

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 669.017.3:353.77

ИНДУЦИРОВАННЫЕ ВОДОРОДОМ НЕРАВНОВЕСНЫЕ
ОСЦИЛЛИРУЮЩИЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В
ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ОТКРЫТЫХ СИСТЕМАХ Pd-Sm-H
И ВОЛНЫ БЕЛОУСОВА-ЖАБОТИНСКОГО

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

(кафедра физики твердого тела)

Обнаружены новые явления в неравновесных открытых системах Pd-Sm-H: в результате насыщения водородом и последующей дегазации однофазная система трансформируется в двухфазную, а двухфазная – в однофазную. Таким образом, в системе Pd-Sm-H установлено существование неравновесных осциллирующих фазовых превращений. По предложенной авторами гипотезе обнаруженные явления объясняются конкуренцией восходящей диффузии и градиентной диффузии в условиях сильной неравновесности открытой твердотельной системы.

Периодические химические реакции, которые известны с давних времен [1], стали объектом систематического исследования после открытия Белоусовым [2] колебательной химической реакции в гомогенном растворе – окисления лимонной кислоты броматом калия, катализируемого ионной парой Ce^{4+} - Ce^{3+} , и последующих исследований Жаботинского [3]. Обнаружены различные варианты реакции Белоусова-Жаботинского. Так, в хорошо перемешиваемой среде, содержащейся в замкнутом объеме, колебания концентрации ионов Br^- и соотношения концентраций Ce^{4+} и Ce^{3+} с периодом порядка минуты, приводящие к периодическому изменению цвета жидкости, наблюдаются в течение часа. Если необходимые химические вещества поступают в систему (или выводятся из нее), то колебания концентрации ионов, проявляющиеся в изменении цвета системы, могут стать незатухающими. В отсутствие перемешивания в системе развиваются пространственные неоднородности и могут наблюдаться регулярные пространственно-временные картины в виде распространяющихся волновых фронтов.

Анализ периодических химических реакций, обобщенный в литературе по синергетике и процессам самоорганизации [4–7], показывает, что наиболее существенными причинами, вызывающими их возникновение, являются начальная (возможно, существующая все время наблюдения) неравновесность системы, присутствие хотя бы нескольких факторов, приводящих к диффузионным или иным трансформациям вещества. С этой точки зрения нет никаких препятствий для появления осциллирующих структурных изменений в твердых телах, хотя наблюдение подобных явлений в твердом теле несравненно сложнее, чем в жидкостях. Наиболее вероятно их обнаружение в сильно возмущенных твердых телах, например пластически деформированных, облуженных и т.д., особенно в твердотель-

ных открытых системах, таких как металл-водород. Нами уже были опубликованы данные об осциллирующих изменениях дефектной структуры в системах Pd-W-H [8–11] и в сверхпроводящей керамике [11–12]. В предлагаемой работе мы представляем данные об имеющих осциллирующий характер неравновесных фазовых превращениях в системе Pd-Sm-H.

Методика и результаты эксперимента

Исследования в данной работе проводились на сплаве Pd-8,2 ат.% Sm, их методика изложена в работах [8–9], а предварительные данные – в [13]. Рассмотрим наиболее характерные (в аспекте данной работы) результаты. На рис. 1 приведен дифракционный максимум (311) ГЦК фазы в исходном состоянии (1), после трехкратного насыщения водородом (2) и последующей дегазации (3). В исходном состоянии дифракционный максимум имеет лоренцову форму, что указывает на однофазность образца. После трехкратного насыщения образца водородом (15-мин насыщение при плотности тока 40 mA/cm^2 , дегазация в течение 6 ч, 60-мин насыщение при той же плотности тока и 48-час дегазация 60-мин насыщение при плотности тока 80 mA/cm^2 , дифракционный максимум сместился в сторону меньших значений угла дифракции 2 θ . Это свидетельствует о том, что в системе образовалась α -фаза представляющая собой твердый раствор внедрения Pd-Sm-H. После 27000 ч хранения образца на воздухе в нормальных условиях дифракционный максимум возвратился примерно в прежнее положение. Однако его форма отчетливо указывает на то, что теперь система стала двухфазной, состоящей из фаз Pd-Sm разного состава. После разделения максимума на две составляющие оказалось возможным оценить концентрацию самария в этих фазах. В богатой самарием фазе его концентрация близка к 10 ат.%,

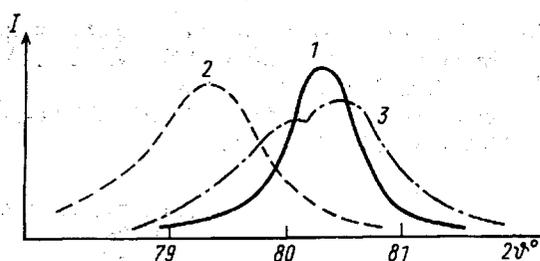


Рис. 1

более бедной – 7,5 ат. %.

Затем ставший двухфазным образец был вновь насыщен водородом (в течение 120 мин при плотности тока 80 мА/см²). Измерения, проведенные через 40 мин после насыщения, показали, что в образце вновь возник твердый раствор Pd–Sm–H с большим содержанием водорода (кривая 2 на рис. 2). Судя по небольшой асимметрии максимума, в образце сохранились и следы фазы Pd–Sm. Через 6 ч после насыщения содержание твердого раствора Pd–Sm–H уменьшается примерно вдвое, а через 400 ч дифракционный максимум возвращается в положение, предшествующее насыщению водородом (кривая 3 на рис. 2). Сравнивая дифракционные максимумы до последнего насыщения (кривая 1) и после него, можно утверждать, что релаксация образца в течение 400 ч после последнего насыщения привела его в однофазное состояние.

Итак, насыщение водородом однофазного образца Pd–8,2 ат. % Sm вызвало после 27000 ч дегазации распад твердого раствора на две фазы, различающиеся по концентрации Sm на 2,5 ат. %, а более длительное насыщение водородом полученного таким образом двухфазного образца привело его после 400 ч дегазации в однофазное состояние. При этом очевидно, что исходное состояние и по крайней мере одно из “конечных” не являются равновесными. Таким образом, временная зависимость фазового состава системы Pd–Sm–H оказывается осциллирующей. Это означает, что в неравновесных системах Pd–M–H не только дефектная структура, как было показано нами в работах [8–12], но и собственно фазовые превращения могут иметь осциллирующий характер.

Обсуждение результатов

Очевидно, что строгая теория обнаруженных явлений с учетом явной неравновесности системы в настоящее время построена быть не может. Тем не менее уже сейчас можно выдвинуть следующую гипотезу происшедшего. Судя по равновесной диаграмме состояния [14], сплав Pd–Sm, содержащий 8,2 ат. % Sm, при комнатной температуре должен быть двухфазным. Обнаруженная его однофазность связана с тем, что в обычных условиях скорости диффузионных процессов очень малы, и равновесное состояние оказывается не достигнутым. Начальные обработки водородом привели не только к резкому усилению степени неравновесности, но и к ус-

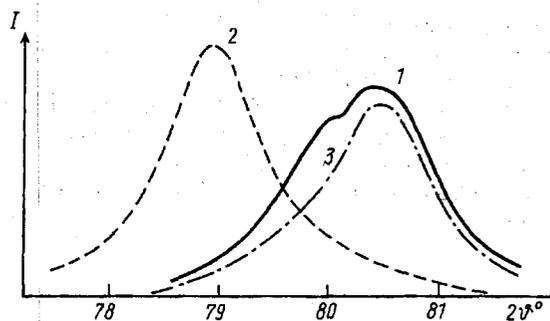


Рис. 2

корению диффузии, в результате чего сплав после 27000 ч дегазации оказался близким к равновесному и потому двухфазным. Последующее насыщение водородом (более мощное, чем все предыдущие) привело образец в состояние, более далекое от кривой равновесия, и при возврате в процессе дегазации в α-фазу он попадает в неравновесное однофазное состояние. С этих позиций обнаруженное явление может быть связано с тем, что в условиях сильной неравновесности системы Pd–Sm–H при неполной релаксации в ней происходят неравновесные фазовые превращения, и в зависимости от степени неравновесности начального и “конечного” состояний система может оказаться либо однофазной, либо двухфазной. Чем больше степень неравновесности, тем более вероятно, что при β→α превращениях возникнет однофазная система. Нетрудно убедиться в том, что эти рассуждения основаны на сопоставлении экспериментальных данных с бифуркационными диаграммами [4–7]. Комбинируя определенным образом возмущающее воздействие насыщения водородом и последующую релаксацию, можно создавать в системе осциллирующие структурные изменения, имеющие определенную аналогию с волнами Белоусова–Жаботинского.

Авторы благодарят М.К. Миткову, З.В. Панину, М.А. Князеву за помощь в проведении экспериментов.

Работа частично финансировалась Российским фондом фундаментальных исследований (грант 96-02-17263) и программой “Университеты России” (грант 20-96 ф).

Литература

1. Bray W.C. // J. Am. Chem. Soc. 1921. 43. P.1262.
2. Белоусов Б.Б. // Сб. рефератов по радиационной медицине. М., 1958. С.145.
3. Жаботинский А.М. // Биофизика. 1964. 9. С. 306.
4. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М., 1979.
5. Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. М., 1990.
6. Хакен Г. Синергетика. Иерархия неустойчивостей в самоорганизующихся системах. М., 1987.
7. Хорстемке В., Лефевр Р. Индуцированные шумом переходы. М., 1987.
8. Кацнельсон А.А., Сухорукова И.В., Ревкевич Г.П. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1994. №2. С.64 (Moscow University Phys. Bull. 1994. N2. P.63).
9. Кацнельсон А.А., Олемской А.И., Сухорукови И.В., Ревке-

- вич Г.П. // Там же. №3. С.94 (Ibid. N3. P.94).
10. Кацнельсон А.А., Олемской А.И., Сухорукова И.В., Ревкевич Г.П. // УФН. 1995. **165**. С.331.
11. Кацнельсон А.А., Авдюхина В.М., Колесова Н.С., Ревкевич Г.П. // Поверхность. Рентген., синхротрон., нейтрон. исследования. 1996. №7. С.62.
12. Авдюхина В.М., Кацнельсон А.А., Кодесс Б.Н. и др. // Там же. №6. С.36.
13. Ревкевич Г.П., Кацнельсон А.А., Миткова М.К. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1994. №5. С.72 (Moscow University Phys. Bull. 1994. N5. P.62).
14. Sakamoto Y., Takao K., Takeda S., Takeda T. // J. Less.-Common. Met. 1989. **152**, N10. P.127 .

Поступила в редакцию
18.12.96