УДК 539.26+669.234

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ В СПЛАВАХ Cu-Pd ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ**

**А.А. Клопотов1, А.И. Потекаев2, Ю.А. Абзаев1, О.Г. Волокитин1**

*1Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия*

*2Томский государственный университет, Томск, Россия*

*klopotovaa@tsuab.ru*

*В работе проведено комплексное исследование слабоустойчивых состояний и структурных изменений в сплавах Cu-Pd (~40 ат.% Pd) в области структурного фазового перехода (ФП) порядок−беспорядок. Использованы методы in situ рентгеноструктурного анализа для определения параметров кристаллической решетки, параметров дальнего порядка и фактора Дебая-Валлера в сплавах после различных температурных обработок. Установлено, что фазовый переход порядок−беспорядок сопровождается структурным переходом В2↔А1. Показано, что в предпереходных областях наблюдаются аномалии: анизотропия атомных смещений, концентрационные неоднородности, гетерофазные флуктуации и нелинейные изменения параметров решетки. Анализ температурных зависимостей динамических характеристик (фактор Дебая-Валлера, среднеквадратичные смещения атомов) позволил выявить ангармонические эффекты межатомных взаимодействий, играющие ключевую роль в формировании слабоустойчивых состояний. Полученные данные согласуются с теорией Грюнайзена и моделью Марадудина, демонстрируя, что ангармонические вклады в потенциал межатомного взаимодействия становятся значительными вблизи ФП. На основе метода Марадудина рассчитаны гармонические и ангармонические составляющие потенциала, что позволило объяснить механизм фазовых превращений через появление второго минимума на потенциальной кривой.*

**1. Введение**

Фазовые переходы в сплавах на основе меди и палладия (Cu–Pd), особенно в области состава ~40 ат.% Pd, представляют значительный научный интерес в связи с их сложной структурной динамикой и уникальными физико-химическими свойствами. В этих сплавах фазовый переход (ФП) порядок–беспорядок (П−Б) сопровождается структурным фазовым превращением (СФП) между упорядоченной ОЦК фазы в разупорядоченную ГЦК фазу (B2↔A1), что делает их удобной моделью для изучения взаимосвязи между атомным упорядочением и перестройкой кристаллических решёток [1 – 4]. В работе показано, что кроме термического ФП B2↔A1 также под действием пластической деформации происходит СФП B2→A1, то есть разрушение атомного дальнего порядка в фазе B2 образованием разупорядоченной A1 фазы [1, 2].

Несмотря на значительный прогресс в исследовании этих систем методами электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа *in situ* и изучения физических свойств, многие аспекты СФП остаются недостаточно изученными. В частности, остаются до конца не изученными аномалии температурных зависимостей параметров решетки, фактора Дебая–Валлера и атомных смещений перед фазовыми переходами, что указывают на существование слабоустойчивых состояний. Не выяснена роль анагармонизма при перестройки кристаллической решетки из ОЦК решетки в ГЦК.

Эти вопросы имеют не только имеют фундаментальное значение для физики твердого тела, но и практическую важность для разработки функциональных материалов, обладающих хорошим комплексом физик-механических свойств.

В данной работе представлены результаты систематического исследования структурных и динамических изменений в сплаве Cu − 39 ат.% Pd при фазовом переходе порядок−беспорядок, который сопровождается структурным переходом В2↔A1, с использованием экспериментальных (*in situ* рентгеноструктурный) и теоретических (ангармоническая модель) методов для установления роли предпереходных состояний и ангармонизма в механизмах фазовых превращений.

**2. Материалы и методика эксперимента**

Для проведения исследований на основе рентгеноструктурного анализа (РСА) были выплавлены сплавы Cu − 39 ат. % Pd в атмосфере аргона в печи сопротивления «СШВЛ-0,6/25». Для приготовления слитка использовали электролитическую медь и палладий чистотой 99,99 %. Для рентгеноструктурных исследований из слитка был напилен порошок, который отжигался в вакуумных печах для достижения упорядоченного состояние − длительными отжигами по режиму ступенчатого охлаждения от 600 до 300 °C с шагом 10 °С в сутки. Разупорядоченное состояние достигалось нагревом до 800 °C с последующей закалкой в ледяную воду. Высокотемпературные рентгеновские испытания проводили вакууме в камере ГПВТ-1500 на дифрактометре ДРОН1-1.5. Температуру поддерживали с точностью ± 2,5 °С. Переход от одной температуры к другой проводили последовательно по мере достижения равновесного состояния при изотермических выдержках. Достижение равновесного состояния контролировали по отношению интенсивностей структурных рефлексов упорядоченной фазе В2 к рефлексам разупорядоченной фазы А1 и отношению интенсивностей сверхструктурных рефлексов к основным в упорядоченной фазе с В2 структурой.

**3. Результаты и обсуждение**

Экспериментальные исследования температурных зависимостей интегральных динамических характеристик (фактора Дебая-Валлера, среднеквадратичных смещений атомов, характеристической температуры) показывают, что их нелинейное поведение связано с ангармонизмом межатомных взаимодействий [5, 6]. В рамках модели сферически симметричного потенциала [6] получены выражения для ангармонических поправок, связывающих изменение этих параметров с силовыми характеристиками межатомного потенциала. Однако вблизи фазовых переходов (ФП) традиционные ангармонические модели перестают работать, что свидетельствует о формировании слабоустойчивых состояний решетки.

В сплавах Cu−Pd в области 40 ат.% Pd при нагреве при температурах порядка 600 °С происходит с структурный фазовый переход (ОЦК↔ГЦК (B2↔A1) при котором наблюдается анизотропия атомных смещений в предпереходной области. В частности, в ГЦК-фазе происходит "размягчение" решетки вдоль направления ⟨111⟩, что указывает на подготовку структуры к перестройке в ОЦК-решетку [1 ,3, 4]. Это свидетельствует о том, что задолго до самого СФП кристаллическая решетка переходит в метастабильное состояние, для которого характерны локальные флуктуации плотности атомных смещений и изменения межатомного потенциала взаимодействия атомов в кристаллической решетке в определенных кристаллографических направлениях.

За несколько десятков градусов до температуры начала СФП в сплавах Cu − 40 ат.% Pd наблюдаются внутрифазовые структурные изменения [1, 4], которые можно рассматривать как предпереходные состояния. Эти изменения включают перераспределение динамических мод (изменение спектра фононов), локальное искажение решетки, предшествующее глобальной перестройке, и формированию неоднородных упругих полей, способствующих последующему СФП.

Таким образом, в окрестности структурных ФП в сплавах Cu − 40 ат.% Pd наблюдаются слабоустойчивые состояния, характеризующиеся анизотропным «размягчением» решетки в предпереходной области, нелинейным поведением динамических характеристик, связанным с ангармонизмом и внутрифазовыми структурными изменениями, подготавливающими систему к глобальному СФП.

Эти эффекты требуют учета в моделях фазовых превращений, поскольку они определяют кинетику перехода и формирование новой структуры.

Описание температурных зависимостей структурных и динамических характеристик вблизи фа-

зовых переходов (ФП) остается ключевой задачей физики твердого тела. Традиционные гармонические модели оказываются недостаточными из-за **ангармонических эффектов,** особенно в предпереходных состояниях. В данной работе для анализа этих явлений использован **метод Марадудина [6],** позволяющий связать экспериментально наблюдаемые параметры (период решетки, коэффициент теплового расширения, фактор Дебая-Валлера) с **разложением межатомного потенциала** в ряд:

|  |  |
| --- | --- |
| U(r)= U(r0)+1/2 U′′(r-r0)2+1/3! U′′′(r-r0)3+1/4! U′′′′(r-r0)4+…, | (1) |

где U′′, U′′′, U′′′′ − гармонический, квазигармонический и ангармонический коэффициенты разложения потенциальной энергии, соответственно. Эти коэффициенты выражаются через экспериментальные данные:

|  |  |
| --- | --- |
| U ′′=0,1397(2πk/h)2mΘ2∞, | (2) |
| U′′′= −4α U′′/k√2−4 U′′(r0)/*a*√2, | (3) |
| U′′′′=1,4032×[ U′′′]2/ U′′ − 4α [U′′]2×[Θ2∞/Θ2P(T) −1]/kT. | (4) |

Здесь α **− коэффициент линейного расширения;** m − **для неупорядоченных фаз приведенная масса атома в сплаве, а для упорядоченных фаз используют массы атомов палладия** mPd и меди mCu **на каждой подрешетке;** Θ∞ − температура Дебая в низкотемпературной области вдали от СФП; ΘP(T) − температура Дебая, определенная по данным рентгеноструктурного анализа при данной температуре T; *a* − параметры ОЦК или ГЦК кристаллических решеток; k − константа Больцмана; h − постоянная Планка.

Здесь необходимо отметить, при расчете потенциала межатомного взаимодействия по данным РСА ключевой проблемой является, то что **коэффициенты** U′′′ и U′′′′ зависят от **температурных производных** параметров решетки, но их определение **сильно коррелировано**, что приводит к **неустойчивости** результатов. В **предпереходной области ангармонические вклады** становятся сравнимыми с гармоническими, но **РСА данные не содержат** информации о **высших производных потенциала**. Поэтому, остается две ф**ундаментальные проблемы. Первая − как** корректно учесть **высшие ангармонические члены** при описании предпереходных состояний? Вторая **− каким образом учитывать анизотропию атомных смещений** перед СФП?

**Наличие этих проблем, в свою очередь, приводит к тому, что надо ответить на следующие вопросы. Как динамические флуктуации (например, "размягчение" определенных фононных мод) влияют на механизм перехода, можно ли в рамках парных потенциалов корректно описать кооперативные перестройки кристаллической структуры?**

С учетом этих ограничений в работе рассчитаны **парные межатомные потенциалы** для фаз **B2 и A1** в разных температурных областях в зависимости от исходного структурно-фазового состояния.

В однофазной области существования фазы **B2** (рис. 1, а) по мере повышения температуры и приближения к ТК СФП B2→A1 наблюдается заметное понижение потенциального барьера. Это свидетельствует о подготовке кристаллической решетки к СФП. Эволюция потенциала парного межатомного взаимодействия в кристаллической решетке в разупорядоченной фазе А1 (рис. 1, б), образовавшейся в результате СФП В2→А1, при переходе из двухфазной области (B2+A1) в однофазную A1 проявляется в качественном изменении кривых потенциалов: максимум на потенциальной кривой исчезает и образуются потенциальные кривые с бесконечно высокими барьерами, что соответствует обычной ангармонической модели [6]. Это свидетельствует, что в температурной области выше окончания СФП B2→A1 фаза A1 становиться стабильной.

Результаты расчетов потенциалов межатомного парного взаимодействия атомов на основе данных РСА для кристаллической решетки разупорядоченной фазы A1ЗАК, полученной в результате

закалки от температуры 800 °С (выше ТК СФП B2→A1) приведены на рис (рис. 1, в).

Из этих кривых видно, что потенциальный барьер на потенциальных кривых межатомного парного взаимодействия в метастабильной фазе А1ЗАК, полученной в результате закалки, уменьшается по мере роста температуры и приближения к температуре СФП А1ЗАК→(A1+B2), который происходит при температуре 280 °С [1, 4]. Такая эволюция потенциальных кривых межатомного парного взаимодействия в метастабильной фазе А1ЗАК отражает ее стабильность и подготовку к образованию более стабильной в этом температурном интервале упорядоченной фазы B2. Как показано в [1, 4], последующий нагрев двухфазной области (A1+B2) приведет к СФП (A1+B2)→А1 ЗАК и который произойдет в температурной области 600 °С.



*Рис. 1.* Эволюция потенциалов парного межатомного взаимодействия в сплавах Cu − 40 ат.% Pd при СФП в зависимости от температуры разных исходных фазовых состояний, °С: *а* − В2→А1 (в фазе В2: *1* − 500; *2* − 570; *3* − 590; *4* − 600); *б* − А1→В2 (в фазе А1:*1* − 590; *2* − 610; *3* − 620; *4* − 680);

*в* − А1ЗАК→А1+В2→А1 (в фазе А1: *1* − 25; *2* - 100; *3* − 150; *4* − 200; *5* − 240; *6* − 280).

На рис. 2, а показаны **среднеквадратичные смещения атомов** при СФП А1ЗАК**→(B2+A1) →A1**, а также на вставках вид потенциалов взаимодействия на разных стадиях перехода. В фазе однофазной области в метастабильной фазе А1ЗАК(кривая 1, рис. 2, а) среднеквадратичные смещения атомов соответствуют отклонению от обычной линейной зависимости при нагреве металла в дали от СФП. По мере приближения к температуре ТК СФП А1ЗАК**→(B2+A1) наблюдается** заметное снижение высоты **потенциального барьера с увеличением ширины потенциальной ямы.**



*Рис. 2.* Температурная зависимость среднеквадратичных смещений атомов при ФП А1ЗАК→(В2+А1)→А1 (*а: 1 −* в фазе А1; *2* и *3 −*  на подрешетках атомов Cu и Pd в фазе В2 соответственно) при ФП А1→В2 (*д: 4 −* в фазе А1; *5 −* в фазе В2). На вставках (*б, в, г, е, ж*) вид потенциала парного межатомного взаимодействия.

В двухфазной области **(B2 + A1) после** СФП А1ЗАК**→(B2+A1), после** наблюдается **расщепление динамических характеристик** для подрешеток, которые занимают атомы Cu и Pd (кривые 2 и 3, рис. 2, а). На рис. 2, д приведены **среднеквадратичные смещения атомов, которые происходят при охлаждения сплава** Cu − 39 ат.% Pd от высоких температур при СФП А1**→(B2+A1)→B2. Видно, что перед началом перехода** А1**→(B2+A1) происходит аномальный рост среднеквадратичных смещений атомов, предшествующий перестройки кристаллической решетки из разупорядоченной ГЦК решетки в упорядоченную ОЦК решетку. Такое изменение** среднеквадратичных смещений атомов **коррелирует с эволюцией потенциалов межатомного взаимодействия** (рис. 2, е, ж). Видно, что в высокотемпературной области в дали от СФП в фазе **A1 наблюдается типичный квазигармонический потенциал с параболическими ветвями** (рис. 2, ж), но в предпереходной области **ангармонические вклады** становятся **соизмеримыми с гармоническими** с **изменением формы U(r) (**появляется потенциальный барьер (рис. 2, е)**)**, что приводит к **нелинейному росту среднеквадратичных смещений**) и как следствие происходит усиление л**окальной анизотропии** межатомных взаимодействий, что и указывает на **формирование зародышей новой фазы.**

Эти процессы коррелируют с **перестройкой электронной структуры** (изменение заполнения d-полосы [7]), что подтверждает **взаимосвязь динамики решетки и электронных свойств** при фазовых переходах.

Таким образом, в фазе **B2 в температурной области, предшествующей СФП B2→A1,** наблюдается **конечный потенциальный барьер**, преодоление которого атомами приводит к неустойчивости кристаллической решетки и формированию зародышей новой фазы. В A1 **фазе** вблизи **СФП** **A1→B2** потенциал приобретает **сложную форму**, что отражает **конкуренцию между упорядоченным и разупорядоченным состояниями.**

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема№ FEMN-2023-0003).*

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Потекаев А.И., Клопотов А.А., М.М. Морозов и др. Структурные особенности бинарных систем со слабоустойчивыми состояниями. – Томск: НТЛ. – 2014. – 304 с.
2. . Клопотов А.А., Соловьева Ю.В., Старенченко В.А. Разрушение атомного дальнего порядка при деформации в упорядочивающихся сплавах Cu3Pd и CuPd со сверхструктурами L12(М) и В2. Перспективные материалы и технологии. − Минск: ИВЦ Минфина. − 2024. − С. 333-348.
3. Клопотов А.А., Тайлашев А.С., Потекаев А.И., Козлов Э.В. Среднеквадратичные смещения атомов в различных структурных состояниях в сплаве CuPd//Изв. Вузов. Физика. − 1999. − №7. − С.55-59.
4. Клопотов А.А., Тайлашев А.С., Козлов Э.В. О механизме структурного фазового превращения в сплаве CuPd //Изв. Вузов. Физика. − 1988. − №6. − С.67-72.
5. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. − М.-Л.: Физматгиз. − 1963. – 312 с.
6. Maradudin A.A. Theory of Lattice Dynamics. Academic Press. − 1963. − 648 p.
7. Bruno E., Ginatempo B. and Giuliano E. S. Fermi surface origin of non-stoichiometric ordering in CuPd alloys//J. Phys. Condens. Matter. − 2001. V. 13. − P. L711–L716.