

УДК 539.26+669.234

А.А. КЛОПотов\*, \*\*, А.И. ПОТЕКАЕВ\*, Э.В. КОЗЛОВ\*\*, В.В. КУЛАГИНА\*

**СЛАБОУСТОЙЧИВЫЕ ПРЕДПЕРЕХОДНЫЕ СОСТОЯНИЯ,  
ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПОРЯДОК – БЕСПОРЯДОК И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
B2–A1 В СПЛАВАХ Cu – 40 ат. % Pd**

Исследованы слабоустойчивые состояния и особенности структурных изменений в области фазовых переходов на примере сплавов Cu–Pd в области состава ~ 40 ат. % Pd. Для этого были определены *in situ* рентгеноструктурно непосредственно в температурных областях структурного перехода B2–A1 и фазового перехода порядок – беспорядок параметры кристаллических решеток, параметры атомного дальнего порядка, фактор Дебая – Валлера в фазах B2 и A1. На основе рентгеноструктурных данных был проведен анализ особенностей фаз B2 и A1 в сплавах CuPd вблизи структурных фазовых переходов и рассмотрена картина поведения колебаний атомов в кристаллической решетке. Показано, что в окрестности структурно-фазовых превращений в сплавах CuPd в области 40 ат. % Pd реализуются слабоустойчивые состояния, в которых наблюдается целый спектр аномальных явлений (например, анизотропия атомных смещений, концентрационные неоднородности, расслоение, гетерофазные флуктуации, нелинейности в зависимостях параметров решетки и параметров дальнего порядка и т.п.), подготавливающих систему к превращению.

**Ключевые слова:** слабоустойчивые состояния, структурные превращения, фазовые переходы.

**Введение**

В последнее время большое внимание привлекают слабоустойчивые состояния в конденсированных системах, что определяется особенностями их структуры и перспективностью использования в качестве функциональных материалов [1–12]. Однако понимание физики появления таких состояний и особенностей их структуры и свойств находится пока только на начальном этапе. Удобным объектом исследования, с этой точки зрения, является система Cu–Pd, которая достаточно давно изучается и по которой накоплен богатый экспериментальный материал (например, [13–16]).

Значительный прогресс достигнут в настоящее время в понимании развития фазовых переходов в сплавах на основе Cu–Pd (причем особенно интересно в области 40 ат. % Pd) при изучении структуры методами электронной микроскопии [17–20], рентгеноструктурным методом *in situ* [21–24] и физических свойств [25, 26]. Несмотря на это, остаются не выясненными особенности структурных изменений в области вблизи фазовых переходов.

Отметим важные экспериментальные факты, которые надежно установлены в этих сплавах.

Во-первых, фазовый переход (ФП) порядок – беспорядок (П–Б) в них сопровождается структурным превращением B2–A1 (упорядоченная ОЦК – разупорядоченная ГЦК). Во-вторых, максимум купола, характерного для ФП П–Б, на фазовой диаграмме приходится не на эквиатомный состав, а на область ~ 40 ат. % Pd [27]. Это сразу делает важным вопрос о влиянии нестехиометрического состава на процессы упорядочения при ФП П–Б. В-третьих, диаграмма состояний [27] является условно-равновесной. В сплавах CuPd фазу A1 можно получить в низкотемпературной области закалкой от температур выше  $T_k$ . Это свидетельствует о том, что фаза A1 находится в метастабильном состоянии. С другой стороны, деформация при комнатной температуре инициирует ФП B2→A1, что говорит, по крайней мере, о стабильности дефектной фазы A1 и нестабильности дефектной фазы B2 при низких температурах [20, 24]. Это обусловлено природой существования стабильных и метастабильных фаз в низкотемпературной области, когда термоактивируемые процессы практически не оказывают никакого влияния на изменение структурно-фазового состояния. Естественно, что в этих условиях невозможно достичь равновесных состояний сплава. В-четвертых, в сплавах Cu–Pd кроме ФП B2–A1 наблюдаются особенности, связанные с необычным поведением кристаллической решетки как в области перехода [21, 23], так и в предпереходной области. ФП П–Б контролируются диффузионными процессами. В этом случае роль неустойчивости решетки совершенно неясна. Все это указывает на то, что ФП B2–A1 в сплавах CuPd являются по своей природе сложным явлением.

В данной работе ставится задача выявить особенности структурных изменений в области фазовых переходов в системе Cu–Pd в сплавах в области состава ~ 40 ат. % Pd.

## 1. Материалы и методика эксперимента

Сплавы Cu – 39 ат. % Pd и Cu – 36 ат. % Pd выплавлены из электролитической меди и палладия чистотой 99,99 % в атмосфере аргона. Плавку проводили в инертной атмосфере в печи сопротивления «СШВЛ-0,6/25». Для рентгенографических исследований использовали как порошкообразные, так и массивные образцы. Разупорядоченное состояние достигалось закалкой от 800 °С, упорядоченное состояние – длительными отжигами по режиму ступенчатого охлаждения от 600 до 300 °С с шагом 10 °С в сутки. Высокотемпературные рентгеновские съемки проводили в камере ГПВТ-1500. Температуру поддерживали с точностью  $\pm 2,5$  °С. Измерения проводили при изотермических выдержках с последовательным повышением температуры отжига. Определение равновесного состояния осуществляли по измерению различных параметров (отношение интенсивностей линий двух фаз, отношение интенсивностей сверхструктурных линий к основным, угловое положение рефлексов и их полуширины) в зависимости от времени выдержки при различных температурах.

## 2. Фазовые переходы $B2 \rightarrow A1$ и $A1 \rightarrow B2$

### 2.1. Изменение структурно-фазового состояния при переходах

В процессе ступенчатого нагрева при температуре 570 °С в упорядоченном сплаве Cu – 39,5 ат. % Pd начинается ФП  $B2 \rightarrow A1$  (рис. 1, а, кривая 1). При дальнейшем повышении температуры процесс разупорядочения в фазе  $B2$  происходит только при 600 °С (рис. 1, а, кривая 2).

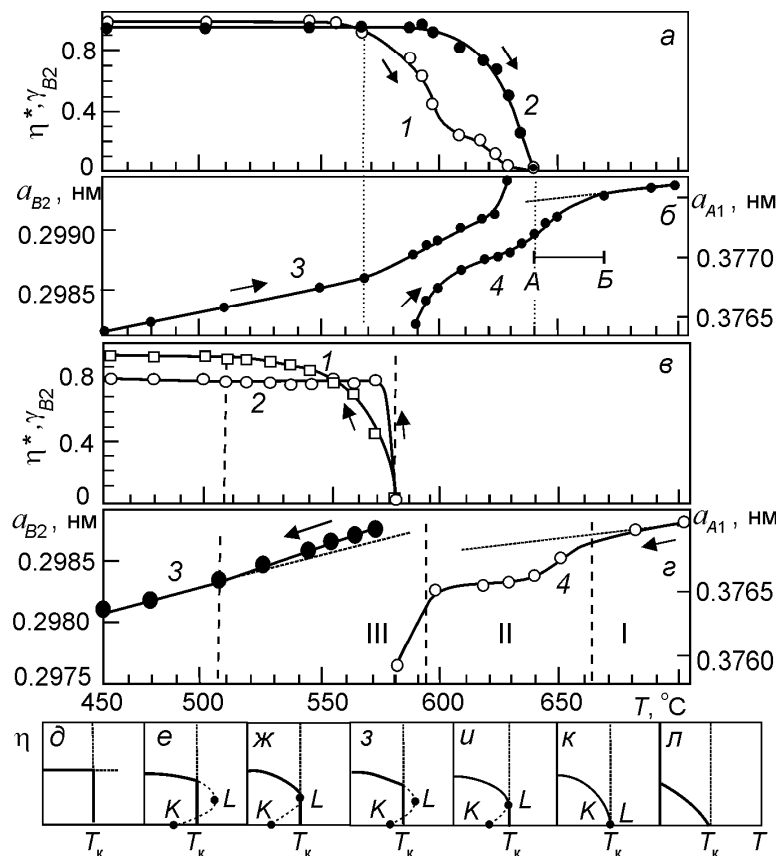


Рис. 1. Температурные зависимости объемной доли фазы  $B2$  (кр. 1), степени порядка в фазе  $B2$  (кр. 2), параметров элементарной ячейки в фазах  $B2$  (кр. 3) и  $A1$  (кр. 4) при ФП  $B2 \rightarrow A1$  (а, б) и  $A1 \rightarrow B2$  (в, г) в сплаве Cu – 39,5 ат. % Pd. Классификация ФП с учетом поведения параметров дальнего порядка:  $\delta$  – ФП I рода;  $e$  – ФП I рода П–Б;  $ж$  – критическое разупорядочение I рода;  $з$  – критическое упорядочение I рода;  $u$  – критический ФП I рода;  $к$  – аномальный ФП I рода;  $л$  – ФП II рода [28]

На рис. 1, б приведены температурные зависимости параметра атомного дальнего порядка и объемной доли фазы  $B2$  при обратном переходе  $A1 \rightarrow B2$ . Установлено, что в этом случае упорядоченная фаза со структурой  $B2$  образуется при  $580^\circ\text{C}$ . Степень атомного дальнего порядка в фазе  $B2$  возрастает скачком в узком температурном интервале ( $\sim 10^\circ\text{C}$ ) до высоких значений 0,8. Дальнейшее понижение температуры отжига от  $580^\circ\text{C}$  не дает заметного увеличения параметра порядка, в то время как объемная доля упорядоченной фазы монотонно возрастает с понижением температуры. Двухфазные области существования фаз  $B2$  и  $A1$  не совпадают, что свидетельствует о наличии гистерезиса при переходе  $B2 \leftrightarrow A1$  и отражает реальную ситуацию, когда превращение происходит при некотором переохлаждении ниже  $T_0$  (или перегреве выше  $T_0$ ), необходимом для зарождения новой фазы. Из анализа зависимостей изменения объемной доли фазы  $B2$  следует, что начало перехода  $A1 \rightarrow B2$  совпадает с началом перехода  $B2 \rightarrow A1$  (рис. 1, б).

В исследуемом сплаве  $\text{CuPd}$  фазовый переход П–Б сопровождается структурным фазовым переходом  $B2 \rightarrow A1$ . Сравнивая зависимость  $\eta = \eta(T)$  в сплаве  $\text{Cu} - 39,5 \text{ ат. \% Pd}$  (рис. 2) с известными зависимостями сплавов  $\text{CuZn}$ ,  $\text{FeCo}$  и  $\text{AgZn}$  [28], которые испытывают не осложненный структурным превращением ФП порядок – беспорядок второго рода (ФП  $B2-A2$ ), несложно прийти к следующему заключению. В сплаве  $\text{Cu} - 39,5 \text{ ат. \% Pd}$  температурная зависимость параметра дальнего порядка при нагреве не совпадает с зависимостью  $\eta = \eta(T)$  для сплавов, испытывающих только ФП П–Б и имеющих близкий к стехиометрическому  $AB$  состав. Температурная зависимость параметра атомного дальнего порядка в фазе со структурой  $B2$  изучаемого сплава является значительно более резкой по сравнению с подобными зависимостями в сплавах  $\text{CuZn}$ ,  $\text{FeCo}$  и  $\text{AgZn}$  (рис. 2). Приведенные данные свидетельствуют, с одной стороны, о значительном различии процессов разупорядочения в фазе  $B2$ , происходящих при фазовом переходе П–Б  $B2 \rightarrow A2$  и структурном переходе  $B2 \rightarrow A1$ . Это связано с наличием двухфазности в области ФП и придает переходу черты ФП I рода. С другой стороны, изменение параметра порядка в сверхструктуре  $B2$  в температурной области, близкой к  $T_k$ , имеет особенности, которые характеризуют ФП порядок – беспорядок как переход близкий ко II роду.

В [28] показано, что для анализа ФП П–Б общепринятую классификацию ФП Эренфеста [29], в котором выделяют ФП только I и II рода, необходимо дополнить более детальной информацией (рис. 1, д–л). Из приведенных данных следует, что для анализа ФП П–Б, осложненного структурным переходом, поведение  $\eta = \eta(T)$  в окрестности ФП необходимо проводить на основе расширенной классификации [28].

При прямом и обратном ФП П–Б зависимости  $\eta = \eta(T)$  в фазе  $B2$  сильно отличаются (рис. 1, а, б). При нагреве во время ФП  $B2 \rightarrow A1$  процесс разупорядочения в фазе  $B2$  реализуется по типу ФП, близкого ко II роду. По классификации [28]  $\eta = \eta(T)$  относится к шестому типу, а ФП является аномальным ФП I рода (рис. 1, а, з). Однако при охлаждении во время ФП  $A1 \rightarrow B2$  параметр порядка  $\eta$  увеличивается скачком в фазе  $B2$  в узком температурном интервале. Это свидетельствует, что данное превращение является критическим упорядочением I рода, а согласно [34], принадлежит четвертому типу (рис. 1, е). Выявленное различие типов переходов в процессе упорядочения и разупорядочения свидетельствует, что взаимное расположение пределов устойчивости упорядоченной и разупорядоченной фаз может привести к разному типу ФП. При фазовом переходе П–Б, не осложненном структурным переходом, такого различия не обнаружено [28]. В случае фазового перехода П–Б, проходящего одновременно со структурным ФП ОЦК–ГЦК, такое возможно. Это позволяет сделать предположение о существовании в этой области слабоустойчивых структурных состояний разных механизмов прямого и обратного ФП  $B2 \leftrightarrow A1$ . Действительно, существование гистерезиса при структурном ФП  $B2-A1$  приводит к тому, что процессы упорядочения и разупорядочения происходят в разных температурных областях. При этом наличие гистерезиса меняет в этой области слабоустойчивых структурных состояний характер ФП, а на основе полученных экспериментальных данных можно утверждать, что процесс разупорядочения в фазе  $B2$  смещен из-за ФП  $B2 \rightarrow A1$ .

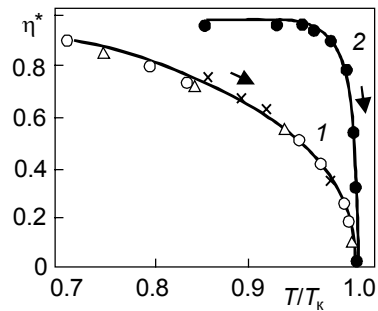


Рис. 2. Поведение параметра дальнего порядка в сверхструктуре  $B2$  (кр. 1) при фазовом переходе П–Б ( $B2-A2$ ) в сплавах  $\text{AgZn}$ ,  $\text{FeCo}$ ,  $\text{CuZn}$  [28] и параметра дальнего порядка в сверхструктуре  $B2$  при переходе П–Б ( $B2-A1$ ) в сплаве  $\text{Cu} - 39,5 \text{ ат. \% Pd}$  (кр. 2) от приведенной температуры (о –  $\text{AgZn}$ ; × –  $\text{FeCo}$ ; Δ –  $\text{CuZn}$ )

## 2.2. Поведение кристаллической решетки при фазовом превращении $B2 \rightarrow A1$

На рис. 3, а представлена температурная зависимость параметра решетки упорядоченной фазы со структурой  $B2$ , полученная при нагреве сплава  $\text{Cu} - 39,5 \text{ ат. \% Pd}$  из полностью упорядоченного состояния. Зависимость имеет линейный вид вплоть до температуры начала ФП, при которой на кривой наблюдается точка перегиба. Несложно видеть, что в поведении параметра решетки не обнаружено никаких особенностей перед началом превращения, так же как и на температурных зависимостях интенсивностей брэгговских отражений структуры  $B2$ . Естественно, что температурные зависимости коэффициента теплового расширения в фазах со структурами  $B2$  и  $A1$  позволяют выявить особенности на температурных зависимостях соответствующих параметров решетки.

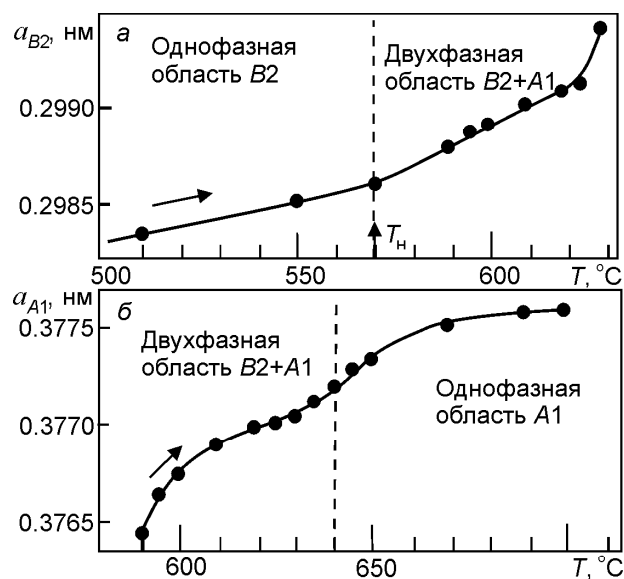


Рис. 3. Зависимости параметров решетки в структурах  $B2$  (а) и  $A1$  (б) при нагреве из упорядоченного состояния при ФП  $B2 \rightarrow A1$

Там, где на кривой зависимости параметра решетки от температуры имеет место излом, на кривой коэффициента теплового расширения от температуры имеет место конечный по величине скачок коэффициента  $\alpha$ . А скачкообразное повышение коэффициента  $\alpha$  показывает, что кристаллическая решетка фазы со структурой  $B2$  в данной температурной области перешла в новое слабоустойчивое (менее устойчивое) состояние по отношению к низкотемпературному. Это свидетельствует о подготовке кристаллической решетки к ФП.

Температурная зависимость параметра решетки высокотемпературной фазы со структурой  $A1$  приведена на рис. 3, б. В температурной области после завершения перехода  $B2 \rightarrow A1$  наблюдается особенность на кривой, которая заключается в отклонении зависимости от линейной.

Исследование температурных зависимостей логарифма интенсивности структурных линий позволило установить, что с повышением температуры в области от 25 до 570 °С, предшествующей ФП  $B2 \rightarrow A1$ , наблюдается линейное уменьшение интенсивности брэгговских рефлексов упорядоченной фазы  $B2$ . В рамках дебаевской модели был определен фактор Дебая – Валлера, который линейно зависит от температуры как вдали от ФП, так и вблизи. По температурным зависимостям интегральной интенсивности рефлексов и фактора Дебая – Валлера в упорядоченной фазе признаков неустойчивости перед превращением  $B2 \rightarrow A1$  не обнаружено. Это свидетельствует о слабой, но устойчивости фазы. При дальнейшем повышении температуры происходит ФП  $B2 \rightarrow A1$  через двухфазную область. Увеличение интенсивности рефлексов структуры  $A1$  в двухфазной области обусловлено увеличением объемной доли фазы  $A1$ .

## 2.3. Поведение кристаллической решетки при структурном фазовом превращении $A1 \rightarrow B2$

Было исследовано изменение параметра решетки фазы со структурой  $A1$  при медленном охлаждении из однофазного состояния (рис. 3). ФП  $A1 \rightarrow B2$  в этом случае начинается при температуре  $\sim 590$  °С. На температурной зависимости параметра решетки можно выделить три участка. Первый наблюдается вдали от перехода, на котором зависимость является обычной – линейной. Второй – это температурная область непосредственно перед переходом  $A1 \rightarrow B2$ , на котором наблюдается уже аномальная зависимость от температуры. Третий – температурная область внутри ФП  $A1 \rightarrow B2$ , т.е. область, в которой на рентгенограммах обнаружены рефлексы новой фазы.

Рассмотрим зависимость изменения параметра решетки упорядоченной фазы со структурой  $B2$  при охлаждении (рис. 4, а). Структурный фазовый переход  $A1 \rightarrow B2$  в этом случае завершается при температуре 510 °С. После его окончания параметр решетки фазы  $B2$  линейно уменьшается с

понижением температуры, причем подобное поведение параметра решетки упорядоченной фазы имело место перед переходом  $B2 \rightarrow A1$  (рис. 3, б).

Вдали от температуры начала перехода  $A1 \rightarrow B2$  кристаллическая решетка разупорядоченного твердого раствора находится в обычном состоянии, которое характеризуется линейной зависимостью интегральной интенсивности рефлексов от температуры. Обнаружено, что в температурной области, предшествующей ФП  $A1-B2$ , интенсивность рефлекса фазы  $A1$  аномально высока. Характер температурной зависимости интенсивности линии (331) при охлаждении разупорядоченного образца от высоких температур (рис. 4, б) таков же, как и при нагреве после ФП  $B2 \rightarrow A1$  (рис. 4, а), т.е. при подходе к температуре начала превращения зависимости интенсивностей рефлексов фазы  $A1$  имеют нелинейный характер. Температурная область слабоустойчивого предпереходного состояния несколько сдвинута в сторону низких температур. Существует полная обратимость эффекта изменения интенсивности рефлексов фазы  $A1$  перед началом перехода. Небольшой гистерезис этого явления, возможно, обусловлен гистерезисом перехода  $B2-A1$ .

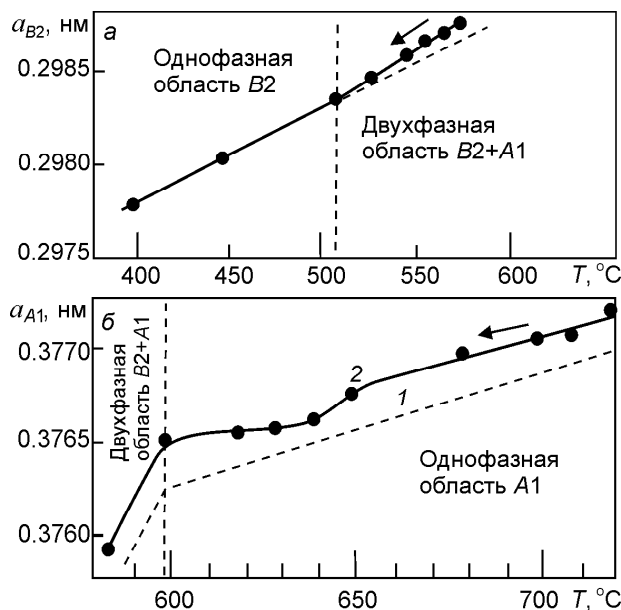


Рис. 4. Зависимости параметров решетки в структурах  $B2$  (а) и  $A1$  (б: кр. 1 – теоретическая; кр. 2 – экспериментальная) при охлаждении во время ФП  $A1-B2$

Таким образом, в температурной области слабоустойчивых состояний, предшествующих ФП  $A1-B2$ , кристаллическая решетка фазы  $A1$  проявляет особенности, которые находят отражение в поведении параметров, описывающих состояние кристаллической решетки.

### 3. Структурные фазовые переходы $A1_{зак} \rightarrow B2+A1 \rightarrow A1$

#### 3.1. Изменение структурно-фазового состояния при ФП

Установлено, что при нагреве сплава  $Cu - 36$  ат. %  $Pd$ , полученного закалкой от температур выше  $T_k$ , наблюдается изменение структурно-фазового состава:  $A1_{зак} \rightarrow A1+B2 \rightarrow A1$  (рис. 5, а). В температурной области  $300-600$  °C в фазе  $A1$  наблюдается значительная концентрационная неоднородность, которая проявляется в заметном уширении рефлексов фазы  $A1$ . Уменьшение эффективного параметра дальнего атомного порядка  $\eta^*$  с течением времени отражает процесс атомного разупорядочения (рис. 5, б).

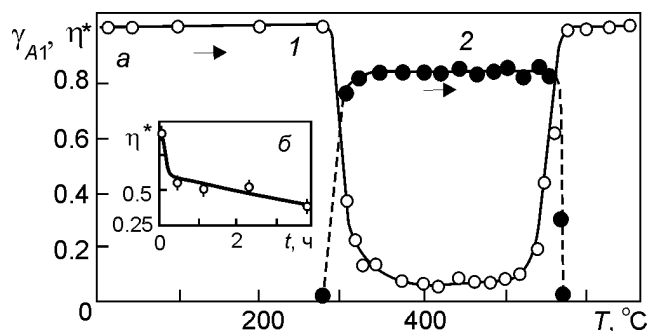


Рис. 5. Температурные зависимости атомной доли фазы  $A1$  (а, кр. 1) и параметра дальнего порядка в фазе  $B2$  (а, кр. 2). Зависимость  $\eta^*$  в  $B2$  от времени изотермического отжига при  $580$  °C (б)

Наиболее интенсивно уменьшение  $\eta^*$  происходит в начальный момент времени. Дальнейший отжиг при этой температуре слабо меняет величину параметра порядка. Эта температура является граничной. При повышении температуры на  $5$  °C фазу со структурой  $B2$  не обнаружили. Упорядоченная фаза  $B2$  исчезает со скачком параметра порядка ( $\Delta\eta^* \sim 0,3$ ).

#### 3.2. Особенности поведения кристаллической решетки в фазах при ФП $A1_{зак} \rightarrow B2+A1 \rightarrow A1$

Рентгенографическими методами проведены исследования температурных зависимостей интенсивностей брэгговских рефлексов структуры  $A1$  при нагреве от низких температур, полученной

закалкой из температурной области выше  $T_k$ . Это состояние является метастабильным. Обращает на себя внимание разное поведение от температуры интенсивностей различных линий рефлексов фазы  $A1$ . Интенсивность рефлекса (111) уменьшается перед началом ФП в температурной области 200–350 °С. Для рефлексов (200), (220) и (331) сохраняется линейная зависимость.

Рентгенографическим методом удалось обнаружить особенности на температурных зависимостях интенсивностей интерференционных максимумов разупорядоченной фазы со структурой  $A1$  как в высокотемпературной, так и в низкотемпературной областях накануне ФП. Это свидетельствует о существовании ярко выраженного слабоустойчивого предпереходного состояния в разупорядоченном твердом растворе на основе ГЦК-решетки.

Предпереходные явления и слабоустойчивые состояния обнаружены и подробно исследованы, как правило, в сплавах, обладающих МП [2–7]. В настоящей работе подобные явления и состояния получены в сплавах на основе Cu–Pd со структурным переходом  $B2 \rightarrow A1$ , который проходит одновременно с ФП порядок – беспорядок. В целом, это свидетельствует о многообразии предпереходных явлений и универсальности слабоустойчивых состояний, а также и о существовании в каждом конкретном сплаве особенностей в изменении структурно-фазовых состояний перед и во время ФП.

На основе полученных данных были вычислены полные среднеквадратичные смещения атомов из положения равновесия. В разупорядоченной фазе  $A1$ , зафиксированной закалкой, задолго до начала монотропного (необратимого) ФП (~ 150 °С) происходит аномальное возрастание полных среднеквадратичных смещений атомов из узлов средней решетки разупорядоченной фазы  $A1$ . Аномальное изменение полных среднеквадратичных смещений атомов наблюдается также и в высокотемпературной области существования фазы со структурой  $A1$  после завершения перехода  $B2 \rightarrow A1$ . После окончания структурного ФП полные смещения атомов уменьшаются и становятся даже меньше, чем перед началом превращения при 300 °С. Затем смещения проходят через максимум и переходят в нормальную линейную зависимость.

Такое изменение среднеквадратичных смещений атомов свидетельствует о слабоустойчивом предпереходном состоянии кристаллической решетки, которое связывают с проявлением «размягчения» кристаллической решетки перед переходом. Результаты измерений смещений атомов на подрешетках Cu и Pd в фазе  $B2$  в двухфазной области  $B2+A1$  показывают, что на подрешетке меди атомы в упорядоченной фазе  $B2$  обладают более высокими значениями смещений, чем средние смещения атомов в фазе  $A1$ , а на подрешетке Pd – более низкими.

Таким образом, полученные на основе экспериментальных рентгенографических данных об интенсивностях брэгговских рефлексов значения полных среднеквадратичных смещений атомов в разупорядоченной фазе со структурой  $A1$  позволяют также выявить слабоустойчивые предпереходные состояния кристаллической решетки в температурных областях перед началом монотропного ФП  $A1_{\text{зак}} \rightarrow B2$  и после перехода  $B2 \rightarrow A1$ . Слабоустойчивые предпереходные состояния в низкотемпературной области существенно отличаются от слабоустойчивых состояний кристаллической решетки в высокотемпературной области после окончания ФП  $B2 \rightarrow A1$ .

Из температурной зависимости полных среднеквадратичных смещений атомов в разупорядоченной фазе со структурой  $A1$  был выделен вклад статических среднеквадратичных смещений. Величина среднеквадратичных статических смещений атомов равна  $(0,005 \pm 0,003)$  нм.

Была проведена оценка среднеквадратичных статических смещений атомов в твердом растворе на основе ГЦК-решетки сплава Cu – 36 ат. % Pd, полученное значение которых равно 0,004 нм. Эти смещения в разупорядоченной фазе со структурой  $A1$  дают небольшой вклад в полные среднеквадратичные смещения атомов в высокотемпературной области, а основной вклад дают динамические смещения атомов. Заметим очень важную деталь: на температурных участках перед переходом в слабоустойчивом состоянии и в области ФП практически невозможно разделить статические и динамические вклады рентгеноструктурным методом.

Для сплавов Cu – 40 ат. % Pd был проведен расчет деформации решетки при переходе ОЦК–ГЦК по схеме Бейна и установлено, что минимальная ее величина равна ~ 11 %, а максимальная – 26 %. Минимальная величина деформации при перестройке ОЦК–ГЦК-решетки по такой схеме соизмерима с величиной среднеквадратичных смещений атомов. Это позволяет предполагать, что однородная деформация по схеме Бейна вдоль направлений типа  $\langle 110 \rangle_{\text{ГЦК}}$  благоприятна для перехода в ОЦК-решетку, а направления  $\langle 100 \rangle_{\text{ГЦК}}$  нет. Полученные данные свидетельствуют, что переход ГЦК–ОЦК по схеме Бейна при помощи однородных деформаций затруднителен. Предпоч-

нительными могут оказаться другие механизмы. Например, перестройка ГЦК–ОЦК-решеток может проходить по механизму создания в ГЦК-структуре в ее слабоустойчивом состоянии областей ближнего порядка смещений при помощи комбинации сдвиговых волн с вектором  $\mathbf{k} \parallel \langle 110 \rangle$  и продольной по  $\langle 110 \rangle$ .

Таким образом, выявлено необычное слабоустойчивое состояние кристаллической решетки разупорядоченной фазы со структурой  $A1$  перед ФП как в высокотемпературной равновесной области ее существования, так и в низкотемпературной метастабильной области. Такое поведение смещений атомов в фазе  $A1$  может отражать развитие гетерофазных флуктуаций в слабоустойчивой предпереходной области.

#### 4. Концентрационные неоднородности и расслоение в сплавах CuPd в области 40 ат. % Pd

На основе рентгеноструктурных данных о фазовом составе и изменении концентрации в существующих фазах в двухфазной области построен участок фазовой диаграммы системы Cu–Pd в области 40 ат. % Pd. Данные о концентрационных изменениях в фазах получены из экспериментально определенных температурных зависимостей параметров элементарных ячеек структур  $A1$  и  $B2$  в интервале температур 20–700 °C и на основании расчета зависимостей этих параметров от концентрации в сплавах системы Cu–Pd [22].

На рис. 6 приведены литературные данные о части равновесной фазовой диаграммы состояния системы Cu–Pd [27] (рис. 6, а) и данные, полученные при исследовании структурно-фазовых состояний в сплавах Cu – 39,5 ат. % Pd и Cu – 36 ат. % Pd [19].

Выделим ряд особенностей в структурно-фазовом составе, выявленных при нагреве разупорядоченного сплава Cu – 36 ат. % Pd и обусловленных ФП  $A1_{\text{зак}} \rightarrow B2 \rightarrow A1$  (рис. 6, б, кривая 1). Установлено, что полуширина рефлексов фазы  $B2$  практически не меняется. Отсюда следует, что упорядоченная фаза при этом переходе если и обладает концентрационной неоднородностью, то незначительной. В разупорядоченном твердом растворе равновесная концентрация достигается лишь при температуре 500 °C, т.е. в температурной области от 300 до 500 °C структура  $A1$  имеет неравновесную концентрацию. В этой же температурной области структура  $A1$  обладает значи-

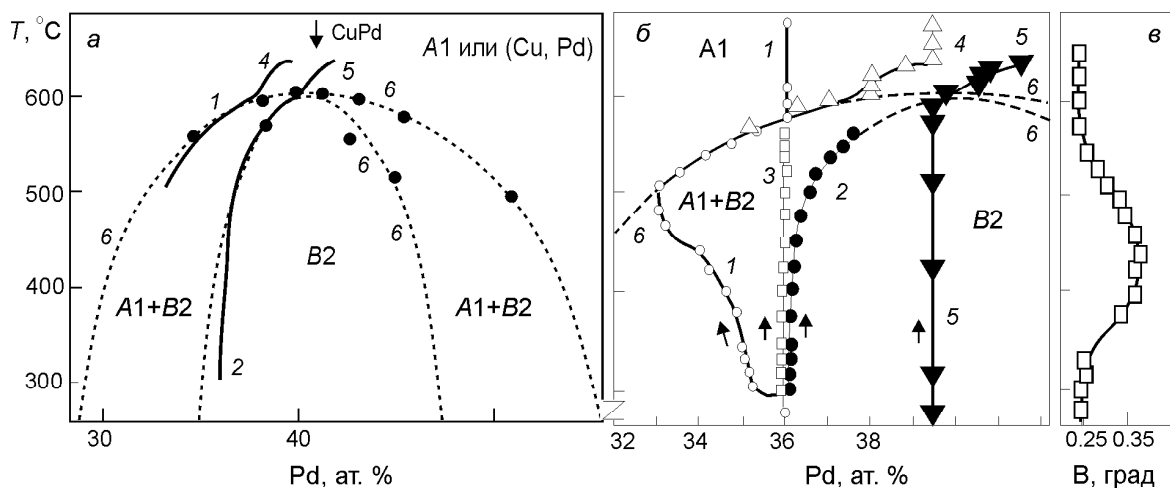


Рис. 6. Участок диаграммы состояния сплавов системы Cu – Pd [27] (а) и зависимости от концентрации в сплавах Cu–Pd вблизи состава 40 ат. % Pd в фазах  $B2$  и  $A1$  (б), вычисленные из температурных зависимостей параметров решеток фаз  $A1$  (кр. 1 и 4) и  $B2$  (кр. 2 и 5); кр. 3 получена по правилу «рычага» из кр. 1 и 2 и характеризует концентрационный состав в сплаве; кр. 6 – по данным [27]. Полуширина брэгговского рефлекса (111) фазы  $A1$  (в) при нагреве закаленного сплава Cu – 36 ат. % Pd

тельной концентрационной неоднородностью, которая проявляется в уширении брэгговских рефлексов с ростом температуры (рис. 6, в). Только в момент достижения равновесного состояния, совпадающего с фазовой диаграммой (рис. 6, б), концентрационная неоднородность резко уменьшается.

Результаты изучения концентрационного изменения в разупорядоченной и упорядоченной фазах, полученные при нагреве упорядоченного сплава Cu – 39,5 ат. % Pd, представлены кривы-

ми 4 и 5 на рис. 6, б соответственно. Установлено, что двухфазная область ( $A1+B2$ ) является узкой и в ней не наблюдается уширения брэгговских рефлексов фаз  $A1$  и  $B2$ , что свидетельствует об отсутствии значительной концентрационной неоднородности.

Установлено, что в сосуществующих фазах  $A1$  и  $B2$  в двухфазной области происходит небольшое периодическое (это следует подчеркнуть) концентрационное перераспределение компонент сплава, которое проявляется в появлении спутников около основных линий, но не вызывает заметного уширения самих линий. Появление спутников около структурных линий соответствует процессам, связанным со слабой устойчивостью или неустойчивостью кристаллической решетки относительно концентрационных волн [23]. Расчет в рамках простой модели одномерных синусоидальных модуляций дает сильно различающиеся значения длин флукуационных волн концентрации (период модуляции) в фазах  $B2$  ( $\lambda \sim (24 \pm 3)$  нм) и  $A1$  ( $\lambda \sim (7 \pm 3)$  нм). Максимальная величина амплитуды атомных смещений, вызванных периодическим распределением компонент сплава в фазах, равна  $\sim 0,03$  нм, причем она близка к значениям полных среднеквадратичных смещений атомов.

Важно отметить, что общей закономерностью, наблюдаемой в двухфазной области, является наличие концентрационных неоднородностей в исследуемых сплавах при ФП  $B2 \rightarrow A1$  и  $A1_{\text{зак}} \rightarrow B2 \rightarrow A1$ , которые имеют свои особенности.

Таким образом, при исследовании структурно-фазовых состояний сплавов Cu-Pd в области 40 ат. % Pd установлены особенности, которые никак не отражены на известной в литературе равновесной диаграмме состояний. Важным является то, что на изменения структурно-фазового состояния в сплавах системы Cu-Pd в окрестности 40 ат. % Pd накладывается конкуренция нескольких процессов: атомного упорядочения, концентрационной неоднородности и слабоустойчивого состояния или даже нестабильности кристаллической решетки к атомным смещениям. Это привело к наложению двух переходов в одном температурном интервале: ФП П-Б и структурного  $B2-A1$ . Наличие ФП I рода  $B2-A1$  накладывает свой отпечаток на температурную зависимость параметра порядка в фазе  $B2$ , это находит отражение в сильной зависимости вида  $\eta(T)$  от направления перехода и концентрации сплава. ФП  $B2-A1$  всегда проходит через двухфазное состояние и сопровождается диаграммным концентрационным расслоением фаз  $B2$  и  $A1$ , а также концентрационной неоднородностью. Характер концентрационной неоднородности зависит от исходного структурно-фазового состояния.

## 5. Анизотропия атомных смещений

Методом Джеймса [30] по экспериментальным данным температурных зависимостей брэгговских отражений вычислены среднеквадратичные смещения атомов из узлов средней решетки

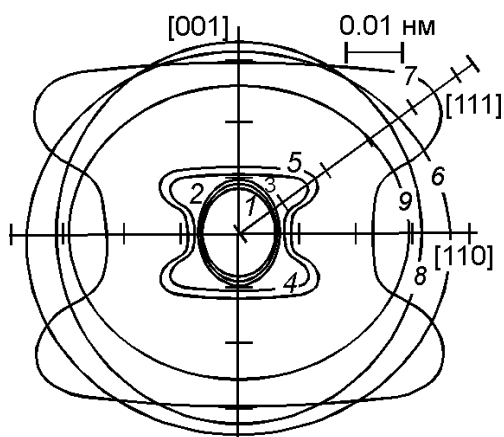


Рис. 7. Среднеквадратичные смещения атомов в зависимости от различных кристаллографических направлений в плоскости (110) в фазе  $A1$  при различных температурах,  $T$ , °C: кр. 1 – 50; кр. 2 – 150; кр. 3 – 200; кр. 4 – 240; кр. 5 – 260; кр. 6 – 650; кр. 7 – 700; кр. 8 – 750; кр. 9 – 800

по разным кристаллографическим направлениям в фазе со структурой  $A1$  (по  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$ ), и результаты этого расчета представлены в проекции на плоскости (110) (рис. 7). Видно, что по мере увеличения температуры в области слабоустойчивых состояний, предшествующих необратимому (монотропному) ФП  $A1_{\text{зак}} \rightarrow B2$  (аналогично, как и в области после обратимого ФП  $B2 \leftrightarrow A1$ ), происходит как рост величины полных среднеквадратичных смещений атомов, так и увеличение их анизотропии. В температурном интервале выше окончания ФП  $B2-A1$  на  $50^\circ\text{C}$  анизотропия среднеквадратичных смещений атомов исчезает, наблюдается рост полных среднеквадратичных смещений атомов.

Интересны результаты анализа смещений атомов в сечении (110) ГЦК-решетки с учетом их размеров и элементарной ячейки, которые свидетельствуют о ярко выраженной анизотропии полных смещений атомов в слабоустойчивых предпереходных областях.

Анизотропия и величина усредненных атомных смещений резко увеличиваются при подходе к температуре начала ФП  $A1_{\text{зак}} \rightarrow B2$ , причем в этом же темпера-



турном интервале происходит отклонение от линейной зависимости параметра решетки от температуры в разупорядоченном твердом растворе. Эти явления свидетельствуют о том, что накануне ФП происходит уменьшение устойчивости (появляется слабоустойчивое состояние) кристаллической решетки твердого раствора по отношению к смещению атомов из узлов кристаллической решетки.

Из температурных зависимостей фактора Дебая – Валлера, вычисленных по основным интерференционным линиям упорядоченной фазы  $B2$  (без разделения смещений атомов разного сорта по подрешеткам в сверхструктуре  $B2$ ) и разупорядоченной фазы  $A1$  при ФП  $A1_{\text{зак}} \rightarrow B2$ , были рассчитаны температурные зависимости температуры Дебая  $\Theta_D$  (рис. 8). Температура  $\Theta_D$  (посчитанная в изотропном приближении в разупорядоченной фазе  $A1$ ) перед переходом  $A1_{\text{зак}} \rightarrow (B2+A1)$  имеет нелинейную зависимость (рис. 8, кривая 1). Наблюдаемое понижение  $\Theta_D$  в фазе  $A1$  перед переходом (до значений, близких к температуре Дебая в фазе  $B2$ ) отражает понижение устойчивости (появляется слабоустойчивое состояние) кристаллической решетки. Таким образом, анализ температурной зависимости температуры Дебая, вычисленной в изотропном приближении, показывает, что в разупорядоченной фазе существуют слабоустойчивые предпереходные области.

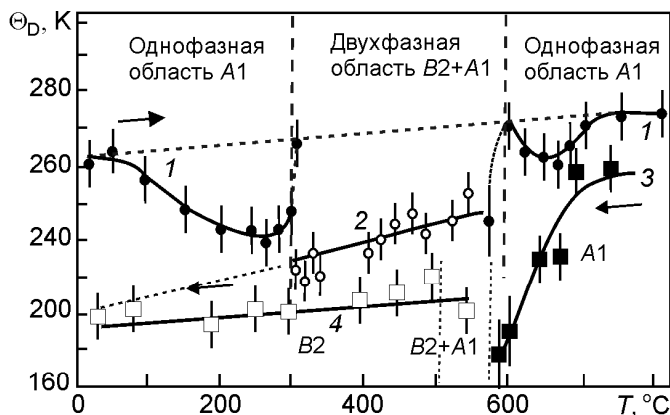


Рис. 8. Температурные зависимости температуры Дебая в фазах  $A1$  (кр. 1) и  $B2$  (кр. 2) при нагреве закаленного сплава  $\text{Cu} - 36 \text{ ат. \% Pd}$  при переходах  $A1_{\text{зак}} \rightarrow (B2+A1) \rightarrow B2$  и фазах  $A1$  (кр. 3) и  $B2$  (кр. 4) при охлаждении сплава  $\text{Cu} - 39,5 \text{ ат. \% Pd}$  при ФП  $A1 \rightarrow B2$

## 6. Смещения атомов в упорядоченной фазе $B2$ в двухфазной области

В упорядоченной фазе со структурой  $B2$ , образовавшейся при нагреве до температур выше  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  после фазового перехода  $A1_{\text{зак}} \rightarrow B2$ , среднеквадратичные смещения атомов измерены в разных подрешетках, занятых атомами палладия и меди (рис. 9). Величина среднеквадратичных смещений атомов меди больше, чем атомов палладия, а отношение  $\langle u_{\text{пол}}^2 \rangle_{\text{Cu}} / \langle u_{\text{пол}}^2 \rangle_{\text{Pd}} = 1,9$  обратно пропорционально отношению масс этих атомов  $(m_{\text{Cu}} / m_{\text{Pd}})^{-1} = 1,7$ .

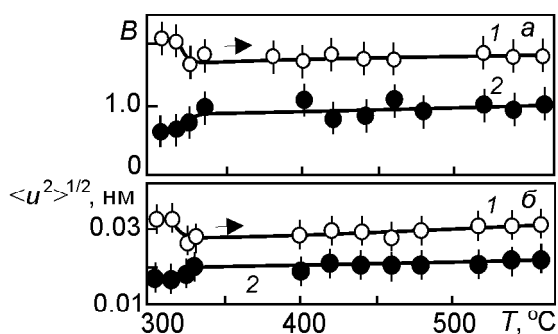


Рис. 9. Температурные зависимости фактора Дебая–Валлера  $B$  (а) и полных среднеквадратичных смещений атомов (б) в фазе  $B2$  после ФП  $A1_{\text{зак}} \rightarrow (B2+A1)$  в сплаве  $\text{Cu} - 36 \text{ ат. \% Pd}$  (а – кр. 1 и 2 рассчитаны из интенсивности основных и сверхструктурных линий соответственно; б – кр. 1 и 2 – смещения атомов  $\text{Cu}$  и  $\text{Pd}$  на подрешетках сверхструктуры  $B2$  соответственно)

Среднеквадратичные смещения атомов линейно увеличиваются с ростом температуры в интервале  $300\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Особенность наблюдается только в узкой области сразу после перехода  $A1_{\text{зак}} \rightarrow B2$ , где с ростом температуры происходит немонотонное изменение полных среднеквадратичных смещений атомов в разных подрешетках сверхструктуры  $B2$ .

## 7. Проявление эффектов ангармонизма колебаний атомов в кристаллической решетке при фазовых переходах в сплавах $\text{CuPd}$

Результаты экспериментальных исследований по определению температурных зависимостей интегральных характеристик (фактора Дебая – Валлера, смещений атомов, характеристической температуры) могут служить основой для анализа межатомных взаимодействий в кристаллах. Известно [31], что нелинейность температурных зависимостей интегральных динамических характе-

ристик обусловлена ангармонизмом интегральных межатомных взаимодействий. Анализ динамических параметров и изменения структурных состояний в сплавах CuPd позволил выявить определенную корреляцию. Смена структурного состояния фазы сопровождается изменением ее динамических свойств.

В сплавах CuPd, в которых основное структурное ФП ОЦК $\leftrightarrow$ ГЦК, среднеквадратичные смещения атомов в интервале температур в области слабоустойчивых состояний, предшествующих ФП, анизотропны. «Размягчение» решетки в ГЦК-фазе наблюдается в направлении  $\langle 111 \rangle$ , т.е. атомы в структуре ГЦК-решетки начинают подготовку к перестройке в ОЦК-координацию.

Таким образом, в высокотемпературной области в окрестности структурного ФП наблюдаются подготовительные явления и слабоустойчивые состояния. За несколько десятков градусов до температуры начала структурного ФП происходят внутрифазовые превращения, подготавливающие фазу к предстоящему переходу [31].

### Заключение

Исследованы слабоустойчивые состояния и особенности структурных изменений в области фазовых переходов на примере сплавов Cu–Pd в области состава  $\sim 40$  ат. % Pd. Для этого были определены *in situ* рентгеноструктурно непосредственно в температурных областях структурного перехода  $B2-A1$  и фазового перехода порядок – беспорядок параметры кристаллических решеток, параметры атомного дальнего порядка, фактор Дебая – Валлера в фазах  $B2$  и  $A1$ . На основе рентгеноструктурных данных был проведен анализ особенностей фаз  $B2$  и  $A1$  в сплавах CuPd вблизи структурных фазовых переходов и рассмотрена картина поведения колебаний атомов в кристаллической решетке. Показано, что в окрестности структурно-фазовых превращений в сплавах CuPd в области 40 ат. % Pd реализуются слабоустойчивые состояния, в которых наблюдается целый спектр аномальных явлений (например, анизотропия атомных смещений, концентрационные неоднородности, расслоение, гетерофазные флуктуации, нелинейности в зависимостях параметров решетки и параметров дальнего порядка и т.п.), подготавливающих систему к превращению.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Потекаев А.И., Дмитриев С.В., Кулагина В.В. и др. Слабоустойчивые длиннопериодические структуры в металлических системах / под ред. А.И. Потекаева. – Томск: Изд-во НТЛ, 2002. – 260 с.
2. Лободюк В.А., Коваль Ю.Н., Пушкин В.В. // ФММ. – 2011. – Т. 111. – № 2. – С. 169–194.
3. Потекаев А.И., Наумов И.И., Кулагина В.В. и др. Естественные длиннопериодические наноструктуры / под ред. А.И. Потекаева. – Томск: Изд-во НТЛ, 2002. – 260 с.
4. Потекаев А.И., Клопотов А.А., Козлов Э.В., Кулагина В.В. Слабоустойчивые предпереходные структуры в никелиде титана / под ред. А.И. Потекаева. – Томск: Изд-во НТЛ, 2004. – 296 с.
5. Потекаев А.И., Кулагина В.В. // Изв. вузов. Физика. – 2008. – Т. 51. – № 11/3. – С. 148–150.
6. Потекаев А.И., Кулагина В.В. // Изв. вузов. Физика. – 2009. – Т. 52. – № 8/2. – С. 456–459.
7. Клопотов А.А., Потекаев А.И., Кулагина В.В. // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2010. – № 10. – С. 61–67.
8. Потекаев А.И. // Изв. вузов. Физика. – 1995. – Т. 38. – № 6. – С. 3–21.
9. Потекаев А.И. // Изв. вузов. Физика. – 1996. – Т. 39. – № 6. – С. 22–40.
10. Дмитриев С.В., Потекаев А.И., Назаров А.А. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2009. – Т. 52. – № 2. – С. 21–26.
11. Дмитриев С.В., Потекаев А.И., Самсонов А.В. // Изв. вузов. Физика. – 2009. – Т. 52. – № 6. – С. 68–82.
12. Дмитриев С.В., Потекаев А.И., Баймова Ю.А. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2010. – Т. 53. – № 3. – С. 20–25.
13. Broddin D., Tendeloo Van G., et al. // Phil. Mag. A. – 1986. – V. 54. – No. 3. – P. 395–419.
14. Broddin D., Tendeloo Van G., Landuyt Van J., and Amelinckx S. // Phil. Mag. B. – 1988. – V. 57. – No. 1. – P. 31–48.
15. Счастливцев В.М., Калетина Ю.В., Фокина Е.А. Мартенситное превращение в магнитном поле. – Екатеринбург: УрО РАН, 2007. – 322 с.
16. Пушкин В.В., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 368 с.
17. Волков А.Ю., Казанцев В.А., Коуров Н.И. // ФММ. – 2008. – Т. 106. – № 4. – С. 355–366.
18. Антонова О.В., Волков А.Ю. // ФММ. – 2009. – Т. 108. – № 4. – С. 395–405.
19. Волков А.Ю. // ФММ. – 2006. – Т. 102. – № 5. – С. 571–577.
20. Волков А.Ю., Волкова Е.Г. // Материаловедение. – 2006. – № 6. – С. 25–31.
21. Козлов Э.В., Клопотов А.А., Тайлашев А.С., Леготина Н.Д. // Мартенситные превращения. – Киев, 1978. – С. 51–53.
22. Клопотов А.А., Тайлашев А.С., Козлов Э.В. // Изв. вузов. Физика. – 1988. – Т. 31. – № 6. – С. 67–72.

23. Клопотов А.А., Тайлашев А.С., Потекаев А.И., Козлов Э.В. // Изв. вузов. Физика. – 1999. – Т. 42. – № 7. – С. 55–59.
24. Клопотова А.А., Тайлашева А.С., Потекаев А.И. и др. // Изв. вузов. Физика. – 1997. – Т. 40. – № 3. – С. 93–102.
25. Клопотов А.А., Тайлашев А.С., Попов С.Н., Козлов Э.В. // Изв. вузов. Физика. – 1993. – Т. 36. – № 2. – С. 35–38.
26. Волков А.Ю., Антонова О.В., Пацелов А.М. // Деформация и разрушение материалов. – 2007. – № 4. – С. 20–26.
27. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996–2000. – Т. 1–3.
28. Матвеева Н.М., Козлов Э.В. Упорядоченные фазы в металлических системах. – М.: Наука, 1989. – 247 с.
29. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. – М.: Наука, 1976. – Ч. 1. – 583 с.
30. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. – М.: ИЛ, 1950. – 572 с.
31. Тяпкин Ю.Д., Лясоцкий И.В. // Итоги науки и техники. МИТОМ. – М.: ВИНТИ АН СССР, 1981. – Т. 15. – С. 47–110.

\*Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова

Поступила в редакцию 12.07.11.

Национального исследовательского Томского государственного университета,

г. Томск, Россия

\*\*Томский государственный архитектурно-строительный университет,

г. Томск, Россия

E-mail: klopotovaa@sibmail.com

---

Клопотов Анатолий Анатольевич, д.ф.-м.н., профессор;  
Потекаев Александр Иванович, д.ф.-м.н., профессор, директор;  
Козлов Эдуард Викторович, д.ф.-м.н., профессор, зав. каф. физики;  
Кулагина Валентина Васильевна, к.ф.-м.н., доцент.