

Физика эволюции структуры и упругих напряжений в сплавах Pd–Mo после насыщения водородом

© А.В. Княгиничев, Хан Ха Сок, В.М. Авдюхина, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

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

(Поступила в Редакцию 16 июня 2000 г.)

Методом рентгеновской дифрактометрии исследованы особенности структурной эволюции сплава Pd–Mo после электролитического насыщения его водородом. Установлено, что эти особенности зависят от концентрации поглощенного водорода, исходной дефектной структуры и характера ее трансформирования при насыщении водородом. Эти факторы, определяющие структурную эволюцию, зависят от концентрации компонент сплава и различия между компонентами в сродстве к водороду, дебаевской температуре и упругих постоянных. Предложена модель эволюции структуры и упругих напряжений в системах палладий–металл–водород с учетом указанных факторов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 99-02-16135) и программой "Университеты России — фундаментальные исследования" (проект № 990156).

Несколько лет назад в [1] было обнаружено, что прочностные характеристики стального проката меняются со временем немонотонно. Покрытие листа специальной водородонепроницаемой пленкой устранило этот эффект, и авторы предположили, что немонотонные изменения механических свойств со временем обусловлены блуждающим по металлу водородом. Однако реально используемый прокат сильно загрязнен многочисленными примесями, поэтому для разработки подходов научного решения проблемы устранения стохастических изменений физических свойств необходимо проведение исследований на материале, хорошо растворяющем водород, но не подверженном сильному загрязнению. Одними из наиболее известных материалов подобного типа являются палладий и сплавы на его основе. Для этих сплавов, особенно ярко для Pd–W [2–4] и Pd–Er [5–9], также был обнаружен немонотонный (осциллирующий или стохастический) характер временной зависимости структурных изменений и фазовых превращений после насыщения водородом. Одинаково стохастический характер временных зависимостей как прочностных характеристик в сталях, так и структурных в палладиевых системах свидетельствует о сходстве факторов, порождающих эти явления. Поэтому весьма важно выяснить, насколько широким является круг материалов, для которых наблюдаются эти нетривиальные явления, и какие физические факторы определяют факт существования немонотонных структурных изменений и их особенности.

В качестве объекта исследования в данной работе был избран сплав Pd–Mo. Он весьма интересен в плане поиска физических факторов, определяющих эволюцию структуры металлических сплавов, содержащих водород, поскольку для него характерны нелинейная зависимость растворимости водорода от концентрации компонент [10], сильное различие компонент по сродству к водороду, упругим характеристикам и дебаевской характеристической температуре. В то же время небольшая

разность атомных радиусов Pd и Mo [10,11] позволяет исключить эту разность как фактор из рассмотрения. В этих условиях сильно нелинейная зависимость растворимости водорода от концентрации Mo может стать дополнительным обстоятельством, которое может позволить глубже изучить природу обсуждаемого явления с использованием данных о зависимости характера эволюции структуры сплавов этой системы при насыщении водородом и последующей релаксации от концентрации компонент сплава. Для обеспечения близких условий насыщения водородом областей разного состава и деформации исследуемые образцы вырезались из слитка сплава Pd–Mo, не прошедшего полную гомогенизацию и поэтому содержащего в каждом из образцов области нескольких составов.

1. Образцы, методика эксперимента и обработки результатов

Работа выполнена методами рентгеновской дифрактометрии [5–9] на дифрактометре ДРОН-УМ2, сопряженном с персональным компьютером PC 486DX2 для управления экспериментом и Pentium Pro для обработки экспериментальных данных. Использовалось монохроматизированное $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -излучение. Регистрировались дифракционные линии (111), (200), (220), (311) и (222).

Объектом исследования служили два образца сплава Pd–5 at.% Mo, вырезанные из одного слитка. Поверхность образцов после резки на станке шлифовалась и полировалась. Дифракционные данные показывают, что в образцах распределение компонент осталось неоднородным, а в областях когерентного рассеяния (ОКР), кристаллографические плоскости (311) которых параллельны поверхности образца, даже двухфазным (рис. 1). Обе эти фазы имеют ГЦК структуру. Отметим, что растворимость молибдена в палладии составляет 30–35 at.%,

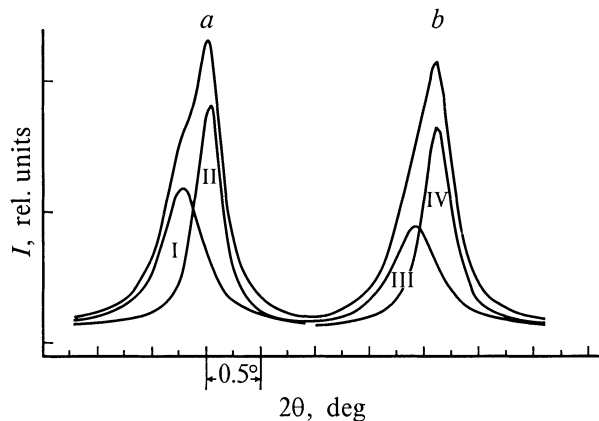


Рис. 1. Дифракционные профили (311): *a* — для образца 1, *b* — для образца 2.

причем в двухфазном равновесном состоянии могут находиться лишь ГЦК и ОЦК фазы [12]. Таким образом, исходное структурное состояние изучаемых образцов не является равновесным.

Анализ формы всех дифракционных профилей проводился с использованием программы "Origin" и оригинальных программ. Дифракционные профили (311) раскладывались на две составляющие, для каждой из них определялись положение, полуширина *w* и интегральная интенсивность. Для ясности изложения в дальнейшем перенумеруем эти составляющие для (311) следующим образом: для образца 1 линию, лежащую под меньшим углом 2Θ (соответствующую большей концентрации палладия), назовем I, а вторую — II; для образца 2 это будут соответственно составляющие III и IV. Из рис. 1 видно, что составляющие I и III примерно в 2 раза шире, чем II и IV.

Образцы электролитически насыщались водородом в течение 1 h при плотности тока 80 mA/cm², затем хранились на воздухе при нормальных условиях.

Как показано в [13,14], в результате шлифовки и полировки образцов сплавов палладия в них возникают упругие напряжения, приводящие к такому зависящему от индексов Миллера *hkl* росту межплоскостных расстояний, что рассчитываемые из эксперимента $a_{hkl} = d_{hkl}(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ имеют разные значения.

Наблюдаемая зависимость a_{hkl} от индексов *hkl* имеет вид

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

где a_0 — параметр решетки кубического кристалла в отсутствие упругих напряжений σ ,

$$K_{hkl} = 1/E_{hkl} = S_{11} - (2S_{11} - 2S_{12} - S_{44})(h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2)/(h^2 + k^2 + l^2)^2 = S_{11} - \Delta\Gamma,$$

где E_{hkl} — модуль Юнга, S_{11}, S_{12}, S_{44} — постоянные упругой податливости, $(2S_{11} - 2S_{12} - S_{44}) = \Delta$ — константа анизотропии, $\Gamma = (h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2)/(h^2 + k^2 + l^2)^2$. Если

σ — положительны (межплоскостные расстояния увеличены по нормали к поверхности образца), то $a_{100} > a_{111}$; если σ — отрицательны, то $a_{100} < a_{111}$.

Поскольку величина ($a_0\sigma K_{hkl}$) составляет не более 1% от a_0 , то (1) можно переписать в виде

$$a_{hkl} = a_0 + \sigma' K_{hkl}, \quad (2)$$

$$\sigma' = \sigma a_0. \quad (3)$$

При этом абсолютная ошибка в a_0 не будет превышать 0.0001 a_0 , что не выше ошибки экспериментального определения a_{hkl} . То же самое можно сказать и о величине σ , определяемой из (3).

Неизвестные значения a_0 и σ рассчитывались методом наименьших квадратов (МНК). Очевидно, что неточное знание постоянных S_{11}, S_{12}, S_{44} будет влиять на определяемые из эксперимента величины a_0 и σ . Однако для данного набора a_{exp} разность значений a_{hkl} и $a_{h'k'l'}$

$$a_{hkl} - a_{h'k'l'} = \text{const}(\Gamma_{hkl} - \Gamma_{h'k'l'}) \quad (4)$$

не будет зависеть от величины постоянных упругой податливости при условии, что a_0 и σ одинаковы для ОКР всех ориентировок. Поэтому если для какого-либо $a_{hkl\text{calc}}$ невязка оказывается больше погрешности его определения, то это можно объяснить только тем, что для ОКР этой ориентировки величины σ и a_0 имеют другие значения. В связи с этим если для какого-либо значения $a_{hkl\text{exp}}$ обнаруживалось существенное расхождение с $a_{hkl\text{calc}}$, то проводился дополнительный расчет a_0 и σ , при котором выпадающее значение a_{hkl} исключалось из расчета. В настоящей работе использовались средние значения для S_{11}, S_{12}, S_{44} , рассчитанные с использованием соответствующих значений для чистых металлов.

2. Результаты эксперимента

На рис. 2, *a, b* для обоих образцов приведены величины a_{hkl} , рассчитанные для всех регистрируемых дифракционных линий (для линии (311) приведено два значения a_{hkl}). Эти значения оказались близкими для обоих образцов, за исключением составляющих II и IV. Расчет МНК (без учета $a_{311\text{exp}}$) дал следующие результаты: для образца 1 $a_0 = (3.884 \pm 0.001) \text{ \AA}$ и $\sigma = (28 \pm 3) \text{ kg/mm}^2$, для образца 2 $a_0 = (3.885 \pm 0.001) \text{ \AA}$ и $\sigma = (24 \pm 3) \text{ kg/mm}^2$. Таким образом, для обоих образцов величины для a_0 и σ оказались практически одинаковыми. Найденная величина a_0 на 0.002–0.003 \AA меньше значений, полученных в [10,11], что может быть связано с существованием в исследуемых образцах достаточно большой концентрации избыточных вакансий.

На рис. 2 приведены также рассчитанные с помощью (2) значения $a_{hkl\text{calc}}$ по найденным a_0 и σ . Видно, что в пределах ошибок измерений они совпадают с $a_{hkl\text{exp}}$ для всех линий, кроме (311). Для более широких составляющих линии (311) (I и III) экспериментальные значения

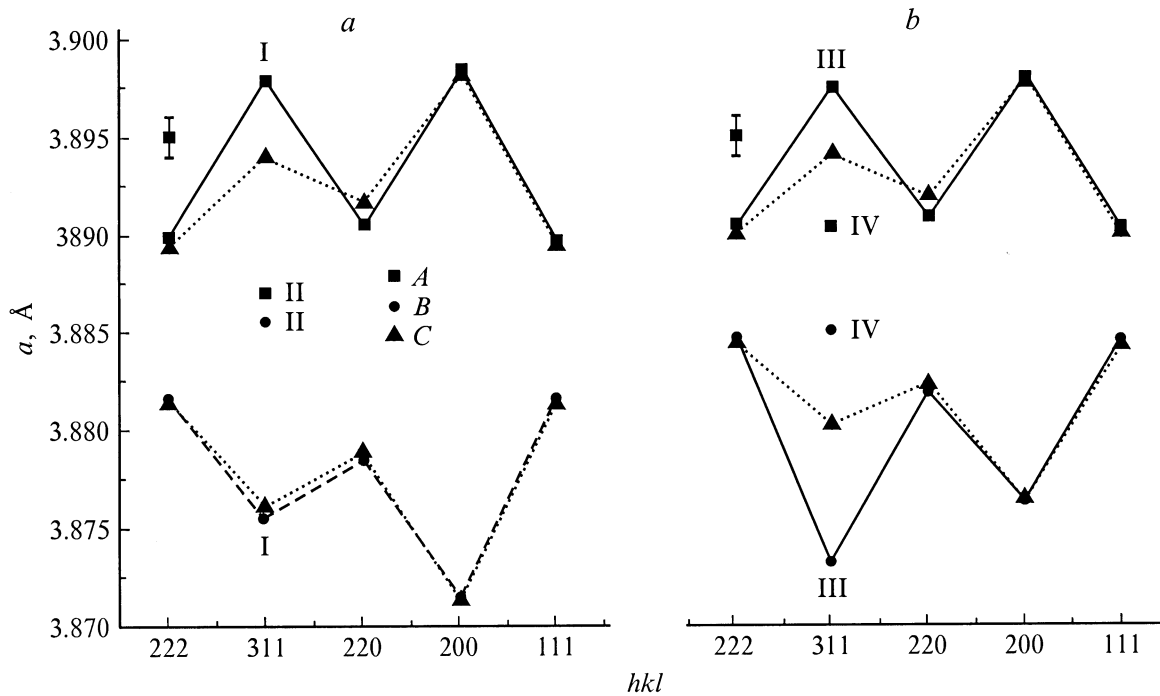


Рис. 2. Значения параметра a для ОКР различной кристаллографической ориентировки (hkl): a — данные для образца 1 (A — найденные из эксперимента до насыщения, B — найденные из эксперимента после насыщения, C — рассчитанные по (311)), b — то же самое для образца 2.

больше рассчитанных, а для более узких (II и IV) — меньше.

Согласно [10,11], параметр решетки a для сплава Pd–Mo меняется всего на 0.002 \AA при изменении C_{Mo} в пределах 2.5–10 at.%. Это изменение существенно меньше разницы $a_{311\text{exp}}$ и $a_{311\text{calc}}$. Вследствие этого можно было оценить величину σ и для линий (311). При этом использовались полученные выше значения для a_0 . Найденные величины σ оказались следующими: 40, 10, 35 и 15 kg/mm^2 (приведенный ряд значений соответствует ряду I, II, III, IV).

На том же рис. 2 приведены величины $a_{hkl\text{exp}}$, полученные после 50 h хранения образцов в нормальных условиях после насыщения водородом. Видно, что насыщение и последующая релаксация привели к изменению знака упругих напряжений. Расчет a_0 и σ , выполненный после исключения выпадающих значений $a_{311\text{exp}}$ дал следующие результаты: для образца 1 $a_0 = (3.8876 \pm 0.0004) \text{ \AA}$ и $\sigma = (-31 \pm 1) \text{ kg/mm}^2$, для образца 2 $a_0 = (3.8893 \pm 0.0005) \text{ \AA}$ и $\sigma = (-24.4 \pm 1.4) \text{ kg/mm}^2$. Величины a_0 оказались несколько больше исходных значений. Это означает, что некоторая часть водорода еще осталась в решетке.

Удалось найти значения σ (при условии постоянства a_0) и для областей I, II, III и IV. Эти значения соответственно равны -30 , -5 , -40 и -10 kg/mm^2 . Отметим, что найденные здесь значения σ не совсем точны, поскольку точные значения a_0 в действительности остаются неизвестными. Если принять, что эти значе-

ния могут отличаться на 0.002 \AA , то рассчитанные σ могут отличаться на $5\text{--}7 \text{ kg/mm}^2$. Даже с учетом этого обстоятельства видно, что экспериментально найденные значения σ существенно различаются для ОКР разных ориентировок, в том числе для ОКР ориентировки (311) разного состава.

Весьма интересным оказалось изменение величин $a_{311\text{exp}}$ непосредственно после насыщения образцов водородом и последующей релаксации (рис. 3 и 4). Для составляющей II, имеющей наименьшее значение a_{exp} в исходном состоянии, этот параметр практически не меняется ни при насыщении, ни при релаксации. Для составляющей IV a_{exp} уменьшается при насыщении и остается неизменным при релаксации. Для составляющих I и III a_{exp} при насыщении возрастает, причем этот прирост для составляющей I в 2 раза больше. При релаксации поведение этих a_{exp} оказывается существенно разным.

Для составляющей I a_1 практически не меняется в течение первых 3.5 h релаксации, затем резко уменьшается (это уменьшение происходит вплоть до 10 h релаксации). После этого наблюдаются колебания величины a_1 с амплитудой, близкой к 0.002 \AA . Среднее значение a_1 равно 3.870 \AA ; причем оно уменьшается с увеличением времени релаксации. Для составляющей III a_{III} при релаксации в течение первых 10 h уменьшается, а потом не меняется. Достигнутая величина a_{III} меньше величины a_1 на $0.0025\text{--}0.003 \text{ \AA}$.

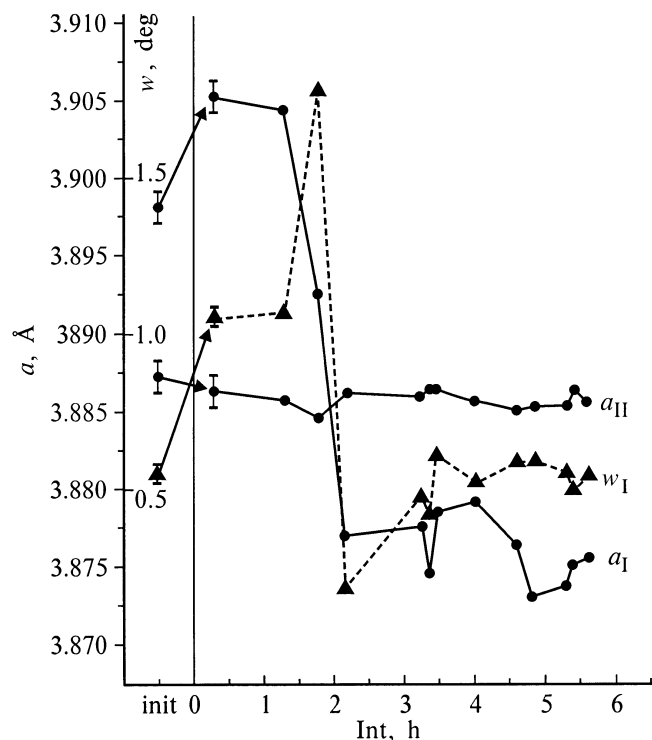


Рис. 3. Изменение во времени параметра решетки (a_I , a_{II}) и полуширины (w_I) для составляющих дифракционного профиля (311) образца 1.

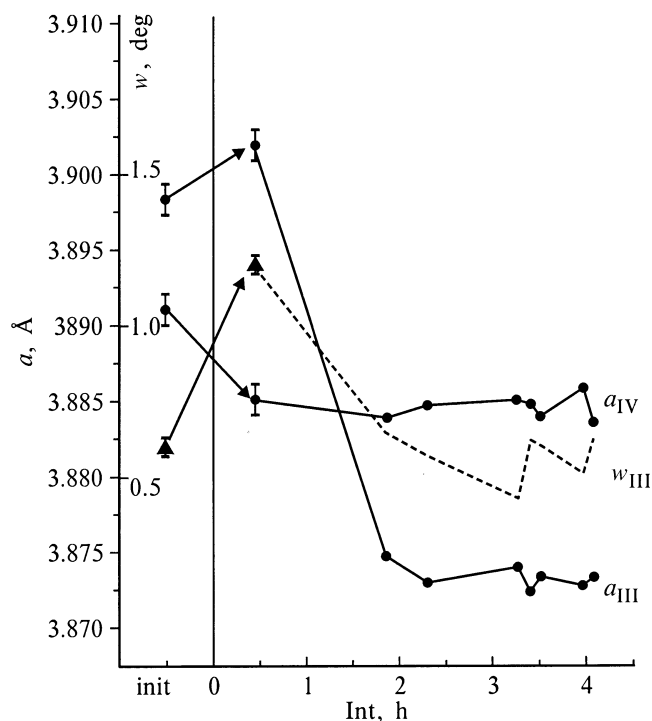


Рис. 4. Изменение во времени параметра решетки (a_{III} , a_{IV}) и полуширины (w_{III}) для составляющих дифракционного профиля (311) образца 2.

Рассмотрим, как меняются при насыщении ширины w всех составляющих линий (311) (рис. 3 и 4). Ширины составляющих II и IV до насыщения равны примерно 0.3° и не меняются ни при насыщении, ни при релаксации (поэтому они не приведены на рисунках). Для составляющих I и III ширина w возрастает при насыщении почти в 2 раза.

При релаксации ширина составляющей I не меняется первые 3.5 h, затем в последующие 2.5 h увеличивается в 1.5 раза. Как видно из рис. 4, к этому моменту времени (6 h от начала релаксации) значительно уменьшается величина a_I . После этого еще через 3 h w_I уменьшается почти на порядок, но далее в последующие 20–30 h вновь вырастает в 2.5 раза. Таким образом, изменение w_I носит явно немонокотонный характер. Ширина составляющей III также сначала уменьшается, после чего наблюдается некоторый ее рост.

3. Обсуждение результатов

Начнем обсуждение результатов с установления концентрации Mo (Pd) в областях I–IV и характера зависимости σ от концентрации Mo.

Согласно [10], растворимость водорода в сплавах Pd–Mo резко уменьшается с ростом концентрации молибдена, уменьшаясь в 20–100 раз (в зависимости от давления) при увеличении C_{Mo} от 2.5 до 7.5 at.%; при дальнейшем росте C_{Mo} до 10 at.% падение растворимости значительно замедляется. Подобный характер изменения растворимости позволяет оценить концентрацию молибдена в областях I–IV. Так, концентрация Mo в области II превышает 7.5 at.%, поскольку соответствующая этим областям составляющая при насыщении практически не меняется, и это может быть лишь следствием того, что водород не поглощается этими областями. Концентрация C_{Mo} в областях IV несколько меньше, поскольку эти области поглощают некоторое количество водорода, что проявляется в небольшом изменении a_{IV} при насыщении водорода. По оценке, в этих областях содержится 5–6 at.% Mo. Содержание молибдена минимально в областях I, для которых наблюдается максимальное увеличение параметра a при насыщении. Из соотношения изменений a для областей I и III можно получить, что концентрация Mo в I близка к 2.5 at.%, а в III — к 3.5–4.0 at.%. Таким образом, рассматриваемые области по росту в них содержания молибдена можно выстроить в ряд: I, III, IV, II. Полученные в предыдущем разделе данные показывают, что изменение σ в этом ряду имеет вид: 40, 35, 15 и 10 kg/mm². Это означает, что при одних и тех же условиях деформации величина упругих напряжений тем больше, чем меньше в соответствующих областях концентрация Mo.

Обсудим теперь вопрос о факторах, определяющих зависимость величины σ и ее изменения после насыщения водорода от концентрации Mo. Сам факт

наличия упругих напряжений в изучаемых сплавах непосредственно следует из данных, свидетельствующих об отклонении положений дифракционных максимумов (до насыщения водородом) от значений, соответствующих кубической структуре. Упругие напряжения в деформированных сплавах обнаруживались ранее в чистых металлах (Cu, Pd [13,14]), а изменение их знака — при насыщении водородом Pd и сплавов Pd с Cu, Hf, Sm [14] и Er [15]. Наличие этих напряжений в деформированных металлах, приводящих к зависящему от индексов hkl росту параметра a_0 по нормали к поверхности образца, должно обеспечиваться существованием в этих образцах комплексов дефектов, обогащенных межузельными атомами и поэтому имеющих больший удельный объем, чем матрица. Они были названы в [15] D – M -комплексами, где M — тип межузельных атомов. Обнаруженное же в [14,15] изменение знака этих напряжений было связано с тем, что за счет высокой энергии связи водорода с дефектами в Pd [16] удельный объем комплексов становится меньше удельного объема матрицы. В [15] они были названы H – D – M -комплексами. Было показано, что в насыщенных водородом системах величина и знак σ зависят от состава сплава, типа исходных D – M -комплексов, количества водорода, поглощаемого H – D – M -комплексами, энергии связи водорода с компонентами сплава и дефектами.

Очевидно, σ в исходном состоянии должно зависеть от состава D – M -комплексов, их количества и мощности, а изменение σ при насыщении водородом и от того, как сильно меняются эти величины после насыщения водородом. Следуя модели, предложенной в [15], в системе Pd–Mo такими комплексами должны быть Pd–Mo-комплексы. Однако в рассмотренной в [15] системе Pd–Er ядром H – D – M -комплексов являлись примесные атомы (Er), обладавшие более высоким сродством к водороду и существенно большим атомным радиусом, чем атомы Pd. В то же время атомы Mo, которые по этой модели должны быть ядром H – D – M -комплексов в случае Pd–Mo, обладают теми же радиусами, что и атомы Pd, а их сродство с H меньше, чем у атомов Pd. Поэтому для описания поведения систем типа сплавов Pd–Mo введение в рассмотрение комплексов типа Pd–Mo–H оказывается недостаточным. В этом случае необходимо ввести комплексы еще одного типа. Такими комплексами могут стать комплексы типа Pd–Pd–H, ядром которых являются межузельные комплексы Pd–Pd.

Покажем, что введение в рассмотрение таких комплексов действительно позволяет объяснить для рассматриваемой системы как рост σ , так и более сильное изменение этой величины при насыщении водородом при увеличении концентрации Pd. В самом деле, величина σ должна определяться количеством D – M -комплексов и их мощностью. В свою очередь эти величины должны определяться количеством атомов, перемещенных в комплексы, которое должно зависеть и от легкости перемещения атомов в межузельные положения. Нетрудно понять, что последний фактор должен быть

связан с упругими характеристиками рассматриваемой системы, в частности с величинами модуля сдвига и среднеквадратичных смещений атомов. Сравним в этой связи модули сдвига для наиболее распространенных систем скольжения у ОЦК Mo и ГЦК Pd. Выражения для величин этих модулей оказались одинаковыми: $G = [(4/3)(S_{11} - S_{12}) + (1/3)S_{44}]^{-1}$ [17]. Подставляя в это выражение значения постоянных упругой податливости для Mo и Pd из [18], получим, что отношение $G_{Mo}/G_{Pd} = 4.05$. Существенно меньшая величина модуля сдвига для Pd коррелирует с меньшей дебаевской характеристической температурой для Pd: $\Theta_{Pd} = 275$ и $\Theta_{Mo} = 425$ К [19]. Интересно также, что константы анизотропии Δ у Pd и Mo имеют различные знаки, а по абсолютной величине различаются более чем на порядок. Все эти данные показывают, что легкость возникновения Pd–Pd-комплексов значительно выше, чем комплексов типа Pd–Mo. Поэтому Pd–Pd-комплексы действительно должны возникать в рассматриваемой системе, а их концентрация должна быть заметно выше, чем концентрация Pd–Mo-комплексов и расти, причем нелинейно, при увеличении концентрации Pd. Это и объясняет рост σ при увеличении концентрации Pd для исходного состояния. Из этого результата заведомо следует, что при насыщении водородом изменение величины σ должно быть максимальным в тех ОКР, где больше палладия, поскольку именно в этих ОКР растворяется наибольшее количество водорода.

Таким образом, поведение системы Pd–Mo вполне может быть объяснено тем, что в этой системе возникают комплексы не только типа Pd–Mo, но и типа Pd–Pd. Концентрация вторых должна быть достаточно высокой, и именно они должны быть ответственны как за появление упругих напряжений, так и за изменение знака этих напряжений при насыщении водородом. Поэтому их уместно назвать активными комплексами в отличие от Pd–Mo-комплексов, которые являются пассивными.

Теперь обсудим вопрос об изменении σ при релаксации. Для составляющей II a_{II} и соответственно σ при релаксации остаются практически неизменными, это легко может быть объяснено низкой растворимостью водорода при концентрации Mo, соответствующей этой составляющей. Заметное уменьшение a_{IV} и σ при насыщении в ОКР_{IV} может быть объяснено тем, что весь растворенный при насыщении водород сразу (и практически полностью) поглощается Pd–Pd-комплексами, преобразуя их в Pd–Pd–H-комплексы уже на стадии насыщения. Поэтому a_{IV} уменьшается еще при насыщении, а обнаруженная неизменность a_{IV} при дальнейшей релаксации указывает на высокую устойчивость возникших комплексов.

В ОКР, отвечающих составляющим I и III, концентрация Mo ниже, чем в II и IV, поэтому в них растворяется значительно больше водорода, что и приводит к росту параметра $a_{hkl\text{exp}}$ непосредственно после насыщения. При этом количество и мощность Pd–Pd-комплексов, по видимому, в ОКР_I больше, чем в ОКР_{III}.

Поскольку растворимость Н в сплавах Pd–Mo зависит от концентрации Мо нелинейно, концентрация Мо может рассматриваться в качестве управляющего параметра [20], определяющего особенности эволюции системы Pd–Mo–Н. Полученные данные показывают, что в ОКР_I несколько больше Pd (а после насыщения и Н), чем в областях ОКР_{III}, в связи с чем количество поглощаемого водорода в ОКР_I столь велико, что его переход в ловушки не успевает произойти на стадии насыщения водородом, а происходит в основном на стадии дегазации. В соответствии с этой моделью изменение σ в ОКР_{III} происходит в значительной мере не при насыщении, а на начальной стадии релаксации, а в ОКР_I даже после некоторого инкубационного периода.

Интересно, что характер изменения a_{III} для ОКР_{III} отличается от характера изменения этой величины в ОКР_I. Эти различия могут быть связаны с тем, что количество водорода, поглощенного ОКР_I, больше и часть его вообще не связывается Pd–Pd–Н-комплексами. В этом случае обнаруженные на сравнительно поздних стадиях релаксации для ОКР_I осцилляции a_1 могут быть связаны с поведением насыщенных водородом областей в "окрестностях" Pd–Pd–Н-комплексов.

Теперь рассмотрим поведение ширины составляющих w в рассматриваемых процессах. Для составляющих II и IV значения w при релаксации не меняются, и это лишь означает, что изменения w не связаны непосредственно с собственно Pd–Pd–Н-комплексами. Ширина w_1 и w_{III} растет при насыщении, и этот рост можно связать с ростом дисперсии параметров a и σ за счет дополнительной неоднородности в распределении поглощенного соответствующими областями водорода, обусловленной зависимостью растворимости последнего от концентрации молибдена. При релаксации эта неоднородность постепенно уменьшается.

В ОКР_I количество поглощенного водорода больше, поэтому на начальной стадии релаксации видимые изменения таких макрохарактеристик, как a_1 и w_1 не обнаруживаются: необходимо дополнительное время, в течение которого возбужденная и перенасыщенная водородом система начнет релаксировать. Затем начинается стремительный процесс образования ловушек, состоящий в поглощении Pd–Pd-комплексами атомов Н, т.е. в образовании Pd–Pd–Н-комплексов. Из-за пересыщенности системы водородом переход атомов Н в ловушки на ранней стадии приводит к усилению неоднородности в системе, следствием чего является рост w . Видимо, переход водорода в ловушки начинается с областей, в которых количество водорода не слишком велико, а в областях, избыточно пересыщенных водородом, атомы последнего конкурируют между собой в нахождении мест их квазиравновесной дислокации. Однако на более поздних стадиях, когда все ловушки заполняются атомами Н, разброс a_{hkl} заметно уменьшается. Возможно и более упорядоченное распределение ловушек, что также приводит в конечном счете к сужению дифракционных максимумов.

Дальнейшее изменение a_1 и w_1 имеет релаксационный характер с признаками процессов самоорганизации, более четких для a_1 . Они напоминают явления, обнаруживавшиеся нами ранее для сходных по характеристикам сплавов Pd–W. Так, ширина дифракционных максимумов для сплава Pd–7 at.% W после насыщения водородом сначала [2] росла, затем уменьшалась, после чего вновь увеличивалась и оставалась далее неизменной. Зависимость $w(t)$ представляла собой релаксационную кривую, характер которой отражал особенности изменения степени неоднородности системы после насыщения водородом. Обнаруженный в настоящей работе колебательный характер изменений величины a_1 при релаксации может быть связан с кооперативными процессами перемещения атомов Н между ловушками и матрицей (напомним, система остается неравновесной в течение всего времени наблюдения). При этом, поскольку изменения a_{hkl} могут быть обусловлены изменениями как собственно значений a (из-за миграции Н), так и σ , колебательный характер изменения a_{hkl} может быть связан с изменением каждой из этих величин. Этот процесс стимулируется тем, что, хотя ловушки становятся более устойчивыми при насыщении водородом, возникающий дефицит водорода в матрице приводит к обратному процессу — перемещению водорода в матрицу. Более вероятно, что рассматриваемые процессы отражают перераспределение атомов Н между матрицей и окрестностями ловушек, поскольку из-за высокой устойчивости ловушек водород вряд ли их покидает при не столь уж продолжительной релаксации. При подобном перемещении Н степень неоднородности может меняться значительно слабее, в связи с чем релаксационная кривая $w(t)$ затухает быстрее, чем $a_1(t)$.

При более полном анализе релаксационных кривых следует иметь в виду, что в действительности мы имеем дело не только с колебаниями концентрации водорода в матрице, но и с колебаниями σ , обусловленными колебаниями концентрации водорода в ловушках, а также колебаниями дисперсии этих величин. Минимум суммарной дисперсии может быть связан с совпадением минимумов всех этих дисперсий.

Таким образом, характер структурной эволюции сплавов Pd–Mo после насыщения этих сплавов водородом определяется следующими факторами: концентрацией Мо, нелинейно влияющей на количество растворенного водорода в системе, различием сродства к водороду у Мо и Pd, различиями в дебаевской температуре и упругих характеристиках компонент, приводящих к различиям в исходной дефектной структуре. При деформации сплавов Pd–Mo в них возникают в связи с более низкой дебаевской характеристической температурой и модулем сдвига Pd межузельные, преимущественно Pd–Pd комплексы (возможно, межузельные дислокационные петли), вызывающие появление упругих напряжений. Величина этих напряжений растет с увеличением концентрации Pd. Одновременно нелинейно растет и концентрация растворяемого водорода, в связи с чем при насыщении сплава водородом изменение σ будет тем выше, чем больше в сплаве Pd.

В результате в сплаве с высокой (более 7.5 at.% Мо) концентрацией Мо структурные изменения при насыщении водородом вообще не происходят. В сплаве, концентрация Мо в котором близка к 5–6 at.%, водород уже при насыщении полностью поглощается Pd–Pd-комплексами и приводит к изменению σ сразу при насыщении. В сплавах Pd с меньшей (2.5–3.5 at.%) концентрацией Мо не весь поглощенный системой водород связывается ловушками, и тогда не только водород, связанный с ловушками, но и оставшийся в квазиидеальной части системы будет определять ее эволюцию.

Список литературы

- [1] В.М. Писковец, Т.К. Сергеева, Ю.А. Башнин, О.В. Носоченко. *Сталь* **7**, 58 (1994).
- [2] А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич, И.В. Сухорукова. *Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия* **35**, 2, 64 (1994).
- [3] А.А. Кацнельсон, А.И. Олемской, И.В. Сухорукова, Г.П. Ревкевич. *Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия* **35**, 3, 94 (1994).
- [4] А.А. Кацнельсон, А.И. Олемской, Г.П. Ревкевич, И.В. Сухорукова. *УФН* **165**, 3, 331 (1995).
- [5] В.М. Авдюхина, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич. *Поверхность* **2**, 30 (1999).
- [6] В.М. Авдюхина, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич. *Кристаллография* **44**, 1, 49 (1999).
- [7] В.М. Авдюхина, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич. *Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия* **40**, 4, 45 (1999).
- [8] В.М. Авдюхина, Л. Домбровский, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич, И. Сувальский, В. Христов. *ФТТ* **41**, 9, 1532 (1999).
- [9] В.М. Авдюхина, А.А. Кацнельсон, Д.А. Олемской, А.И. Олемской, Г.П. Ревкевич. *ФММ* **88**, 6, 63 (1999).
- [10] M. Ura, Y. Naraguchi, F.L. Chen, Y. Sakamoto. *J. All. Comp.* **231**, 436 (1995).
- [11] E. Kudielka-Artner, B.V. Argent. *Proc. Phys. Soc.* **80**, 1143 (1962).
- [12] М. Хансен, К. Андерко. *Структуры двойных сплавов. Т. 2, ГНТИ ЧерМет, М. (1962). С. 1488.*
- [13] Я.Д. Вишняков, А.Н. Дубровина, Я.С. Уманский, В.С. Хаймович. *Завод. лаб.* **33**, 3, 297 (1967).
- [14] Г.П. Ревкевич, М.К. Миткова, А.А. Кацнельсон, В.М. Христов, Г.П. Жмурко, И.Н. Аверцева. *Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия* **34**, 6, 70 (1993).
- [15] В.М. Авдюхина, А.А. Кацнельсон, Н.А. Прокофьев, Г.П. Ревкевич. *Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия* **39**, 2, 70 (1998).
- [16] S.M. Myers, M.I. Baskes, H.K. Birnbaum et al. *Rev. Mod. Phys.* **64**, 2, 559 (1992).
- [17] Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская. *Основы кристаллофизики. Наука, М. (1975).*
- [18] Г. Лейбфрид, Н. Бройер. *Точечные дефекты в металлах. Мир, М. (1981). С. 489.*
- [19] Ф. Блатт. *Физика электронной проводимости в твердых телах. Мир, М. (1971). С. 470.*
- [20] Г. Хакен. *Синергетика. Мир, М. (1980). С. 404.*