образце существовала сильно выраженная текстура. В связи с этим из имеющихся экспериментальных данных нельзя составить систему из трех уравнений типа (1). Поэтому проанализировали сначала $I(200)$ и $I(400)$,

для которых была составлена система, состоящая из двух уравнений:

$$I_{200} = I_0 \exp(-2M_{200})(1 - gA_{200}), \quad (7)$$

$$I_{400} = I_0 \exp(-2M_{400})(1 - gA_{400}). \quad (8)$$

В этой системе три неизвестных: d , g и I_0 . Величина I_0 может быть получена из анализа экспериментальных интенсивностей. Можно анализировать отношение $\frac{I_{400}}{I_{200}}$, как это делалось в [1, 2], но

при этом можно судить лишь о том, какой из дифракционных эффектов (дефекты I класса или экстинкция) играет преобладающую роль. При этом может быть утрачена часть сведений о состоянии образца, поскольку при изменении каждой из этих величин их отношение может не меняться.

Данные о величинах I_{200} и I_{400} для четырех циклов исследования показали, что при $I_{400} > I_{200}$ собственная величина I_{400} в подавляющем большинстве случаев не превышает 35. Эта величина была принята за величину I_0 в системе уравнений и при таком условии были вычислены величины d и g . Величина $2M$ задавалась как в форме (4), так и форме (5). Оказалось, что при этом меняются значения величин d и g , но ход их изменения и положения максимумов и минимумов в зависимости от состояния образца остается неизменным. Аналогичный результат был получен при I_0 30 и 40. Таким образом, можно считать, что качественная картина направления изменения величин d и g при любом способе задания величин I_0 и $2M$ определена правильно. Поэтому при обработке экспериментальных данных для отражений (200) и (400) принимали $I_0 = 35$, а $2M$ задавали уравнением (4).

Величину I_0 для дифракционных максимумов (111) и (222) задавали следующим образом. Поскольку образец до первого насыщения водородом только отжигали, т.е. нельзя говорить, что воздействие на него было направленным (в отличие от электролитического насыщения образца водородом), структурное состояние в ОКР всех ориентаций должно быть одним и тем же. Поэтому рассчитанные для отражений типа ($h00$) величины d и g для исходного состояния подставили в уравнения (6) и (7) и нашли значения I_0 для отражений типа (hhh): $I_0(111) = 7.7$ и $I_0(222) = 7.6$. В дальнейших расчетах для дифракционных максимумов (111) и (222) использовали величину $I_0 = 7.7$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Рассмотрим отдельно изменение во времени параметров, характеризующих наличие дефектов

I класса и экстинкционных эффектов в исследованном образце.

Характер и развитие дефектов I класса

В [3] при изучении ближнего упорядочения в сплаве Pd–11.3 ат. % W пришли к выводу, что полученные экспериментальные результаты могут быть объяснены лишь в предположении, что в образце существует неоднородное распределение атомов вольфрама: есть области, в которых его концентрация достигала 16–17 ат. %.

Длительное хранение образца (250 тыс. ч) в нормальных условиях до первого насыщения его водородом привело к тому, что в образце появились малые по размеру области другой фазы [1]. Поэтому параметр d для исходного состояния рассчитывали по уравнению (4) и получили значение $d = 0.06$.

Остановимся еще на одном обстоятельстве. Диаграмма состояния сплава Pd–W в [10] построена для температур выше 1000°C; в двухфазной области сосуществуют две фазы: α – твердый раствор вольфрама в палладии и β – раствор палладия в вольфраме. Согласно [10] растворимость W в Pd при 1300–1400°C составляет ~20 ат. %. Учитывая, что растворимость, как правило, падает с понижением температуры, можно с достаточным основанием считать, что в возникшей фазе исследованного сплава содержание W достаточно велико, а в матрице сплава – меньше 11 ат. %. Это существенно, так как растворимость водорода в сплавах Pd–W заметно уменьшается при увеличении концентрации вольфрама.

Как отмечалось выше, одна и та же величина d может соответствовать разным параметрам дефектной структуры (3)–(5), задав два из которых можно найти третий. Предложим следующую модель дефектного состояния образца в исходном состоянии. Пусть концентрация атомов W в областях новой фазы повысилась до 25 ат. %, а объемная доля этих областей составляет 20–25%, тогда концентрация W в матрице составит до 7–8 ат. %. Если в областях содержатся 40–50 атомов, то согласие между расчетом и экспериментом достигается при величине $\left| \frac{dV}{V} \right| = 0.25$. Если задавать другие параметры для дефектного состояния, то для отношения $\frac{dV}{V}$ получим другую величину.

Первое насыщение образца сплава Pd–11.3 ат. % W водородом проводили при плотности тока $J = 40$ мА/см² в течение 15 мин. Выбранные условия были такие же, как при насыщении литого образца чистого палладия [11], в котором после гидрирования образовалось 25% богатой водородом β -фазы. Однако в исследуемом образце спла-

ва Pd–11.3 ат. % W после насыщения его водородом области β -фазы не наблюдались.

На рис. 1 приведены данные о величине параметра искажений дефектной структуры d для первых двух циклов “насыщение образца водородом–дегазация”. Так как измерения дифракционной картины во времени проводились нерегулярно, то данные на рисунках приведены в зависимости от номера фиксируемого состояния. Рассмотрим, как меняется величина d на первом цикле.

Видно (левая сторона рис. 1), что параметр d для ОКР (100), характеризующий влияние дефектов I класса, монотонно падает по мере релаксации образца. Наблюдаемому изменению величины d можно дать следующее объяснение. При насыщении образца водородом в нем появляется большое количество вакансий [7, 8], для которых $\frac{dV}{V} < 0$, но возможно образование зародышей β -

фазы, для которых $\frac{dV}{V} > 0$. Зародыши β -фазы вероятнее всего не достигают в изучаемом сплаве после первого гидрирования закритических размеров, поскольку в эксперименте не наблюдаются линии этой фазы, что свидетельствовало бы о том, что области β -фазы достигли размеров хотя бы в сотни ангстрем. Как отмечалось выше, при тех же условиях насыщения в литом образце палладия количество β -фазы в ОКР (100) достигало 25 об. %, но через сутки релаксации образца β -фаза отсутствовала [11]. Следовательно, если зародыши β -фазы и образуются в исследуемом сплаве, то их влияние может проявляться лишь в первый день регистрации дифракционной картины после насыщения (первое состояние на рис. 1). При увеличении времени релаксации основную роль будут играть вакансии. Как было отмечено выше, исходное состояние в образце характеризовалось K -состоянием, необходимым условием существования которого является наличие избыточных вакансий, компенсирующих расширение решетки [12]. Длительное хранение образца (250 тыс. ч) при комнатной температуре вероятнее всего приводит к тому, что практически все избыточные вакансии, обеспечивающие K -состояние, уходят из ОКР, т.е. для исходного состояния $\frac{dV}{V} > 0$. Тогда экспериментально наблюдаемое уменьшение параметра d после гидрирования связано с компенсацией смещения атомов матрицы за счет отрицательного знака $\frac{dV}{V}$ для вакансий и их образований. Этим и объясняется уменьшение параметра d на первом цикле.

Дальнейшее увеличение концентрации вакансий приводит к изменению знака суммарного

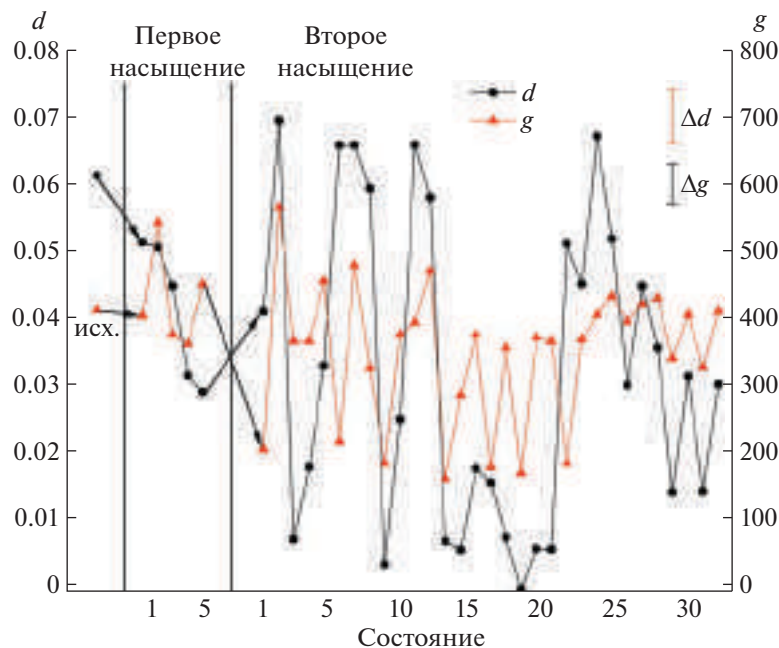


Рис. 1. Изменение параметра дефектной структуры d и коэффициента вторичной экстинкции g в первом и втором циклах «насыщение водородом—дегазация» для ОКР (100). Стрелками указаны изменения состояний при гидрировании.

смещения атомов, т.е. $\frac{dV}{V}$ становится отрицательным. Поэтому величина d , пройдя через нулевое значение, будет возрастать. При этом рост d будет обусловлен не изменением величины $\frac{dV}{V}$ и не столько увеличением концентрации одиночных вакансий, сколько их трансформацией в следующие структурные уровни.

В ОКР (111) подобные процессы, если и идут, то с существенно меньшей скоростью и при гидрировании, и в процессе релаксации. Так, в состоянии 4 (170 ч релаксации) величина d_{111} не более чем на 20% меньше, чем в исходном, тогда как для ОКР (100) величина d уменьшилась в 2 раза. При увеличении времени релаксации до 1440 ч (состояние 5) величина d в ОКР (100) не возрастает, тогда как в ОКР (111) она возрастает и становится больше, чем в исходном состоянии.

Столь существенную разницу в изменении дефектной структуры в ОКР разных ориентаций можно связать с тем, что при насыщении водородом в ОКР (111), если и образуются вакансии, то в значительно меньшем количестве. Последнее может быть объяснено только тем, что в ОКР (111) растворяется существенно меньше водорода, чем в ОКР (100).

Рассмотрим результаты расчетов d во втором цикле для ОКР (100). Насыщение и последующая релаксация в течение 24 ч (состояние 2) приводят к росту d более чем в 2 раза. Объяснение этому да-

но выше. Далее на протяжении всего цикла наблюдается немонотонное изменение этой величины.

Вычисление d проводили с помощью формулы для областей малого размера. Однако известно, что микропоры не могут достигать большого размера, поскольку им выгодно трансформироваться в дислокационные петли [12]. В данном случае неважно, по какой из формул проводится расчет d (ни в том, ни в другом случае нельзя определить вид дефектов и их параметры), важно то, что, как говорилось выше, расчет по обеим формулам дает одинаковую картину изменения дефектного состояния образца. Поэтому общую картину изменения состояния можно описать следующим образом.

В процессе насыщения образца водородом появляется большое количество вакансий, которые затем собираются в микропоры; в силу неустойчивости микропор при увеличении они трансформируются в дислокационные петли, размер которых может расти, в том числе за счет их объединения. Достигнутое в результате трансформации вакансий состояние является неустойчивым, поэтому наблюдается картина распада дислокационных структур на микропоры и одиночные вакансии. Представленные на рис. 1 данные об изменении величины d в ОКР (100) хорошо описываются в рамках предложенной картины изменения структурного состояния.

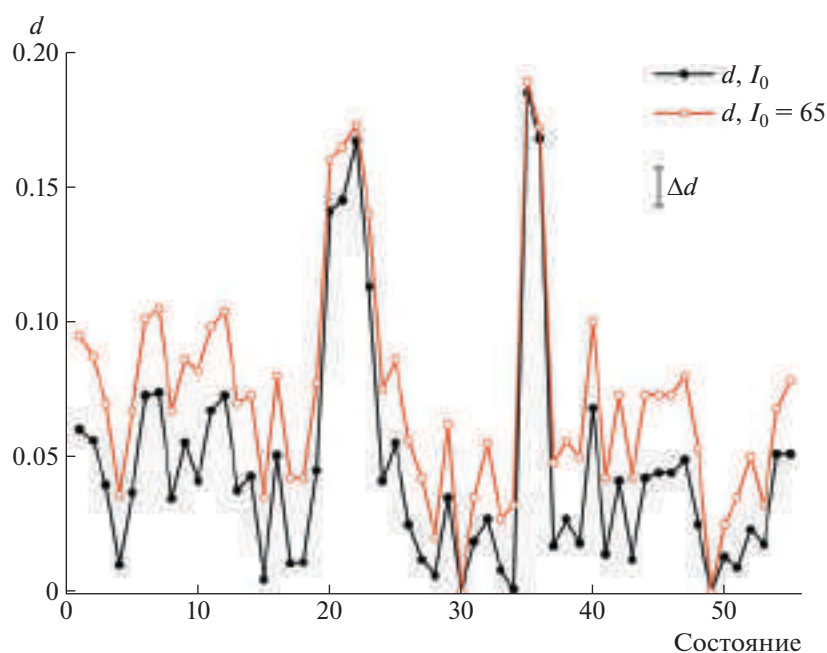


Рис. 2. Изменение параметра дефектной структуры d после третьего гидрирования в процессе релаксации для ОКР (100).

Для некоторых состояний величина d на порядок и более чем на порядок меньше, чем для ряда других состояний. Состояние на момент 1200 ч релаксации (состояние 18) характеризуется нулевой величиной d , т.е. в ОКР (100) существуют либо одиночные вакансии, либо микропоры, содержащие очень малое число вакансий. Состояния с максимальной величиной d скорее всего обусловлены ростом радиуса дислокационных петель за счет объединения петель меньшего радиуса.

Отметим еще одно важное обстоятельство. Увеличение размера петель должно приводить к появлению в образце микродеформаций ϵ , величина которых определяется из анализа интегральной ширины дифракционных максимумов двух порядков отражения [5]. Однако, как показали расчеты, она практически не меняется на протяжении трех циклов гидрирования образца. Следовательно, дислокационные петли большого радиуса в процессе релаксации после гидрирования в образце не образуются.

Разный характер изменения величины d в первом и втором циклах можно объяснить тем, что при втором насыщении образца водородом возникает большое количество вакансий за счет увеличения плотности тока насыщения, что приводит к увеличению их количества в образце.

Расчеты показали, что перед третьим насыщением (состояние 30, второе гидрирование) величина d была близка к значению перед вторым насыщением (состояние 5, первое гидрирование). В результате гидрирования (при тех же условиях

насыщения) она достигает значения, близкого к тому, что было через 24 ч релаксации (состояние 2) во втором цикле. Вероятно, это можно объяснить тем, что при третьем насыщении процессы трансформации вакансий идут с большей скоростью, чем при втором насыщении, хотя бы за счет того, что увеличивается общее число вакансий в ОКР (100).

Вплоть до 650 ч релаксации (состояние 19, третье гидрирование) картина изменения состояния в ОКР (100) близка к той, которая наблюдалась во втором цикле. Всего через 25 ч (состояние 20) интенсивность линии (400) уменьшилась в 3 раза, а линии (200) — выросла в 1.5 раза.

На рис. 3 представлены данные о величинах I_{400} и I_{200} для состояний после третьего насыщения. Видно, что минимальное и максимальное значения I_{400} различаются почти в 10 раз. Кроме того, для ряда состояний величины I_{400} и I_{200} близки или больше, чем $I_0 = 35$. Это означает, что перестройка дефектной структуры образца приводит к увеличению числа ОКР, попадающих (при неизменных условиях съемки) в отражающее положение.

Расчет параметров d и g для состояний, для которых в эксперименте наблюдалась небольшая величина I_{400} , не дает согласованного решения ни при использовании формулы (3), ни при использовании формулы (5) при условии, что $I_0 = 35$. Поэтому при $g = 0$ по формуле (4) были найдены d и I_0 для состояний 20–22 и 35, 36. Оказалось, что

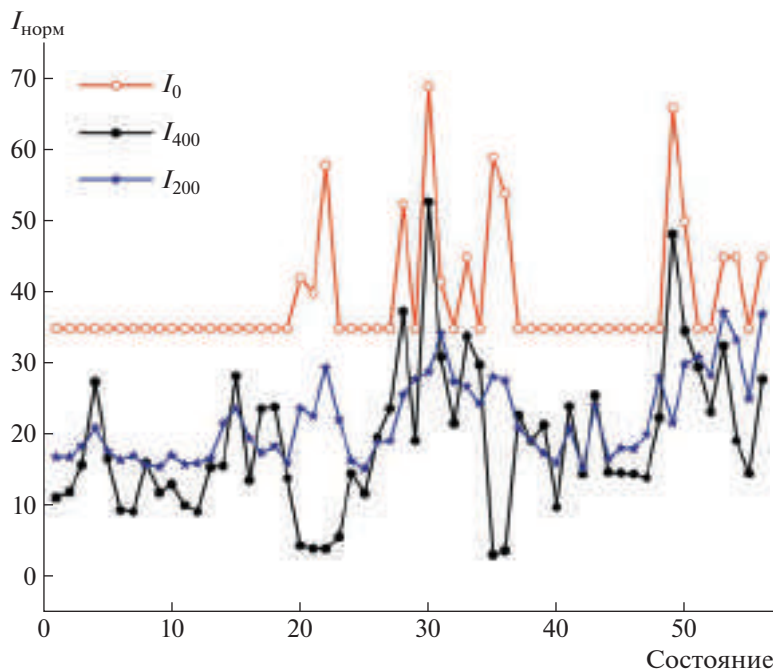


Рис. 3. Изменение интегральной интенсивности дифракционных линий (200), (400) и величины I_0 в процессе релаксации после третьего гидрирования.

для состояний 20–22 $I_0 = 42–40$, а для 35, 36 — $I_0 = 60$ и 55 соответственно (рис. 2). Кроме того, для состояний 30 и 49, где наблюдалась наибольшая величина I_{400} , при условии $d = 0$ были найдены I_0 и g , для которых $I_0 = 70$ и $g = 65$.

После третьего гидрирования образца было зафиксировано 56 состояний. При этом оказалось, что для 42 из них согласованное решение уравнений типа (1) можно получить при условии $I_0 = 35$; для оставшихся 14 состояний необходимо увеличивать эту интенсивность. Для семи из них (20–22, 30, 35–36 и 49) величины I_0 указаны выше. Для оставшихся состояний подбор I_0 вели следующим образом: I_0 увеличивали от 35 до тех пор, пока можно было получить согласованное решение для расчетов величин d и g .

В соответствии с представленными на рис. 3 величинами I_0 были рассчитаны значения величин d (рис. 2) и g . Кроме того, величины d и g были рассчитаны для всех состояний в третьем цикле при условии, что $I_0 = 65$. Ход изменения d практически не зависит от величины I_0 даже при ее изменении почти в 2 раза (рис. 2).

Проанализируем состояния с наибольшей величиной d , т.е. с минимальной интенсивностью линии (400), которая сильно ослабляется, что должно приводить к росту интенсивности диффузного фона. Известно [5], что размытие дифракционных линий при наличии значительной плотности дислокационных петель большого ра-

диуса (дефекты II класса) в образце не приводит к уменьшению их интенсивности, т.е. дифракционные линии не могут столь существенно ослабляться. В связи с этим рост величины d можно связать только с ростом радиуса петель, однако при таком росте радиуса петли остаются дефектами I класса. Заметим, что рост величины d нельзя связать с ростом количества петель, поскольку сомнительно, чтобы новые вакансии возникали при релаксации. Для того чтобы убедиться в том, что столь резкое уменьшение величины I_{400} можно объяснить наличием дислокационных петель малого радиуса, был проведен следующий расчет. Для состояния 20 (рис. 2) нашли величину d при $g = 0$, используя формулу (5). Оказалось, что $d = 0.33$ и $I_0 = 60$. Столь большую величину d можно обеспечить в предположении, что концентрация одиночных вакансий, образовавшихся в результате трех насыщений, составляет 3%, а возникшие при их трансформации дислокационные петли имеют радиус $18 \text{ \AA}$. Петли такого размера относятся к дефектам I класса. Для состояния 35 при тех же условиях расчета получили, что $d = 0.43$ и $I_0 = 95$. Такая величина d может быть, если концентрация вакансий в образце составляет 3.5%, а радиус петель равен $20 \text{ \AA}$. Столь большая концентрация вакансий после трех гидрирований в исследуемом сплаве вполне разумна, поскольку в [14] для сплава Pd–5 ат. % Мо даже после однократного насыщения его водородом

концентрация вакансий в его матрице составляла более 1.5%.

Поскольку изменение величины I_0 меняет величины d и g , было проведено сопоставление этих параметров для двух состояний третьего цикла (19 и 20), между которыми прошло 24 ч релаксации. В состоянии 19 в модели существования дислокационных петель в образце были рассчитаны d и g при $I_0 = 60$. Оказалось, что $d = 0.15$ и $g = 700$. Из сравнения полученных величин видно, что за 24 ч релаксации величина d (при любой величине I_0) резко возрастает, а g — падает до нуля. Следовательно, при переходе от состояния 19 к состоянию 20 увеличиваются размер петель и практически все вакансии, даже те, которые были в границах зерен, объединяются в петли размером ~ 20 Å. Ситуация почти не меняется в течение 150 ч релаксации (состояния 20–23), затем начинается распад петель на одиночные вакансии. Аналогичная картина наблюдается в состояниях 35 и 36.

Состояния 35, 36 на рис. 3, отвечающие точкам с наименьшей величиной I_{400} , можно охарактеризовать отсутствием дифракционных эффектов, обусловленных дефектами I класса. В этом случае все вакансионные образования “рассыпаются”, и в образце присутствуют лишь одиночные вакансии. Тогда даже при условии, что концентрация одиночных вакансий 10%, I_0 будет ослаблена всего на 2.5%, что меньше ошибок измерения.

Подводя итоги анализа результатов для третьего цикла гидрирования образца, можно сказать, что данное насыщение усугубляет процессы трансформации дефектной структуры (как в объеме ОКР, так и в границах), которые наблюдались во втором цикле. Резкое увеличение d в некоторых состояниях можно объяснить ростом радиуса дислокационных петель при неизменной концентрации вакансий. Существенно меняется и состояние границ, что приводит к такому развороту ОКР, что большее их число попадает в отражающее положение, т.е. I_0 существенно увеличивается. Полученные результаты вероятнее всего могут быть объяснены ростом концентрации вакансий по мере увеличения числа насыщений. На третьем цикле расчетом величины d также подтверждено, что вакансионные образования могут распадаться практически на одиночные вакансии.

Рассмотрим результаты, полученные в четвертом цикле насыщения образца водородом. Возникает вопрос, какую величину для I_0 использовать при расчете d и g . Из экспериментальных данных получено, что в процессе релаксации в четвертом цикле интенсивность дифракционной линии (200) колеблется в пределах 15.5–19.5, а линии (400) — в пределах 22–30, тогда как перед четвертым насыщением $I_{200} = 17.8 \pm 0.4$ и $I_{400} = 21.5 \pm 0.9$. Таким образом, картина изменения интен-

сивностей обеих линий не совпадает с тем, что наблюдалось в третьем цикле гидрирования после состояния 19. Следовательно, релаксация образца в течение 100 тыс. ч после третьего гидрирования так изменяет его состояние, что перед четвертым гидрированием и в процессе последующей релаксации его состояние можно описывать в предположении, что $I_0 = 35$.

Усовершенствование методики регистрации дифракционных максимумов (в частности, использование лишь $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучения) и их обработки позволило получить более точные сведения прежде всего о периоде решетки образца. Это позволило рассчитать, какое количество водорода растворяется в решетке при четвертом насыщении. Оказалось, что $n_{\text{H}}/n_{\text{Pd-W}} = 0.006$, т.е., несмотря на увеличение времени насыщения, в образце растворяется очень мало водорода. Столь малая растворимость водорода может быть связана только с ростом концентрации W в матрице ОКР (100), которая понижает растворимость в нем водорода. Таким образом, в процессе длительной релаксации образца в присутствии большого числа вакансий часть атомов W из обогащенных им областей переходит в матрицу сплава.

Измерение интегральной ширины дифракционных линий показало, что ширина линии (200) равна 0.2° , а линии (400) — 0.4° . Если учесть, что ширина линии (400) на третьем цикле (за исключением состояний, когда I_{400} была чрезвычайно малой) составляла 0.55° – 0.6° , то можно утверждать, что за 100 тыс. ч релаксации после третьего гидрирования состояние системы изменилось в сторону уменьшения количества дефектов II класса, например дислокационных петель большого радиуса. Действительно, расчеты показали, что за это время релаксации величина микродеформаций в образце уменьшилась в 2 раза.

Провели расчет величины d с использованием модели дефектной структуры в виде кластеров малых размеров по формуле (4) (рис. 4). Было выявлено, что для исходного состояния перед четвертым гидрированием образца $d = 0.016$. Полученный результат означает, что в процессе длительной релаксации при комнатной температуре вакансионные дефекты отожглись, и влияние областей малых размеров уменьшилось почти в 4 раза. Это легко объясняется тем, что уход части атомов W из дефектных областей в матрицу уменьшает в формуле (4) две величины: n (и как следствие, p) и a_0 . В результате четвертого насыщения величина d уменьшается практически до нуля, т.е. в данном случае результат аналогичен полученному в первом цикле. Это свидетельствует о том, что в исходном состоянии перед четвертым насыщением водородом дефектами кристаллической решетки в исследуемом сплаве являют-

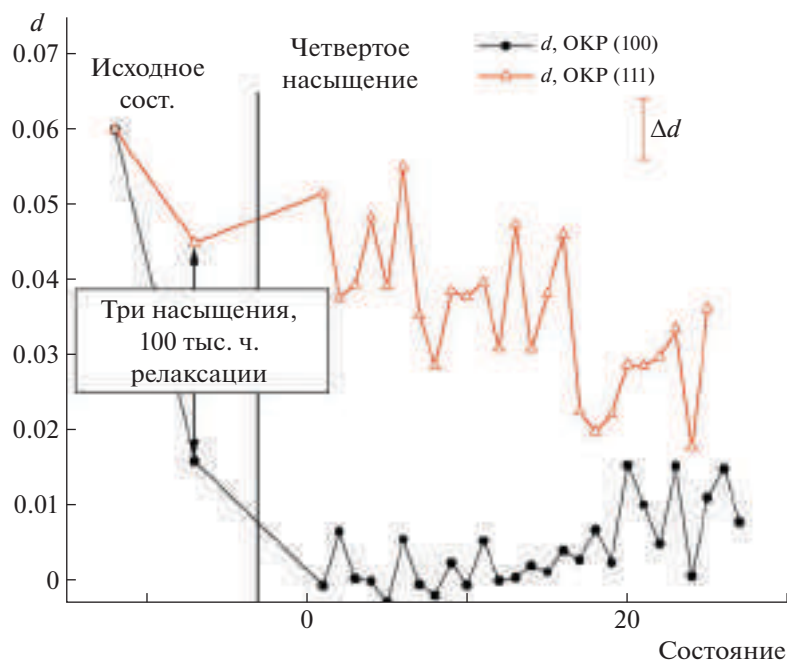


Рис. 4. Изменение коэффициента дефектной структуры d после четвертого цикла для ОКР (100) и (111).

ся области малых размеров, для которых $\frac{dV}{V} > 0$.

Величина d в течение 80 ч релаксации колеблется в пределах ошибок измерений около нулевого значения. После 100 ч релаксации величина d начинает возрастать. Это можно объяснить тем, что скорость трансформации вакансий, например, в дислокационные петли в данном случае мала вследствие того, что при насыщении образовалось малое число вакансий. Последнее связано с тем, что в матрице сплава растворилось очень мало водорода из-за увеличения концентрации атомов W, поступивших в матрицу за счет “рассасывания” областей с его повышенным содержанием.

Рассмотрим результаты расчетов для ОКР (111) на втором—четвертом циклах. Отметим, что на втором и третьем циклах регистрацию дифракционной картины для линий (111) и (222) проводили реже, чем для линий (200) и (400). Ввиду того, что в первом цикле величина d практически не изменилась, можно заключить, что образовавшиеся при гидрировании вакансии в образце не играют заметной роли, поэтому дальнейшие расчеты проводили для модели областей малых размеров. Результаты расчетов для второго цикла приведены на рис. 1. Видно, что в течение 400 ч релаксации (состояния 1–15) d меняется немонотонно (минимальная величина отличается от максимальной в 1.5–2 раза), затем изменения d лежат практически в пределах ошибок измерений. Найдена средняя величина $\langle d \rangle = 0.058 \pm 0.007$ для всего второго цикла, которая оказалась близкой к ве-

личине d для исходного состояния ($d = 0.06$). Таким образом, и при втором насыщении образца водородом образуется очень малое количество вакансий. Практически такая же картина наблюдается в третьем цикле: $\langle d \rangle = 0.059 \pm 0.006$.

Полученный результат можно объяснить скорее всего тем, что в ОКР (111) растворяется меньше водорода, чем в ОКР (100). Действительно, в [3] наличие локального ближнего порядка объяснялось тем, что в образце существуют области, обогащенные вольфрамом, которые ориентированы по плоскостям (111). В сверхструктуре Pd_5W , с помощью которой описывается структура областей, обогащенных вольфрамом, наблюдалось чередование плоскостей (111), одна из которых содержит 33 ат. % W, тогда как в следующей плоскости вольфрама практически нет. Если эти области имеют форму диска, нормаль к которому совпадает с направлением [111], то при электролитическом насыщении водород в ОКР (111) распространяется именно вдоль этого направления, а следовательно, может происходить его торможение на плоскостях, содержащих 33 ат. % W.

При электролитическом насыщении образца водородом ориентация плоских зародышей β -фазы совпадает с соответствующей ориентацией ОКР [13]. Энергия образования плоского зародыша β -фазы (111) в 2 раза больше, чем энергия образования зародыша ориентации (100). Энергия движения межфазной границы при росте зародыша β -фазы также больше для зародыша ориентации (111). Поскольку в β -фазе содержится суще-

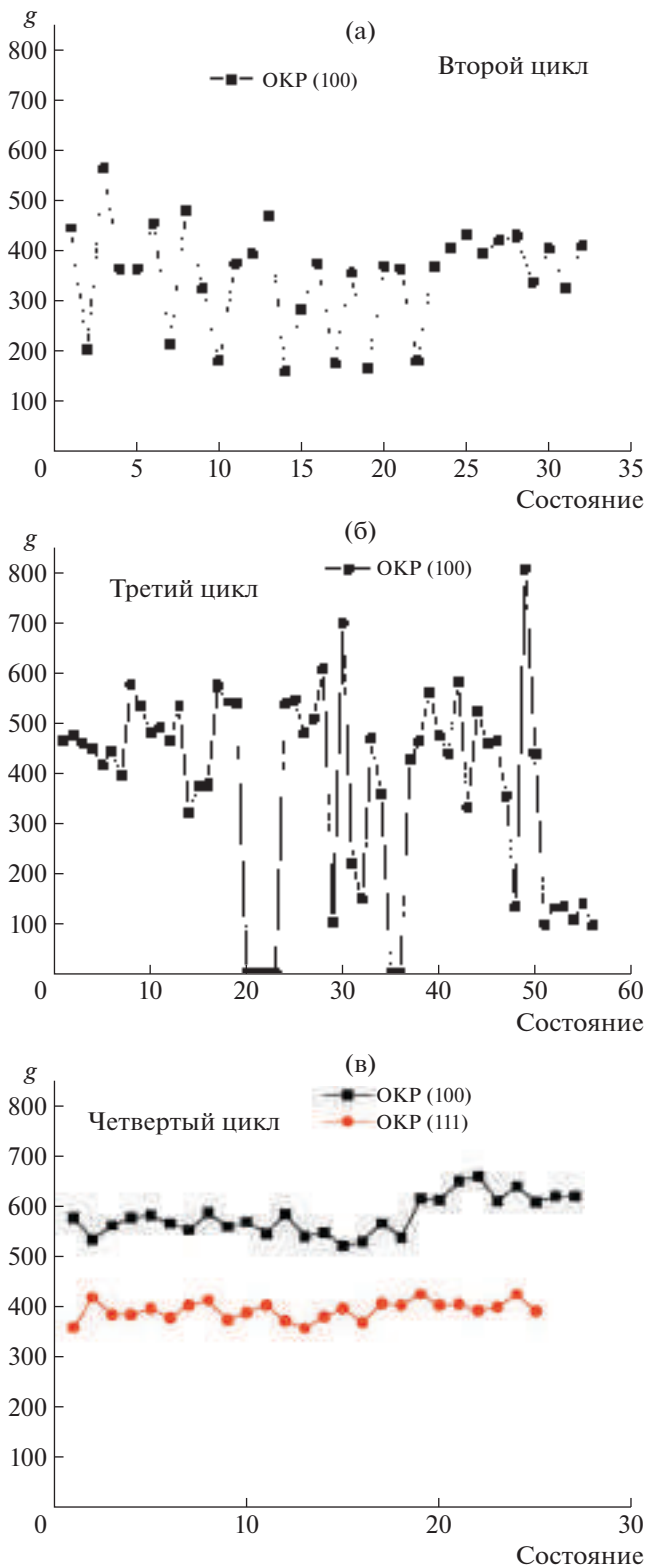


Рис. 5. Изменение коэффициента вторичной экстинкции g на втором (а), третьем (б) и четвертом (в) циклах “насыщение–дегазация” для ОКР (100) и (111).

ственно больше водорода, чем в α -фазе ($n_{\text{H}}/n_{\text{Pd-W}} = 0.55$ против 0.02), то уже в процессе насыщения основная часть водорода будет сосредоточена в

ОКР (100), а не в ОКР (111). Меньшее количество растворяемого водорода приводит к образованию меньшего количества вакансий, вследствие чего дефектное состояние в ОКР (111) при насыщении водородом меняется в очень малой степени.

Расчет параметров d и g для ОКР (111) после $100 \cdot 10^3$ ч релаксации дал следующие результаты: $d = 0.045$ и $g = 350$. Таким образом, в ОКР (111) величина d уменьшилась всего на 25% по сравнению с исходным состоянием, т.е. в ОКР (111) даже после трех насыщений образца водородом сохраняются области, обогащенные вольфрамом. Уменьшение величины d может быть обусловлено как уменьшением в них концентрации вольфрама, так и уменьшением количества областей, обогащенных вольфрамом.

В четвертом цикле интенсивности линий (111), (200), (222) и (400) фиксировались практически одновременно (в один день каждой из указанных линий). Данные о величинах d и g , рассчитанные по формуле (4), приведены на рис. 4 и 5. Видно, что величина d постепенно уменьшается с увеличением времени релаксации. Это можно объяснить тем, что в ОКР (111) в процессе четвертого насыщения образовалось больше вакансий, чем при предыдущих насыщениях. По мере увеличения времени релаксации начинает все больше проявляться влияние большого количества вакансий на дефектную структуру сплава. В результате наблюдается картина, аналогичная наблюдавшейся для ОКР (100) на первом цикле. Колебания величины d скорее всего связаны с невысокой точностью ее определения.

Изменение коэффициента вторичной экстинкции g

Будем считать, что, если вакансии уходят из границ ОКР в матрицу сплава, то угол мозаичности увеличивается, а величина g уменьшается; если вакансии приходят в границы ОКР, то величина g увеличивается.

Расчеты показали, что исходное состояние образца характеризуется одинаковыми g для ОКР (100) и (111). Величине $g = 400$ соответствует угол мозаичности в $1.7'$. Величина g для ОКР (111) остается практически неизменной на трех первых циклах гидрирования. На первом цикле $\langle g \rangle = 425 \pm 10$, на втором — $\langle g \rangle = 418 \pm 14$, на третьем — $\langle g \rangle = 420 \pm 14$. Данное обстоятельство является еще одним подтверждением того, что в ОКР (111) растворяется водорода существенно меньше, чем в ОКР (100). В дальнейшем будем рассматривать изменение g лишь в ОКР (100). Данные о величине g приведены на рис. 5.

В первом цикле величина g немонотонно изменяется в пределах 550–350. Во втором цикле вплоть до 1400 ч релаксации (до состояния 21) также наблюдается немонотонное изменение

этой величины. Начиная с 1425 ч релаксации (состояние 22) изменения величины g лежат практически в пределах ошибок измерений, а ее средняя величина близка к соответствующей величине для исходного состояния: $\langle g \rangle = 390 \pm 30$. Если участок немонотонного изменения g аппроксимировать кривой, то видно, что в среднем g уменьшается. При этом угол мозаичности сначала меняется от $1.4'$ до $3.7'$, затем эти изменения становятся меньше (от $1.9'$ до $4.0'$). Таким образом, процесс перехода вакансий из матрицы в границы зерен и обратно, оставаясь немонотонным, постепенно затухает, и в состояниях 22–31 (1400–1800 ч релаксации) угол мозаичности меняется в пределах 1.6 – $2.0'$.

В третьем цикле вплоть до состояния 19 столь четкого перехода вакансий в границы зерен и обратно не наблюдается. Это хорошо видно, если сравнить характер изменения величины g в состояниях 1–9 во втором цикле (рис. 5а) с ее изменением в состояниях 1–11 в третьем цикле (рис. 5б). Время релаксации, соответствующее указанным состояниям, одинаково и составляет 340 ч. Средняя величина g близка к 500 (угол мозаичности равен $1.5 \pm 0.2'$). Начиная с состояния 20, величина g (как и величина d) меняется в очень широких пределах: практически от 0 до 800 (рис. 5б). Этим предельным величинам g однозначно соответствует $I_0 = 65$. Подчеркнем, что для поликристаллического образца разворот ОКР может приводить как к увеличению, так и к уменьшению числа ОКР, попадающих в отражающее положение при неизменных условиях съемки дифракционной картины. При этом угол мозаичности U может оставаться неизменным, а может и меняться. Это обусловлено тем, что I_0 определяет общий рассеивающий объем для ОКР заданного направления, а угол мозаичности учитывает их распределение по углам. Разворот ОКР можно объяснить тем, что при росте радиуса дислокационных петель может расти и плотность хаотических дислокаций. Достигнув определенной плотности, эти дислокации уходят в границы, что и приводит к развороту ОКР.

Характер изменения величины g в общих чертах практически не зависит от I_0 при ее расчете. Проводить более подробный анализ изменения угла мозаичности, по-видимому, не имеет смысла, поскольку неочевидно, какая картина изменения состояния границ между ОКР наблюдается на самом деле. Но важно то, что при любом варианте расчета согласованное решение может быть получено при условии, что наблюдается разворот блоков, а не только изменение угла мозаичности.

Перед четвертым насыщением $g = 550$ и вплоть до состояния 19 (650 ч релаксации) не изменяется, а затем несколько возрастает. Рост g наблюдается практически с того момента, когда начинает

увеличиваться величина d , т.е. начинается процесс трансформации одиночных вакансий в следующие структурные уровни.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Область когерентного рассеяния (hkl) представляет собой такую область поликристаллического образца, все атомы которой рассеивают рентгеновские лучи когерентно. Границы ОКР могут представлять собой как малоугловые границы (дислокационные стенки), так и границы между областями поликристалла, имеющие разные кристаллографические ориентации. Согласно теории Кривоглаза [6] размер ОКР можно рассматривать как расстояние между эквидистантными малоугловыми дислокационными стенками.

Анализ данных по экспериментальному определению интегральной интенсивности и ширины дифракционных максимумов для двух порядков отражений (111–222 и 200–400) в процессе релаксации позволил предложить следующую модель влияния гидрирования и релаксации на развитие дефектной структуры в образце сплава Pd–11.3 ат. % W.

В исходном (перед первым насыщением образца водородом) состоянии в исследованном образце существовали области локального ближнего порядка, обогащенные вольфрамом и вакансиями. Длительное (250 тыс. ч) хранение образца при комнатной температуре привело к тому, что вакансии, существующие в матрице, перешли в границы ОКР. Кроме того, возможно, образовались зародыши второй фазы, концентрация вольфрама в которой очень велика, и при гидрировании водород в эту фазу входить не будет.

При насыщении образца водородом образуется большое количество вакансий, способствующих рассасыванию областей, обогащенных вольфрамом. Причем скорость этого процесса больше в ОКР (100), чем в ОКР (111). Таким образом, насыщение образца водородом и длительная релаксация соответствуют значительному повышению температуры отжига, т.е. образец попадает в однофазную область существования твердого раствора вольфрама в палладии.

Запуском колебательного процесса изменения дефектной структуры образца, характеризующейся величиной d (рис. 2), является большое число вакансий, поступивших в матрицу данной ОКР сплава, в которой концентрация атомов вольфрама мала.

Зародыши β -фазы (богатой водородом), если и образуются после гидрирования, то существуют очень короткое время, а следовательно, не могут обеспечивать колебательный процесс, идущий длительное время.

Колебательный процесс изменения дефектной структуры образца обеспечивается трансформацией вакансий в микропоры и дислокационные петли и распадом этих образований и переходом вакансий в границы ОКР и обратно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кацнельсон А.А., Олемской А.И., Сухорукова И.В., Ревкевич Г.П. // Вестн. МГУ. Сер. 3. 1994. Т. 35. № 3. С. 94.
2. Кацнельсон А.А., Олемской А.И., Сухорукова И.В., Ревкевич Г.П. // Успехи физ. наук. 1995. Т. 165. № 3. С. 331.
3. Алимов Ш.А., Кацнельсон А.А. // Физика металлов и металловедение. 1966. Т. 22. № 3. С. 468.
4. Алимов Ш.А., Кацнельсон А.А. // Изв. АН УССР. Сер. Металлофизика. 1968. Вып. 20. С. 137.
5. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. Изд. 2-е. М.: Изд-во МГУ. 1978. 278 с.
6. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. Киев: Наукова думка, 1967. 408 с.
7. Авдюхина В.М., Анищенко А.А., Кацнельсон А.А., Ревкевич Г.П. // ФТТ. 2004. Т. 46. № 2. С. 259.
8. Fukai Y., Okuma N. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. № 12. P. 1640.
9. Lang A.R. // Prog. Phys. Soc. B. 1953. V. 66. № 12. P. 435.
10. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. М.: Машиностроение, 2001. Т. 3. Кн. 1. 849 с.
11. Ревкевич Г.П., Олемской А.И., Кацнельсон А.А., Христов В.М. // Металлофизика. 1990. Т. 12. № 3. С. 71.
12. Кацнельсон А.А., Олемской А.И. Микроскопическая теория неоднородных структур. М.: МГУ, 1987. 336 с.
13. Фридель Ж. Дислокации. М.: Мир, 1967. 643 с.
14. Авдюхина В.М., Анищенко А.А., Кацнельсон А.А., Ревкевич Г.П. // Перспективные материалы. 2001. № 6. С. 12.