

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

---

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи  
УДК 548.571: 548.216

**Анищенко Андрей Анатольевич**

**НЕМОНОТОННАЯ СТРУКТУРНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ В  
НЕРАВНОВЕСНЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ,  
ИНДУЦИРОВАННАЯ ВОДОРОДОМ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

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

М о с к в а – 2005

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

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,  
доцент В.М. Авдюхина

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор В.И. Фадеева  
доктор физико-математических наук  
С.И. Желудева

Ведущая организация: Московский Институт стали и сплавов

Защита состоится «19» мая 2005 г. в 15<sup>30</sup> на заседании Диссертационного  
Совета К 501.001.02 в Московском государственном университете им. М.В.  
Ломоносова по адресу: 119992, Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В.  
Ломоносова, физический факультет, аудитория ЮФА.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета  
МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан « 19 » апреля 2005 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного Совета К 501.001.02  
в МГУ им. М.В. Ломоносова  
кандидат физико-математических наук

И.А. Никанорова

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы.

Поиск экологически чистого топлива привел к созданию водородной энергетики, поскольку именно с использованием водорода во всем мире создаются водородные двигатели и транспортные устройства. В связи с этим актуальной задачей современной науки и техники является исследование разнообразных проблем взаимодействия водорода с металлами. Начавшиеся более 10 лет назад на кафедре физики твердого тела исследования этих проблем показали, что после гидрогенизации в системах Pd-M-H происходят необычные колебательные эволюционные процессы. Первым таким объектом оказался хорошо отожженный сплав Pd-W-H, для которого были обнаружены колебательные (во времени) изменения интенсивности и ширины ряда дифракционных максимумов. Для деформированного шлифовкой сплава Pd-Er-H. были обнаружены колебательные изменения положения дифракционных линий и профиля дифракционных максимумов, которые, казалось бы, свидетельствовали о распаде твердого раствора после гидрогенизации на две фазы и о немонотонном характере изменения соотношения объема сосуществующих фаз со временем. Одновременно в этом сплаве были обнаружены упругие напряжения, знак которых менялся после гидрогенизации. Особо примечательным оказался тот факт, что в деформированном сплаве эти напряжения соответствовали деформациям растяжения по нормали к поверхности, а после гидрогенизации – деформациям сжатия. Это указывало на нетривиальность обнаруженного явления, поскольку его нельзя было объяснить просто растворением водорода и его дегазацией. Сходные, как казалось, данные были получены и для сплава Pd-Mo-H. Однако для деформированного шлифовкой сплава Pd-Ta-H после гидрогенизации было показано, что обнаруженный распад носит многофазный характер. Сложный характер метаморфоз при эволюции получил название немонотонной структурной эволюции. Сами по себе эти явления необычны, безусловно, интересны и заслуживают обстоятельного исследования. Однако интерес к ним, несомненно, усиливается, поскольку, специалистами из ЦНИИЧЕРМЕТа и предприятиями, производящими толстолистовой прокат, были обнаружены немонотонные изменения прочностных характеристик, продолжающиеся более месяца. Было показано, что такие колебания не возникают, если при производстве проката последний защищен водонепроницаемой пленкой. Это означает, что колебания свойств связаны с влиянием поглощенного водорода, и это придает особую актуальность исследованиям немонотонной структурной эволюции.

Итак, одинаковые по характеру немонотонные изменения наблюдались как для прочностных свойств водородсодержащих металлических систем, так и для структурной эволюции, и поэтому важно выяснить различные особенности немонотонной структурной эволюции, характер ее развития во времени, продолжительность протекания этой эволюции, зависимость эволюции от исходного состояния системы и условий гидрогенизации и т.д. Немонотонные процессы нередко бывают связаны с совместным действием различных факторов на те или иные явления в рассматриваемых системах или с нелинейными взаимодействиями в соответствующих средах, и поэтому при построении моделей обнаруженных явлений следует учитывать представления, развитые в соответствующих разделах физики.

Естественно, эти исследования должны проводиться на особо чистых материалах, хорошо поглощающих водород. К таким, прежде всего, относится палладий, и поэтому палладий и сплавы на его основе – удобный модельный объект для изучения особенностей взаимодействия металлов с водородом.

### **Цель работы**

Изучение особенностей немонотонной структурной эволюции на примере сплавов Pd-Mo-H и Pd-Ta-H, примесные компоненты которых являются переходными металлами, имеют различную электронную структуру, отличаются по атомным радиусам от палладия на различные величины, но имеют близкие по типу диаграммы состояния. Основные задачи этого исследования – выявление характерных черт немонотонной структурной эволюции, определение ключевых факторов, формирующих эти черты, и создание на этой основе базовой модели явления.

### **Научная новизна**

- Установлено, что для сплавов Pd-Mo и Pd-Ta после гидрогенизации наблюдается многофазный распад, а в процессе последующей структурной эволюции (продолжающейся, например, в Pd-Mo-H около 22 тыс ч.) – неоднократное трансформирование из однофазного состояния в многофазное и обратно.
- Установлено, что гидрогенизация исследуемых сплавов индуцирует в них аномально высокую концентрация вакансий, которая приводит к аномально высокой концентрации вакансий в дефектных комплексах, следствием чего является обнаруживаемое экспериментально сжатие системы по нормали к поверхности при насыщении водородом.
- Впервые обнаружено, что в сплавах немонотонная структурная эволюция носит дискретный (прыжковый) характер в  $2\theta$ -пространстве и стохастический – во времени,

при этом обнаруженные структурные изменения определяются миграцией и водорода и вакансий.

- Показано, что одним из значимых факторов, определяющих существование и особенности обнаруженных явлений, может быть фрактальный характер распределения термодинамического потенциала в  $k$ -пространстве, возникающий в исходном состоянии и слегка трансформирующийся при насыщении водородом (в том числе циклическом), а также в процессе структурной эволюции.

### **Практическая значимость**

Полученные данные могут быть использованы как модельные, при анализе эволюционных процессов, в том числе индуцированных шумом фазовых переходов, в различных областях физики, химии, биологии и др., а также при прогнозировании процессов, приводящих к водородной дегградации и техногенным катастрофам.

### **Положения, выносимые на защиту:**

- а) гидрогенизация сплавов Pd-Mo и Pd-Ta приводит к многофазному распаду, а последующая структурная эволюция – к неоднократному трансформированию из однофазного состояния в многофазное и обратно;
- б) гидрогенизация обоих исследованных сплавов приводит к индуцированию аномально высокой концентрации вакансий в твердых растворах, в результате чего вакансии вслед за водородом поглощаются дефектными комплексами, формируя водород-дефект-металл-вакансии-комплексы. Удельный объем таких комплексов меньше, чем матрицы, что и приводит к сжатию кристаллической решетки по нормали к поверхности после гидрогенизации;
- в) немонотонная структурная эволюция после гидрогенизации обоих исследованных сплавов (для сплава Pd-Ta-H – циклической) носит дискретный (прыжковый) характер в  $2\theta$ -пространстве и стохастический – во времени, при этом обнаруженные структурные изменения определяются миграцией и водорода и вакансий;
- г) одним из значимых факторов, определяющих существование и особенности обнаруженных явлений, может быть фрактальный характер распределения термодинамического потенциала в  $k$ -пространстве, возникающий в исходном состоянии и несколько трансформирующийся в процессе циклической гидрогенизации и последующей эволюции.

### **Апробация работы**

Различные аспекты работы докладывались: на Международном конгрессе по кристаллографии (Швейцария, Женева, 2002); Европейских встречах по кристаллографии

(Польша, Краков, 2001, Южная Африка, Дурбан, 2003 г, Венгрия, Будапешт 2004); Международных Симпозиумах по водородной энергетике (Украина, Донецк, 2001, 2004); по безопасности и экономике водородного транспорта (Россия, Саров, 2000 и 2003); Национальных конференциях по применению рентгеновского и синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (Россия, Москва 2000, 2003).

## **Публикации**

По работе опубликовано 10 научных статей и 17 тезисов докладов на научных конференциях.

## **Личный вклад автора**

Основные результаты работы получены автором лично. Его вклад в диссертационную работу является определяющим.

## **Структура и объем работы**

Работа состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов, списка публикаций из 109 названий. Работа изложена на 125 страницах машинописного текста, включая 35 рисунков.

## **Краткое содержание диссертации**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, указана цель работы, ее научная новизна и практическая значимость, сформулированы положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** содержит литературный обзор. Кратко описаны экспериментальные данные о характере структурной эволюции в сплавах на основе палладия после гидрогенизации и об изменении периодов кристаллической решетки и величины упругих напряжений в процессе структурной эволюции. Показано, что в палладиевых сплавах после деформации существуют упругие напряжения, приводящие к растяжению по нормали к поверхности. Эти деформации могут быть связаны с возникновением дефектных комплексов (которые были названы D-M-комплексами), содержащих дефекты межузельного типа, и их трансформированием после гидрогенизации. Было предположено, что из-за более высокой энергии связи водорода с дефектами в Pd по сравнению с идеальным палладием, водород поглощается дефектными областями, образуя водород-дефект металл-комплексы (H-D-M), что ведет к упругому сжатию по нормали к поверхности образца. Однако оставалось непонятным, почему поглощение водорода этими комплексами приводит к уменьшению удельного объема дефектных комплексов относительно матрицы. В связи с этим было интересно рассмотреть и иные подходы к

объяснению эффекта анизотропного сжатия кристаллической решетки, что и было сделано в предлагаемой работе.

Второй тип эффектов, приводящих к изменению периодов решетки, состоит в изотропном изменении ее периодов. Эти эффекты связаны с возникновением при гидрогенизации аномально высокой концентрации вакансий и комплексов водород-вакансии. Теоретиками было предположено, что при поглощении 6% атомов водорода матрицей палладия, концентрация вакансий в ней возрастает более чем в 4000 раз. Основным фактором, определяющим образование индуцированных примесями внедрения вакансий, являются достаточно сильное отталкивание между атомами примеси внедрения и узельными катионами и достаточно высокая растворимость примесных атомов внедрения. Однако экспериментально такой эффект при рентгендифракционных исследованиях получен не был.

Итак, к началу выполнения данной работы накопилось много фактов об особенностях структурных изменений при гидрогенизации и последующей структурной эволюции в сплаве. При этом возникли и противоречия между некоторыми из этих данных.

В этом аспекте необходимо решить следующие задачи:

1. выяснить, является ли одинаковым тип распада твердого раствора в деформированных сплавах Pd-Mo и Pd-Ta после гидрогенизации;
2. провести поиск факта появления на каких-либо стадиях релаксации в исследованных сплавах эффекта изотропного уменьшения периода кристаллической решетки, обусловленного индуцированием аномально большой концентрации вакансий после гидрогенизации и оценить эту концентрацию;
3. установить качественную модель дефектных комплексов в гидрогенизированных сплавах с учетом существования в них аномально высокой концентрации вакансий;
4. установить характерные черты и механизм структурной эволюции в изучаемых сплавах после гидрогенизации, в том числе при ее больших временах (когда релаксация идет преимущественно за счет диффузии вакансий) и циклическом насыщении;
5. осуществить поиск дискретной стохастической структурной эволюции, которая предположительно может реализоваться в исследуемых сплавах и которая может быть связана с фрактальной многодолинной структурой термодинамического потенциала в обратном пространстве;
6. разработать модель немонотонной (в частности дискретной стохастической) структурной эволюции.

**Во второй главе** изложена методика эксперимента.

Работа выполнена методами рентгеновской дифрактометрии на автоматизированном дифрактометре ДРОН-УМ2 с использованием монохроматизированного  $\text{Cu-K}\alpha_1$ -излучения. Объектом исследования служили образцы сплавов Pd-5at.%Mo и Pd-7at.%Ta, выплавленные в дуговой печи из металлов высокой чистоты. Далее проводился гомогенизирующий отжиг при  $900^\circ\text{C}$  в течение 24 ч при вакууме порядка  $10^{-6}$  мм.рт.ст. Рабочая поверхность образцов дополнительно шлифовалась и полировалась с использованием алмазных паст до зеркального блеска, что, приводило к появлению поверхностного деформированного слоя глубиной более 10 мк, и это больше глубины проникновения рентгеновских лучей для всех используемых в эксперименте углов дифракции. Указанная механическая обработка приводила к возникновению анизотропных упругих напряжений и соответственно к увеличению межплоскостных расстояний вдоль нормали к поверхности образца.

В качестве электролита брался 4 % водный раствор NaF. Катодом был исследуемый образец, анодом - платиновая пластина. Электролитическое гидрирование для сплава Pd-Mo проводилось при комнатной температуре при плотности тока  $80\text{ mA/cm}^2$  в течение 60 мин. Для сплава Pd-Ta насыщение проводилось по следующей схеме:

№ насыщения	Условия насыщения		Время хранения до следующего насыщения, час
	Плотность тока $\text{mA/cm}^2$	Время, час	
I	40	0,25	192
II	80	0,25	4800
III	80	0,5	900
IV	160	0,5	2600
V	160	0,5	3500
VI	160	0,5	

После гидрирования образцы хранились и измерялись при комнатной температуре на воздухе. Для исключения белого,  $K_\beta$  и  $K_{\alpha 2}$  излучения в качестве монохроматора использовался монокристалл кремния, вырезанный по плоскости (111). Рентгеновская трубка БСВ-29 работала в режиме 30mA-30kV. Регистрация рентгеновского излучения осуществлялась с помощью сцинтилляционного счетчика, оцифрованные данные с которого записывались в память компьютера. Интенсивность дифракционных максимумов фиксировались в режиме сканирования в память компьютера с шагом  $0.01^\circ \div 0.05^\circ$  в зависимости от условий съемки; время сканирования менялось от 10 до 60



секунд в точке.

Перед началом съемки образца и после проведения каждого цикла измерений проводилась проверка точности юстировки, для чего определялось положение нуля счетчика, практическое отсутствие компоненты дублета  $K\alpha_2$  (ее интенсивность составляла не более 5-7% от интенсивности линии  $K\alpha_1$ ), точность установки плоскости держателя образцов относительно оси гониометра. С этой целью проводилось прецизионное измерение параметров решетки для отожженного образца меди, по полученным данным строился график  $a_{hkl}=\varphi(\theta)$ . Установлено, что экспериментальные точки ложатся на прямую если в качестве экстраполяционной функции  $\varphi(\theta)$  использовать  $\varphi(\theta)=\cos(\theta)\operatorname{ctg}(\theta)$ , учитывающую смещение плоскости образца от оси гониометра. При расчетах параметров  $a_{hkl}$  для исследуемого образца вводились соответствующие поправки.

В образцах, подвергнутых пластической деформации, возникают упругие остаточные напряжения, приводящие к изменению межплоскостных расстояний вдоль нормали к поверхности образца. Насыщение водородом изменяет величины напряжений вплоть до изменения их знака. Наличие напряжений в исследуемом образце приводит к тому, что параметры решетки  $a_{hkl}$ , рассчитанные из положения максимумов разных дифракционных линий (hkl), оказываются разными. Найденная из положения дифракционного максимума величина параметра  $a_{hkl}$  при наличии упругих напряжений можно записать в виде:

$$a_{hkl} = a_0 + a_0 \sigma K_{hkl} \quad (1)$$

Здесь  $a_0$  - период кубической решетки матрицы,  $\sigma$  - величина упругих напряжений,

$$K_{hkl} = S_{11} + (-S_{12} - \frac{S_{44}}{2}) \frac{h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \quad (2).$$

Параметры  $a_{hkl}$ , рассчитанные для первого и второго порядков отражения, должны совпадать между собой:  $a_{hkl} = a_{2h2k2l}$ . Для нахождения из (1) значений  $a_0$  и  $\sigma$ , удобно (1) записать в виде:

$$a_{hkl} = a_0 + \sigma' K_{hkl} \quad (3),$$

где  $\sigma' = a_0 \sigma$ . С использованием метода наименьших квадратов (МНК) были найдены  $a_0$ ,  $\sigma'$  и среднеквадратичные ошибки  $\Delta\sigma'$  и  $\Delta a_0$ . Ошибки измерений составляют при определении  $\langle a_0 \rangle$  и  $\langle \sigma \rangle$  соответственно 0,0004 Å и 3 kg/mm<sup>2</sup>, а при определении периода решетки и величины упругих напряжений компонент ( $a_{0\text{комп}}$  и  $\sigma_{\text{комп}}$ ) соответственно - 0,0015 Å и 10 kg/mm<sup>2</sup>.

**Третья глава** содержит экспериментальные данные о структурной эволюции в сплавах Pd-Mo-H и их обсуждение.

К наиболее важным из тех, которые были получены в этой главе, относятся:

1. Установлен характер структурных превращений после гидрогенизации в сплаве Pd-Mo. Показано, что гидрогенизация системы Pd-Mo приводит к многофазному распаду. Это доказывает, что характер структурных превращений оказался одинаковым для Pd-Mo-H и Pd-Ta-H (см. рис.1).
2. Показано, что совокупность сосуществующих фаз исследуемых сплавов представляет собой совокупность упруго напряженных фаз. Это хорошо видно из представленной ниже таблицы, в которой приведены данные о величинах  $a_{111}$ ,  $a_{200}$ ,  $a_{0\text{комп}}$ ,  $\sigma_{\text{комп}}$  для некоторых характерных состояний сплава ( $C_{111}$  и  $C_{200}$  – доли соответствующих компонент в указанных дифракционных максимумах).

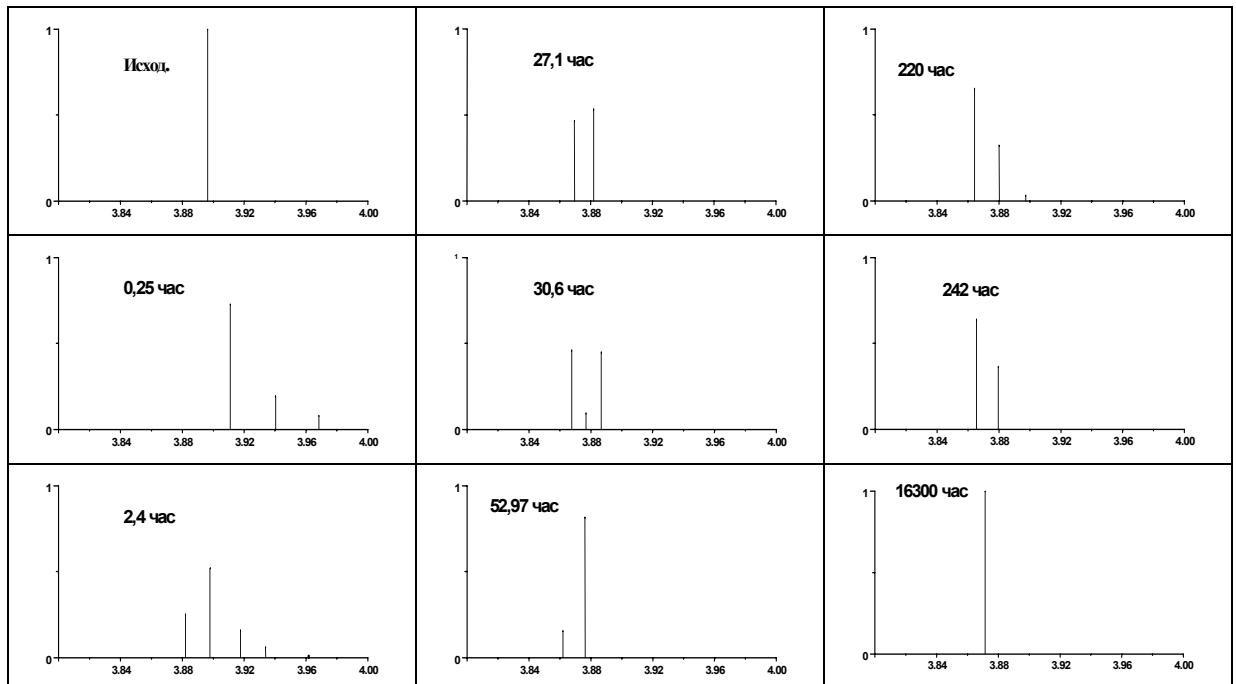
**Таблица I. Величины  $a_{111}$ ,  $a_{200}$ ,  $a_{0\text{комп}}$ ,  $\sigma_{\text{комп}}$  для некоторых характерных состояний сплава Pd-Mo-H**

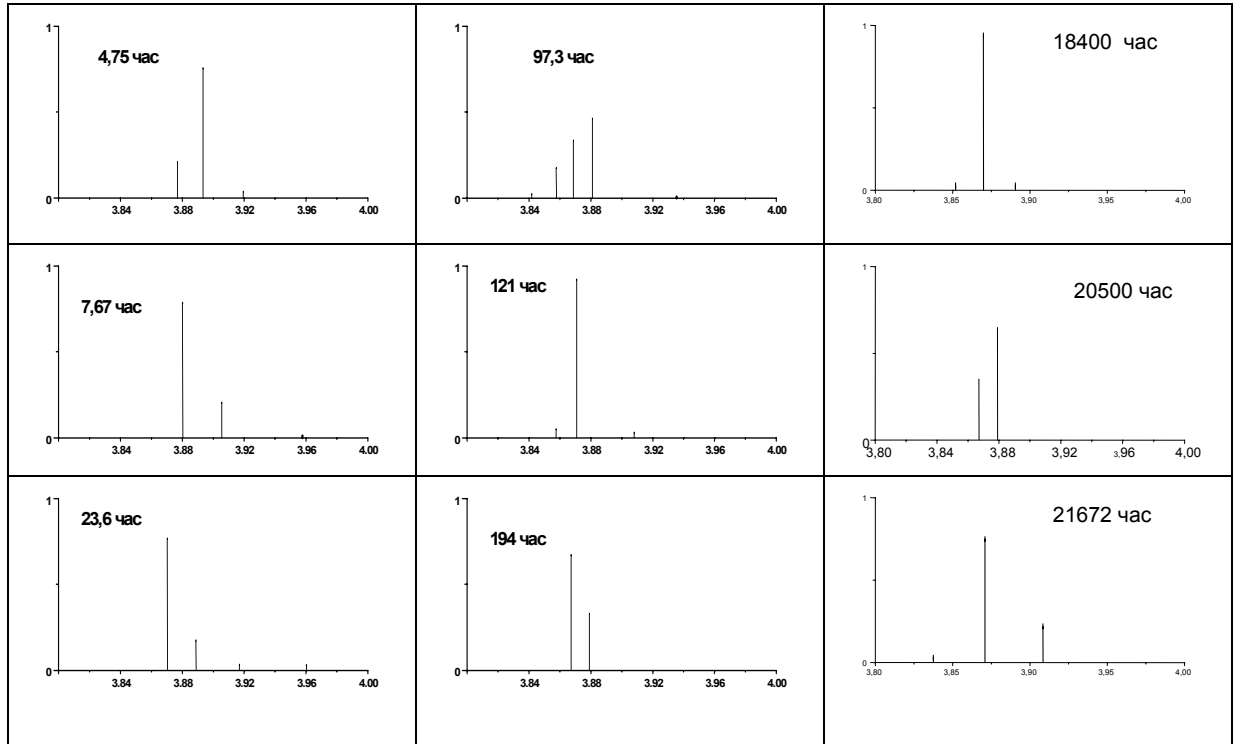
Время после гидрогениз., ч.	$a_{111}$	$C_{111}$	$a_{200}$	$C_{200}$	$\sigma_{\text{комп}}$	$a_{0\text{комп}}$
96,7÷97,3	3,8799	1,00	3,8809	0,45	-6	3,8795
			3,8686	0,32	69	3,8846
			3,8579	0,20	134	3,8889
120÷ 121	3,8813	0,75	3,8694	0,93	63	3,8855
	3,8742	0,25				
241÷242	3,8793	1,00	3,8795	0,36	-1	3,8793
			3,8654	0,64	85	3,8851
16300	3,8804	1,00	3,8714	1,00	55	3,8841
20568	3,8826	1,00	3,8790 3,8671	0,65	10	3,8834
				0,35	95	3,8893

Видно, что одна из рассматриваемых дифракционных линий оказывается одиночной, а другая состоит из нескольких составляющих. Эти данные не могут быть интерпретированы иначе, как обусловленные несколькими фазами с различными  $a_{0\text{комп}}$  и  $\sigma_{\text{комп}}$ . Действительно, для первого из указанных состояний одиночной линии 111 соответствует триплет дифракционного максимума 200; для 2<sup>-го</sup> - одиночной линии 200 соответствует дублет 111; для 3<sup>-го</sup> - одиночной линии 111 соответствует дублет 200. Для 16,3 тыс.ч. обе линии являются одиночными, а для 20,57 тыс.ч. линия 200 оказывается

состоящей из 2 компонент. Полученные данные для первого из этих состояний могут быть объяснены сосуществованием 3-4 кубических фаз разного состава и различного уровня напряжений (в том числе фазы, в которой напряжения отсутствуют). Для второго-третьего – сосуществованием двух кубических фаз с различными величинами упругих напряжений. В то же время 4-е состояние характеризуется единственной упруго-напряженной кубической фазой, а 5 состояние – опять сосуществованием 2-х упруго напряженных кубических фаз. Все это и означает, что возникающая после гидрогенизации совокупность фаз может быть представлена как совокупность нескольких кубических фаз с различными периодами кристаллической решетки и различными величинами упругих напряжений (иногда и без напряжений).

3. Обнаружено, что временная зависимость структурных превращений является немонотонной и нерегулярной. При этом трансформирование системы Pd-Mo-H при релаксации то в многофазную, то в однофазную продолжается не менее 21,5 тыс. ч. Это продемонстрировано на штрих - диаграмме рис.1. Видно, что дифракционный максимум 200, например, одиночный для исходного состояния, трансформируется в многопиковый при различных временах релаксации. Причем, для времени релаксации 16,3 тыс. ч. он становится одиночным, однако в дальнейшем для него обнаруживается многофазный распад. Аналогичные данные получаются и для других областей когерентного рассеяния (ОКР).

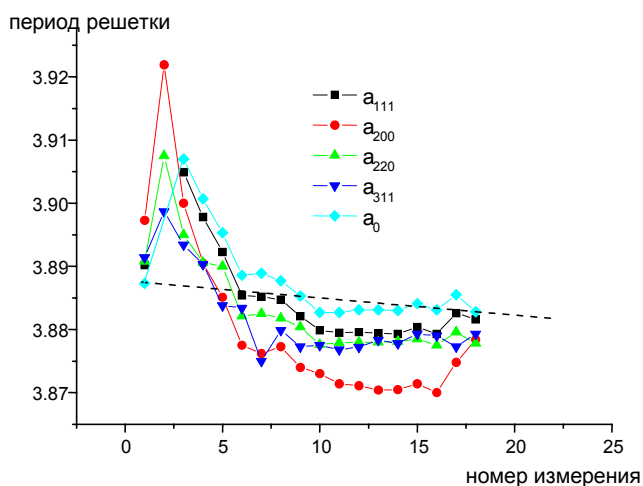




**Рис.1 Немонотонная и нерегулярная структурная релаксации дифракционного максимума (200) сплава Pd-Mo-H.**

4. По изменению периода решетки (рис.2) установлено, что водород в системе Pd-Mo-H индуцирует аномально высокое количество вакансий, а возникающие при гидрогенизации дефектные комплексы являются комплексами типа: водород–дефект-металл-вакансии, которые обогащены не только водородом, но и вакансиями.

Из рис. 2 видно, что период решетки  $a_0$  уже для  $10^{10}$  состояния измерения (100 ч. релаксации) становится ниже, чем для исходного состояния. Расчеты показали, что концентрация вакансий, определяющая эту величину, не может быть меньше 1,5 at.%. Видно, что при втором измерении (0,3÷0,8 ч.) значения  $a_{111}$  и  $a_{200}$  меняются местами, и это означает, что при указанном времени эволюции происходит изменение знака упругих напряжений.



**Рис.2. Зависимость периода решетки сплава Pd-Mo от номера измерения**

5. Обнаружены корреляции между временными зависимостями  $\langle a_0 \rangle$  и  $\langle \sigma \rangle$ , а также  $a_{0\text{комп}}$  и  $\sigma_{\text{комп}}$ . Они свидетельствуют о том, что миграция водорода и вакансий происходит между матрицей и H-D-M-V комплексами, порождающими упругие напряжения.

6. Особо интересным оказался факт, что в интервале времен эволюции между 21,7 и 96 ч. (рис.1) хорошо видно, что в дифракционной картине происходит своеобразный перелив интенсивности между 3-4 основными и несколькими дополнительными составляющими. Это означает, что в системе сосуществует всего несколько фаз со слабо меняющимися структурными характеристиками. Естественно, что этот результат может указывать на существование дискретной структуры фаз с прыжковым характером структурных превращений. Однако реальное существование такой структуры должно быть проверено на значительно более широком материале, что и будет сделано ниже для сплавов Pd-Ta-H.

Совокупный анализ данных позволил предложить модель немонотонной структурной эволюции, отвечающей экспериментальным результатам, полученным для сплава Pd-Mo-H. При гидрогенизации в систему Pd-Mo одновременно с водородом поступают вакансии, которые в отличие от водорода из-за «перемешанности» областей разного состава могут появиться во всех ОКР этой системы. Выход водорода из богатых палладием ОКР матрицы при сохранении в ней вакансий будет приводить к понижению их термодинамической устойчивости, т.е. к возникновению сильно неравновесной системы, характеризуемой «заниженным» периодом решетки. Вакансии будут также стремиться из нее уходить, однако им легче создавать комплексы с водородом или переходить в дефектные области, чем покидать саму систему. Это приводит к изотропному расширению матрицы (росту  $a_0$ ) и одновременно к анизотропному ее сжатию (росту  $\sigma$ ). Увеличение  $\sigma$  в свою очередь понижает термодинамическую устойчивость системы, что приводит к возникновению процесса, направленного в противоположную сторону. Поэтому трансформации гидрогенизированной системы являются следствием образования сложной неустойчивой дефектной структуры, порождающей кооперативные процессы перемещения вакансий преимущественно между матрицей (возможно, H-V-комплексами) и дефектными (H-D-M-V) областями. Иными словами, трансформации подобной системы являются процессами самоорганизации структурных и дефектных состояний.

Рождение и трансформирование сложной дефектной структуры и ее влияние на характер диффузионных потоков приводит также к появлению механизма, вызывающего изменение фазового состояния системы. Оказывается, что со временем меняются не

только собственно значения  $a_{0комп}$  и  $\sigma_{комп}$ , но и разброс этих значений для каждого состояния. Это означает, что описанные выше кооперативные процессы перемещения вакансий (и связанные с этим перемещения атомов водорода и металла) становятся фактором, который, возможно, обуславливает изменение со временем и фазового состава системы (поскольку нулевому разбросу этих параметров отвечает однофазное состояние). Таким образом, и фазовые превращения в рассматриваемых системах являются процессами самоорганизации.

Одно из значимых предположений о микроскопике модели состоит в том, что случайно распределенные в гидрогенизированном сплаве дефекты (атомы водорода, вакансии, межузельные дефекты, дефектные комплексы и т.д.) могут образовывать мезоскопические области различного типа (разного состава и разного уровня напряжений), которые и будут приводить к формированию специфического деформационного потенциала, приводящего к многодолинному рельефу термодинамического потенциала. Этот потенциал зависит от концентрации компонент сплава (в том числе водорода), дефектной структуры и указанных выше ловушек, и потому будет трансформироваться при релаксации.

Рассмотренная схема может быть дополнена микроскопической схемой, опирающейся (преимущественно) на данные, полученные для поздней стадии эволюции. Микроскопика процессов на этой стадии может быть связана с перемещением вакансий между областями матрицы и дефектными областями. Это означает, что для синергетического описания процесса уместно использовать известную схему – «2 хищника и 1 жертва», которая ранее уже использовалась для описания колебательных изменений дефектной структуры в Pd-W-N. В данной работе роль жертвы играют вакансии, роль хищников – области матрицы (ОМ) и дефектные (Н-D-M-V) области (ДО). Сущность рассматриваемого процесса состоит в борьбе хищников за обладание жертвами, а колебательный характер процесса связан с тем, что максимумы термодинамической неустойчивости различных областей – хищников разнесены во времени. Так максимумы неустойчивости ОМ и ДО достигаются тогда, когда соответственно в матрице и дефектных областях наиболее высока концентрация вакансий (этому соответствует минимальное значение  $a_0$  и максимальное  $\sigma$ ). Поэтому максимальная неустойчивость ОМ совпадает приблизительно на шкале времен с максимальной устойчивостью ДО, и наоборот.

**Четвертая глава** диссертации посвящена поиску и исследованию дискретной структурной эволюции на примере сплава Pd-Ta-N.

Полученные экспериментально данные показывают, что структурная эволюция после

гидрогенизации сплавов Pd-Ta-H оказывается весьма нетривиальной: вскоре после насыщения водородом в системе происходит многофазный распад, причем количество фаз и соотношение их объемов меняются со временем стохастически и притом с весьма высокими скоростями. Возникает вопрос о таких чертах характера структурных превращений, как монотонность, непрерывность и скачкообразность. Ответ на эти вопросы может подтвердить или опровергнуть гипотезу о существовании и особенностях многодолинного энергетического рельефа.

Особый интерес представляет исследование характера структурных превращений на том этапе, когда закономерное смещение дифракционных максимумов в сторону больших углов дифракции уже не происходит (хотя структурные превращения по-прежнему наблюдаются). Так, например, в таблице II представлены результаты эволюции дифракционного максимума 311 сплава Pd-Ta-H после шестого насыщения водородом (положения максимумов составляющих (в градусах  $2\theta$ ); нижние индексы соответствуют долям интенсивности рассматриваемой составляющей). Укажем, что приводимые здесь данные являются типичными, в основных чертах они аналогичны данным, полученным после других насыщений и для других дифракционных максимумов. Заметим, что приводимая нумерация групп была получена после анализа всего массива данных и пока является весьма условной.

Из таблицы хорошо видно, что положения максимумов составляющих дифракционного максимума распределены между рядом четко различимых групп, переходы между которыми в процессе эволюции носят скачкообразный характер. Например, дифракционный максимум, полученный через 34 ч. после насыщения состоит из двух составляющих, расположенных в 12 и 15 группах (интенсивность первой из них в два раза больше, чем второй). Через 54 ч. первый из этих максимумов ослабевает почти в 2 раза, а второй расщепляется на два (в 14 и 16-ой группах). Через 98 ч. трехфазный максимум превратился в двухфазный (составляющие находятся в 13 и 16-ой группах), а еще через 221 ч. максимум опять стал состоять из трех составляющих, расположенных в 12, 15 и 17-ой группах. Последующие метаморфозы подтверждают уже приведенные, и мы их опустим.

Таким образом, на всех стадиях эволюции временные зависимости значений  $2\theta_{\text{мс}}$  (положений максимумов составляющих) указывают на «прыжковый» (скачкообразный) механизм изменений групп сосуществующих фаз со временем.

Таблица II. Эволюция дифракционного максимума 311 после 6 насыщения

час.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	<2θ>
34		81.96 <sub>63</sub>			82.22 <sub>37</sub>					82.06
51			82.06 <sub>62</sub>			82.27 <sub>38</sub>				82.14
54		81.95 <sub>39</sub>		82.15 <sub>15</sub>		82.32 <sub>46</sub>				82.26
58			82.04 <sub>34</sub>			82.27 <sub>66</sub>				82.19
74	81.85 <sub>15</sub>			82.13 <sub>21</sub>		82.34 <sub>64</sub>				82.22
78		81.91 <sub>02</sub>			82.23 <sub>90</sub>			82.48 <sub>08</sub>		82.22
82					82.20 <sub>82</sub>		82.40 <sub>18</sub>			82.24
98			82.03 <sub>23</sub>			82.33 <sub>77</sub>				82.26
102			82.03 <sub>18</sub>			82.30 <sub>82</sub>				82.25
128					82.21 <sub>80</sub>		82.44 <sub>20</sub>			82.26
170					82.23 <sub>96</sub>		82.43 <sub>04</sub>			82.24
176					82.24 <sub>99</sub>			82.50 <sub>01</sub>		82.24
199					82.22 <sub>83</sub>		82.37 <sub>17</sub>			82.25
221		81.97 <sub>22</sub>			82.23 <sub>33</sub>		82.39 <sub>45</sub>			82.24
246			82.06 <sub>31</sub>			82.30 <sub>69</sub>				82.23
268				82.14 <sub>46</sub>		82.32 <sub>54</sub>				82.24
296					82.21 <sub>82</sub>		82.39 <sub>18</sub>			82.24
341			82.05 <sub>17</sub>			82.30 <sub>83</sub>				82.26

Это явление уместно называть дискретной эволюцией. Подчеркнем, что после всех насыщений и всех дифракционных максимумов, как направления скачков, так и сопряженные с ними изменения интенсивности составляющих, имеют явно стохастический характер и направлены в разные стороны. Это означает, что направления скачков определяются перемещениями как вакансий, так и водорода. В целом можно сказать, что в системе происходят стохастические процессы переброса системы от одних составляющих к другим и изменения соотношения интенсивности компонент. Данные, представленные в таблице II, отчетливо демонстрируют тот факт, что положения составляющих дифракционных максимумов и их смещения в 2θ-пространстве действительно носят дискретный характер.

При анализе зависимости от времени среднего значения <2θ>, показанной в последнем столбце табл. II, обращает на себя внимание несколько важных обстоятельств. Во-первых, оказалось, что по завершении роста <2θ>, связанного с уменьшением периода решетки и увеличением эффекта упругого сжатия, обнаруживаются небольшие колебания <2θ>. Поскольку период решетки матрицы определяется концентрацией в ней компонент, эти колебания могут быть связаны с перемещением водорода и вакансий между матрицей и дефектными комплексами. В конечном счете, это означает, что дефектные комплексы могут рассматриваться как своеобразные образования динамического характера, т.е. как динамические ловушки. Во-вторых, рассмотрение временной зависимости положений



максимумов составляющих – компонент указывает на прыжковый механизм изменений положений составляющих со временем, свидетельствующий о стохастическом перебросе системы от одних составляющих к другим, который сопровождается изменением соотношения интенсивности компонент. В-третьих, обнаружено, что положение границ интервалов, в которых размещаются группы-столбцы составляющих дифракционных максимумов остаются практически неизменным как после 1-го, так и 6-го насыщения сплава водородом. Это, на наш взгляд, свидетельствует о том, что дополнительное насыщение приводит лишь к слабым изменениям многодолинной структуры для этого дифракционного максимума.

Таким образом можно заключить, что общий характер трансформаций после каждого из актов гидрогенизации одинаков. Во всех случаях имело место трансформирование дифракционных максимумов из многофазного состояния в однофазное и обратно, и явно просматривался стохастический характер процесса релаксации. Однако детали этих трансформаций зависят и от состояния, предшествовавшего гидрогенизации. Было также установлено, что и для исходного состояния максимумы составляющих расположены в той же единой системе групп. Это означает, что многодолинная структура возникает уже в исходном состоянии и не очень сильно меняется в дальнейшем.

Итак, приведенные данные показывают, что положения максимумов составляющих дифракционных пиков сплавов Pd-Mo-H и Pd-Ta-H распределены в  $2\theta$ -пространстве квазидискретно. Это может быть связано с тем, что распределение термодинамического потенциала в обратном пространстве носит многодолинный характер. Поскольку вероятность появления структур, соответствующих минимумам такого рельефа, намного выше, чем для его максимумов, то в эксперименте проявляются только структуры, отвечающие минимумам. В результате и обнаруживается дискретная зависимость положений максимумов составляющих от угла дифракции  $2\theta$ .

Другая сторона обнаруженного явления – некоторое различие структурной эволюции в различных кристаллографических направлениях, может быть связана с тем, что исходная кристаллическая структура преобразуется в конечную, через ряд промежуточных метастабильных состояний. Одной из наиболее распространенных трансформаций такого рода является образование одномерных длиннопериодных структур. Важной чертой является существенная зависимость картины эволюции таких структур от типа соответствующих дифракционных максимумов, что и наблюдается в данной работе.

Еще одна особенность поведения исследованных сплавов состоит в том, что на всех стадиях исследования дифракционные максимумы (или их составляющие) сохраняют, как правило, малую ширину. Это связано с тем, что вследствие сравнительно небольшого числа возможных метастабильных состояний эволюция системы сводится к скачкообразным переходам между ними, что приводит не к уширению дифракционных максимумов, а к их трансформации в многопиковые образования и к трансформации этих образований. В результате все изменения, обусловленные перемещениями атомов водорода и вакансий, происходящими не только между дефектными областями и матрицей, но и между ОКР различных фаз, сводятся к прыжкам системы между этими долинами. Это формирует многопиковую структуру дифракционных максимумов, ширина которых задается размерами и дефектными структурами ОКР соответствующих фаз, слабо изменяющимися со временем.

Представленные выше данные позволяют предложить следующую модель дискретной стохастической структурной эволюции. Система теряет свою устойчивость после закачки водорода, индуцирования вакансий и формирования новой дефектной структуры. Рассматриваемая система характеризуется существованием в ней многодолинной структуры термодинамического потенциала в обратном пространстве, для которой энергетически выгодным после гидrogenизации оказывается многофазный распад. Указанная многодолинная структура содержит счетное множество локальных минимумов, разделенных барьерами, и этим минимумам отвечают долгоживущие состояния. Именно между этими минимумами вследствие миграции водорода и вакансий и происходит перепрыгивание фаз от одной группы к другой. Сложность характера структурных превращений связана с тем, что скорости таких процессов, как выход водорода или вакансий (из твердого раствора и/или комплексов водород-дефект, как небольших (водород-вакансия), так и более крупных (типа H-D-M-V-комплексов)) различны, и именно это обстоятельство определяет различный характер трансформирования разных составляющих дефектной структуры. Колебательный характер рассматриваемых процессов обусловлен разнесенностью во времени максимумов неустойчивости областей матрицы и дефектных областей. Приобретение же в процессе эволюции дифракционными максимумами «многопикового» характера связано с тем, что в процессе эволюции система за счет миграции вакансий и водорода каждый раз (в различные времена) быстро переходит («сваливается») от одной группы долгоживущих состояний к другой. Нерегулярность (стохастичность) указанного выше процесса релаксации определяется тем, что он обусловлен более чем тремя факторами (концентрация водорода, вакансий и

дефектных комплексов), определяющими этот процесс, а также с фрактальным характером распределения многодолинного синергетического (неравновесного) потенциала в обратном пространстве.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые на примере сплавов Pd-Ta (7 ат.% Ta) и Pd-Mo (5 ат.% Mo) обнаружена дискретная зависимость положений составляющих дифракционных максимумов от угла дифракции, свидетельствующая о дискретной эволюции структуры в гидрогенизированных сплавах.
2. Впервые на примере сплавов Pd-Ta и Pd -Mo обнаружено, что гидрогенизация приводит к индуцированию аномально высокой концентрации вакансий в твердых растворах, в результате чего вакансии вслед за водородом поглощаются дефектными комплексами, формируя водород-дефект-металл-вакансии-комплексы. Удельный объем таких комплексов меньше, чем матрицы, что и позволяет последовательно объяснить сжатие кристаллической решетки по нормали к поверхности после гидрогенизации.
3. Показано, что характерными чертами и ключевыми факторами немонотонной структурной эволюции для сплавов Pd-Ta-H и Pd -Mo-H являются:
  - а) многофазный распад системы после гидрогенизации;
  - б) апериодическое изменение количества и структурных характеристик сосуществующих фаз;
  - в) дискретный (прыжковый) характер эволюции структуры;
  - г) существование многодолинной структуры термодинамического потенциала в обратном пространстве уже в исходном состоянии и незначительная ее корректировка при гидрогенизации и последующей релаксации;
  - д) возникновение после гидрогенизации аномально высокой концентрации вакансий, высокой концентрации водород-дефект-металл-вакансии комплексов и водород-вакансии-комплексов.
4. Обнаружены одновременные и одинаковые по знаку изменения величин  $\langle a_0 \rangle$  и  $\langle \sigma \rangle$  при больших временах релаксации сплава Pd-Mo-H, свидетельствующие о протекании в гидрогенизированных сплавах кооперативных процессов миграции вакансий между матрицей и дефектными комплексами.
5. Разработана новая модель немонотонной структурной эволюции гидрогенизированных сплавов, главными особенностями которой является:

- а) потеря устойчивости системы вследствие закачки в нее водорода, индуцирования аномально высокой концентрации вакансий и формирования новой дефектной структуры;
- б) многофазный распад после гидрогенизации в силу его энергетической выгоды в многодолинной системе;
- в) дискретный (прыжковый) характер перестройки структуры системы в процессе эволюции;
- г) непрерывная перестройка дефектной структуры в процессе релаксации системы за счет миграции водорода и вакансий, возникновения и трансформирования дефектов;
- д) сложный характер изменения устойчивости возникшей системы и ее частей (ансамбля дефектных областей и матрицы) со временем, обусловленный различием скоростей процессов, указанных выше;
- е) разнесенность во времени максимумов неустойчивости областей матрицы и дефектных областей, приводящая к колебательному характеру рассматриваемого процесса.

### **Список научных статей и тезисов докладов на международных конференциях по диссертации**

1. В.М. Авдюхина, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич, Хан Ха Сок, А.В. Седлецкий, А.А. Анищенко, А.А. Сидорчук //Стохастический характер структурной эволюции в насыщенных водородом сплавах Pd-M (на примере Pd-Ta)// Inter. J.for Alternative Energy and Ecology, 2000, 1, 11-26.
2. В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич //Особенности структурных превращений при релаксации неравновесной системы Pd-Mo-H// Перспективные Материалы, 2001, №6, с.12-23.
3. В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич //Немонотонный характер релаксационных процессов в гидрогенизированном сплаве Pd-Mo-H// Перспективные материалы 2002, №4, с.5-17.
4. В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич //Рентгенинженерное изучение структурной релаксации сплавов после насыщения водородом// Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2003, 69, №9, с. 25-34/
5. В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, А.А. Кацнельсон, А.И. Олемской, Г.П. Ревкевич //Дискретный характер немонотонных структурных превращений в системе Pd-Ta-H при релаксации// Вест. Моск. Унив. сер.3, 2003, №6, с.62-67.

6. В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич //Роль вакансий в структурной релаксации сплава Pd-Mo после гидрогенизации// ФТТ, 2004, т.46, №2, с. 259-265.
7. В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, А.А. Кацнельсон, А.И. Олемской, Г.П. Ревкевич //Дискретная эволюция структуры гидрогенизированных сплавов на основе Pd// ФТТ, 2004, т.46, №3, с. 401-409.
8. В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич //Особенности релаксационных процессов в гидрогенизированных системах на основе Pd// Известия РАН, 2004, т.68, №4, 586-590.
9. В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич //Влияние водорода и вакансий на структурную эволюцию в термодинамически открытых сплавах на основе палладия// ФММ, 2005 (в печати)/
10. В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич //Особенности индуцированной водородом дискретной (прыжковой) эволюции структуры в сплавах Pd-Ta-H и Pd-Mo-H// ФТТ, 2005, т. 47, №3, с.387-394.
11. В.М. Авдюхина, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич, Хан Ха Сок, А.В.Седлецкий, А.А. Анищенко, А.А. Сидорчук //Стохастический характер структурной эволюции в насыщенных водородом сплавах Pd-M (на примере Pd-Ta)// Inter.J.for Alternative Energy and Ecology, 2000, 1, 164-165 (тезисы докладов Международной конференции «Энергетика и безопасность водородного транспорта»)
12. В.М. Авдюхина, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич, Хан Ха Сок, А.В. Седлецкий, А.А. Анищенко, А.А. Сидорчук, В.А. Кочурков //Эволюция структуры и упругих напряжений в деформированных сплавах Pd-Mo и Pd-Ta при насыщении водородом и в процессе последующей релаксации// Материалы конференции «Фундаментальные проблемы физики», Саратов 2000, с.21.
13. В.М. Авдюхина, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич, А.А. Анищенко, А.В. Лахтиков, А.В. Седлецкий, А.А. Сидорчук, Хан Ха Сок //Замедление процесса дегазации в циклически насыщавшемся водородом сплаве Pd-Ta// Труды международной конференции «ВОМ-2001», Донецк, ч.1, 2001, с.96-98.
14. В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич //Структурные превращения в деформированных сплавах Pd-Mo после насыщения водородом// III Национальная конференция по применению РСНЭ, тезисы докладов, М.ИК РАН, 2001, с.26.
15. А.А. Anishchenko., А.А. Katsnelson, V.M. Avdyukhina, G.P. Revkevich //Structural

- evolution in the deformed Pd-Mo alloy saturated with hydrogen// Book Abstr. 20-th ECM-20, aug.2001, Krakow, p.361.
- 16.6 A.A. Anishchenko, A.A. Katsnelson, V.M. Avdyukhina, G.P. Revkevich //Non-monotonous relaxation processes in hydrogenated Pd-M-H alloys// Acta Cryst. (Suppl), 2002, A58, C143.
  17. В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич //Структурная релаксация сплавов Pd-Mo после гидрогенизации как процесс самоорганизации дефектных и структурных состояний// Тезисы докладов 4-го Международного Семинара «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении», Астрахань, 2002,с.22.
  18. В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич, Ч.Ван //Особенности структурной релаксации сплавов после насыщения водородом// Тезисы докладов Международного семинара «Современные методы анализа дифракционных данных», В.Новгород, НГУ, 2002,с.59-60.
  19. В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич //Особенности релаксационных процессов в гидрогенизированных системах на основе Pd// Рентгеновская оптика 2003, Материалы Совещания, Н.Новгород, 11-14.03.2003, ИФМ РАН, 2003, с.53-59.
  20. В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич //Прыжковый механизм немонотонной структурной эволюции сплавов Pd-Me-H// Тезисы докладов «Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий» МНТ-VII, Обнинск, 16-19 июня 2003, Обнинск, 2003, с.63.
  21. E.A. Goron, V.M. Avdyukhina, A.A. Anischnko, A.A. Katsnelson, G.P. Revkevich //Peculiarities of Non-Monotonous Relaxation Process in Pd-M Alloys after Hydrogenation// Book of Abstracts with Full Paper on CD. Second International Conference EDEM-2003 (Environmental Degradation of Engineering Materials), Bordeaux, June 29 -th-July 2-nd, H3-3-05.
  22. В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич //Влияние водорода и вакансий на структурную эволюцию в термодинамически открытых сплавах на основе Pd// Сб.тез. докл. II Международного Симпозиума «Безопасность и экономика водородного транспорта», IFSSENT-2003, Саров, авг.2003, с.74.
  23. A.A. Anishchenko, V. M. Avdyukhina, A.A. Katsnelson, G.P. Revkevich //Cooperative phenomena in hydrogenated Pd-Mo alloys and abnormal vacancies// 21-th Europical

- Crystallographical Meeting, Abstracts, Durban, South Africa, 24-29 aug.2003, p.181, f3.m9.p2.
24. В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич //Немонотонная дискретная структурная эволюция в гидрогенизированных системах на основе Pd// Тезисы доклада на IV Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов, РСНЭ-2003, М. 2003, 17-22 ноября 2003, с.74.
25. В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, А.А. Кацнельсон, А.И. Олемской, Г.П. Ревкевич //Индукцированная водородом немонотонная дискретная (прыжковая) структурная эволюция в сплавах на основе Pd// Донецк, Труды 4-ой международной конференции «ВОМ-2004», Донецк, май 2004, с.132-136.
26. В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич //Немонотонная структурная эволюция в сплавах на основе палладия и проблемы безопасности водородной энергетики// Физические проблемы экологии (экологическая физика), 4-ая Всероссийская научная конференция, 22-24 июня 2004 г., Тезисы докладов, М. Изд.-во МГУ, 2004 г., 149-150.
27. А.А. Anishchenko, V.M. Avdyukhina, A.A. Katsnelson, G.P. Revkevich //Discrete Stochastic Structure Evolution in Pd-Mo and Pd-Ta Alloys after Hydrogenation// 22-nd Europ. Cryst. Meeting, ECM-22, Budapest, 2004, Acta Cryst. (2004) A60,s.253; s12,m 34,p.1.