

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. Ломоносова  
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

---

На правах рукописи  
УДК 539.219.3, 53.072.123

**Лавренов Антон Юрьевич**

**НЕМОНОТОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ  
СПЛАВАХ ТИПА Pd-Er**

Специальность 01 04 07- физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

МОСКВА — 2003

Работа выполнена на кафедре физики твердого тела  
физического факультета Московского государственного университета  
имени М.В.Ломоносова.

Научные руководители:

доктор физико-математических наук, профессор  
**Кацнельсон Альберт Анатольевич**,  
доктор физико-математических наук, профессор  
**Лубашевский Игорь Алексеевич**

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор  
**Бублик Владимир Тимофеевич**  
доктор физико-математических наук, профессор  
**Каленков Сергей Геннадиевич**

Ведущая организация:

**Институт Общей Физики РАН**

Защита состоится « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2003 г. в \_\_\_\_\_ на заседании  
Диссертационного совета К.501.001.02 в Московском государственном  
университете им. М.В.Ломоносова по адресу:  
119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В.Ломоносова, фи-  
зический факультет, \_\_\_\_\_.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факульте-  
та МГУ им. М.В.Ломоносова.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2003 г

Ученый секретарь  
Диссертационного Совета К.501.001.02  
кандидат физико-математических наук

И.А.Никанорова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Важной проблемой современной физики конденсированного состояния является проблема взаимодействия водорода с твердыми телами, поскольку водород может, как улучшать, так и ухудшать их эксплуатационные характеристики. Хорошо изучена проблема деградации и охрупчивания сталей в водородсодержащей среде. Однако, данных о взаимодействии водорода с другими металлами явно недостаточно, и в настоящее время в этой области обнаружен ряд новых явлений.

Одним из таких явлений стала немонотонная релаксация в водородсодержащих сплавах палладия. Палладий привлекает к себе внимание, так как является модельным материалом, получаемым с большой степенью чистоты. Кроме того, способность палладия поглощать водород до 2% своей массы выделяет его из всего ряда металлов и позволяет наблюдать быстротекущие процессы релаксации, которые существенно зависят от атомов примеси. Исследования показали, что после насыщения сплава водородом релаксация протекает немонотонно и может носить стохастический характер.

За последнее десятилетие методом рентгеновской дифракции накоплен большой объем экспериментальных данных по изучению процессов релаксации в насыщенных водородом сплавах Pd–Er, Pd–Mo, Pd–Ta, Pd–Sm, Pd–W. Большая сложность внутренней структуры этих сплавов после насыщения водородом и особенности метода рентгеновской дифракции вызывают трудности в описании наблюдаемых явлений на микроскопическом уровне, поэтому в настоящее время актуальна разработка моделей, объясняющих причины немонотонной релаксации и характер ее протекания в разных сплавах палладия после насыщения водородом.

### **Цели работы.**

1. Разработать микроскопическую модель немонотонной релаксации насыщенного водородом сплава Pd–Er, которая сможет объяснить циклический характер релаксации, заключающийся в последовательном уменьшении–увеличении объемной доли богатой эрбием фазы, а также последовательное увеличение длительности циклов.
2. Развить метод вейвлет-сглаживания рентгенографических данных, который позволит уменьшить неоднозначность решения обратной задачи о разложении профилей дифракционных максимумов на составляющие простой формы, и, как следствие, эффективно анализировать дифракционные максимумы малой интенсивности.

### **Научная новизна и практическая значимость работы.**

1. Впервые построена микроскопическая модель немонотонной релаксации насыщенных водородом сплавах палладия на примере сплава Pd–Er, которая качественно объясняет основные особенности экспериментальных данных: циклический характер релаксации, последовательное увеличение длительности циклов, а также поведение системы на начальной стадии релаксации.
2. Определены условия наблюдения немонотонной релаксации, объясняющие ее появление в водородсодержащих сплавах палладия: значительное увеличение коэффициента диффузии атомов металла при внедрении водорода и мезоскопический характер дефектов.
3. Разработан метод вейвлет-сглаживания рентгеноструктурных данных, уменьшающий неоднозначность разложения сложных дифракционных максимумов на составляющие простой формы. Применение данной методики позволяет эффективно анализировать дифракционные максимумы малой интенсивности.

**Положения, выносимые на защиту.**

1. Немонотонная релаксация в сплавах типа Pd–Er реализуется при соблюдении следующих условий:
  - существуют области фаз с разной концентрацией атомов эрбия;
  - существуют мезодефекты — дефектные комплексы, размер которых сравним с расстоянием между ними, являющиеся ловушками атомов Er;
  - насыщение водородом приводит к образованию большого количества вакансий, изменению условия локального равновесия на границе раздела фаз и к увеличению коэффициента диффузии атомов металла на несколько порядков.
2. Механизм немонотонной релаксации сплава Pd–Er–H заключается в циклическом движении границы раздела фаз вследствие конкуренции диффузионных потоков, создаваемых разницей в равновесной концентрации атомов эрбия до и после насыщения водородом, с диффузионными потоками, создаваемыми ловушками атомов эрбия.
3. Длительность циклов релаксации увеличивается со временем вследствие диффузионного выравнивания распределения атомов Er, возникшего сразу после внедрения водорода, а также из-за того, что с каждым циклом ловушки атомов эрбия расположены на большем расстоянии от межфазной границы.
4. Применение методики вейвлет-сглаживания целесообразно при разложении на составляющие дифракционных максимумов малой интенсивности, так как данная методика характеризуется повышенной устойчивостью по отношению к вариациям параметров разложения.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 7 печатных работ и 2 в электронном виде.

**Апробация работы.** Результаты работы были доложены на V Research Workshop "Nucleation Theory and Applications" (Dubna, April 2–28, 2001), международной конференции "ВОМ–2001" (Водородная обработка материалов, Донецк, 14–18 мая 2001), 27th conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics MECO-27 (Hungary, Sopron, March 7–9, 2002), IV международном симпозиуме "Нелинейные процессы и процессы самоорганизации в современном материаловедении" (Астрахань, 3–5 октября, 2002), VII Research Workshop "Nucleation Theory and Applications" (Dubna, April 12–19, 2003), Second International Conference on Environmental Degradation of Engineering Materials, EDEM'2003 (Bordeaux, France, 29 June-2 July 2003).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и содержит 118 страниц, 16 рисунков и список литературы из 96 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение.** Обоснована актуальность темы, показана научная новизна и практическая значимость работы, сформулирована цель диссертационной работы, дано краткое содержание глав диссертации. Оригинальные результаты работы содержатся в третьей, четвертой и пятой главах.

**Первая глава.** Содержит обзор литературы по теме диссертации, состоящий из трех частей. В первой части рассматриваются работы, посвященные возникновению в сплавах палладия под воздействием водорода дефектов, таких как вакансии, микропоры, дислокации, дислокационные петли, скопления дислокаций и т.п. Во второй части — те работы, где идет речь о процессах, возникающих при перемещении атомов в кристаллической решетке: изменение степени ближнего порядка, образование сегрега-

ций, новых фаз и т.п. В третьей части рассматриваются работы, исследующие немонотонную структурную релаксацию после насыщения водородом, для объяснения которой строится теоретическая модель в третьей главе диссертации. Приведены существующие феноменологические модели в рамках синергетики. Поставлена задача: разработать модель, объясняющую цикличность (последовательное уменьшение–увеличение) изменения объемной доли богатой эрбием фазы образца сплава Pd–8.2 ат.% Er, после насыщения водородом, рис. 1. Построенная модель должна также объяснить увеличение длительности циклов (рис.1 построен в логарифмической шкале времени).

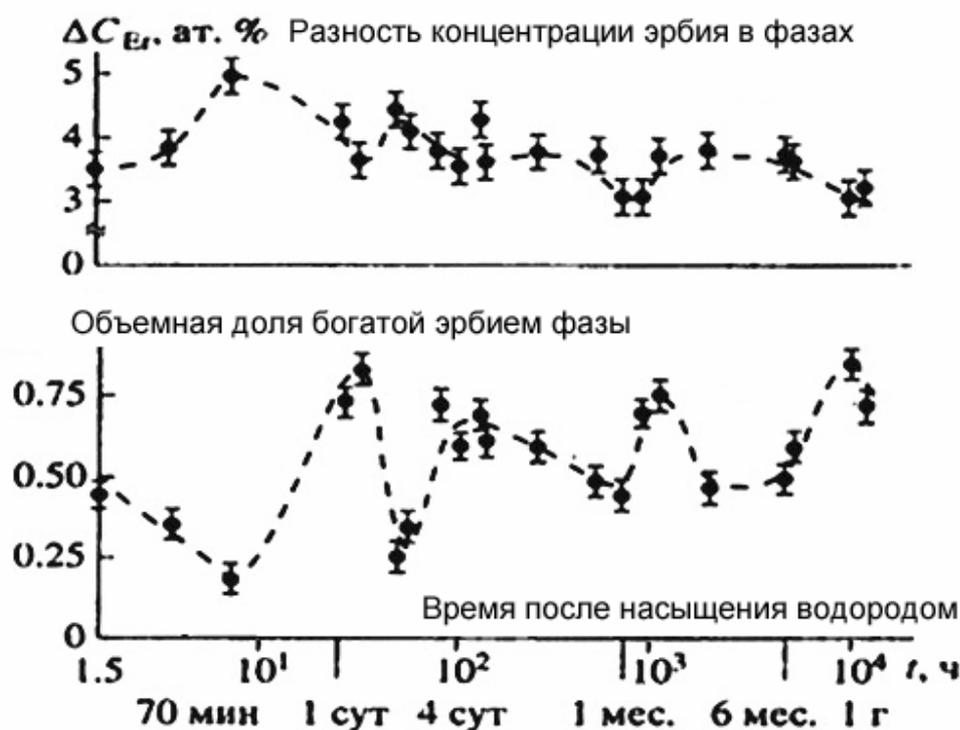


Рис. 1. Эволюция сплава Pd–8.2 ат.% Er, после насыщения водородом по данным о дифракционном максимуме (200).

**Вторая глава.** Приведена методика эксперимента, с помощью которой было определено состояние образца сплава Pd–Er в процессе наблюдения. Образец был сплавлен из чистых (99.98%) компонент в электродуговой печи в атмосфере аргона. Далее он подвергся гомогенизирующему от-

жигу в течение суток при температуре  $900^{\circ}\text{C}$  в вакууме  $10^{-6}$  мм.рт.ст. После этого образец был разрезан электроискровым методом. Окончательно образец имел форму диска толщиной 7 мм и диаметром 16–18 мм. Рабочая поверхность образца дополнительно шлифовалась и полировалась с использованием алмазных паст до зеркального блеска, в результате чего отражающий рентгеновские лучи слой деформировался. На фазовой диаграмме образец находился в двухфазной области: с одной стороны — твердый раствор эрбия в палладии, с другой — упорядоченная фаза  $\text{Pd}_7\text{Er}$ . Насыщение водородом проводилось электрохимическим методом. Съемка дифрактограмм проводилась на дифрактометре ДРОН-УМ2 в монохроматизированном  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  излучении.

**Третья глава.** Сформулирована модель немонотонной релаксации в насыщенном водородом сплаве, схематично представленная на рис. 2. Исследуемый сплав на фазовой диаграмме до насыщения водородом находится в двухфазной области. При насыщении водородом дополнительная  $\beta$ -фаза не образуется, так как концентрация внедренного водорода не превышает 10 ат.%. Поэтому, при внедрении водорода за счет значительного увеличения коэффициента диффузии атомов металла, сплав распадается на области, богатые и бедные эрбием, между которыми формируется межфазная граница. Локальная концентрация эрбия под действием потоков градиентной диффузии меняется, что приводит к смещению межфазной границы и изменению объемного соотношения фаз. Этот процесс для разных двухфазных областей синхронизируется полем упругих напряжений, поэтому немонотонная релаксация проявляется на макроуровне. Суть немонотонной релаксации заключается в следующем.

Во-первых, присутствие водорода меняет равновесную концентрацию эрбия в фазах (в частности, понижается порог растворимости эрбия в палладии). В первую очередь перераспределение эрбия происходит вблизи межфазной границы. В бедной фазе избыточные атомы эрбия диффунди-

руют в сторону межфазной границы (поток А) и присоединяются к богатой фазе. Таким образом, доля богатой эрбием фазы увеличивается со временем. Граница будет перемещаться, пока концентрация эрбия в фазе не выровняется. Этот процесс описывает монотонную релаксацию в отсутствие дефектов.

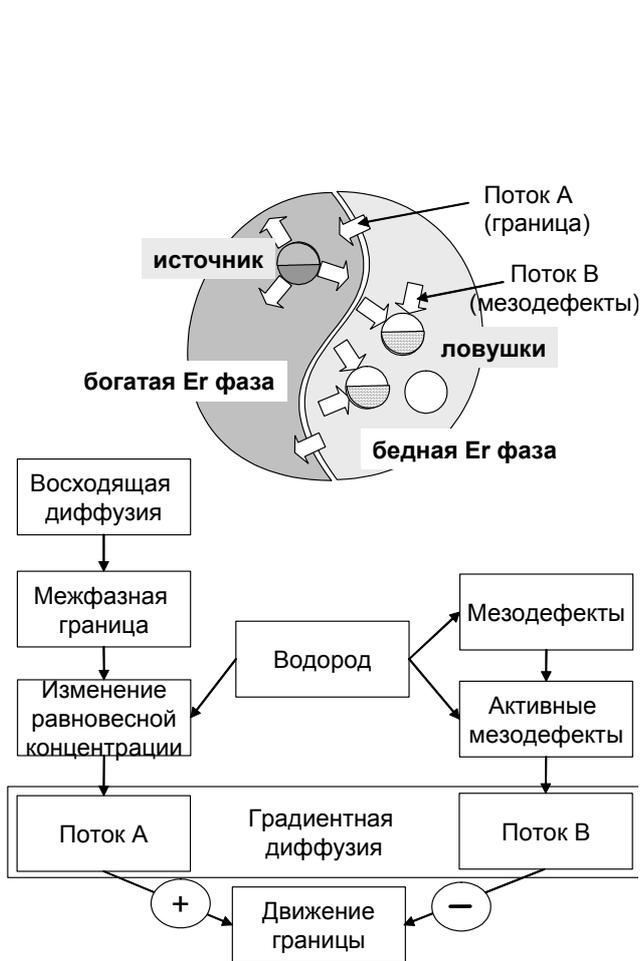


Рис. 2а. Пример строения двухфазной области сплава Pd–Er после насыщения водородом вместе со схемой возникновения немонотонности движения межфазной границы. Характерный размер области  $\sim 20\text{--}100$  нм, размер мезодефектов  $\sim 1\text{--}5$  нм.

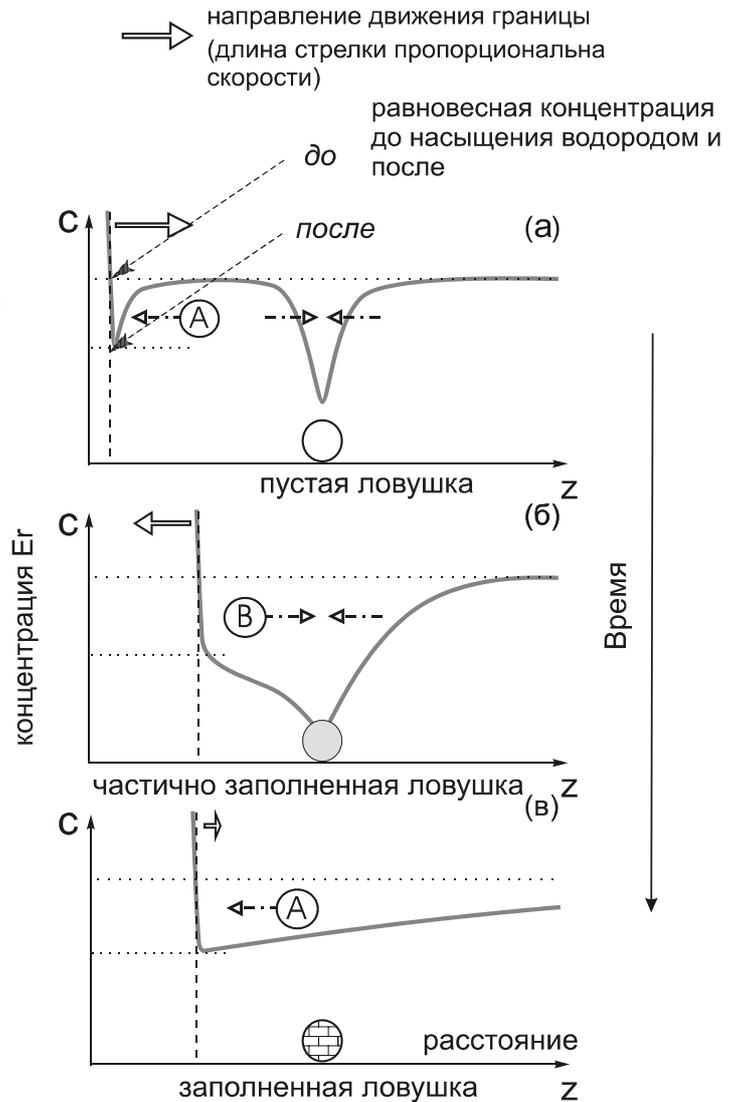


Рис. 2б. Схема изменения со временем распределения концентрации эрбия в бедной фазе, а также скорости и направления движения межфазной границы.

Во-вторых, процесс осложняется наличием в сплаве мезодефектов, например, дефектных комплексов дефект–металл–водород., размеры которых сравнимы с расстоянием между ними. В качестве мезодефектов могут выступать комплексы вакансий. Вакансии образуются в процессе насыщения водородом, и их концентрация может достигать 2% и выше. Дефектные комплексы взаимодействуют с водородом и притягивают к себе эрбий, то есть они являются ловушками атомов эрбия. Ловушки создают диффузионный поток В, который конкурирует с потоком А, приводя к изменению направления движения межфазной границы. Конкуренция этих двух потоков и приводит к наблюдаемой немонотонной релаксации. Далее будет детально рассмотрена одна бедная эрбием фаза, так как процессы в богатой эрбием фазе качественно те же самые.

На рис. 2б показано развитие процесса релаксации во времени. Рис. 2б (а) отражает начальную стадию после насыщения водородом, когда релаксация заключается в изменении равновесной концентрации в присутствии водорода. Доля богатой эрбием фазы на этом этапе увеличивается. С течением времени ближайшая ловушка эрбия заполняется и распределение эрбия принимает вид, показанный на рис. 2б (б). В этом случае диффузионный поток атомов эрбия В доминирует над потоком А, и доля богатой эрбием фазы уменьшается. Когда ловушка заполнена, рис. 2б (в), направление движения границы возвращается к первоначальному, доля богатой эрбием фазы увеличивается, но более медленнее, чем в начале релаксации, так как концентрация эрбия в бедной фазе частично выровнялась.

Дальнейшая релаксация вызывается активизацией более удаленных от межфазной границы мезодефектов в качестве ловушек атомов эрбия. Было сделано предположение, что упругие поля, создаваемые активными ловушками, препятствуют активизации следующих ловушек. Для того, чтобы произошел процесс активизации, то есть, для того чтобы мезодефекты смогли перестроить свою структуру и стали поглощать водород и эрбий,

необходимо, чтобы активная ловушка заполнилась (например, атомы расположились упорядоченно), и упругие напряжения уменьшились.

Физическим условием возникновения немонотонной релаксации в данной модели является мезоскопический характер дефектов, то есть размер дефектов сравним с расстоянием между ними. Именно при таком размере дефектов диффузионные потоки А и В конкурентоспособны друг с другом. Также мезодефекты создают достаточные поля упругих напряжений для управления процессами в сплаве. Мезодефектами в сплаве являются дефектные комплексы дефект–металл–водород, удельный объем которых отличается от удельного объема матрицы. Наличие мезодефектов является одной из причин, по которым немонотонная релаксация впервые была обнаружена именно в насыщенных водородом сплавах палладия.

Математически приведенная модель формулируется в виде задачи Стефана по нахождению зависимости скорости движения межфазной границы от времени. Основным уравнением, описывающим изменение концентрации атомов эрбия в бедной фазе, является уравнение диффузии, к которому были добавлены слагаемые, описывающие наличие ловушек в виде  $\delta$ -функций (такое приближение является оправданным, так как ловушки изменяют концентрацию эрбия в локальной области)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \left[ c \frac{l}{\tau_{tr}} \sum_{i=1}^N q_i J_i(q_{i-1}) \delta(z - z_i) \right]_{N \text{ ловушек}} . \quad (1)$$

Здесь  $c$  — концентрация Er,  $D$  — коэффициент диффузии Er. Ловушки Er расположены последовательно на все большем удалении от межфазной границы:  $\{z_i = iz_{tr}^0\}_{i=1}^N$  — положение;  $l$  — размер ловушки;  $\tau_{tr}$  — среднее время захвата атомов Er;  $q_i$  — емкость ловушки.

Активизация ловушки происходит, когда емкость предыдущей активной ловушки становится меньше пороговой емкости  $q_c$  — макроскопиче-

ского параметра, характеризующего наличие упругих напряжений в сплаве:

$$J_i(q_{i-1}) = \begin{cases} 0, & \text{при } q_{i-1} \geq q_c, \\ 1, & \text{при } q_{i-1} < q_c. \end{cases} \quad q_c = \theta_c q_0, \text{ где } \theta_c \leq 1. \quad J_1 = 1 \quad (2)$$

Процесс наполнения ловушки был выбран в следующей форме:

$$\frac{dq_i}{dt} = -\frac{1}{a\tau_{tr}} c(z_i) q_i J_i(q_{i-1}), \quad (3)$$

$a$  — период кристаллической решетки.

Движение границы происходит из-за того, что атомы эрбия переходят из одной фазы в другую. Скорость движения межфазной границы,

$$v \equiv \frac{dz_\Gamma}{dt} = \frac{D}{\Delta c} \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z_\Gamma}, \quad (4)$$

определяется законом сохранения атомов Er при наличии градиентной диффузии и постоянной разнице концентрации Er в фазах,  $\Delta c$ .

Начальные условия (положение границы, а также равновесное значение концентрации Er в бедной фазе без водорода):

$$z_\Gamma|_{t=0} = 0. \quad c(z, t)|_{t=0} = c_0 \quad \text{при } z > z_\Gamma|_{t=0}. \quad (5)$$

Граничное условие (равновесное значение концентрации Er в бедной фазе в присутствии водорода):

$$c(z_\Gamma) = c_0 - \Delta c_H. \quad (6)$$

Управляющие параметры модели:

$$\frac{\Delta c}{c_0}, \quad \frac{\Delta c_H}{c_0}, \quad \Lambda = \frac{c_0 z_{tr}^0}{q_0 a}, \quad \Omega = \frac{q_0 l z_{tr}^0}{D \tau_{tr}}, \quad \theta_c \quad (7)$$

Для численного моделирования было проведено при разных значениях управляющих параметров и получено три типа решения. 1) При небольшой емкости (точечные дефекты) ловушки не влияют на монотонное движение межфазной границы. 2) Наличие мезодефектов при большом коэффициенте диффузии приводит к возникновению немонотонной релаксации, со-

стоящей из последовательности циклов, увеличивающихся со временем, рис. 3а (ось времени отложена в квадратичной шкале). Параметры  $\Omega$  и  $\theta_c$  могут меняться в широком диапазоне значений, так как они связаны с коэффициентом диффузии и упругими напряжениями в сплаве. Сходной поведение как на рис. 3а получилось и при значениях управляющих параметров  $\Omega=1$  и  $\theta_c=10^{-2}$ . 3) Третий вариант решения получается при больших значениях емкости ловушек, либо при уменьшении коэффициента диффузии, рис. 3б. В этом случае релаксация проходит в виде одного затянутого цикла.

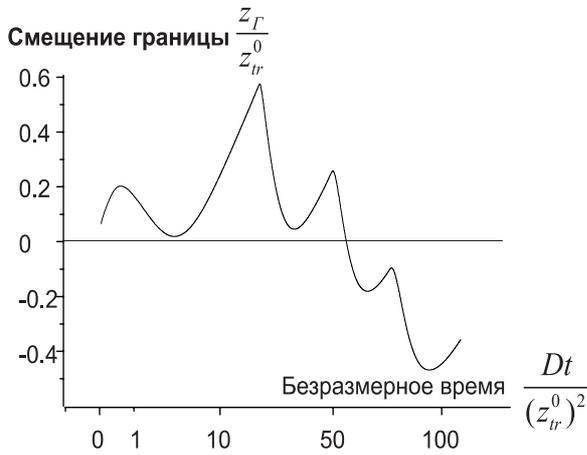


Рис. 3а. Немонотонная релаксация.

$$\frac{\Delta c}{c_0} = 1.5, \quad \frac{\Delta c_H}{c_0} = 0.5, \quad \Lambda = 0.5, \quad \Omega = 2, \quad \theta_c = 10^{-4}$$

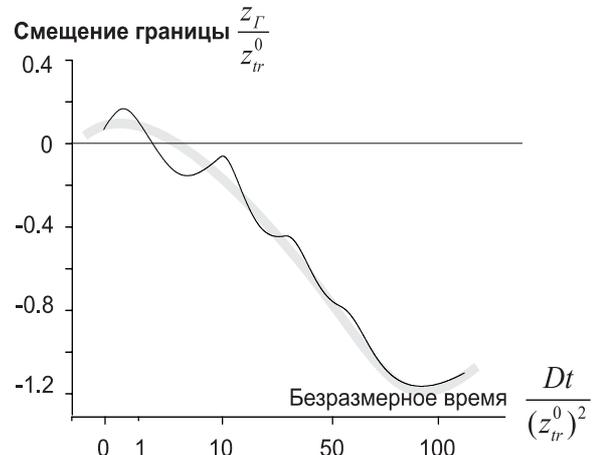


Рис. 3б. Релаксация из одного цикла.

$$\frac{\Delta c}{c_0} = 1.5, \quad \frac{\Delta c_H}{c_0} = 0.5, \quad \Lambda = 0.5, \quad \Omega = 10, \quad \theta_c = 10^{-4}$$

Рис. 3а, полученный для микроскопической области, можно обобщить на макроуровень введенным в модель предположением, что процессы в разных областях сплава синхронизированы между собой полем упругих напряжений мезодефектов (это поле характеризует пороговая емкость ловушек  $\theta_c$ ). Поэтому данный график можно рассматривать как изменение объемной доли богатой эрбием фазы и провести сравнение его с экспериментом, рис. 1. Сравнение показывает, что модель описывает основные

особенности немонотонной релаксации: существуют циклы релаксации и их длительность увеличивается со временем. Однако, на начальной стадии релаксации в эксперименте для дифракционного максимума (200) доля богатой эрбием фазы уменьшается, тогда как в модели и для линий (311), (220) и (111) она увеличивается. Проблема возникла из неоднозначности разложения дифракционных максимумов на составляющие и более детально рассматривается в следующей главе диссертации.

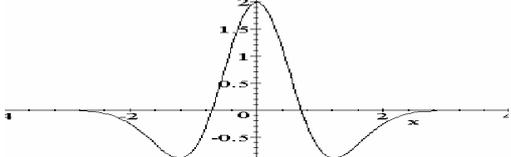
**Четвертая глава.** Глава посвящена развитию методики обработки экспериментальных данных с помощью процедуры вейвлет-сглаживания (В). Применение данной методики актуально, когда метод сглаживания Савицкого-Голая (СГ) устраняет шум на экспериментальных данных в недостаточной степени.

Накопленный опыт по обработке экспериментальных данных показал, что на результат разложения дифракционного максимума на составляющие могут заметно влиять значения нескольких точек в центре дифракционного максимума. Поэтому для процедуры сглаживания использовались континуальные вейвлет-преобразования, в которых отсутствует проблема выбора начальных точек в отличие от дискретных вейвлет-преобразований. Процедура сглаживания состоит из прямого и неполного обратного вейвлет-преобразования.

Прямое преобразование проводилось по формуле:

$$W(a, b) = \frac{1}{\sqrt{a}} \sum_{i=0}^n f(x_i) \psi \left( \frac{x_i - b}{a} \right). \quad (8)$$

$f(x_i)$ ,  $i \in [0, n]$  — дифракционный максимум из  $m$  точек, помещенный внутрь расширенного диапазона из  $n$  точек,  $n \approx 1.5 \div 2m$ , для уменьшения «краевых» искажений. В качестве  $\psi(x)$  был выбран вейвлет “Mexican Hat”, форма которого в отличие от других вейвлетов примерно соответствует форме дифракционного максимума:

$$\psi(x) = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[ \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) \right] \quad \text{и} \quad \text{график функции } \psi(x) \quad (9)$$


$a$  — масштаб вейвлета,  $b$  — смещение.

В результате прямого преобразования получается свертка дифракционного максимума в разных масштабах  $W(a)$ , из которой можно извлечь информацию об экстремумах первой и второй производной на разных масштабах, что помогает определить количество фаз разложения при разных значениях ширины разрешения (масштабный анализ). Однако такой анализ не дает преимуществ по сравнению с применявшейся методикой разложения дифракционного максимума на лоренцианы с помощью последовательного применения сглаживания по Савицкому-Голаю полиномами второй степени по девяти точкам и метода нелинейной аппроксимации.

Преимущества появляются после отсечения мелкомасштабной составляющей вейвлет-разложения,  $W(a < a_{min}) = 0$ , и восстановления исходного сигнала по формуле:

$$\tilde{f}(x_i) = \frac{1}{2} \sum_{a=a_{min}}^m \sum_{b=0}^n W(a, b) \frac{1}{a^{5/2}} \psi\left(\frac{x_i - b}{a}\right) \quad (10)$$

Выбор масштаба отсечения шума  $a_{min}$  проводился опытным путем из анализа большого количества дифракционных максимумов и сравнения результатов разложения с полученными ранее. Для дифракционного максимума, состоящего из 100-150 точек, было найдено оптимальное значение  $a_{min} = 4$  (полуширина вейвлета), что соответствует применявшейся ранее методике сглаживания по Савицкому-Голаю по девяти точкам ( $2 \times 4 + 1$  точка в центре вейвлета).

Сравнение разных методик сглаживания проводилось из сравнения величины  $\chi^2$ , минимизируемой методом нелинейной аппроксимации, при

выборе нескольких различных начальных положений центров  $k$  лоренцианов  $L_{m=1..k}$ :

$$\chi^2 \square \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [I(\theta_i) - L_1(\theta_i) - L_2(\theta_i) - \dots - L_k(\theta_i)]^2 \Rightarrow \min \quad (11)$$

$I(\theta_i)$  — интенсивность дифракции в  $i$ -й точке дифракционного максимума.

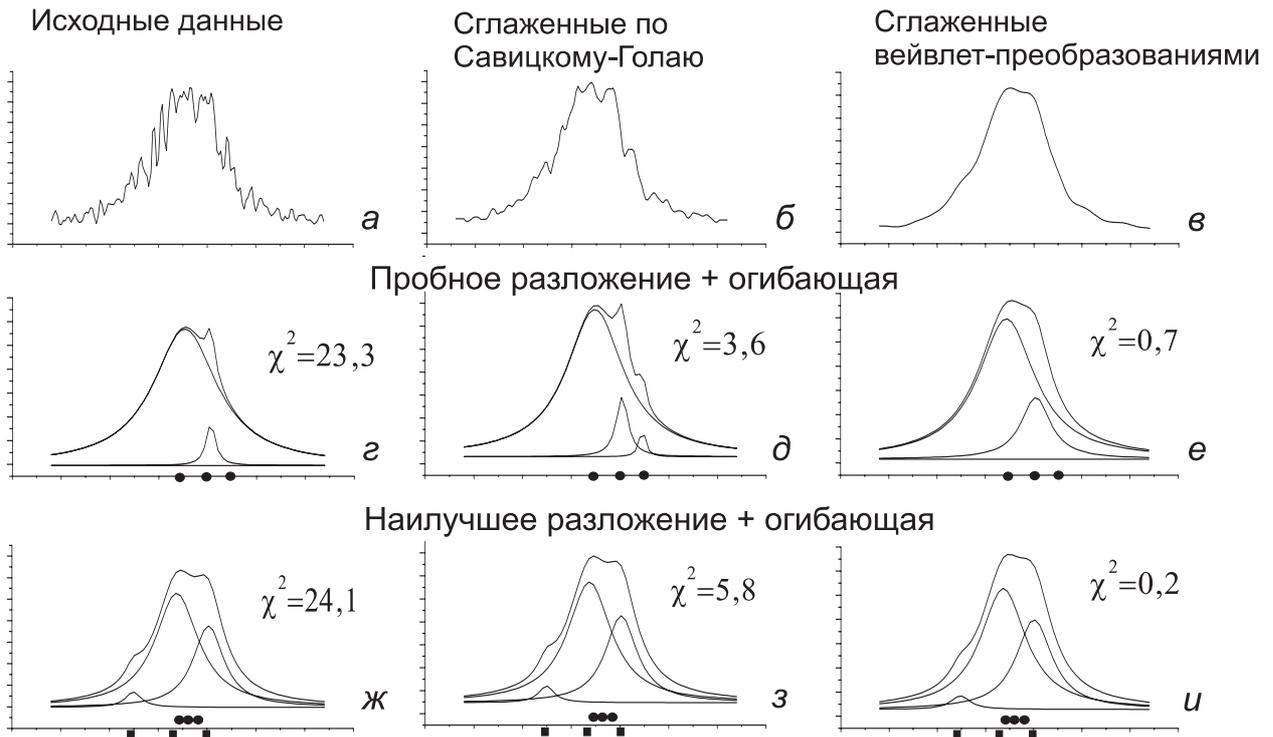


Рис. 4. Сравнение вариантов разложения на составляющие на примере дифракционного максимума для сплава Pd–Ta–H. Экспериментальные данные из 150 точек (а), экспериментальные данные, сглаженные методом Савицкого-Голая по 9 точкам полиномами второй степени (б), вейвлет-сглаженные данные с масштабом отсечения в 4 точки (в). В средней (г, д, е) и нижней (ж, з, и) части показано пробное и наилучшее разложение на три лоренциана, приведена их огибающая и величина  $\chi^2$ . Начальные положения центров лоренцианов, с которых начиналась процедура нелинейной аппроксимации, отмечены точками под кривой.

В качестве пробных данных был выбран типичный дифракционный максимум для сплава Pd–Ta–H, рис. 4, для которого получаются более сложные профили дифракционных максимумов, по сравнению с Pd–Er–H. При исследовании сплава Pd–Ta–H актуальна проблема определения коли-

чества метастабильных состояний, возникающих в процессе релаксации (количество лоренцианов разложения), число которых может быть большим. На рис. 4 для исходных данных относительная разница  $\chi^2$  пробного и наилучшего разложения минимальна, что говорит о неоднозначности разложения. Для СГ-данных  $\chi^2$  различается в 1.5 раза, для В-данных в 3.5 раза. Для исходных и СГ-данных  $\chi^2$  наилучшего разложения меньше пробного, что противоречит принципу поиска глобального минимума  $\chi^2$ , также в их пробном разложении присутствуют нефизические слишком узкие лоренцианы, рис. 4(г, д). Всех указанных недостатков лишены В-данные из-за своего гладкого профиля без существенных шумовых всплесков. Для наилучшего разложения  $\chi^2$  В-данных примерно в 30 раз меньше чем у СГ-данных и в 200 раз меньше чем у исходных данных.

Применение методики вейвлет-сглаживания позволило обнаружить неоднозначность разложения линии (200) сплава Pd–Er–H, рис. 5. По сравнению с рис. 1, полученному с использованием сглаживания СГ, в двух точках возникают расхождения вне погрешности численного метода. Точка 1 меняет направление движения межфазных границ в первые часы после насыщения водородом; движение границы происходит вглубь бедной эрбием фазы, что согласуется с разработанной теоретической моделью, рис. 3а, а также с данными по областям когерентного рассеяния других ориентировок: (220), (311), (111). Неоднозначность возникает из-за малой интенсивности линии (200) по сравнению с остальными и большим влиянием шума. На рис. 6 показан проблемный дифракционный максимум. В его центре несколько точек обладают большим шумовым разбросом интенсивности, который в недостаточной степени устраняется сглаживанием по Савицкому-Голаю. Применение вейвлет-сглаживания устранило шумовой разброс, что, как оказалось, заметным образом повлияло на решение обратной задачи.

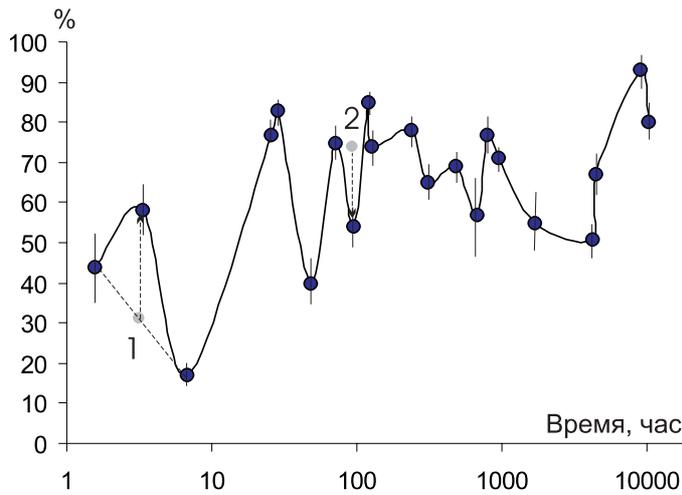


Рис. 5. Изменение со временем объемной доли богатой эрбием фазы, из анализа дифракционных максимумов (200), сглаженных вейвлет-преобразованиями. Указаны два расхождения вне погрешности с результатами анализа дифракционных максимумов, сглаженных методом Савицкого-Голая.

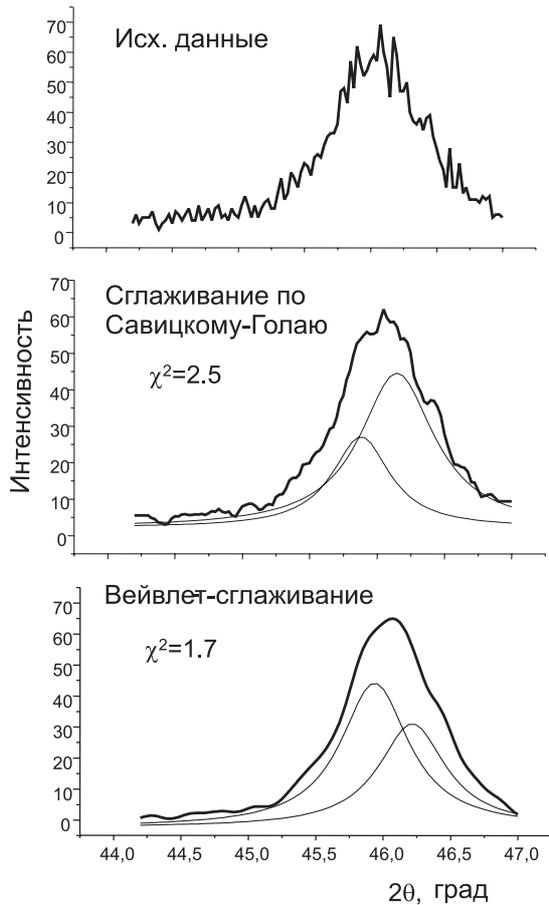


Рис. 6. Дифракционный максимум (200) сплава Pd–Er–H через три часа после насыщения водородом.

**В пятой главе** проводится обсуждение результатов. Из сравнения теоретической зависимости доли объемной эрбием фазы от времени, рис. 3а, с экспериментальной, рис. 5, проводятся приблизительные численные оценки параметров моделирования. Установлено, что коэффициент диффузии атомов металла после насыщения водородом увеличивается на несколько порядков. Среднее время захвата ловушкой атомов эрбия сравнимо с длительностью первого цикла релаксации и составляет несколько часов. Основным условием наблюдения немонотонной релаксации является мезоскопический размер ловушек (несколько нанометров), или, в других словах, размер дефектных комплексов, образующихся в сплавах палладия

после насыщения водородом, должен быть сравним с расстоянием между ними. Этому условию удовлетворяют комплексы вакансий и микропоры.

### **Основные результаты и выводы.**

1. Впервые предложена микроскопическая модель немонотонной релаксации насыщенных водородом сплавов палладия на примере сплава Pd–Er, которая качественно объясняет циклический характер релаксации и последовательное увеличение длительности циклов. Определены условия и механизм возникновения немонотонной релаксации.
2. Немонотонная релаксация в сплавах типа Pd–Er может наблюдаться при соблюдении следующих условий:
  - существуют области фаз с разной концентрацией атомов эрбия;
  - существуют мезодефекты — дефектные комплексы, размер которых сравним с расстоянием между ними, являющиеся ловушками атомов эрбия;
  - насыщение водородом приводит к образованию большого количества вакансий, изменению условия локального равновесия на границе раздела фаз и к увеличению коэффициента диффузии атомов металла на несколько порядков..
3. Механизм немонотонной релаксации сплава Pd–Er–H обусловлен циклическим движением границы раздела фаз вследствие конкуренции диффузионных потоков, создаваемых разницей в равновесной концентрации атомов эрбия до и после насыщения водородом, с диффузионными потоками, создаваемыми ловушками атомов эрбия. За каждый цикл релаксации отвечает последовательная активизация в качестве ловушек атомов эрбия все более удаленных от межфазной границы мезодефектов.
4. Длительность циклов релаксации увеличивается со временем вследствие диффузионного выравнивания распределения атомов Er, возникше-

го сразу после внедрения водорода,, а также из-за того, что активизация новых мезодефектов проходит на все большем удалении от межфазной границы, и, соответственно, в квадратичной шкале растет время диффузионного перераспределения атомов эрбия между ловушкой и межфазной границы.

5. В зависимости от управляющих параметров при численном моделировании получены следующие типы поведения системы: 1) точечные дефекты не влияют на монотонное движение границы; 2) мезодефекты при большом значении коэффициента диффузии вызывают немонотонную релаксацию, состоящую из нескольких циклов; 3) мезодефекты при малом коэффициенте диффузии, либо дефекты большого размера вызывают релаксацию, состоящую только из одного цикла.
6. По сравнению с методом сглаживания Савицкого-Голая, вейвлет-сглаживание обладает рядом преимуществ:
  - разложение профилей дифракционных максимумов на составляющие становится более устойчивым к выбору начальных параметров;
  - ошибка в параметрах разложения уменьшается в несколько раз;
  - снижается вероятность появления нефизических решений;
  - более точно можно определить количество составляющих разложения.

Применение методики вейвлет-сглаживания целесообразно при разложении на составляющие дифракционных максимумов малой интенсивности.

**Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях.**

1. *Katsnelson A.A., Lubashevskiy I.A., Lavrenov A.Yu.* Hydrogen induced nonmonotonic relaxation in binary mixtures similar to Pd–Er alloys as a transition process in nonequilibrium heterogeneous systems with spinodal decomposition.// ArXiv: cond-mat/0012012.-2000.

2. *Кацнельсон А.А., Лубашевский И.А., Лавренов А.Ю.* Немонотонная релаксация в твердых растворах типа Pd–Er–H как переходный процесс в гетерогенной многоуровневой системе с бинодальным распадом. // Труды международной конференции ``ВОМ–2001" (Водородная обработка материалов). Ч.1. Донецк. 14–18 мая 2001.-С.96-98.
3. *Кацнельсон А.А., Лубашевский И.А., Лавренов А.Ю.* Немонотонная релаксация в твердых растворах типа Pd–Er–H как переходный процесс в гетерогенной многоуровневой системе с бинодальным распадом. // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology.-2002.-N.1.-С.56-62.
4. *Lavrenov A.Yu., Katsnelson A.A., Lubashevsky I.A.* Multiple defect model for non-monotonic structure relaxation in binary systems like Pd-Er alloys charged with hydrogen. // Book of abstracts. 27th conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics (MECO-27).-7–9 March 2002.-Sopron. Hungary.-P.96.
5. *Katsnelson A.A., Lavrenov A.Yu., Lubashevsky I.A.* Multiple defect model for non-monotonic structure relaxation in binary systems like Pd–Er alloys charged with hydrogen. // ArXiv: cond-mat/0203456.-2002.
6. *Лавренов А.Ю.* Вейвлет-сглаживание рентгенодифракционных кривых. // Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия.-2002.-N.3.-С.57–61.
7. *Кацнельсон А.А., Лавренов А.Ю., Лубашевский И.А.* Микроскопическая модель немонотонной релаксации в насыщенных водородом сплавах на примере сплава Pd-Er. // ФММ.-2002.-Т.92.-N.5.-С.57-64.
8. *Лавренов А.Ю., Кацнельсон А.А., Лубашевский И.А.* Микроскопическая модель немонотонной релаксации в насыщенных водородом сплавах на примере сплава Pd-Er. // 4-ый Международный семинар ``Нелинейные процессы и процессы самоорганизации в современном материаловедении".-Астрахань: АГПУ.-3–5 октября 2002.-С.35.

9. *Lavrenov A.Yu., Katsnelson A.A., Lubashevsky I.A.* Model for non-monotonic structure relaxation in Pd–8at.%Er alloy charged with hydrogen.  
// Book of abstracts with full paper on CD. Second International Conference on Environmental Degradation of Engineering Materials (EDEM'2003).-29 June-2 July 2003.-Bordeaux. France.-H3-3-04.