

## Особенности индуцированной водородом дискретной (прыжковой) эволюции структуры в сплавах Pd–Ta–H и Pd–Mo–H

© В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119992 Москва, Россия

E-mail: albert@solst.phys.msu.ru

(Поступила в Редакцию 11 мая 2004 г.)

Показано, что немонотонная структурная эволюция в гидрогенизированных сплавах Pd–Ta–H и Pd–Mo–H имеет дискретный (прыжковый) характер, связанный с тем, что распределение термодинамического потенциала в обратном пространстве имеет многодолинную фрактальную структуру, возникающую в исходном состоянии и оказывающуюся весьма устойчивой. Прыжковый характер превращений возникает вследствие „перепрыгивания“ системы между долгоживущими состояниями, отвечающими локальным минимумам термодинамического потенциала как на стадии „быстрой“ дегазации, так и на стадии стохастических колебаний центров тяжести дифракционных максимумов. Прыжки связаны с перемещением водорода и вакансий между областями матрицы и дефектными комплексами и происходят как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения углов дифракции.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 02-02-16537).

Кинетика структурных превращений в палладиевых сплавах после гидрирования, как было показано в работах [1–4] и в более ранних исследованиях, не является монотонной. Долговременные колебательные изменения дифракционных характеристик дефектной структуры были обнаружены для сплавов Pd–W–H, а многофазный распад и стохастическое изменение количества и объемных долей сосуществующих фаз в процессе длительной релаксации после гидрогенизации деформированных поверхностных слоев — для сплавов палладия с Ta или Mo [2,4]. Поскольку эти явления связаны с неравновесностью рассматриваемых систем после гидрогенизации, появление сложных и нерегулярно изменяющихся во времени новых структур обусловлено известным принципом: вдали от равновесия „неравновесие создает структуры“, названные Пригожиным [5] диссипативными. В связи с этим в [6–8] были предложены синергетические модели некоторых из явлений, наблюдавшихся в [1–4]. Эти модели исходят из предпосылки, что исходная кристаллическая структура превращается в конечную, как правило, через промежуточные структуры, и одним из наиболее распространенных случаев превращений такого рода является образование одномерных длиннопериодических структур, наблюдающихся как при бездиффузионных превращениях, так и при образовании некоторых сверхструктур, фаз Лавеса и т.д. [9–13]. Термодинамическими условиями реализации подобных структур являются наличие объемных и тепловых эффектов, малость энергии неоднородности [9], существенный вклад дальнедействующих полей [10,14], пересыщенность легирующими элементами в однофазной области [9].

Принципиально важная особенность одномерных длиннопериодических структур — их неравновесность, в связи с чем становятся неприменимыми стандартные методы термодинамики. Столь же важным обстоятельством

является наличие многодолинной структуры термодинамического потенциала  $\Phi(k)$  в обратном пространстве, приводящей к появлению множества локальных минимумов  $k_a$ , ( $a = 1, 2, \dots$ ) термодинамического потенциала (рис. 1 [12]). В этой зависимости наиболее глубокие минимумы отвечают рациональным числам  $m/n$  с небольшими  $m$  и  $n$ . Очевидно, что между минимумами, отвечающими таким числам, должно существовать множество минимумов с большими  $m$  и  $n$ . Возникающая структура термодинамического потенциала должна иметь фрактальный характер. При реализации, например, ГПУ–ГЦК превращений после мгновенного перехода одной структуры в другую структуру сначала происходят скоррелированные сдвиги одиночных плотноупакованных слоев в кластерах минимального размера, отвечающих заполнению самых мелких минимумов зависимости  $\Phi(k)$ . Корреляции минимальных кластеров приводят к их объединению, что отражается заполнением минимумов следующего более низкого порядка малости и т.д. В итоге процесс структурных превращений через стадию одномерных длиннопериодических структур представляет процесс поэтапного слияния указанных кластеров. Малость энергии неоднородности

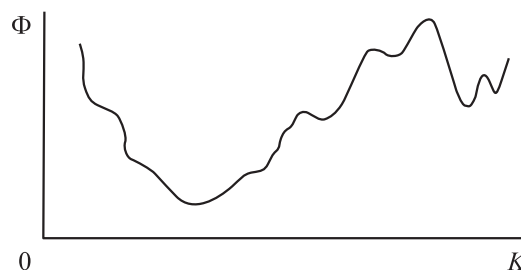
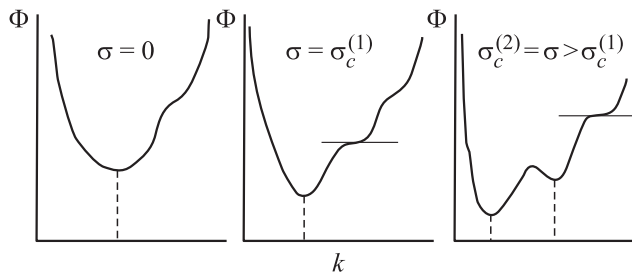


Рис. 1. Зависимость термодинамического потенциала от  $k$  для многодолинной системы.



**Рис. 2.** Возникновение многодолинной структуры при росте нагрузки сверх критического уровня.

обуславливает поэтапный рост кластеров одномерных длиннопериодных структур, которым выгодно расти не за счет смещения границ, как бывает при фазовых превращениях первого рода, а за счет корреляции кластеров. Многодолинная структура термодинамического потенциала может появиться и вследствие приложения к системе нагрузки [12], по крайней мере если эта нагрузка связана с появлением в системе дефектов (рис. 2 [12]).

В предложенный в [6–8] синергетических моделях было предположено, что одним из важнейших факторов появления многофазного распада, обнаруженного для Pd–Ta и Pd–Mo в [2–4] является существование рассмотренной выше многодолинной фрактальной структуры термодинамического потенциала в обратном пространстве. Обнаруженное в [4,15–17] новое явление — дискретная структура распределения положений составляющих дифракционных максимумов (характеризующих появление и трансформацию многофазной системы) в  $2\theta$ -пространстве после гидрогенизации и в процессе последующей релаксации — также было объяснено существованием в изучаемых сплавах многодолинной структуры. Это связано с тем, что вероятность возникновения метастабильных состояний для локальных минимумов много выше, чем для локальных барьеров, и составляющие дифракционных максимумов должны соответствовать только локальным минимумам такой структуры. В результате должна возникать „многопиковая“ структура дифракционных максимумов, а ее трансформации должны носить прыжковый характер. В [4,15–17] авторы не стали рассматривать такие важные вопросы, как „момент“ возникновения многодолинной структуры (возникает ли она в исходном состоянии или после гидрогенизации), характер ее изменения при циклировании, фрактальность ее структуры и т.д. Решению именно этих вопросов будет посвящена настоящая работа. Будут рассмотрены особенности дискретной структурной эволюции в сплавах на основе Pd как сразу после гидрогенизации деформированных образцов, так и после неоднократного насыщения водородом. Помимо этого будут выявлены факторы, определяющие эти особенности и подходы к дальнейшему развитию модели этого явления с учетом новых экспериментальных данных.

## 1. Образцы, методика исследования

Цикл работ выполнен методами рентгеновской дифрактометрии с использованием монохроматизированного  $\text{Cu-K}\alpha_1$ -излучения на образцах палладия с добавками Mo, Ta [1,4]. Образцы выплавлялись в электродуговой печи из металлов высокой чистоты, гомогенизировались при  $900^\circ\text{C}$  в течение 24 h, шлифовались и полировались после резки, что приводило к деформации поверхностного слоя на глубину, превышающую глубину проникновения рентгеновских лучей. Гидрогенизация сплавов проводилась электролитически. Анализ формы дифракционных профилей проводился на базе программного комплекса „Origin“.

Положения дифракционных максимумов для исходного состояния соответствовали формуле Ройсса для деформированных материалов [18], согласно которой зависимость  $a_{hkl}$  от индексов Миллера имеет вид

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

Здесь  $a_0$  — период кубической решетки,  $\sigma$  — величина упругих напряжений в плоскости поверхности,  $K_{hkl}$  зависит от индексов Миллера и коэффициентов упругой податливости.

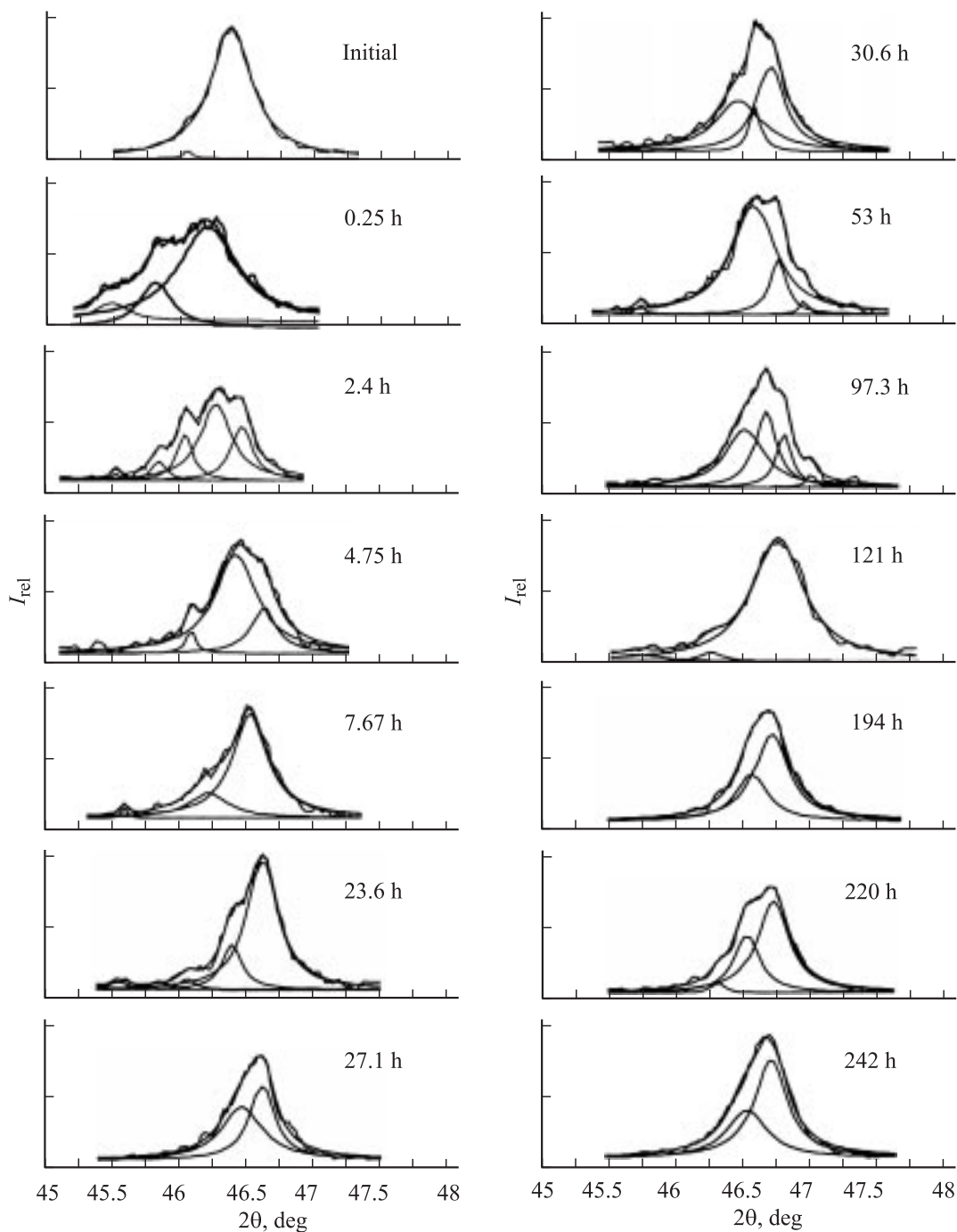
Возникающие в результате деформирования упругие напряжения сжатия вдоль поверхности вызывали деформации растяжения вдоль нормали к поверхности. Они обусловлены появлением при деформации дефектных комплексов межузельного типа ( $D-M$ -комплексы) [1–3]. Насыщение водородом сплавов на основе Pd приводило [1–3] к изменению знака упругих напряжений (деформациям сжатия по нормали к поверхности).

Величины  $a_0$  и  $\sigma$  находились с помощью метода наименьших квадратов. Ошибки измерений составляли при определении  $a_0$  и  $\sigma$  соответственно  $0.0004 \text{ \AA}$  и  $3 \text{ kg/mm}^2$ .

## 2. Результаты эксперимента

2.1. Многофазные состояния и индуцированная водородом дискретная эволюция структуры в Pd–Mo–H. Экспериментально полученные дифракционные профили после гидрогенизации и в процессе последующей релаксации для многих состояний оказались сложными, что указывало на существование в соответствующих случаях многофазных состояний [4]. Так, для сплава Pd–Mo после гидрогенизации одиночный максимум 200 трансформируется в несколько максимумов различной высоты и смещается в сторону увеличения  $a_{200}$  (рис. 3). Затем все составляющие смещаются в сторону уменьшения  $a_{200}$ . Через 22 h эти величины становятся меньше исходного значения.

Особый интерес представляет следующий факт [4]: на некоторых временных интервалах хорошо видно, как одни максимумы „переливаются“ в другие, усиливаются или ослабевают, возникают или исчезают. Это явление



**Рис. 3.** Изменение дифракционного максимума 200 сплава Pd–Mo–H со временем релаксации.

было обнаружено в [4] для эволюции сплава Pd–Mo–H между 23.6 и 121 h после насыщения его водородом на примере дифракционного максимума 200, а в [15–17] после получения сходных эффектов для сплава Pd–Ta–H названо дискретной (прыжковой) эволюцией. Из рис. 3 видно, что через 23.6 h релаксации сплава Pd–Mo–H были видны признаки существования дифракционных линий двух фаз заметно различной интенсивности. Еще через 3.5 h их интенсивности стали близкими, хотя их положения практически не изменились. Через 3.5 h

между пиками указанных фаз возникает слабый, но отчетливо видимый пик еще одной фазы. Этот пик становится основным через сутки. При этом если пик со стороны больших углов  $2\theta$  почти не изменился, то со стороны меньших  $2\theta$  он практически исчез. Однако, примерно через двое суток становятся хорошо видимыми все три рассматривавшиеся выше пика, которые в той или иной форме появлялись в течение предшествовавших трех суток. Еще через сутки все эти пики сливаются в один широкий максимум, который затем

опять раздваивается и приобретает сложную форму. Это позволило предположить, что структурные превращения происходят между несколькими (3–5) фазами вполне определенного состава. Таким образом, уже в первые часы после гидрогенизации система Pd–Mo–H становится многофазной, причем характер этой многофазности меняется со временем. Эта система уже через несколько часов вновь становится практически однофазной, но затем опять распадается на несколько фаз. Процесс перехода из однофазного в многофазное состояние и обратно повторяется неоднократно. Эти трансформации наблюдаются и при больших временах после гидрогенизации ( $16\text{--}22 \cdot 10^3 \text{ h}$ ) [19].

2.2. Прыжковый характер структурных превращений в Pd–Ta–H. Для того чтобы утверждать об обнаружении в [4] не просто некоего ранее не выявлявшегося факта, а нового явления, необходимо было установить его существование еще хотя бы на одном сплаве. Именно по этой причине проведены специальные исследования на сплаве Pd–Ta–H, и в [15–17] представлены результаты такого исследования на примере эволюции дифракционных максимумов 311 сплава Pd–Ta–H после шестого и 220 после пятого насыщения водородом. Они показали, что эволюция и в этом сплаве действительно имеет дискретный (прыжковый) характер. В данном разделе статьи будут рассмотрены эффекты эволюции сплава Pd–Ta–H на примере эволюции дифракционного максимума 220 после первого (это принципиально, потому что позволит выяснить, не возникает ли многодолинная структура еще в исходном состоянии) и шестого насыщений водородом.

Экспериментальные данные приведены в таблицах I–III. В них представлены положения максимумов составляющих (в градусах  $2\theta$ ). Нижние индексы соответствуют процентам интенсивности рассматриваемой составляющей. Укажем, что данные, полученные после других насыщений и для других дифракционных максимумов, в основных чертах сходны с представленными в настоящей работе.

Представленные в этих таблицах результаты подтверждают на новом более широком экспериментальном материале опубликованные ранее данные о том, что положения составляющих дифракционных максимумов разбиваются на группы — столбцы. Это означает, что в [4,15–17] действительно обнаружено новое явление — дискретная (прыжковая) эволюция структуры. При этом в настоящей работе обнаружены новые особенности этой эволюции. Рассмотрим сначала некоторые конкретные данные из приведенных таблиц. Отметим при этом, что анализ всего массива данных (полученных после всех насыщений) позволил заново перенумеровать для удобства все возникшие группы, и именно эта нумерация приводится в настоящей работе. К сожалению, эта нумерация пока имеет условный характер.

Начнем с того, что составляющие для исходного состояния оказались расположенными в группах (а именно

в 8 и 9), построенных на основе данных для гидрогенизированных сплавов. Это прямо указывает на существование многодолинной структуры термодинамического потенциала уже в исходном состоянии. Важно отметить, что точно такие же результаты получены и для дифракционного максимума 311 (поскольку мы не приводим соответствующих таблиц, укажем, что составляющие для исходного состояния расположены под углами дифракции ( $2\theta$ ) 81.35 и 81.75 в то время как интервалы углов дифракции для соответствующих групп 81.32–81.37 и 81.69–81.76 соответственно). Через 1.2 h после первого насыщения водородом дублет трансформировался в триплет, компоненты которого оказались расположенными в 8, 10 и 16 группах, причем наиболее интенсивными оказались первая и последняя компоненты. Из проведенного ранее анализа [2] следовало, что уже через 1.2 h после насыщения рост периода решетки, связанный с растворением водорода в системе, сменяется уменьшением межплоскостных расстояний, обусловленным возникновением упругих напряжений. Это означает, что уже через 1.2 h в системе возникает интенсивная составляющая, обусловленная возникновением в значительной части объема упругих напряжений. Это в свою очередь указывает на возникновение существенных неоднородностей в этой системе. Еще через 2.8 h в системе обнаруживается пентаплет, однако обе крайние составляющие находятся на пределе видимости. Остальные составляющие расположены в 9, 11 и 14 группах, причем наиболее интенсивными оказались две последние. К 51.5 h после гидрогенизации возникает квазиднофазное состояние, расположенное в 12 группе, которое затем вновь распадается на трехфазное с компонентами в 10, 12 и 15 группах. К 73 h это состояние трансформируется в двухфазное, которое сохраняется в течение 30 h и слабо меняется в течение последующих 70 h.

Исходным для шестого насыщения было состояние, достигнутое через  $3.5 \cdot 10^3 \text{ h}$  после пятого насыщения. В этом состоянии видны две составляющие, расположенные в 14 и 16 группах. Через 0.8 h составляющие дифракционного максимума переместились в 3 и 5 группы (одна из слабых составляющих, расположенных на периферии дифракционного максимума, интенсивность которой составляет всего 7%, оказалась вне нашей нумерации, но это лишь подчеркивает условность нумерации), и это в основном связано с растворением в системе водорода. Затем начинается выход его из системы, который приводит к перемещению максимума и его составляющих в сторону больших углов дифракции. Одновременно происходит распад на большее число фаз, который иногда сменяется объединением этих фаз в одну. Так через 3.2 h дифракционный максимум состоит из трех составляющих, через 5.7 h — практически из одной, через 7.7 h вновь из трех, через 24.1 h опять практически из одной, однако уже через 26.8 h количество составляющих опять начинает расти. Здесь наиболее интересно, что одна из составляющих появилась под

Таблица 1. Структурная эволюция 220 после первого насыщения

Время релаксации, h	Номер группы											$\langle 2\theta \rangle$ , deg	
	5	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17		
Исходный		67.67 <sub>20</sub>	67.88 <sub>80</sub>										67.85
1.2		67.74 <sub>40</sub>		67.94 <sub>17</sub>									68.06
4	67.40 <sub>02</sub>		67.80 <sub>09</sub>		68.05 <sub>43</sub>				68.23 <sub>44</sub>		68.40 <sub>43</sub>	68.40 <sub>02</sub>	68.11
6.8				67.94 <sub>56</sub>				68.19 <sub>44</sub>					68.05
9.7			67.83 <sub>24</sub>		68.04 <sub>24</sub>				68.22 <sub>49</sub>				68.09
24.5		67.69 <sub>03</sub>		67.95 <sub>29</sub>		68.14 <sub>41</sub>				68.31 <sub>27</sub>			68.12
31				68.01 <sub>33</sub>			68.17 <sub>67</sub>						68.12
51.5				67.94 <sub>04</sub>		68.12 <sub>93</sub>				68.36 <sub>03</sub>			68.12
59				67.95 <sub>40</sub>		68.14 <sub>17</sub>				68.30 <sub>43</sub>			68.13
73			67.86 <sub>18</sub>					68.18 <sub>82</sub>					68.12
103			67.84 <sub>20</sub>					68.18 <sub>80</sub>					68.11
173				67.95 <sub>27</sub>				68.20 <sub>73</sub>					68.13

Таблица 2. Структурная эволюция 220 после шестого насыщения — „быстрая дегазация“

Время релаксации, h	Номер группы											$\langle 2\theta \rangle$ , deg	
	1	3	4	5	7	8	9	10	11	14	16		
3500 после пятого насыщения											68.25 <sub>80</sub>	68.41 <sub>20</sub>	68.29
0.8	68.88 <sub>07</sub>	67.20 <sub>79</sub>		67.47 <sub>14</sub>									67.22
3.2		67.24 <sub>42</sub>		67.47 <sub>42</sub>		67.73 <sub>16</sub>							67.42
5.7				67.45 <sub>94</sub>			67.78 <sub>06</sub>						67.50
7.7				67.41 <sub>60</sub>	67.62 <sub>33</sub>					68.04 <sub>07</sub>			67.52
10.3		67.19 <sub>07</sub>			67.57 <sub>60</sub>			67.80 <sub>33</sub>					67.62
24.1			67.36 <sub>05</sub>					67.85 <sub>95</sub>					67.83
26.8					67.63 <sub>27</sub>			67.81 <sub>06</sub>	67.96 <sub>67</sub>				67.86

Таблица 3. Структурная эволюция 220 после шестого насыщения (стадия стохастических колебаний положений максимумов)

Время релаксации, h	Номер группы										$\langle 2\theta \rangle$ , deg		
	8	9	10	11	12	13	14	15	16				
33		67.84 <sub>62</sub>	67.99 <sub>21</sub>			68.17 <sub>17</sub>							67.93
49		67.85 <sub>38</sub>				68.10 <sub>62</sub>							68.01
53		67.77 <sub>34</sub>			68.06 <sub>41</sub>				68.22 <sub>06</sub>			68.35 <sub>19</sub>	68.02
57			67.96 <sub>30</sub>				68.17 <sub>70</sub>						68.11
73			67.97 <sub>08</sub>	68.03 <sub>76</sub>	68.11 <sub>08</sub>			68.24 <sub>08</sub>					68.05
76	67.74 <sub>13</sub>		67.97 <sub>23</sub>		68.13 <sub>37</sub>					68.31 <sub>27</sub>			68.09
80			67.95 <sub>42</sub>				68.17 <sub>58</sub>						68.08
97		67.77 <sub>06</sub>	68.00 <sub>11</sub>				68.18 <sub>83</sub>						68.14
101			67.93 <sub>27</sub>				68.17 <sub>73</sub>						68.11
127			67.98 <sub>26</sub>			68.15 <sub>74</sub>							69.11
167				68.03 <sub>55</sub>				68.20 <sub>45</sub>					68.10
174					68.12 <sub>94</sub>					68.30 <sub>06</sub>			68.13
195		67.81 <sub>05</sub>			68.13 <sub>95</sub>								68.11
218				68.07 <sub>81</sub>	68.14 <sub>11</sub>					68.30 <sub>08</sub>			68.10
243	67.74 <sub>06</sub>		67.96 <sub>20</sub>				68.19 <sub>74</sub>						68.12
266					68.11 <sub>100</sub>								68.11
293					68.09 <sub>79</sub>				68.26 <sub>21</sub>				68.12
339			67.96 <sub>34</sub>				68.19 <sub>66</sub>						68.11

заметно меньшими углами, хотя процесс перемещения в сторону больших углов еще не завершился. Процесс то увеличения, то уменьшения количества составляющих продолжается и далее, после того как положение центра тяжести перестает смещаться в сторону больших углов дифракции, но начинает стохастически колебаться.

Укажем на некоторые из не упоминавшихся ранее обстоятельств. Первое из них состоит в том, что количество составляющих в группах зависит от их номера немонотонным образом. Второе — детали этих немонотонностей меняются от насыщения к насыщению сложным образом. Так, если после первого насыщения наибольшие количества составляющих отмечаются в 10 и 13 группах, то после второго насыщения — в 9–12 и 14 группах, после пятого — в 9–10 (конкретные данные после второго и пятого насыщения в настоящей работе не приводятся), а после шестого — снова в 9–10 и 12–13 группах. Эти различия могут быть следствием различий в дефектной структуре, возникших после различных актов гидрогенизации.

Сопоставление трансформации дифракционных максимумов 311 (представленной в [15–17]) и 220 в настоящей работе показывает, что, хотя в обоих случаях существование немонотонной структурной эволюции не вызывает сомнений, особенности и детали эволюции оказываются различными. Эти различия легко объяснимы на базе представлений о том, что структура преобразуется в конечную не непосредственно, а через ряд промежуточных метастабильных состояний. Они показывают, что для рассматриваемых сплавов такими промежуточными состояниями являются одномерные длиннопериодные структуры [9–10]. В некоторых случаях подобные структуры связаны с особенностями электронного спектра [11], возникающими при приближении несферической поверхности Ферми к границе зоны Бриллюэна. Важной чертой дифракционной картины от таких структур является тот факт, что характер длиннопериодных структур может быть существенно различен вблизи разных узлов обратной решетки и соответственно вблизи разных дифракционных максимумов. Это и наблюдается в рассматриваемых работах.

Суммируем полученные результаты.

Во-первых, обнаружено, что положения составляющих рассматриваемого дифракционного максимума (как и других, которые здесь не приводятся) для исходного состояния располагаются в тех же группах, что и для состояний после гидрогенизации. Этот результат означает, что многодолинная структура термодинамического потенциала в обратном пространстве существует уже в исходном состоянии. Поскольку картина структурных превращений для различных максимумов различна, наиболее вероятно, что появление многодолинной структуры для рассматриваемых сплавов связано с особенностями электронной структуры, существенным вкладом дальнедействующих (упругих и электростатических) взаимодействий [9–14] и т.д.

Во-вторых, показано, что границы „разрешенных“ интервалов расположения составляющих меняются при переходе от первого к шестому насыщению достаточно слабо. Данное свидетельствует о том, что структура групп–столбцов — весьма устойчива и слабо зависит от количества поглощенного водорода и индуцированных вакансий, равно как и от возникшей при гидрогенизации дефектной структуры. Это подтверждает сделанный выше вывод о том, что многодолинная структура определяется в значительной мере глубинными свойствами изучаемых сплавов на основе палладия. Именно то обстоятельство может определять ее высокую устойчивость.

В-третьих, обнаружен эффект немонотонности количества составляющих от номера группы — столбца. Поскольку вероятность попадания составляющих в тот или иной локальный минимум определяется его глубиной, большее количество составляющих должно соответствовать большей вероятности попадания составляющих в соответствующие локальные минимумы, т.е. большей их глубине или ширине. Это означает, что глубина и ширина локальных минимумов зависят от волнового вектора обратного пространства нерегулярно, и это может быть обусловлено фрактальным характером распределения термодинамического потенциала в обратном пространстве. Этот весьма примечательный факт, по нашему мнению, обусловлен тем, что количество водорода и дефектная структура системы зависят от количества насыщений водородом. По-видимому, это означает, что структура расположения групп определяется типом указанных выше волновых векторов, а на глубину минимумов влияют дополнительные факторы, такие как дефектная структура, количество растворенного водорода и т.д. Отметим, что на возможность влияния дефектной структуры на распределение термодинамического потенциала в обратном пространстве указывалось на рис. 2 в [12].

В-четвертых, обнаруженные прыжки структуры происходят нерегулярно, что подчеркивает стохастический характер структурных превращений при немонотонной структурной эволюции.

В-пятых, обнаруженные прыжки происходят как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения углов дифракции. Этот результат следует связывать с тем, что структурные превращения в насыщенных водородом системах происходят под влиянием перемещения не только водорода, но и вакансий.

### 3. Обсуждение результатов

Явление распада в изучаемых системах после закачки в них водорода и связанного с этим поступления в них вакансий, а также образования комплексов различного типа (включающих водород и вакансии) может быть обусловлено тем, что системы теряют устойчивость. Это обстоятельство аналогично тому, что происходит

в системах с высокой плотностью дислокаций [12,20]. Теория многофазного распада была развита в [7] на базе термодинамического представления Эдвардса в предположении, что в насыщенной водородом системе в пространстве состояний существует сложный рельеф внутренней энергии (термодинамического потенциала), обладающий большим количеством локальных минимумов, разделенных барьерами (многодолинная структура) (рис. 1). Очевидно, что вероятность появления структур, соответствующих минимумам такого рельефа, должна быть заметно выше, чем для его максимумов (состояния, отвечающие минимумам, следует определить как долгоживущие), и именно это может быть причиной обнаруженного в [4,15–17] явления: квазидискретной зависимости положений максимумов составляющих от  $2\theta$ .

Выше уже указывалось, что различие дифракционных картин для различных дифракционных максимумов может быть связано с преобразованием исходной кристаллической структуры в конечную через ряд промежуточных метастабильных состояний. К тому же для подобных систем [21] может наблюдаться фрактальный характер  $k$ -зависимости потенциальной энергии системы.

Поведение гидрогенизированной системы может осложняться тем, что в ней могут возникать и трансформироваться комплексы (кластеры) различного типа, приводящие к появлению иерархически соподчиненных дефектных структур и, кроме того, к разным значениям величин упругих напряжений. Обычно эволюция определяется перераспределением системы между сравнительно близкими минимумами, что также, как правило, наблюдалось в настоящей работе.

Дальнейшая эволюция системы связана с перераспределением атомов водорода и вакансий между матрицей (кристаллитами) и дефектными комплексами — ловушками. Последние возникают на начальной стадии эволюции и остаются обогащенными водородом и тем более вакансиями в течение всего времени наблюдений. В процессе этой эволюции в системе должны появляться различного рода флуктуации, поэтому не исключено, что мы здесь имеем дело с фазовыми переходами, порожденными шумом [22]. Поскольку эволюция системы должна происходить путем перехода от фаз с одними структурными характеристиками к другим, заметно отличающимся от первых, эти переходы должны носить прыжковый (скачкообразный) характер.

Подчеркнем важное обстоятельство, на которое уже обращалось внимание в [17]. В [1–3] и в настоящей работе получено, что дифракционные максимумы (или их составляющие) остаются, как правило, достаточно узкими на всех стадиях исследования. Этот факт может быть связан с тем, что рассматриваемая многоуровневая система разбита на области промежуточного размера — своеобразные квазиячейки, в чем-то аналогичные ячейкам Бенара [5,23], каждая из которых отвечает одному из долгоживущих термодинамических состояний. Число таких состояний сравнительно невелико. Эволюция

системы происходит таким образом, что при релаксации система за счет миграции вакансий и водорода прыжками переходит („сваливается“) из состояния в одном из локальных минимумов в другое, и в системе каждый раз оказываются сосуществующими области лишь некоторых (небольшого числа) из этих состояний. Поэтому дифракционные максимумы носят „многопиковый“ характер (а не просто сильно уширяются). Ширина пиков определяется размерами областей когерентного рассеяния (ОКР) соответствующих фаз, а также состоянием дефектной структуры в них. Как следует из проведенного рассмотрения, ширина пиков слабо меняется со временем. Перемещение вакансий и водорода между дефектными областями и матрицей обеспечивает смену со временем групп сосуществующих фаз, причем, как было показано выше, эта смена групп фаз должна носить прыжковый характер.

В процессе последующей релаксации водорода, а затем и дефекты могут уходить из системы, однако скорости ухода различных „составляющих“ безусловно различны, поэтому термодинамическая устойчивость такой неидеальной системы может меняться со временем весьма сложным образом. Так, выход водорода из матрицы (богатых палладием ОКР) при сохранении вакансий ( $V$ ) будет приводить не к росту, а к понижению термодинамической устойчивости системы. Помимо выхода  $H$  на поверхность (или в границы зерен) возможно образование комплексов водород–дефект различного типа. Так, например, трансформация дефектных комплексов межузельного типа ( $D-M$ -комплексы, см. раздел 1) в водород–дефект–металл–вакансии — комплексы ( $H-D-M-V$ ) будет вызывать анизотропное сжатие (рост  $\sigma$ ), также понижающее термодинамическую устойчивость матрицы, в результате чего будут возникать процессы, направленные в противоположную сторону. В итоге трансформации содержащей  $H$  и  $V$  системы являются следствием образования сложной неустойчивой дефектной структуры, порождающей кооперативные процессы перемещения водорода и вакансий, из которых, по-видимому, особую роль играют процессы перемещения вакансий между матрицей (возможно,  $H-V$ -комплексами) и дефектными  $H-D-M-V$ -областями, на что уже указывалось в [19,24].

#### 4. Заключение

Таким образом, получены новые экспериментальные данные. Следует особо отметить те данные, которые позволяют утверждать, что многодолинная структура распределения термодинамического потенциала возникает еще в исходном состоянии. Она весьма устойчива, имеет фрактальный характер, на особенности которого влияет насыщение водородом и трансформирующаяся при гидрогенизации и последующей релаксации дефектная структура.



При релаксации водород и вакансии могут уходить из матрицы, причем с различными скоростями. Они могут уходить как на поверхность, так и в дефектные  $H-D-M-V$ -комплексы, в связи с чем термодинамическая устойчивость системы будет меняться сложным образом. При этих перемещениях структурные превращения будут происходить лишь тогда, когда система будет „сваливаться“ в какой-либо иной минимум. В результате и будет происходить немонотонная прыжковая структурная эволюция. При переходе из матрицы в дефектные комплексы преимущественно водорода период решетки будет уменьшаться, а при аналогичном переходе преимущественно вакансий — расти. Это и порождает прыжки в различные стороны, а в целом — сложный стохастический процесс немонотонной эволюции.

- [22] В. Хорстемке, Р. Лефевр. Индуцированные шумом переходы. Мир, М. (1987).
- [23] Г. Хакен. Синергетика. Мир, М. (1980). 404 с.
- [24] В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич. Завод. лаб. Диагностика материалов **69**, 9, 25 (2003).

## Список литературы

- [1] В.М. Авдюхина, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич. Кристаллография **44**, 1, 49 (1999).
- [2] В.М. Авдюхина, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич, Хан Ха Сок, А.В. Седлецкий, А.А. Анищенко, А.А. Сидорчук. Альтернативная энергетика и экология **1**, 1, 11 (2000).
- [3] V.M. Avdyukhina, A.A. Katsnelson, G.P. Revkevich. Platinum Metals Rev. **46**, 4, 169 (2002).
- [4] В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич. Перспектив. материалы **6**, 12 (2001).
- [5] И. Пригожин. Конец определенности. РХД, Ижевск (1999). 216 с.
- [6] А.А. Кацнельсон, В.М. Авдюхина, А.И. Олемской, Д.А. Олемской, Г.П. Ревкевич. ФММ **88**, 6, 63 (2002).
- [7] В.М. Авдюхина, А.А. Кацнельсон, А.И. Олемской, Д.А. Олемской, Г.П. Ревкевич. ФТТ **44**, 6, 979 (2002).
- [8] В.М. Авдюхина, А.А. Кацнельсон, А.И. Олемской, Г.П. Ревкевич. Перспектив. материалы **3**, 5 (2001).
- [9] В.И. Николлин. Многослойные структуры и полигитизм в металлических сплавах. Наук. думка, Киев (1984). 236 с.
- [10] Д.А. Вуль, М.А. Кривоглаз. ФММ **51**, 231 (1981).
- [11] S.C. Moss. Phys. Rev. Lett. **22**, 21, 1108 (1969).
- [12] А.И. Олемской, А.А. Кацнельсон. Синергетика конденсированной среды. УРСС, М. (2003). 336 с.
- [13] А.И. Устинов, А.Ю. Гаевский, А.Д. Рудь, В.С. Скородзиевский, К.В. Чуистов. ФММ **62**, 519 (1986).
- [14] В.В. Кондратьев. Металлофизика **6**, 13 (1981).
- [15] А.А. Кацнельсон, В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, Г.П. Ревкевич. Сб. тез. докл. II Междунар. симп. „Безопасность и экономика водородного транспорта“. IFSSENT-2003. Саров (2003). С. 74.
- [16] В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич. Вестн. МГУ. Сер. 3 **44**, 6, 62 (2003).
- [17] В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, А.А. Кацнельсон, А.И. Олемской, Г.П. Ревкевич. ФТТ **46**, 3, 401 (2004).
- [18] Я.С. Уманский. Рентгенография металлов и полупроводников. Металлургия, М. (1969). 327 с.
- [19] В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич. Перспектив. материалы **4**, 5 (2002).
- [20] Г.А. Малыгин. УФН **169**, 6, 979 (1999).
- [21] А.И. Олемской, А.Я. Флат. УФН **163**, 12, 331 (1993).