

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ НАБЛЮДЕНИЕ И АНАЛИЗ СОЛИТОНОПОДОБНОГО ДВИЖУЩЕГОСЯ ВЫПУЧИВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА ПАЛЛАДИЙ–ВОДОРОД

Г.И. Жиров, М.В. Гольцова

Донецкий национальный технический университет
ул. Артема, 58, 83000 Донецк, Украина; E-mail: goltsova@fem.dgtu.donetsk.ua

Annotation

For the first time there were fixed with video camera moving coherently conjugated wavy swellings on the surface of PdH_{0,1} alloy during additional saturation with hydrogen in the strong unequilibrium conditions. These swellings by the form and moving character are similar with solitary waves of translations – solitons. The soliton-like moving swelling, its generation and moving mechanisms was discussed on the base of modern knowledge of Me–H systems. There was noted that generation of soliton-like coherent moving swellings is a special unknown before relaxation mechanism of smoothing internal stresses in Me–H alloys.

Введение

Системы металл–водород являются уникальными, единственными в своем роде конденсированными системами [1,2]. Они имеют две атомные подсистемы, различающиеся по диффузионной подвижности на много порядков величины (до 10²⁰–10³⁰). Соответственно, при низких температурах любая перестройка металлической подсистемы осуществляется только бездиффузионными, кооперативными механизмами. Напротив, соответствующие перестройки водородной подсистемы осуществляются диффузионными механизмами вплоть до гелиевых температур. Эта ситуация проанализирована в работах [1,2], где сформулировано, что системы металл–водород имеют диффузионно-кооперативную природу.

Принципиально важно, что внедренный “атом” водорода расширяет кристаллическую решетку металла, и, соответственно, возникновение любых градиентов концентрации в водородной подсистеме (и/или развитие гидридных фазовых превращений) вызывает отклик металлической подсистемы путем возникновения внутренних “водородных” напряжений – водородных концентрационных (ВК-) напряжений и водородофазовых (ВФ-) напряжений [1,2]. В свою очередь, указанные напряжения, возникшие в металлической подсистеме, провоцируют диффузионные перераспределения в водородной подсистеме, в которых принципиально важную роль играет восходящая диффузия водорода, и т.д. Таким образом, металлическая и водородная подсистемы являются сильно связанными, что ярко проявляется в свойствах систем металл–водород и в физических явлениях, присущих только этим конденсированным системам [1,2].

Классификация явлений в системах металл–водород, возникающих в неравновесных условиях, основанная на особенностях и масштабах возникающих водородных напряжений, дана в работе [2]. Когда при водородной обработке водородные напряжения превосходят предел пропорциональности, то в металле имеет место явление водородофазового наклепа [3], сдвиг зерен на его поверхности [4], хрупкое разрушение [2] и т.д. Обобщенно

можно сказать, что в этих случаях при водородной обработке мы имеем дело с необратимыми структурными явлениями в системах металл–водород.

Когда водородные напряжения не достигают предела пропорциональности, в металле имеют место явление водородоупругости и сопутствующие эффекты. Так, в работе [5] было экспериментально зафиксировано и изучено явление обратимого когерентного выпучивания поверхности β -гидрида палладия при его дополнительном насыщении водородом путем охлаждения в атмосфере водорода ($P_{H_2} = 0,68$ МПа) от 250 до 230°C со специально подобранными скоростями охлаждения (3–5°C/мин). Выпучивание [5] достигало максимального размера шириной 3,8 мкм и длиной 230 мкм за 13 с и, будучи полностью когерентно сопряженным с матрицей, в последующем постепенно уменьшалось и исчезло через 1 мин 43 с от момента своего появления, не оставив практически каких-либо последствий на поверхности металла. Наблюдавшееся в работе [5] выпучивание было стационарным в том смысле, что оно возникло, существовало и затем исчезло в одном и том же месте поверхности гидрида палладия.

Можно было полагать, что это обратимое явление (образование временных когерентных выпучиваний на поверхности сплавов палладий–водород) не является привилегией только тех условий эксперимента, которые были осуществлены в работе [5]. Разумно было ожидать, что, будучи проявлением фундаментальных особенностей строения систем металл–водород, подобные явления могут быть обнаружены в иных условиях взаимодействия водорода с палладием. Поэтому во всех экспериментах последних лет, независимо от их исходной цели, мы именно на этот предмет, с особой тщательностью, анализировали результаты видеозаписей воздействия водорода на поверхность палладия и его сплавов с водородом. В результате в нескольких экспериментах нами было зафиксировано интересное нас явление, а именно при дополнительном насыщении сплавов Pd–H в сильно неравновесных условиях на поверхности сплавов палладий–водород были зафиксированы возникающие, некоторое время “живущие” и затем исчезающие локальные, когерентные, обратимые *движущиеся* выпучивания. Описанию и обсуждению одного из этих экспериментальных наблюдений и посвящена настоящая статья.

1. Материал и методика эксперимента

Материалом для исследования служил палладий (99,98%) в виде проволоки диаметром 0,5 мм той же партии, что и в работах [4,5]. Содержание примесей в исследуемом палладии: Pt – 0,009%, Rh – 0,002%, Fe – 0,002%, Ir, Au, Ni, In, Si – не более 0,0001%. Из проволоки изготавливался П-образный образец, который отжигался в вакууме ~1 Па при 1000°C в течение 1 ч. После такого отжига палладий имеет крупнозернистую структуру со средним размером зерна ~150 мкм. Согласно предыдущим исследованиям [6], размеры блоков мозаики в палладии после такой обработки составляют $\geq 0,5$ мкм, а внутренние напряжения пренебрежимо малы. На отожженном образце в его верхней части готовили продольный металлографиче-

ческий шлиф размером 0,45·2,6 мм по специально разработанной методике [4–6], сводящей к минимуму наклеп в приповерхностных слоях металла.

Образец для исследований помещали в рабочую камеру водородо-вакуумной установки ВВУ-2 [7]. Установка позволяет реализовывать на одном образце одновременно две методики исследований: методику оптической микроскопии с видеозаписью протекающих изменений на поверхности шлифа в реальном времени и методику измерения электросопротивления.

По окончании эксперимента видеозапись изменений поверхности образца обрабатывали с помощью компьютера со специальной платой видеомонтажа, позволяющей без потери кадров переводить аналоговый сигнал видеокамеры в цифровой. Точность покадрового анализа составляла 0,04 с. Оцифрованную информацию обрабатывали с помощью программ Pinnacle Studio, Adobe Premiere, CorelDraw, PhotoPaint.

2. Результаты эксперимента

Отожженный образец палладия, подготовленный по выше описанной методике, помещали в рабочую камеру установки ВВУ-2. Рабочую камеру вакуумировали и образец нагревали в вакууме (~ 1 Па) до $T = 350^\circ\text{C}$. Затем в рабочую камеру медленно подавали водород со скоростью $\cong 0,08$ МПа/мин. По достижении давления $P_{\text{H}_2} = 0,1$ МПа осуществляли выдержку в течение 8 минут до стабилизации удельного электросопротивления. После этого образец в атмосфере водорода ($P_{\text{H}_2} = 0,1$ МПа = const) медленно охлаждали ($\cong 4^\circ\text{C}/\text{мин}$) до 230°C . В дальнейшем эксперимент проводили в изотермических условиях при этой же температуре: сначала давление водорода в рабочей камере медленно (со скоростью $\cong 0,08$ МПа/мин) увеличивали до критического значения ($P_{\text{H}_2 \text{ кр}} = 0,68$ МПа [8] при $T = 230^\circ\text{C}$) и затем осуществляли выдержку до стабилизации электросопротивления. Стабилизация электросопротивления свидетельствовала о полном насыщении образца водородом: в данных условиях ($T = 230^\circ\text{C} = \text{const}$, $P_{\text{H}_2 \text{ кр}} = 0,68$ МПа = const) палладий насыщается водородом до состава $\text{PdH}_{0,1}$ и представляет собой α -фазу с максимальным содержанием водорода при данной температуре [8].

На рис. 1а приведена поверхность шлифа образца после его насыщения водородом до состава $\text{PdH}_{0,1}$. Наглядно видно, что шлиф сохранил свою плоскую полированную поверхность. Это свидетельствует о том, что принятая методика была достаточно “мягкой” и неизбежные при насыщении металла водородом ВК-напряжения были достаточно малы и не вызвали никаких структурных изменений в палладии.

В результате проведенных ранее экспериментов было установлено, что при $T > 210^\circ\text{C}$ дополнительное насыщение сплавов палладий–водород путем медленного увеличения давления водорода происходит без видимых изменений на полированной поверхности [4]. Однако, если давление водорода повышать быстро (условно такой способ подачи водорода мы называем для краткости “водородным ударом” [4]), то экспериментально наблюдается сдвиг зерен и иные обратимые и необратимые изменения на по-

верхности сплавов Pd–H. Поэтому в настоящей работе сплав PdH_{0,1}, находящийся при T = 230°C и P_{H₂ кр} = 0,68 МПа, подвергали далее “водородному удару” при скорости напуска водорода 0,5 МПа/мин. Давление водорода поднимали при этом до P_{H₂} = 0,83 МПа.

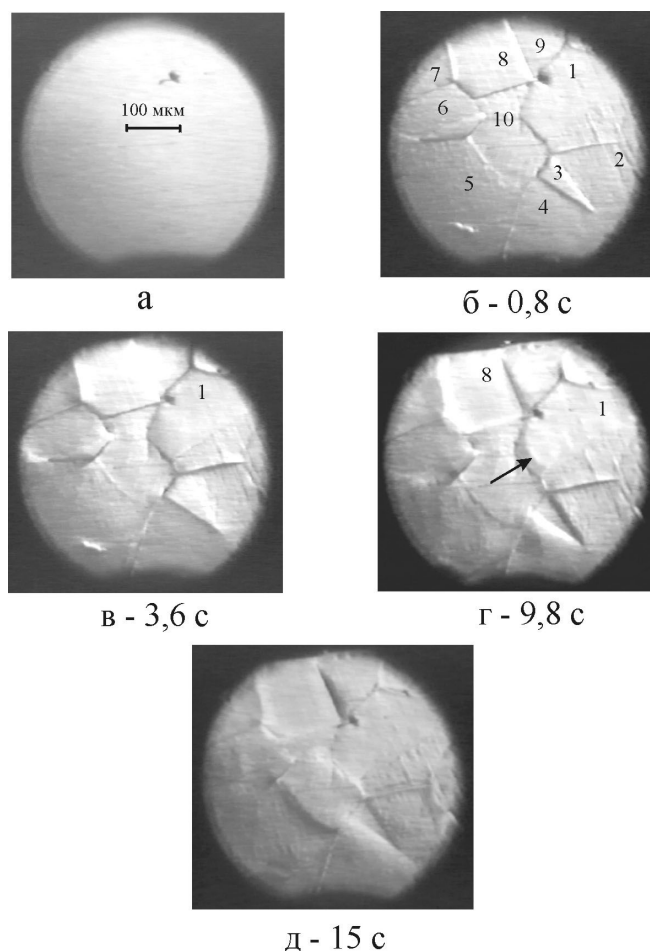


Рис. 1. Исходная поверхность (а) и развитие изменений на поверхности сплава PdH_{0,1} в последовательные моменты времени (б–д) его дополнительного насыщения водородом.

Водородный удар вызвал на полированной поверхности палладия сдвиг зерен, представленный на рис. 1б, где теперь вместо плоской поверхности (рис. 1а) мы видим десять отдельных зерен. Начало отсчета времени далее ведется от момента начала сдвига зерен. Покадровый анализ показал, что процесс сдвига зерен длился около ~2 с. При этом при водородном ударе в течение 2 с зерна не только смещаются друг относительно друга, но и испытывают деформации, так что на шлифе уже на рис. 1б видно, что поверхности некоторых зерен являются выпуклыми. Эта тенденция со временем усиливается. Как отчетливо видно из рис. 1в, через 3,6 с отдельные части зерен, составлявшие ранее единую плоскую поверхность (рис. 1а), стали теперь не плоскими, а по-разному и достаточно сильно выпуклыми. Это свидетельствует о том, что собственно сдвиг зерен не обеспечил полной релаксации внутренних напряжений и зерна после их сдвига пребывают в упруго напряженном состоянии. Здесь необходимо обратить

внимание на левую часть зерна 1 (рис. 1в), которая стала теперь отчетливо выпуклой.

Через 8,4 с в правой части зерна 1 (рис. 1з) было зафиксировано зарождение и распространение волнообразного движения в виде удлиненного размытого выпучивания. Это волнообразное движение распространялось справа налево. Оно отчетливо наблюдается на видеозаписи¹. Однако нам не удалось различить его зафиксировать при распечатке видеокадров. По приблизительным оценкам, размеры этого движущегося выпучивания (назовем его выпучиванием № 1) составляли в длину ~40 мкм и ~3 мкм в ширину. Длительность существования выпучивания № 1 составляла ~1 с, и при этом оно переместилось справа налево приблизительно на 60 мкм. Интересно, что аналогичное слабо различимое движущееся волнообразное выпучивание было также зафиксировано на видеопленке в зерне 8.

В момент исчезновения выпучивания № 1 в зерне 1 на некотором расстоянии от места его исчезновения немедленно зародилось новое, более ярко выраженное волновое движение, распространявшееся, как и выпучивание № 1, справа налево. В течение времени 0,4 с наблюдаемое волновое движение переформировывалось, в результате чего на поверхности зерна 1 образовалось выпучивание № 2. Размеры и форма этого выпучивания были очень хорошо различимы (показано стрелкой на рис. 1з). На рис. 2 выпучивание № 2 представлено в последовательные моменты времени (от момента начала сдвига зерен) при увеличении в ~450 раз. Видно, что выпучивание перемещается (сравним рис. 2б и 2в) и напоминает по форме удлиненную волну. Размеры выпучивания № 2 составляли ~110 мкм в длину и, по существу, ограничивались верхней и нижней границами зерна. Ширина выпучивания № 2 составляла ~8 мкм. Высота этого выпучивания больше, чем выпучивания № 1, и по нашим оценкам составляет примерно 1–2 мкм.

Покадровый анализ показал следующее. Время жизни выпучивания № 2 составляло ~1,6 с. За это время оно переместилось на расстояние 45 мкм, достигло левой границы зерна 1, “вошло” в границу зерна и полностью исчезло. За все время своего существования оно перемещалось со скоростью, которая закономерно увеличивалась от 16 до 40 мкм/с ($v_{\text{ср}} = 28$ мкм/с). Подчеркнем, что после прохождения выпучиваний № 1 и № 2 поверхность зерна потеряла свою ярко выраженную выпуклость и стала достаточно плоской (рис. 1д). Иными словами, наблюдаемое движущееся выпучивание является когерентно сопряженным и обратимым образованием, не вызывающим на поверхности металла остаточных изменений, видимых при увеличении $\times 450$ раз.

Таким образом, в настоящей работе впервые экспериментально зафиксировано новое явление – возникновение волнообразных, движущихся, удлиненных когерентных обратимых выпучиваний на поверхности сплава

¹ Видеозапись, демонстрирующая рождение и движение выпучиваний, представлена в Интернете: <http://donntu.edu.ua/hydrogen-community/soliton.zip>

палладий–водород в сильно неравновесных условиях во время дополнительного “ударного” насыщения водородом сплава PdH_{0,1}.

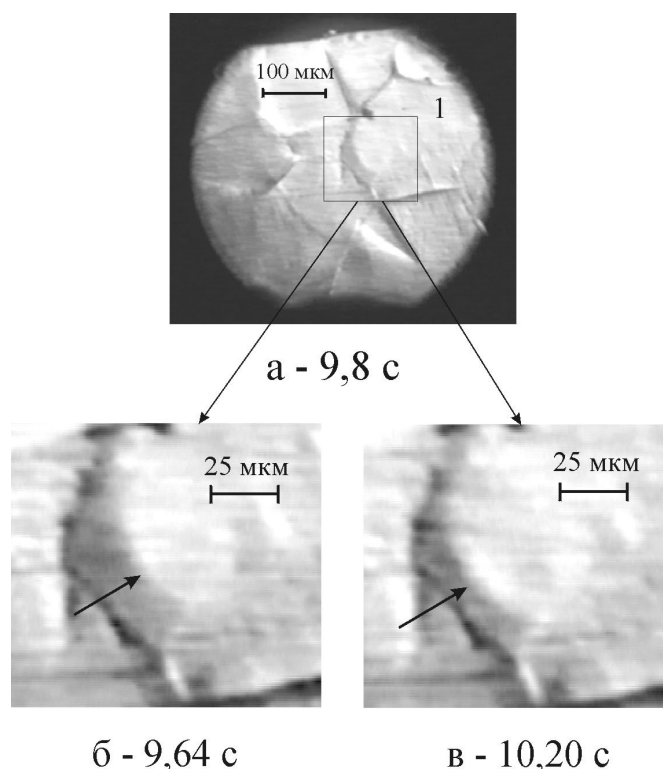


Рис. 2. Общий вид (а) и положения (б,в) выпучивания № 2 в последовательные моменты времени его движения.

3. Обсуждение результатов эксперимента

Оценим сначала пространственные масштабы обсуждаемого явления. С точки зрения металлографии, наблюдаемое движущееся выпучивание имеет микроскопические размеры, хорошо различимые с помощью оптического микроскопа при исходном небольшом увеличении. При этом его длина (~110 мкм) не просто соизмерима, а ограничена размерами зерна отожженного палладия. Его ширина в направлении движения составляет ~8 мкм.

В то же время, с точки зрения атомного масштаба, наблюдаемое движущееся выпучивание является весьма и весьма большим атомным образованием. Действительно, его размеры эквивалентны в ширину $\sim 10^4$, а в длину $\sim 10^5$ параметров решетки палладия. По нашим оценкам, только надповерхностная его часть заключает в себе $\sim 10^{14}$ атомов палладия и порядка $\sim 4 \cdot 10^{13}$ атомов водорода. Очевидно, что появление и существование термодинамически неравновесного атомного образования таких масштабов не может быть флуктуационным следствием индивидуальных случайных блужданий внедренных атомов водорода, не может быть следствием их индивидуального взаимодействия с атомами металла и фононным спектром в целом. Можно полагать, что исследуемое движущееся волнообразное выпучивание – это коллективное явление гигантского атомного масштаба. В этом атомно-коллективном явлении, несомненно, ярко проявляется уни-

кальная специфика систем металл–водород, специфика взаимосвязанности и взаимной обусловленности двух атомных подсистем (металлической и водородной) при их перестройках в сильно неравновесных условиях.

Обсудим теперь возможные механизмы образования движущегося выпучивания, особенности и механизмы его устойчиво-когерентного существования. Обобщим сначала знания о сильно неравновесном состоянии поверхностных слоев сплава палладий–водород, в котором оказалось возможным возникновение и движение этого явления.

Итак, водородный удар (то есть скачкообразное увеличение давления газообразного водорода) вызвал возникновение и быстрый рост термодинамической движущей силы, вызвавшей интенсивное поглощение водорода исходным сплавом $\text{PdH}_{0,1}$. Развитие этого процесса сопровождается, как уже говорилось [1,2], возникновением весьма больших водородных концентрационных (ВК-) напряжений. В нашем случае водородные напряжения были столь велики, что вызвали сдвиг зерен металла (особенности механизма этого явления обсуждены в [4]). При этом выделившиеся зерна оказались в сильно и неравномерно упруго сжатом состоянии. Их поверхность при этом стала выпуклой (см. рис. 1в). Очевидно, что в образце в этом случае сформировалась взаимно скомпенсированная система внутренних напряжений в пределах всего образца (напряжения 1-го рода) и в пределах отдельных зерен (напряжения 2-го рода). Такое состояние металла в целом и состояние его приповерхностных слоев в частности, по видимому, является необходимым условием для возникновения и движения наблюдаемых выпучиваний в сплавах Pd–H.

Можно полагать, что механизм образования движущихся выпучиваний в главном однотипен с механизмом образования стационарного (не движущегося) когерентного временного выпучивания, описанного в работе [5]. Суть этого механизма [5] применительно к экспериментальным условиям настоящей работы состоит в ниже следующем.

Поверхность шлифа, будучи не идеальной, имеет уже в пределах одного зерна (кристаллическая решетка которого определенным образом ориентирована к поверхности шлифа) участки поверхности, в разной степени предпочтительные для адсорбции водорода и последующего его перехода в приповерхностные слои металла. Соответственно, при насыщении сплава водородом в приповерхностных слоях каждого зерна формируется неоднородная система градиентов концентрации водорода и, соответственно, неоднородная система локальных водородных напряжений. Локально усиливающиеся водородные напряжения, достигнув определенного предела, вызывают в некоторой малой области поверхности зерна исходное, практически мгновенное, небольшое выпучивание поверхностных слоев металла по механизму чисто упругого “механического” смещения. Это исходное малое упругое выпучивание является, в сущности, хорошо известным в науке о сопротивлении материалов явлением потери устойчивости, которое достигается при постоянно усиливающемся сжатии, например, длинной тонкой балки или плоскости.

Кристаллическая решетка в зоне такого чисто упругого механического выпучивания мгновенно расширяется, что немедленно провоцирует восходящую диффузию водорода в эту зону из близлежащих объемов металла. В результате выпучивание начинает расти. Доставляемый водород вызывает дополнительное расширение кристаллической решетки и, соответственно, вызывает усиление восходящей диффузии водорода из близлежащих слоев металла.

В общем случае водородоупругие явления такой природы описываются системой связанных нелинейных дифференциальных уравнений (см. в [15]). В нашем случае, для общего феноменологического понимания явления, достаточно рассмотреть развитие событий, опираясь на обобщенное уравнение диффузии водорода, в котором учтены два типа диффузионных потоков [1,2]:

$$J(x, y, z) = \underbrace{-D\nabla C}_I + \underbrace{\frac{D \cdot C}{k \cdot T} \nabla U}_II, \quad (1)$$

где $J(x, y, z)$ – поток водорода; $D = f(C, T)$ – коэффициент диффузии; T – температура; $C(x, y, z, t)$ – концентрация водорода; k – константа Больцмана; x, y, z – координаты; t – время; $U = f(C, \mu)$ – потенциал поля водородных напряжений; $\mu = f(C, T)$ – модуль сдвига.

Как наглядно видно из уравнения (1), на начальном этапе поток водорода в зону выпучивания полностью определяется восходящей диффузией водорода (член II уравнения (1)). По мере роста выпучивания и увеличения содержания в нем водорода восходящая диффузия постепенно начинает компенсироваться “нормальной” фиковской диффузией водорода (все активнее работает член I уравнения (1)). Наконец достигается локальное термо-баро-упруго-диффузионное (ТБУД) равновесие [1,2]. Диффузионные потоки (члены I и II уравнения (1)) компенсируют друг друга, устанавливается динамическое равновесие и диффузионная доставка водорода в зону выпучивания прекращается ($J = 0$). При этом выпучивание достигает своих максимально возможных размеров для данных условий эксперимента и становится временно устойчивым микроскопическим структурным образованием.

Итак, подчеркнем еще раз, что наблюдаемое движущееся выпучивание, будучи термодинамически неравновесным структурным образованием, проявляет в то же время достаточно длительную жизнеспособность именно в силу того, что его металлическая и водородная подсистемы находятся в ТБУД-равновесии (природа и механизмы ТБУД-равновесия в системах металл–водород изложены в работах [1,2,16]). Этим же обусловлены все характерные особенности выпучивания. Например, очевидно, что невозможно упругое, когерентное сочленение атомов чистого палладия (не содержащего растворенного водорода) в таких масштабах, в каких это имеет место в рассматриваемом выпучивании. Другими словами, в нем когерентные сочленения атомов металла между собой и с атомами окружающей матрицы обеспечиваются именно наличием и соответствующим

пространственно-неоднородным распределением атомов водорода в водородной подсистеме, находящейся в ТБУД-равновесии с его упругодеформированной кристаллической решеткой.

При этом следует особо подчеркнуть, что полная когерентность движущегося выпучивания требует, чтобы у него была не только надповерхностная часть (собственно экспериментально наблюдаемое выпучивание), но и соизмеримых масштабов подповерхностная часть. Кристаллическая решетка этой подповерхностной части также должна быть достаточно сильно деформированной и когерентно сочлененной с кристаллической решеткой как надповерхностной части, так и с кристаллической решеткой остальной части приповерхностных слоев металла.

Вернемся теперь к обсуждению природы наблюдаемого движущегося когерентного выпучивания как нового металлофизического микроскопического явления.

Сразу обратим внимание на тот экспериментальный факт, что экспериментально зафиксированное выпучивание на поверхности сплава металл–водород по своей форме и по характеру движения подобно уединенной волне трансляции (солитону), например, на поверхности воды. Действительно, хорошо известно, что солитон, зародившись, может достаточно долго (в теории бесконечно долго) двигаться, не изменяя своей формы и, соответственно, перенося энергию без ее заметного рассеивания. Сходная ситуация наблюдалась и в нашем эксперименте. Как уже говорилось выше, покадровый анализ движения выпучивания № 2 не выявил значимых различий в его форме в последовательные моменты его существования, вплоть до его исчезновения на границе зерна. Наблюдаемое выпучивание смещалось как единое целое со средней скоростью (28 мкм/с), что означает, что связанная с ним упругая энергия кристаллической решетки видимым образом не рассеивалась.

Сказанное позволяет высказать предположение, что экспериментально наблюдаемые движущиеся на поверхности сплавов палладий–водород выпучивания являются по своей природе солитоноподобными образованиями.

Среди множества известных в настоящее время солитонов выделяют [9–14] три наиболее изученных типа солитонов. Это – солитон Рассела (солитон Кортвега де Фриса, или КдФ-солитон); солитон Френкеля–Конторовой (ФК-солитон) и “групповые” солитоны. Все эти солитоны точно и строго описаны математически и имеют наибольшее число физических воплощений [9–14].

Проведенный нами феноменологический анализ позволяет высказать мнение, что наблюдаемое нами солитоноподобное движущееся выпучивание в наибольшей степени подобно КдФ-солитону Рассела, возникающему на поверхности “мелкой” воды.

Как известно, КдФ-солитоны имеют место в физических системах, в которых волны слабо нелинейны и слабо диспергируют.

Такие солитоны описываются точным решением КдФ-уравнения, имеющим вид:

$$y(t, x) = \frac{y_0}{ch^2\left(\frac{x - vt}{l}\right)}, \quad (2)$$

где $y(t, x)$ – отклонение любой точки солитона от поверхности воды в данный момент времени; y_0 – высота солитона; l – полуширина солитона; v – скорость солитона, которая описывается уравнением:

$$v = v_0 \left[1 + \left(\frac{y_0}{2h} \right) \right], \quad (3)$$

где v_0 – скорость “движения” вдоль оси X точек солитона, расположенных (примыкающих) к поверхности воды, h – глубина мелкой воды.

Условие существования КдФ-солитона определяется равновесием в нем между эффектами нелинейности и дисперсии, которое задается соотношением:

$$\frac{3}{4} \frac{y_0 l^2}{h^3} = 1. \quad (4)$$

Используем приведенную выше информацию для обсуждения экспериментально наблюдавшегося нами солитоноподобного движущегося выпучивания. Из эксперимента имеем: $2l \cong 8$ мкм, а $y_0 \cong 1,5$ мкм. Тогда из уравнения (4) находим, что $h \cong 2,6$ мкм. Будем полагать, что эту величину h для наших экспериментальных условий можно отождествлять с толщиной (глубиной) образовавшегося приповерхностного слоя металла, обогащенного водородом в результате водородного удара, обусловившего дополнительное насыщение металла водородом из газовой фазы и его восходящую диффузию из объема сплава $\text{PdH}_{0,1}$ [16].

Самое удивительное состоит в том, что такая трактовка “мелкой воды” применительно к нашему эксперименту не ограничивается простой математической аналогией, а имеет достаточно глубокий физический смысл. Соответственно, этот вопрос обсудим подробнее, вновь вернувшись к рассмотрению специфики систем металл–водород.

Диффузионно-кооперативная природа систем металл–водород, как уже говорилось во вступлении к статье, обуславливается особыми свойствами подсистемы внедренных “атомов” водорода, живущих в своей собственной подрешетке окта- и тетра-пор кристаллической решетки металла: во-первых, при низких температурах диффузионная подвижность внедренных исключительно велика и, во-вторых, внедренные атомы водорода расширяют кристаллическую решетку металла. Последняя особенность приводит к двум фундаментальным следствиям. Об одной из них уже говорилось – это возникновение водородных напряжений мезо- и макро-масштабов. Другое следствие имеет атомный масштаб – это возникновение дальнедействующих сил притяжения между внедренными атомами водорода [17,18].

Это дальное действие между атомами водорода (вместе с их высокой диффузионной подвижностью) приводит к двум следствиям [17,18]:

1. Подсистема внедрений может существовать в решетке металла в трех различных “агрегатных” состояниях: решеточный газ, решеточная жидкость, решеточное твердое тело.

2. В подрешетке внедрений возможны фазовые переходы по схемам: решеточный газ \leftrightarrow решеточная жидкость и решеточная жидкость \leftrightarrow решеточное твердое тело.

Итак, в сплавах Pd–H при высоких температурах ($T > T_{кр} = 292^\circ\text{C}$) тепловое движение превалирует, и водородная подсистема ведет себя подобно газу (решеточный газ). С понижением температуры дальнедействующие силы притяжения между внедренными атомами водорода начинают превалировать над хаотическим движением, и при переходе через бинадаль происходит конденсация решеточного газа в решеточную жидкость [18]. При дальнейшем охлаждении при достаточно низких температурах ($T \ll 293\text{ K}$) атомы водорода упорядочиваются в подрешетке внедрений, и это трактуется как фазовый переход решеточной жидкости в решеточное твердое тело [18].

Выше сказанное дает основание считать, что рассчитанная из наших экспериментальных данных “глубина мелкой воды” $h \cong 2,6\text{ мкм}$ имеет вполне ясный физический смысл. Это – глубина (толщина слоя) “решеточной жидкости”, “живущей” в кристаллической решетке металла и сформировавшейся в нашем эксперименте в результате водородного удара.

С учетом выше изложенного, на рис. 3 представлена модель поперечного разреза такого солитоноподобного движущегося выпучивания. Форма поверхности солитоноподобного выпучивания на рис. 3 задана кривой, которая построена в соответствии с уравнением (2). При этом использованы экспериментальные данные: $y_0 \cong 1,5\text{ мкм}$ и $l \cong 4\text{ мкм}$, а момент времени взят $t = 0$. Представленная на рис. 3 модель построена в соответствующих пропорциях и отражает соотношение выше упомянутых экспериментальных характеристик солитоноподобного выпучивания (y_0 и l) и расчетное значение глубины “мелкой воды” ($h = 2,6\text{ мкм}$). Роль “мелкой воды” играет, как уже сказано, решеточная жидкость приповерхностных слоев металла, обогащенная водородом. Более глубокие слои сохраняют α -фазу металла (слой n на рис. 3) и обеднены по водороду в результате восходящей диффузии водорода.

На рис. 3 схематично отражена также деформация металла в области солитоноподобного выпучивания и степень его “заполнения” водородом. Наглядно показано, что для реализации требования когерентности солитоноподобное выпучивание должно состоять из надповерхностной и подповерхностной частей. При этом в области выпучивания металл закономерно деформирован, а его водородная подсистема распределена соответствующим сопряженным образом. Очевидно, что элементарные ячейки кристаллической решетки должны быть растянуты в выпучивании в большей мере в направлении оси Y , а степень этого растяжения постепенно нарастает из глубины металла к верхней части (гребню). В соответствии с принятой

аналогией экспериментального солитоноподобного выпучивания с КдФ-солитоном, на рис. 3 отмечена рассчитанная центральная часть модели выпучивания шириной $2l$, в которой должно быть сосредоточено согласно теории КдФ-солитонов более 90% переносимой энергии.

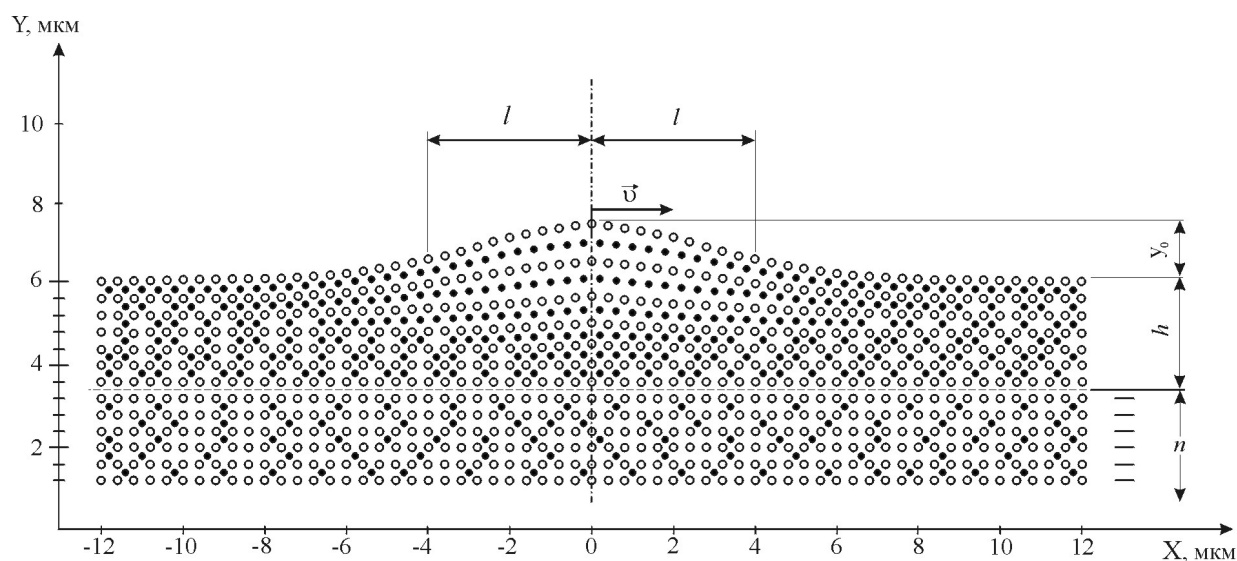


Рис. 3. Модель поперечного разреза солитоноподобного когерентного выпучивания.
 \circ и \bullet – символические изображения атомов металла и водорода.

Рассмотрим теперь физические причины, возможный механизм и особенности движения солитоноподобного выпучивания. Для удобства рассмотрения используем модель, изображенную на рис. 3, и примем, что движение происходит слева направо по оси X . Очевидно, что атомы металла при движении этого выпучивания не перемещаются в направлении его движения, т.е. по оси X . Как и в случае обычной поперечной волны, атомы металла совершают движения в направлении, перпендикулярном направлению его распространения. При этом атомы его левой части всегда смещаются против направления оси Y , а атомы его правой части и вовлекаемые в движение “новые” атомы металла смещаются по направлению оси Y (рис. 3). Соответственно, выпучивание движется вправо и, соответственно, вправо переносится избыточная упругая энергия кристаллической решетки металла.

Водородная подсистема движущегося выпучивания играет определяющую роль не только в механизме его образования, но и в механизме движения. Разумно заключить, что именно стремление водородной подсистемы понизить свою энергию является “движущей силой”, которая заставляет выпучивание перемещаться в том направлении, в котором кристаллическая решетка металла в приповерхностных слоях (будучи в целом неравномерно сжатой) *претерпевает относительное расширение*.

Рассмотрим этот вопрос подробнее. Итак, сформировавшееся солитоноподобное выпучивание находится, как уже говорилось выше, в состоянии ТБУД-равновесия. В этом состоянии на тепловое движение атомов водорода оказывает свое регулирующее действие деформация кристалличе-

ской решетки металла (см. уравнение (1) и его обсуждение, данное выше). В случае полной симметрии деформации металла преимущественных потоков водорода нет и солитоноподобное выпучивание, как это наблюдалось в работе [5], не движется и находится в одном и том же месте поверхности металла все время своего существования.

В нашем случае из результатов эксперимента видно (рис. 1), что зерно 1 деформировано неравномерно. Соответственно, согласно уравнению (1), возникает энергетическая выгодность направленного пространственного диффузионного смещения водородной подсистемы солитоноподобного выпучивания. В результате оно движется как единое целое (на рис. 3 слева направо по вектору скорости \vec{v}).

Поведение водородной подсистемы в процессе движения солитоноподобного выпучивания требует специального изучения. Сейчас лишь обратим внимание на такой принципиальный вопрос. Действительно, может ли классический механизм диффузии водорода, в принципе, обеспечить столь быстрое его движение и его смещение за 1,6 с на расстояние около 45 мкм, как это имело место в наших экспериментальных условиях?

Как известно, для классических диффузионных процессов хорошо работает соотношение:

$$L = \sqrt{2Dt}, \quad (5)$$

где D – коэффициент диффузии водорода, t – время, L – величина перемещения диффузионного фронта.

Коэффициент диффузии водорода в палладии при его малых концентрациях при температуре нашего эксперимента (230°C) был рассчитан по данным работы ([19], с. 383) и оказался равным $1,65 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Тогда, согласно (5), диффузионный фронт водорода за 1,6 с должен пройти путь, равный 73 мкм. Учитывая, что в наших экспериментальных условиях диффузионный процесс имеет место в концентрированном растворе водорода в палладии, можно считать, что полученный результат (73 мкм) разумно согласуется с длиной экспериментального пробега солитоноподобного выпучивания (~45 мкм). Отсюда ясно, что водородная подсистема выпучивания в главном сохраняет свою диффузионную природу. В то же время, как уже отмечалось выше, диффузионное перемещение и перманентная перестройка водородной подсистемы солитоноподобного выпучивания является неким коллективным диффузионным явлением, строго скоординированным с коллективной перестройкой кристаллической решетки движущегося выпучивания.

Напомним далее, что при обычных волновых процессах (за исключением ударных волн) переносится только энергия, а масса не переносится. В этом отношении изучаемое движущееся солитоноподобное выпучивание, состоящее из двух атомных подсистем, демонстрирует свою специфичность: при его движении масса металлической подсистемы не переносится, однако масса водородной подсистемы переносится (и при этом, возможно, перманентно частично заменяется). При своем движении солитоноподобное

выпучивание переносит избыточную энергию кристаллической решетки без больших видимых потерь (т.к. его форма при движении практически сохраняется). В то же время, энергия выпучивания, связанная с водородной подсистемой, как можно полагать, постепенно уменьшается, и это является энергетическим стимулом его движения.

Наконец, обратим внимание, что экспериментально наблюдавшееся солитоноподобное выпучивание (при его средней скорости $\cong 28$ мкм/с) перемещалось от момента зарождения до гибели ускоренно и его мгновенная скорость увеличивалась за это время от 16 до 40 мкм/с.

Согласно теории, скорость КдФ-солитона на мелкой воде описывается выражением:

$$v = \sqrt{gh} \left[1 + \left(\frac{y_0}{2h} \right) \right], \quad (6)$$

где для КдФ-солитона Рассела: v – скорость солитона; h – глубина “мелкой воды”; y_0 – высота солитона; g – ускорение свободного падения.

Из уравнения (6) следует, что, в принципе, для экспериментально моделируемых солитонов Рассела при их движении на поверхности воды есть только одна возможность для увеличения скорости – это уменьшение глубины “мелкой воды”. В природе, как известно, это имеет место, когда океанический солитон Рассела заходит на прибрежное мелководье.

Очевидно, что такой механизм ускорения может работать и в нашем случае. Действительно, если при водородном ударе в приповерхностных слоях палладия образовался обогащенный водородом приповерхностный слой с закономерно уменьшающейся толщиной в направлении движения солитоноподобного выпучивания, то при движении, согласно (6), оно должно ускоряться.

Другая возможная причина ускорения Pd–H-солитоноподобного выпучивания может состоять в следующем. В нашем случае, в рамках принятой аналогии, параметр g имеет иной физический смысл. Действительно, в случае солитона Рассела на мелкой воде $g, [м/с^2]$ – ускорение свободного падения, которое вблизи поверхности Земли является практически постоянной величиной и не может быть причиной изменения скорости движения солитона. В случае солитоноподобного Pd–H-выпучивания параметр g есть некий параметр поля водородных напряжений и, очевидно, есть функция конкретных условий водородных воздействий на металл, особенностей строения поверхности металла, его приповерхностных слоев и т.д. Очевидно, что данный подход заслуживает в будущем специального рассмотрения и, как мы думаем, позволит глубже понять физические причины закономерного изменения скорости движения солитоноподобных образований в сплавах палладий–водород.

С физической точки зрения экспериментально обнаруженное солитоноподобное выпучивание на поверхности сплава Pd–H, несомненно, представляет собой новое физическое явление, ярко отражающее особую диффузионно-кооперативную природу систем металл–водород [2]. Эти един-

ственные в своем роде материальные системы, состоящие из двух *сильно связанных* атомных подсистем, способны переходить в особое “твердо–жидкое” состояние, не классифицированное в физике конденсированного состояния. Это особое состояние системы палладий–водород характеризуется тем, что металлическая подсистема остается быть классическим твердым телом, в то время как водородная подсистема пребывает в состоянии “решеточной жидкости”. В целом можно полагать, что, во-первых, именно это особое состояние систем металл–водород и, во-вторых, наличие сильно неравновесных условий их сосуществования являются главными необходимыми условиями для рождения солитоноподобных выпучиваний на поверхности сплава Pd–H.

В заключение отметим важное с практической точки зрения обстоятельство. Как было описано в экспериментальной части работы, после того как наблюдаемое солитоноподобное выпучивание закончило свое движение и было поглощено границей зерна, видимое общее выпучивание поверхности зерна (рис. 1в) существенно уменьшилось (рис. 1д), и зерно приняло вновь вполне плоский вид. Практически важный аспект этого наблюдения состоит в том, что возникновение волновых процессов, рождение солитоноподобного выпучивания, его движение и гибель привели в нашем эксперименте к частичному снятию напряжений в металле и к выравниванию его поверхности. Обобщая, можно утверждать, что возникновение волновых процессов, рождение и движение солитоноподобных выпучиваний на поверхности сплава Pd–H составляют особый, ранее не известный механизм релаксации и выравнивания внутренних напряжений в сплавах металл–водород.

Выводы

1. Впервые в процессе дополнительного насыщения водородом сплава PdH_{0,1} в сильно неравновесных условиях на поверхности экспериментально зафиксировано (и осуществлена видеозапись) движущегося микроскопического когерентного выпучивания.

2. Выполненный анализ показал, что экспериментально зафиксированное движущееся когерентное выпучивание на поверхности сплава PdH_{0,1} по своей природе является солитоноподобным образованием, весьма схожим с солитоном Рассела на мелкой воде.

3. С физической точки зрения экспериментально обнаруженные солитоноподобные выпучивания на поверхности сплава PdH_{0,1} при его дополнительном насыщении водородом представляют собой новое, ранее неизвестное физическое явление, отражающее особую диффузионно-кооперативную природу систем металл–водород. Именно особое “твердо–жидкое”, сильно неравновесное состояние двух взаимосвязанных атомных подсистем сплавов металл–водород является главным и необходимым условием для рождения солитоноподобных выпучиваний.

4. Рождение, движение и “гибель” солитоноподобных образований является механизмом релаксации и выравнивания внутренних напряжений в сплавах металл–водород.

Литература

1. Goltsov V.A. Hydrogen treatment (processing) of materials: current status and prospects // *J. Alloys & Compounds*. – 1999. – Vol. 293–295. – P. 844–857.
2. Goltsov V.A. Fundamentals of hydrogen treatment of materials // *Progress in Hydrogen Treatment of Materials* / Ed. V.A. Goltsov. – Donetsk–Coral Gables: Kassiopeya Ltd., 2001. – P. 3–36.
3. Goltsov V.A. The phenomenon of controllable hydrogen phase naklep and prospects for its use in metal science and engineering // *Mater. Sci. Eng.* – 1981. – Vol. 49, № 2. – P. 109–125.
4. Гольцова М.В., Жиров Г.И. Сдвиг зерен в палладии и сплавах PdH_x при водородных ударах // *ФММ*. – 2002. – Т. 94, № 3. – С. 66–71.
5. Гольцова М.В., Жиров Г.И., Артеменко Ю.А. Когерентные и некогерентные изменения предварительно полированной поверхности гидрида палладия при дополнительном насыщении водородом // *ФММ*. – 2001. – Т. 92, № 6. – С. 37–41.
6. Механические свойства и тонкая структура отожженного и водородофазо-наклепанного палладия / Г.И. Жиров, В.А. Гольцов, Г.Е. Шаталова, Д.А. Гляков // *ФММ*. – 2006. – Т. 101, № 1. – С. 103–112.
7. Гольцова М.В., Артеменко Ю.А., Зайцев В.И. Влияние перегрева выше критической точки на изотермическое β→α превращение в системе Pd–H // *ФММ*. – 1999. – Т. 87, Вып. 6. – С. 65–69.
8. Вике Э., Бродовский Х. Водород в палладии и сплавах палладия // *Водород в металлах* / Под редакцией Алефельда Г. и Фелькля И. М.: Мир, 1981. Т. 2. – С. 91–189.
9. Ребби К. Солитоны // *Успехи физ. наук*. – 1980. – Т. 130, Вып. 2. – С. 329–356.
10. Солитоны в действии. Пер. с англ. / Под ред. Лонгрена К., Скотта Э. – М.: Мир, 1981. – 312 с.
11. Солитоны. Пер. с англ. / Под ред. Буллафа Р., Кодри Ф. – М.: Мир, 1983. – 408 с.
12. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Физика солитонов. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского университета, 1985. – 192 с.
13. Абловиц М., Сигур Х. Солитоны и метод обратной задачи / Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 479 с.
14. Ньюэлл А. Солитоны в математике и физике / Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 326 с.
15. Гольцов В.А., Редько А.Л., Глухова Ж.Л. Термодинамические основы явления водородоупругости // *ФММ*. – 2003. – Т. 95, № 1. – С. 21–26.
16. Гольцов В.А. О природе диффузионно-кооперативных (гидридных) превращений // *Изв. вузов. Цветная металлургия*. – 1987. – № 1. – С. 88–96.
17. Водород в металлах / Под ред. Алефельда Г. и Фелькля И. Пер. с англ. М.: Мир, 1981. – Т. 1. – 475 с. Т. 2. – 430 с.
18. Соменков В.А., Шильштейн С.Ш. Фазовые превращения водорода в металлах (обзор). – М.: ИАЭ им. И.В. Курчатова, 1978. – 81 с.
19. Алефельд Г., Фелькль И. Диффузия водорода в металлах // *Водород в металлах* / Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. – М.: Мир, 1981. – Т.1. С. 379–408.