

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Индукцированные гидрированием неравновесные осциллирующие структурные превращения в сплаве Pd₃NiВ. М. Авдюхина^a, О. В. Акимова, И. С. Левин, А. А. Белоусова

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет,
кафедра физики твердого тела. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.
E-mail: ^avm_avdyukhina@physics.msu.ru

Статья поступила 29.06.2015, подписана в печать 28.08.2015.

Представлены результаты рентгеновского исследования структурных характеристик сплава Pd₃Ni после его электролитического насыщения водородом в процессе релаксации. Впервые обнаружены синхронные изменения периода решетки и величины упругих напряжений сразу после гидрирования образца, продолжающиеся 500 часов релаксации. Наблюдаемые изменения вызваны кооперативными процессами перемещений вакансий и атомов никеля между дефектными комплексами и матрицей сплава.

Ключевые слова: водород в металлах, сплавы на основе палладия, немонотонные структурные превращения, вакансии и их комплексы, рентгеновская дифракция.

УДК: 538.91, 548.4, 548.571, 539.216. PACS: 61.10.Nz, 61.72.Dd, 61.72.Ss, 61.50.Ks.

Введение

Свойства систем металл-водород привлекают пристальное внимание исследователей, работающих в различных областях физики конденсированного состояния вещества и физического материаловедения, что связано с несколькими обстоятельствами. Во-первых, растворение водорода в металлах и сплавах может привести к получению материалов, отличающихся по своим физическим свойствам от свойств чистого металла. Во-вторых, подобные исследования могут прояснить вопрос о взаимодействии водорода с примесями металла (в том числе и дефектами кристаллической решетки). В-третьих, системы Me-H в нормальных условиях являются неравновесными и открытыми, что требует проведение их исследований в режиме реального времени (*in situ*). Из-за неполноты теории заранее нельзя предсказать характер и глубину изменения свойств гидрированных систем, поэтому данный аспект исследований достаточно актуален в настоящее время.

Наиболее интересным представителем систем металл-водород является система Pd-H, интерес к которой в первую очередь вызван высокой растворимостью и подвижностью атомов водорода в решетке палладия [1]. В связи с этим палладий и сплавы на его основе весьма удобны для анализа металл-водородных систем с точки зрения изучения их структурных и кинетических свойств.

Миграция водорода при насыщении и дегазации, поступление большого числа вакансий при гидрировании, флуктуации фазового состава, различие удельных объемов сосуществующих фаз, разное сродство к водороду основной матрицы сплава (Pd) и атомов примеси (Me) может привести к возникновению разнообразных типов дефектов и дефектных комплексов в водородсодержащих палладиевых

системах. В связи с этим важнейшей особенностью таких систем является возникновение и трансформирование в них дефектных структур в процессе старения (релаксации после гидрирования). В подобном аспекте изучение систем Pd-Me-H только началось [2-3], поэтому важно выяснить характер развития эволюции структурно-фазовых характеристик водородсодержащих систем, продолжительность ее протекания, зависимость от исходного состояния системы, условий гидрогенизации и т. д.

Вакансии являются равновесными дефектами и всегда присутствуют в материалах, но их концентрация невелика. Однако при внедрении водорода в матрицу сплава концентрация вакансий может значительно возрасти [4]. Их аномально высокая концентрация в металлах и сплавах может приводить к индуцированной водородом решеточной миграции атомов компонент сплавов, что может существенным образом сказаться на прочностных характеристиках таких систем [5].

Стоит заметить, что уже первоначально атомы легирующих металлов в сплавах Pd-Me-H представляют собой дефекты, которые могут быть распределены в системе с той или иной степенью порядка. Поскольку атомы различного сорта обладают различным сродством к водороду по сравнению с палладием, то распределение водорода и вакансий в системах Pd-Me-H может быть неоднородным, а направление их миграции будет зависеть от характера распределения атомов компонент и дефектов в матрице сплава. Поэтому изучение процессов взаимодействия водорода и вакансий с несовершенствами структуры металла представляет также большой практический интерес.

Характерной чертой переходных металлов, к которым относится палладий и никель, является их

способность образовывать с атомами водорода широкие области непрерывных твердых растворов внедрения [6]. Для них характерна высокая скорость диффузии водорода, что позволяет довольно легко варьировать концентрацию твердых растворов Pd–Ni–H в широких пределах, изменяя химический потенциал водорода за счет увеличения или уменьшения его давления при гидрировании.

В работе проведено рентгendifракционное исследование поведения структурных характеристик деформированного сплава Pd₃Ni после его электролитического гидрирования в процессе 500-часовой релаксации (старения).

1. Эксперимент и обработка результатов

Сплав Pd–Ni выплавлялся из высокочистых компонентов в электродуговой печи. Образец был приготовлен путем сошлифовывания части слитка сплава и полировки образовавшейся поверхности, поэтому исходное состояние образца было деформированным. Далее он электролитически насыщался водородом при плотности тока 80 мА/см² в течение 0.5 ч. После гидрирования релаксация образца проходила на воздухе в нормальных условиях. Запись рентгеновских дифракционных спектров проводились на монохроматизированном Cu-K_{α1} излучении автоматизированного дифрактометра ДРОН-УМ2. Методика получения и обработки рентгеновских дифракционных максимумов подробно описана в [7].

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

2.1. Анализ структурных характеристик исходного состояния

Все полученные экспериментально значения интегральной интенсивности нормировались на теоретически рассчитанные интенсивности, используя

$$I_{\text{норм}} = I_{\text{тел}} = \frac{I}{n_0^2 f^2 K(\theta) \exp(-2M)}, \quad (1)$$

где n_0 — число элементарных ячеек в единице объема, f — форм-фактор атома, e^{-2M} — температурный фактор, $K(\theta)$ — поляризационный множитель [8].

В табл. 1 представлены результаты расчетов приведенной (нормированной) интегральной интенсивности для исходного состояния образца и усредненные значения приведенной интенсивности для всех состояний в процессе его релаксации (500 ч). Поскольку значения нормированных интенсивностей пропорциональны рассеиваемому объему, то (как видно из табл. 1) было установлено, что в исходном состоянии в образце существует текстура по направлению «110».

Интегральная ширина дифракционных линий является характеристикой дефектной структуры материала. Если известны интегральные ширины двух порядков отражения, то можно проследить за изменением размера (D) областей когерентного рассеяния (ОКР) и величины микродеформаций (ε) [8].

Таблица 1

Нормированные интенсивности для исходного состояния и усредненные для всех состояний в процессе 500 ч релаксации образца

hkl	$I_{\text{норм}}$, отн. ед., исходное состояние	$I_{\text{норм}}$, отн. ед., среднее за 500 ч релаксации
111	3.11	3.24
200	3.54	3.83
220	6.21	5.98
311	5.40	5.18

К сожалению, отсутствие экспериментальных данных по вторым порядкам отражения, которые не были получены в связи с тем, что дифракционные максимумы (222) и (400) имели невысокую интенсивность, не позволило определить данные характеристики исследуемого сплава. Поэтому оценка размера блоков мозаики была проведена по формуле Селякова–Шеррера [8]

$$D = \frac{n\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения, θ — угол дифракции, β — уширение дифракционного максимума, $n \approx 0.9$. Уширение дифракционного максимума в случае аппроксимирующей функции Лоренца определялось как [8]

$$\beta = B - b, \quad (3)$$

где B — интегральная ширина дифракционного максимума образца, b — интегральная ширина дифракционного пика эталона.

Было установлено, что структурные составляющие исследуемого сплава имеют размер, представленный в табл. 2. Ошибки в определении D составляют $\pm 0.01 \cdot 10^{-5}$ см. Из табл. 2 видно, что в исходном состоянии размер ОКР наибольший для (111), а наименьший — для ОКР (311). Размеры ОКР (100) и (110) близки, но более чем в два раза меньше размеров ОКР (111).

Таблица 2

Размер ОКР для разных состояний образца

hkl	$D \cdot 10^{-5}$ см, исходное состояние	$D \cdot 10^{-5}$ см, сразу после гидрирования	$D \cdot 10^{-5}$ см, 500 ч релаксации
111	0.57	0.42	0.55
200	0.25	0.22	0.26
220	0.26	0.27	0.24
311	0.17	0.16	0.18

Было установлено, что для исследуемого образца в исходном состоянии размытие дифракционных линий близко для ОКР (110) и (100). Это означает, что расхождение в величинах β обусловлено такими дефектами, наличие которых вызывает размытие,

пропорциональное $\operatorname{tg} \theta$ [8]. На рис. 1 представлена зависимость уширения дифракционных линий исходного состояния образца от величины $\operatorname{tg} \theta$. Видно, что уширение линий в исследуемом сплаве обусловлено наличием в нем дефектов II класса (дислокаций, их сгустков, дислокационных стенок, дислокационных петель большого радиуса), поскольку дифракционный максимум (200) уширен больше, чем максимум (111).

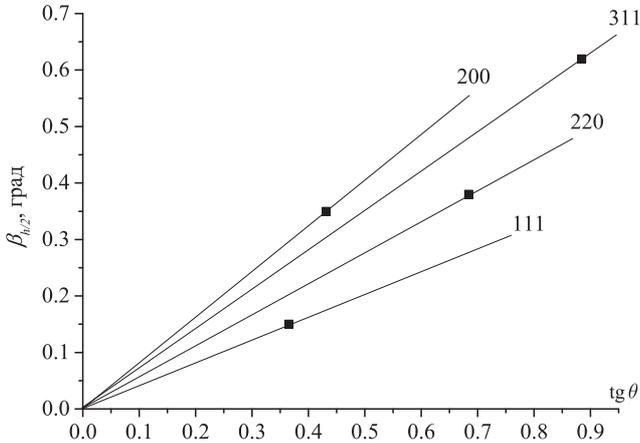


Рис. 1. Зависимость уширения дифракционных линий от $\operatorname{tg} \theta$

Экспериментально полученные дифрактограммы линий (111), (200), (220), (311) для исходного состояния образца представляли собой симметричные, описываемые одной функцией Лоренца, кривые, имеющие значительную ширину. Расчеты показали, что период решетки оказался равным $3.8210 \pm 0.0005 \text{ \AA}$, что соответствует концентрации атомов никеля в образце $25.2 \pm 0.1 \text{ ат. \%}$ [6], а величина упругих напряжений была отрицательной и равной $\sigma = -82 \pm 4 \text{ кг/мм}^2$. Все это свидетельствует о том, что в исходном состоянии в образце присутствовали дефектные D–M-комплексы (дефект–металл), имеющие больший удельный объем, чем матрица сплава [9]. Наличие подобных дефектных комплексов приводит к возникновению упругих напряжений в образце, что в свою очередь характеризуется тем, что параметры решетки a_{hkl} , рассчитанные из положения максимумов разных дифракционных линий (hkl), оказываются разными, хотя кристалл в целом остается кубическим.

2.2. Эволюция структурных характеристик сплава после гидрогенизации в процессе релаксации

Гидрирование исследуемого сплава при плотности тока 80 мА/см^2 в течение 0.5 ч не привело к образованию в нем богатой водородом β -фазы. Скорее всего, это связано с тем, что в исходном состоянии в образце имелись достаточно мощные дефектные комплексы типа D–M, которые создавали в нем упругие напряжения сжатия вдоль поверхности образца, или процесс превращения $\beta \rightarrow \alpha$ имел высокую скорость (прошел менее чем за 0.4 ч).

Необходимым условием зарождения новой фазы является либо уменьшение температуры эксперимента, либо увеличение температуры фазового превращения [10]. Поскольку гидрирование сплава ведется при комнатной температуре, то эффективное переохлаждение может быть достигнуто за счет повышения давления, задаваемое плотностью тока j . При электрохимическом насыщении давление связано с плотностью тока соотношением

$$P \text{ (атм)} = 1.7 \cdot 10^4 j \text{ (мА/см}^2\text{)}. \quad (4)$$

При используемой плотности тока в 80 мА/см^2 приложенное давление составляет порядка 1360 атм. Скорее всего, данного давления недостаточно, чтобы произошло образование зародышей β -фазы при существующей дефектной структуре в образце.

Согласно [10], инкубационный период образования зародыша β -фазы критического размера зависит от температуры и энергии фазового превращения, которая определяется выражением

$$g(T) = (1 - T/T_0)q - (E_l + E_d), \quad (5)$$

где T_0 , q — температура и удельная теплота фазового превращения; E_l и E_d — упругая энергия образования зародыша данной фазы и энергия дефектной структуры, приходящаяся на единицу объема. Образование β -фазы возможно при выполнении условия $g(T) > 0$, которое обеспечивается при значительных переохлаждениях:

$$T_0 - T > \frac{E_l + E_d}{q} T_0. \quad (6)$$

Отсюда видно, что для получения β -фазы в образце необходимо увеличивать плотность тока насыщения. Увеличение времени насыщения образца при $j = \text{const}$ приведет лишь к росту начального содержания данной фазы. Кроме того, энергия образования β -фазы существенно зависит от энергии E_d дефектной структуры образца. Поскольку при исследовании сплава Pd_3Ni интегральная ширина дифракционных линий уже в исходном состоянии достаточно велика, то возможной причиной отсутствия β -фазы в исследуемом образце является, скорее всего, развитая дефектная структура в нем (большая «мощность» D–M-комплексов (большая величина $|\sigma|$)).

Анализ табл. 1 показал, что в процессе 500-часовой релаксации образца после его гидрирования для дифракционных линий (111) и (200) усредненные для всех состояний релаксации приведенные интегральные интенсивности увеличились, что может свидетельствовать о развороте блоков мозаики, параллельных входной поверхности образца для данных ОКР, а для дифракционных максимумов (220) и (311) — уменьшились. Таким образом, можно заключить, что в результате гидрирования и длительной релаксации произошло уменьшение степени текстуры образца. Заметим, что данный эффект наблюдался в гидрогенизированных сплавах впервые.

Расчет размеров блоков мозаики показал (табл. 2), что сразу после гидрирования величина D уменьшилась для (111) и (200), тогда как для (220) и (311) она практически не изменилась. Причем, для ОКР(111) размельчение блоков было максимальным и составляло порядка 36%. Длительная релаксация практически вернула размер D к значениям исходного состояния (табл. 2).

2.3. Изменение интегральной интенсивности дифракционных максимумов в процессе релаксации образца после его гидрирования

На рис. 2 приведены графики изменения приведенной интегральной интенсивностей дифракционных линий (111), (200), (220), (311) в зависимости от номера состояния (снизу)/времени релаксации (сверху) образца после гидрогенизации.

Обращает на себя внимание, что вышеуказанная зависимость для всех дифракционных линий носит осциллирующий характер. Так, для линии (111) видно, что с начала момента съемки и до 3 ч релаксации нормированная интегральная интенсивность увеличилась на 13% по сравнению с исход-

ным состоянием. На временном интервале 3–200 ч релаксации наблюдаются небольшие колебания I_{rel} в диапазоне 3.1–3.3 отн. ед. Затем (338 ч) величина приведенной интегральной интенсивности уменьшается до значения ниже исходного состояния, а на временном интервале 338–386 ч опять возрастает. На 460 ч релаксации величина I_{rel} понижается по сравнению с 338 ч, но остается выше, чем для исходного состояния.

Совсем другой вид зависимости $I_{\text{rel}}(t)$ наблюдается для дифракционного максимума (200). Видно, что значение приведенной интенсивности данной линии с начала съемки увеличивается на 13% относительно исходного состояния. Однако затем I_{rel} уменьшается до значения 3.3 отн. ед. (на 8% ниже относительно первоначального значения и на 19% ниже относительно времени релаксации 2 ч). На временном интервале 3.4–27 ч I_{rel} вновь увеличивается и далее остается в пределах погрешности одинаковой (3.9 отн. ед.) в течение 122 ч релаксации. На временном интервале 122–318 ч релаксации приведенная интегральная интенсивность, слабо осциллируя, уменьшается, а затем вновь начинает

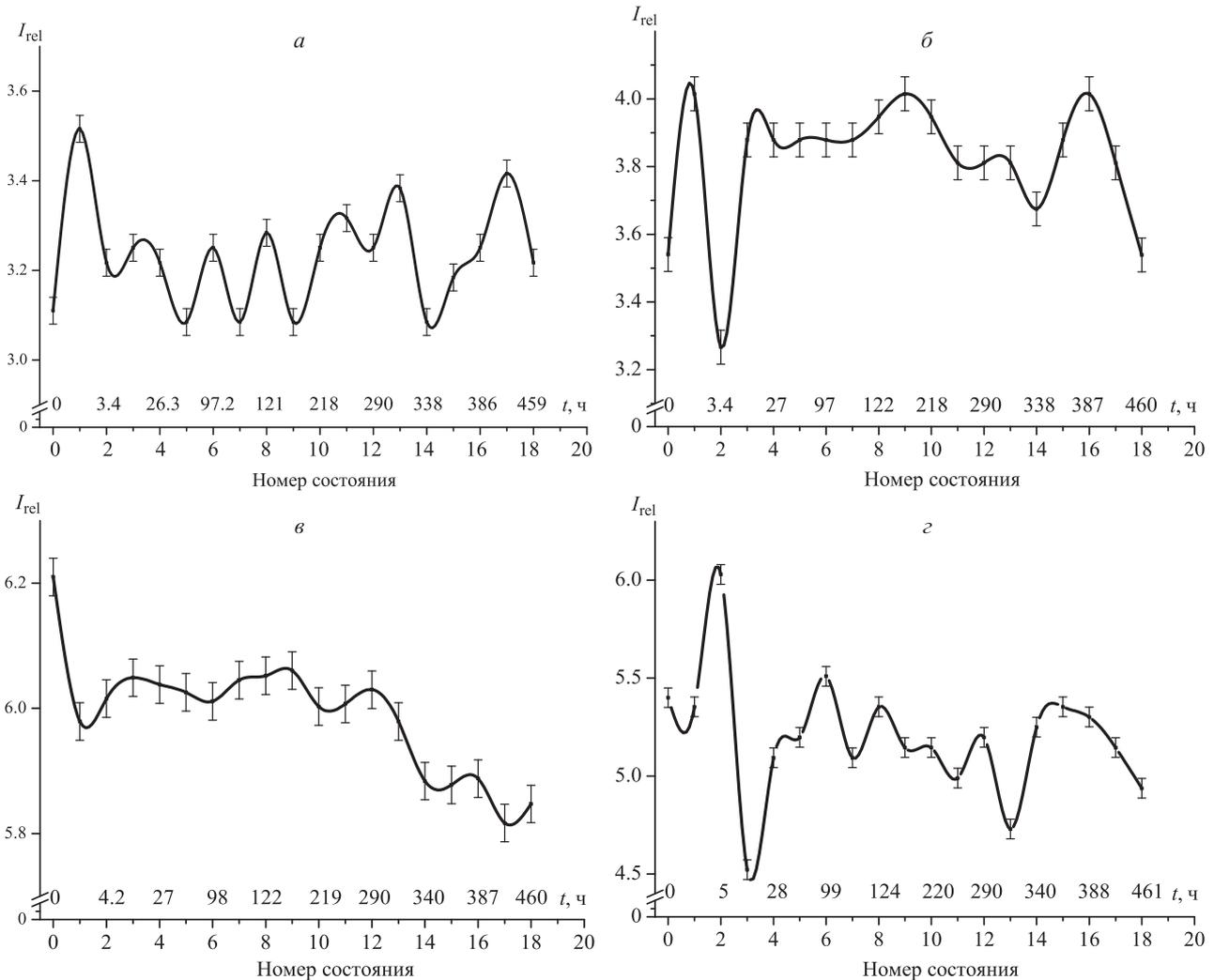


Рис. 2. Изменение приведенной интегральной интенсивности в процессе релаксации образца после гидрирования (а — 111, б — 200, в — 220, г — 311)

возрастать. На 500 ч релаксации величина I_{rel} уменьшается до значения 3.5 отн. ед., что было характерно для исходного состояния.

Приведенная интегральная интенсивность для линии (220) ведет себя несколько иначе: после гидрогенизации образца она уменьшается на 4% в течение 4 ч. Далее она остается практически одинаковой на протяжении длительного времени релаксации 4–290 ч. Затем монотонно убывает до значения 5.8 отн. ед. в течение следующих 160 ч.

Значения приведенной интенсивности для линии (311) практически не меняется в течение 5 ч после гидрирования образца. Однако на временном интервале 5–24 ч I_{rel} увеличивается до 6.0 отн. ед., а далее резко падает. На временном интервале 24–99 ч наблюдается рост I_{rel} , но значительно меньший, чем ранее. После этого величина $I_{rel}(t)$, слабо осциллируя, уменьшается на временном интервале 99–300 ч, а затем вновь растет на 320–338 ч. Далее интенсивность постепенно в течение 50 ч спадает до значения 4.9 отн. ед., оставаясь ниже значения I_{rel} для исходного состояния.

2.4. Изменение ширины дифракционных максимумов в процессе релаксации образца после его гидрирования

На рис. 3 представлены графики изменения ширины дифракционных линий (111), (200), (220), (311) на половине высоты ($\beta_{h/2}$) от номера состояния (снизу)/времени релаксации образца после гидрирования (сверху). Видно, что зависимость $\beta_{h/2}(t)$ носит, как и $I_{rel}(t)$, осциллирующий характер, зависящий от индексов дифракционной линии.

Так, величина $\beta_{h/2}$ дифракционной линии (111) за 0.3 ч релаксации после гидрирования образца увеличивается на 17%, а затем постепенно убывает на протяжении 240 ч релаксации (от 26.3 до 266 ч). Далее $\beta_{h/2}$ еще дважды увеличивается: через 26 и 47 ч релаксации. На временном интервале 390–480 ч релаксации вновь наблюдается уменьшение величины $\beta_{h/2}$ до значений, характерных исходному состоянию.

Вид временной зависимости ширины на половине высоты дифракционной линии (200) отличается от (111). Сразу после гидрирования за 3 ч релаксации $\beta_{h/2}$ увеличивается на 10%, а затем через 0.5 ч уменьшается практически до исходного значения.

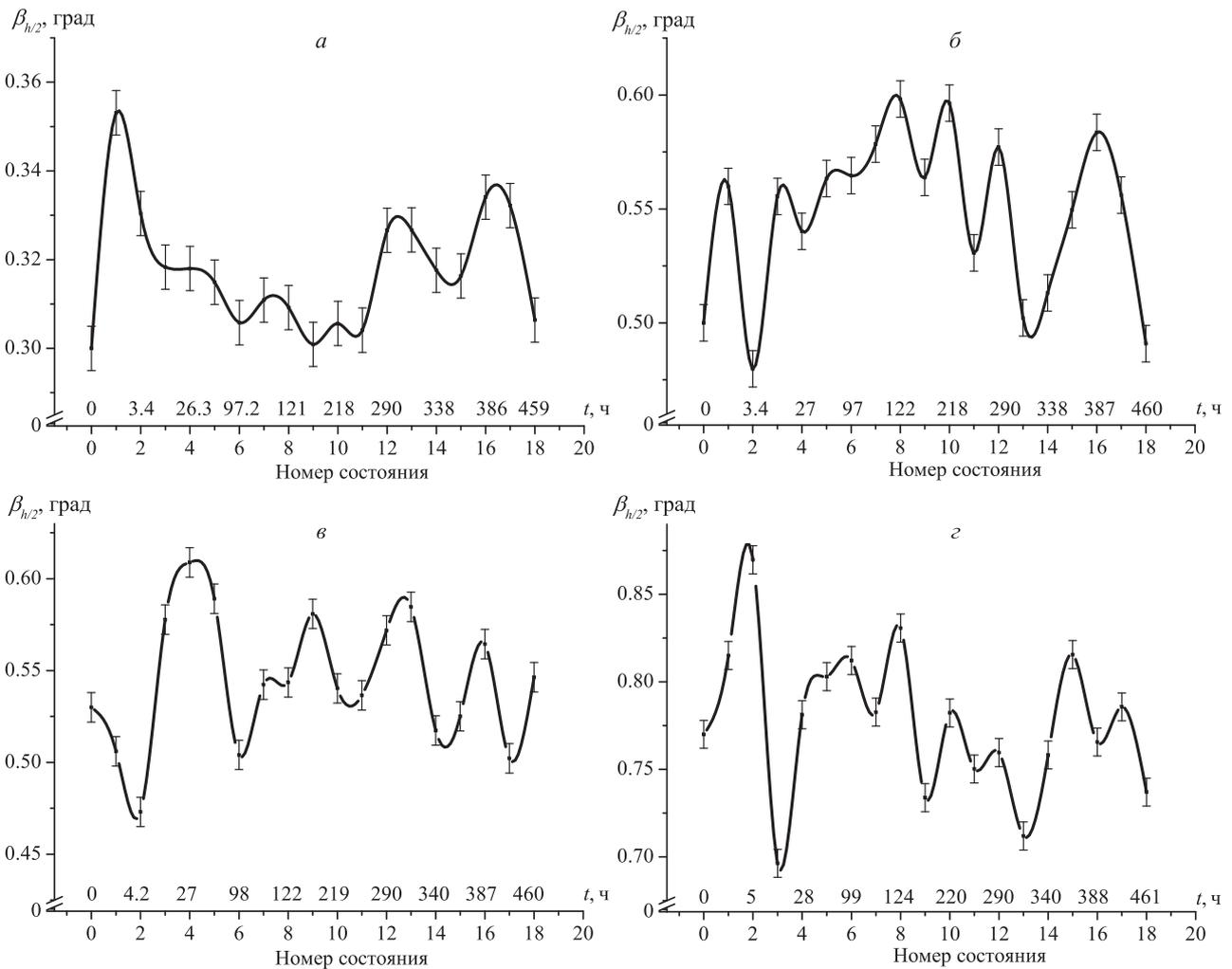


Рис. 3. Изменение интегральной ширины дифракционных линий в процессе релаксации образца после гидрирования (а – 111, б – 200, в – 220, г – 311)

Далее $\beta_{h/2}$ до 122 ч релаксации вновь увеличивается на 15% по сравнению с исходной шириной. На временном интервале 122–330 ч релаксации величина $\beta_{h/2}$ монотонно уменьшается, а затем на 338–387 ч наблюдается ее рост и дальнейшее понижение до $\beta_{h/2} = 0.48^\circ$, затем снова увеличивается до исходной ширины дифракционного максимума (200).

Ширина линии (220), в отличие от остальных линий, сначала уменьшается на 11%, а затем увеличивается на 15% относительно начального значения за 27 ч релаксации. Затем величина $\beta_{h/2}$ линии (220) снова уменьшается до 0.50° за 70 ч релаксации. Далее поведение изменения ширины дифракционной линии (220) можно назвать периодическим: значение ширины изменяется от 0.50° до 0.58° в течение 360 ч релаксации. На 500 ч релаксации ширина дифракционного максимума (220) на 10% больше, чем для исходного состояния.

Значение величины интегральной ширины дифракционной линии (311) после гидрогенизации увеличивалось от 0.77° до 0.86° (на 12%) за 5 ч релаксации после гидрирования образца, а затем наблюдается уменьшение величины $\beta_{h/2}$ до 0.68° в течение 28 ч с начала съемки. Далее наблюдается увеличение величины $\beta_{h/2}$ и ее колебание в интервале величин ($0.78^\circ - 0.82^\circ$) в течение 95 ч релаксации. После этого наблюдается спад величины $\beta_{h/2}$ до 0.72° , а потом ее увеличение до значения 0.78° , которое в течение 70 ч далее постепенно спадает до значения 0.72° . Затем снова наблюдается увеличение величины $\beta_{h/2}$ до 0.80° за 50 ч релаксации, и далее снова постепенное ее уменьшение до 0.74° , что ниже $\beta_{h/2}$ исходного состояния на 4%.

Таким образом, после гидрогенизации исследуемого сплава для α -фазы наблюдался стохастический характер изменения как интегральной интенсивности, так и полуширины дифракционных линий. Это связано с тем, что в процессе релаксации происходит изменение как разворота блоков мозаики, параллельных входной поверхности образца, так и дефектной структуры α -фазы.

2.5. Изменения периода решетки и величины упругих напряжений в процессе релаксации образца после его гидрирования

Поскольку богатая водородом β -фаза в исследуемом образце не образовалась, то анализ экспериментальных данных проводился согласно фазовой диаграмме α -фазы системы Pd–Ni–H [6]. Здесь необходимо отметить, что фазовая диаграмма данной системы построена без учета вакансий, которые поступают в матрицу сплава при любом способе гидрирования. Концентрация вакансий будет зависеть от условий гидрирования. Чем больше плотность тока насыщения, тем выше их концентрация в образце.

По формуле Ройсса [11] был проведен расчет периода неискаженной решетки (a_0) и величины упругих напряжений (σ) по четырем дифракционным линиям: 111, 200, 220 и 311 для основной фазы исследуемого сплава. Под основной фазой будем понимать наиболее интенсивную составляющую, отвечающую дифракционным максимумам при их разложении после гидрогенизации в процессе релаксации образца на составляющие.

На рис. 4 приведены графики изменения этих структурных характеристик. Видно, что изменение величин a_0 (рис. 4, а) и σ (рис. 4, б) происходит на всем временном интервале наблюдений синхронно. Заметим, что такой вид зависимостей $a_0(t)$ и $\sigma(t)$ наблюдался впервые сразу после гидрирования образца, тогда как в сплавах Pd–Me–H (Me — Er, Mo, Ta, Hf и др.) подобный ход зависимости $a_0(t)$ и $\sigma(t)$ был характерен только после длительной релаксации образца, т. е. только тогда, когда в матрице сплава оставалось мало водорода.

Колебательный синхронный характер изменения данных структурных характеристик можно объяснить кооперативными процессами перемещения в основном атомов примеси (Ni) и вакансий между дефектными комплексами и матрицей сплава. Поскольку в исследуемом сплаве после гидрирования образовалась только α -фаза, то концентрация атомов водорода (n_H/n_{Pd-Ni}) в матрице сплава составля-

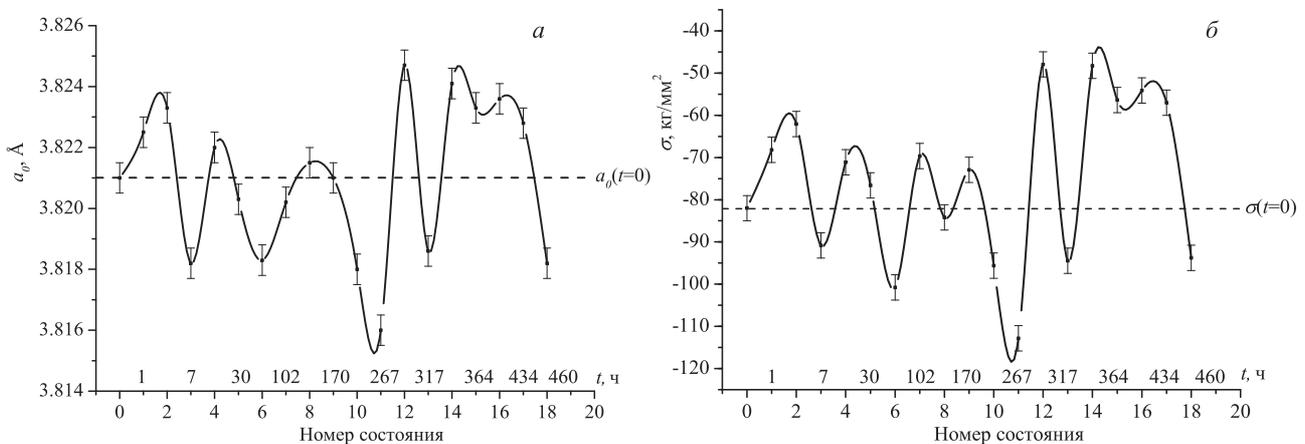


Рис. 4. Изменение периода решетки (а) и величины упругих напряжений (б) в процессе релаксации образца после гидрирования

ет величину не более 2%. Кроме того, гидрирование проводилось при высокой плотности тока, поэтому можно предположить, что в матрицу сплава поступила высокая концентрация вакансий, которые существенно увеличили диффузионную подвижность атомов компонент сплава.

Остановимся на анализе графиков зависимости, представленных на рис. 4. Видно, что период кубической решетки матрицы, рассчитанный после насыщения образца водородом, в первые 4 ч релаксации увеличился от $a_0 = 3.8210 \pm 0.0005 \text{ \AA}$ до $a_0 = 3.8233 \pm 0.0005 \text{ \AA}$. Такое увеличение величины a_0 можно связать с несколькими причинами: вхождением в матрицу сплава водорода, выходом из нее вакансий, поступивших при гидрировании, и изменением концентрации атомов никеля в рассеивающем слое образца. Остановимся на этом вопросе подробнее. Так, если бы увеличение периода решетки на временном интервале 0–4 ч релаксации было бы связано с поступлением в матрицу сплава только атомов водорода, то

$$\frac{n_H}{n_{Pd-Ni}} = 4.22 \cdot \Delta a_0 \approx 0.01 = 1\%, \quad (7)$$

что характерно для α -фазы практически всех сплавов на основе палладия. Если бы увеличение периода решетки было связано с выходом вакансий из матрицы сплава, то их концентрация должна была бы составлять

$$n_{vac} = \frac{3 \cdot \Delta a_0}{0.22 a_0} = 0.008 = 0.8\%, \quad (8)$$

что также возможно, поскольку гидрирование исследуемого сплава проходило при высокой плотности тока (80 mA/cm^2). Если бы оно было связано с диффузией только атомов примеси (Ni), то, согласно фазовой диаграмме [6], концентрация атомов никеля в рассеивающем слое (порядка 6 мкм при использовании $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучения) должна была бы увеличиться на $2.2 \pm 0.1 \text{ ат. \%}$.

Чтобы однозначно установить причину увеличения периода решетки в первые часы после гидрирования образца, обратимся к графику зависимости величины упругих напряжений от времени релаксации, представленному на рис. 4, б. Уменьшение «мощности» дефектных комплексов от $-82 \pm 4 \text{ кг/мм}^2$ до $-62 \pm 4 \text{ кг/мм}^2$ в первые 4 ч релаксации сплава свидетельствует о том, что в них поступили водород и вакансии. За счет последних увеличилась диффузионная подвижность атомов Ni в дефектных комплексах, что способствовало его перемещению из них в матрицу сплава. Поэтому увеличение величины a_0 связано, в первую очередь, с поступлением водорода при гидрировании и перемещением атомов никеля из дефектных комплексов в матрицу сплава.

На временном интервале 4–7 ч релаксации период решетки основной фазы уменьшился до величины $3.8182 \pm 0.0005 \text{ \AA}$, а величина упругих напряжений — до $-90 \pm 4 \text{ кг/мм}^2$, т. е. «мощность»

D–M-комплексов возросла на 9%. Это может быть связано с тем, что большое число вакансий переместилось из дефектных комплексов в матрицу сплава. Расчеты показали, что чтобы обеспечить уменьшение периода решетки на 0.005 \AA , в матрицу сплава должно поступить порядка 1.6% вакансий, что проблематично. Поскольку при этом произошло существенное увеличение «мощности» D–M-комплексов, то это свидетельствует о том, что вместе с вакансиями в матрицу сплава поступают и атомы никеля из дефектных комплексов и из глубины сплава. Все это обеспечивает наблюдаемое в эксперименте совместное уменьшение величины a_0 и увеличение «мощности» дефектных комплексов.

На временных интервалах 7–27, 30–98, 102–123 и 123–179 ч релаксации также наблюдали колебательный процесс зависимости $a_0(t)$ и $\sigma(t)$. Наиболее глубокий минимум этих зависимостей был зафиксирован для времени релаксации 267 ч, когда период решетки основной фазы уменьшился до значения $3.6160 \pm 0.0005 \text{ \AA}$, а величина $\Delta\sigma = -40 \text{ кг/мм}^2$. Чтобы обеспечить такое уменьшение периода решетки только за счет вакансий, поступивших в матрицу сплава из дефектных комплексов (и/или межблочного пространства), их концентрация должна быть порядка 30%, что нереально. Поэтому на данном временном интервале главную роль будут играть атомы никеля, которые должны переместиться в рассеивающий рентгеновскими лучами слой из глубины сплава вместе с вакансиями из дефектных комплексов, которые облегчают поступление атомов никеля к поверхности образца.

На временных интервалах 267–290 и 317–339 ч релаксации также наблюдали резкое изменение структурных характеристик, которые можно было объяснить перемещением вакансий из дефектных комплексов в матрицу сплава и перемещением атомов никеля из глубины к поверхности образца и обратно. На 500 ч релаксации и период решетки, и величина упругих напряжений были ниже, чем до гидрирования сплава.

Заключение

Для объяснения полученных результатов можно предположить, что при гидрировании образца водород сначала устремляется в области с повышенной концентрацией атомов палладия, поскольку они лучше растворяют водород, чем атомы никеля. Это приводит к возникновению обогащенных водородом термодинамически неустойчивых областей (кластеров) палладия. Понижение степени этой неустойчивости происходит за счет того, что вакансии, поступившие в матрицу сплава при гидрировании, устремляются в эти области. Это ведет к дефициту вакансий в богатых никелем областях матрицы, и он обуславливает появление движущей силы для возвратного потока вакансий. Результатом совокупности этих процессов и являются как колебания интенсивно-

стей дифракционных максимумов, так и ее резкие «срывы». Последние могут быть связаны с периодическим (но с большим периодом) возникновением вакансионных дислокационных петель такого радиуса, который обеспечивает и размытие дифракционных максимумов (увеличение полуширины), и их резкое ослабление.

Таким образом, можно заключить, что впервые обнаружены одновременные и одинаковые по знаку стохастические изменения величин a_0 и σ для исследованного сплава Pd–Ni–H сразу после его процесса гидрирования и на протяжении 500 ч релаксации, что свидетельствует о протекании в нем кооперативных процессов миграции вакансий и атомов никеля преимущественно между матрицей и дефектными комплексами. Перемещение атомов компонент сплава происходит в основном за счет поступления вакансий в матрицу сплава при гидрировании, которые увеличивают их диффузионную подвижность.

Дефектные комплексы в исследуемом сплаве являются устойчивыми на протяжении 500 ч релаксации образца, а в процессе релаксации происходит немонотонное изменение их «мощности» за счет обмена вакансиями и атомами никеля (возможно и водородом) с матрицей сплава.

Полученные экспериментальные данные также показали, что положения максимумов составляющих дифракционных пиков сплава Pd–Ni–H распределены в 2θ -пространстве квазидискретно. Одним из значимых факторов, определяющих существование и особенности обнаруженного явления, является то, что дискретный характер структурной эволюции наблюдался практически при отсутствии водорода в исследуемом сплаве после гидрогенизации. Поэтому можно заключить, что вошедшие в результате

гидрирования вакансии и их миграция в процессе релаксации между дефектными комплексами и матрицей являются движущей силой этого явления.

Список литературы

1. Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. Водород и несовершенства структуры металлов. М., 1979.
2. Авдюхина В.М., Акимова О.В., Левин И.С., Ревкевич Г.П. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2014. № 4. С. 72. (Avdyukhina V.M., Akimova O.V., Levin I.S., Revkevich G.P. // Moscow University Phys. Bull. 2014. 69, N 4. P. 349.)
3. Авдюхина В.М., Акимова О.В., Левин И.С. и др. // Сб. докл. Междунар. семинара «Современные методы исследования структуры материалов и их применение в материаловедении». М., 2014. С. 21.
4. Авдюхина В.М., Анищенко А.А., Кацнельсон А.А., Ревкевич Г.П. // ФТТ. 2004. 46, № 2. С. 259. (Avdyukhina V.M., Anishchenko A.A., Katsnelson A.A., Revkevich G.P. // Physics of the Solid State. 2004. 46, N 2. P. 265.)
5. Broom D.P. Hydrogen Storage Materials. The Characterisation of Their Storage Properties. L., 2011.
6. Sakamoto Y., Yuwasa K., Hirayama K. // J. of the Less-Common Metals. 1982. 88. P. 115.
7. Авдюхина В.М., Акимова О.В., Левин И.С., Пеганов А.А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2015. № 3. С. 37. (Avdyukhina V.M., Akimova O.V., Levin I.S., Peganov A.A. // Moscow University Phys. Bull. 2015. 70, N 3. P. 37.)
8. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М., 1978.
9. Avdyukhina V.M., Katsnelson A.A., Revkevich G.P. // Platinum Metals Review. 2002. 46, N 4. P. 169.
10. Олемской А.И., Кацнельсон А.А. Синергетика конденсированной среды. М., 2003.
11. Уманский Я.С. Рентгенография металлов и полупроводников. М., 1969.

A hydrogenation-induced nonequilibrium oscillating structural transformation in Pd₃Ni alloy

V. M. Avdyukhina^a, O. V. Akimova, I. S. Levin, A. A. Belousova

Department of Solid State Physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: ^avm_avdyukhina@physics.msu.ru.

The results of X-ray research on the structural characteristics of the Pd₃Ni alloy after its electrolytic saturation by hydrogen during relaxation are presented. The synchronous changes in the period of a lattice and the value of elastic stresses, which started immediately after sample hydrogenation and continued for 500 hours of relaxation, were found for the first time. The observed changes are caused by the cooperative processes of the displacements of vacancies and nickel atoms between defect complexes and an alloy matrix.

Keywords: hydrogen in metals, palladium-based alloys, nonmonotonic structural transformations, vacancies and their complexes, X-ray diffraction.

PACS: 61.10.Nz, 61.72.Dd, 61.72.Ss, 61.50.Ks.

Received 29 June 2015.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 6(2015).

Сведения об авторах

1. Авдюхина Валентина Михайловна — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-46-10; e-mail: vm_avdyukhina@physics.msu.ru.
2. Акимова Ольга Владимировна — канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник; тел.: (495) 939-46-10; e-mail: akimova@physics.msu.ru.
3. Левин Иван Сергеевич — физик; тел.: (495) 939-46-10; e-mail: is.levin@physics.msu.ru.
4. Белоусова Анна Андреевна — бакалавр; тел.: (495) 939-46-10.