

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Характеристики гидридоподобных сегрегаций водорода на дислокациях в палладии

Ю.С. Нечаев

На основе многофакторного анализа наиболее представительных экспериментальных данных по растворимости, рассеивающей способности (электросопротивлению) и диффузии водорода в образцах палладия с высокой и низкой плотностью дислокаций показано, что структура, состав, диаметр (до нескольких нм), рассеивающая способность, термодинамические и диффузионные характеристики гидридоподобных сегрегационных атмосфер на дислокациях в палладии могут изменяться в широком диапазоне в зависимости от концентрации и термодинамической активности водорода, растворенного в нормальной решетке металла. Образование гидридоподобных сегрегационных фаз на дислокациях происходит при больших степенях недосыщения раствора (несколько порядков) по отношению к выпадению гидридов в нормальной решетке палладия, т.е. можно рассматривать специфическую фазовую диаграмму для системы "водород – сегрегационные области вблизи дислокаций" в палладии в сопоставлении с общепринятой фазовой диаграммой "водород – палладий". Полученные результаты могут использоваться при рассмотрении эффективной концентрации и распределения водорода между нормальной решеткой и дефектами кристаллической решетки для различных способов приготовления и обработки палладия, в частности, в связи с влиянием водорода на физические и механические свойства материала, а также при рассмотрении микромеханизмов и возможностей оптимизации режимов термоводородной обработки и управляемого водородофазового наклепа палладия и палладиевых сплавов.

PACS numbers: 61.72.Lk, 61.72.Ss, **64.75.** + g, 66.30.Jt

Содержание

1. Введение (1251).
2. Критический анализ обработки и интерпретации данных [16] по растворимости водорода в деформированном и отожженном палладии (1252).
3. Влияние сегрегационных атмосфер на дислокациях на эффективные характеристики растворимости водорода в палладии; обработка данных [16] (1253).
4. Влияние сегрегационных атмосфер на дислокациях на эффективные характеристики диффузии водорода в металле (1255).
5. Обработка данных [6, 18] по растворимости, рассеивающей способности и диффузии водорода в палладии (1256).
 - 5.1. Анализ и интерпретация данных [18] по растворимости водорода в деформированном и отожженном палладии.
 - 5.2. Анализ и интерпретация данных [6] по рассеивающей способности (электросопротивлению) водорода в деформированном палладии.
 - 5.3. Анализ и интерпретация данных [18] по

коэффициенту химической диффузии водорода в деформированном и отожженном палладии.

6. Обработка и интерпретация данных [21] по коэффициенту изотопной диффузии водорода в деформированном и отожженном палладии (1259).
 7. Заключение (1260).
- Список литературы (1260).

1. Введение

Водород, растворяющийся и диффундирующий в металлах и сплавах, взаимодействует с дефектами кристаллической решетки — водородными ловушками (дислокациями, вакансиями, границами зерен, порами, примесями, выделениями второй фазы и др.), что обуславливает влияние ловушек, главным образом дислокаций, на эффективные характеристики растворимости и диффузии водорода [1, 2], а также влияние малых добавок водорода на физические, механические и коррозионные свойства металлов и сплавов. Это влияние существенным образом зависит от способов приготовления и обработки материала, обуславливающих различную дефектность кристаллической решетки, и особенно проявляется при так называемой термоводородной обработке и водородофазовом наклепе ряда металлических материалов [3, 4], в том числе палладия и палладиевых сплавов. Микромеханизмы такого влияния водорода мало изучены, что в значительной мере связано

Ю.С. Нечаев. Институт металлофизики, ФГУП "ЦНИИчермет" им. И.П. Бардина
107005 Москва, 2-я Бауманская 9/23, Российская Федерация
Тел./Факс (095) 777-93-50
E-mail: netchaev@online.ru

Статья поступила 19 марта 2001 г.,
после доработки 24 мая 2001 г.

с отсутствием достаточно полной базы данных о характеристиках и природе сегрегаций водорода на дислокациях.

Экспериментальные методы изучения характеристик водородных ловушек дислокационного типа и их влияния на эффективные характеристики растворимости и диффузии водорода в металлических материалах описаны в [5, 6]. При обработке экспериментальных данных по диффузии водорода, полученных различными методами [5, 6], обычно используют модель Ориани [2] или эквивалентную ей (при малом заполнении ловушек) модель МакНабба – Фостера [7,8].

Модель [7, 8] также широко применяется и для случая высокого заполнения ловушек [5], что представляется недостаточно корректным в связи с использованием в модели приближения локального равновесия и закона распределения типа Больцмана, или изотермы абсорбции Генри, отвечающих малому заполнению ловушек. Как показано в разделах 4 и 5 настоящей статьи, во многих работах [5, 6] модель Ориани [2] используют за пределами ее применимости, что приводит к неадекватной обработке и интерпретации экспериментальных данных.

При определении характеристик водородных ловушек, из которых наиболее значимыми являются сегрегации водорода на дислокациях в деформированных или мартенситных структурах [9, 10], из экспериментальных данных [5, 6] по растворимости, диффузии и рассеивающей способности (вклад в электросопротивление) водорода представляется необходимым использовать комплексный методологический подход — многофакторный физико-химический анализ [9–15], представленный в настоящей статье на примере палладия, для которого имеется наибольшее количество соответствующих экспериментальных данных [6, 16–21] по сравнению с другими металлами и сплавами. Следует подчеркнуть, что данные [6, 16–21] до настоящего времени остаются наиболее представительными и детальными, а также наиболее цитируемыми. Вместе с тем обработка и интерпретация данных в работах [6, 16–21] являются недостаточно полными, а в ряде случаев, как показывают представленные ниже результаты анализа, — недостаточно обоснованными и требуют определенной коррекции. Особое внимание в этой статье уделяется влиянию линейных дефектов (дислокаций), вводимых при различных способах приготовления и обработки материала (палладия), на суммарную концентрацию водорода, его распределение в материале и локальное состояние водорода в дефектных областях решетки, т.е. аспектам, которые не рассматриваются в рамках общепринятой фазовой диаграммы для системы "палладий – водород".

2. Критический анализ обработки и интерпретации данных [16] по растворимости водорода в деформированном и отожженном палладии

В широко известной работе [16] представлены экспериментальные данные о повышенной растворимости водорода в сильно наклепанных и деформированных (холодной прокаткой со степенью деформации $\varepsilon = 78\%$) образцах α -палладия при 273–363 К по сравнению с отожженными образцами. При интерпретации своих

результатов авторы [16, 17] полагали, что основной причиной повышения растворимости водорода является поле упругих напряжений в решетке металла между дислокациями; при этом они пренебрегали абсорбцией водорода ядрами дислокаций, а также сегрегационными фазами на дислокациях.

В данном разделе проведен критический анализ результатов [16, 17]. Показано, что наблюдаемое в [16] повышение растворимости водорода обусловлено, в основном, образованием на дислокациях гидридоподобных сегрегационных атмосфер (диаметром порядка нм) без существенного изменения растворимости водорода в решетке металла между дислокациями.

При описании наблюдаемого повышения растворимости водорода [16] в рамках модели [17] авторы этих работ варьировали двумя параметрами: радиусом дислокационного ядра ($r_{\text{я}}$) и плотностью дислокаций ($\rho_{\perp}$). Удовлетворительное соответствие для сильно наклепанных образцов имело место, например, при $r_{\text{я}} = 2b$ (где $b = 0,275$ нм — значение наименьшего вектора Бюргерса для Pd) и $\rho_{\perp} = 9 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ [17].

В рамках теории дислокаций [22] гидростатическое давление $P_{\perp}$ на удалении $r_{\text{я}} = 2b$ от линии дислокации (в областях растягивающих напряжений) может достигать величины порядка $5,4 \times 10^9$ Па, для $r_{\text{я}} = 3b$ $P_{\perp} \approx 3,6 \times 10^9$ Па, для $5b$ — $P_{\perp} \approx 2,2 \times 10^9$ Па.

Локальную концентрацию водорода (отношение числа атомов водорода к числу атомов палладия) $C_{\perp}$ в сегрегационных областях вблизи дислокаций (СОВД) с давлением $P_{\perp}$, можно оценить в приближении Брега – Вильямса, используя выражение для изотермы абсорбции Фаулера – Гуггенгейма [11, 16, 22, 23]:

$$\frac{\theta_{\perp}(1-\theta)}{\theta(1-\theta_{\perp})} \approx \exp \left\{ \frac{P_{\perp} \Delta V_{\text{Н}} - 2(W_{\perp\text{Н-Н}}\theta_{\perp} - W_{\text{Н-Н}}\theta)}{RT} \right\}, \quad (1)$$

где $\theta_{\perp} = C_{\perp}/C_{\perp\text{max}}$; $C_{\perp\text{max}}$ — наибольшая возможная концентрация водорода в СОВД; $\theta = C/C_{\text{max}}$; C — концентрация водорода (атомное отношение Н:Pd) в решетке металла без дислокаций; $C_{\text{max}} = 1$ для Pd, где на один атом металла приходится одна октаэдрическая пѳра для водорода; давление $P_{\perp}$ положительно в областях растягивающих напряжений (СОВД) [17]; парциальный молярный объем водорода в палладии $\Delta V_{\text{Н}} = (1,65 \pm 0,05) \times 10^{-6} \text{ м}^3 (\text{моль(Н)})^{-1}$ [17]; параметр парного Н – Н взаимодействия (притяжения) ближайших соседей для растворенных атомов водорода $W_{\text{Н-Н}} = -23,4 \pm 0,5 \text{ кДж моль}^{-1}$ для $C = (1 - 30) \times 10^{-3}$ [16, 17]; $W_{\perp\text{Н-Н}}$ — параметр парного взаимодействия для более высоких концентраций ($C_{\perp}$); R — газовая постоянная; T — температура (в кельвинах).

Используя выражение (1) и принимая $C = \theta = 1 \times 10^{-2}$, $T = 320$ К и $W_{\perp\text{Н-Н}} \approx W_{\text{Н-Н}}$, можно показать, что величина $\theta_{\perp}$ для $r_{\text{я}} = 2b$ и $r_{\text{я}} = 3b$ близка к единице, т.е. состав СОВД близок к PdH, если $C_{\perp\text{max}} = 1$; для $r_{\text{я}} = 5b$ величина $\theta_{\perp}$ составляет около 0,1. Эти оценки указывают на возможность образования гидридоподобных сегрегационных атмосфер (с диаметром порядка нм) в областях растягивающих напряжений вдоль дислокаций.

В случае достаточно больших значений радиуса гидридоподобных сегрегационных атмосфер влияние поля упругих напряжений дислокаций на растворимость

водорода в решетке металла может быть пренебрежимо малым. Так, число избыточных атомов водорода (из-за поля напряжений дислокаций), в расчете на дислокацию атомной длины, можно оценить при помощи выражения [22]

$$n_H \approx \frac{\pi \beta^2 C}{2b^2 k^2 T^2} \ln \left(\frac{L}{r_{\text{я}}} \right), \quad (2)$$

где $\beta = \mu b(1 + \nu) \Delta V_H / 3\pi N_A(1 - \nu)$; $L \approx (1/2)\rho_{\perp}^{-1/2}$; μ — модуль сдвига для палладия; ν — коэффициент Пуассона для палладия; N_A — постоянная Авогадро; k — константа Больцмана. Выражение (2) правомерно, если $r_{\text{я}} > \beta/kT = 1,8$ нм при $T = 320$ К. Отсюда при $C = 1 \times 10^{-2}$, $r_{\text{я}} = 2$ нм и $L = 5$ нм величина n_H получается порядка 1; избыточная растворимость $\Delta C \approx n_H \rho_{\perp} b^2 = 7,6 \times 10^{-4}$ для $\rho_{\perp} = 1 \times 10^{16} \text{ м}^{-2}$.

Возможность образования гидридоподобных сегрегационных атмосфер на дислокациях (ГПСАД) подтверждается отмеченным в работе [16] отсутствием заметного пересыщения палладия водородом при превращении α -Pd в нестехиометрическую гидридную β -фазу (типа Pd₂H) в наклепанных образцах, в отличие от превращения в отожженных образцах (см. [16]; рис. 8). Это, очевидно, может быть обусловлено высокой концентрацией ГПСАД — готовых зародышей гидридной фазы в наклепанных образцах (см. разделы 3, 5 данной статьи).

В работе [24] было показано, что экспериментальные результаты [16] не могут быть объяснены только влиянием поля упругих напряжений дислокаций. Была предложена [24] модель протяженного ядра дислокаций (с радиусом $r_{\text{я}} = 10b$ и эффективной энергией связи около 3,3 кДж (моль(H))⁻¹ для Pd). Однако, как отмечено в [19], модель протяженного ядра [24] не может объяснить результаты [18] для образцов с низким содержанием водорода. Также отмечено [19], что в рамках модели [24] можно заменить термин "протяженное ядро" на "гидридоподобную сегрегационную фазу".

3. Влияние сегрегационных атмосфер на дислокациях на эффективные характеристики растворимости водорода в палладии; обработка данных [16]

Равновесное состояние для процесса $(1/2 \text{ H}_2 \rightarrow [\text{H}]_{\text{V}})$ растворения газообразного молекулярного водорода в решетке металла между дислокациями, где можно пренебречь влиянием их поля упругих напряжений, описывается следующим образом [16, 23]:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2}^0} \right)^{1/2} \exp \left\{ - \frac{(\Delta H_{\text{H}}^0 - T\Delta S_{\text{H}}^0) + 2W_{\text{H-H}}\theta}{RT} \right\}, \quad (3)$$

где P_{H_2} — равновесное давление (атм) водорода над металлом (раствором); $P_{\text{H}_2}^0 = 1$ атм — давление водорода в его стандартном состоянии; $\Delta H_{\text{H}}^0 = -10 \pm \pm 0,2 \text{ кДж (моль(H))}^{-1}$, $\Delta S_{\text{H}}^0 = -54,7 \pm 1 \text{ Дж (К} \cdot \text{моль(H))}^{-1}$ — стандартные изменения энтальпии и энтропии для процесса, при этом в качестве стандартного состояния для раствора водорода в палладии принято состояние бесконечно разбавленного раствора ($\theta^0 \rightarrow 0$) [16].

Закон действующих масс для этого процесса можно представить в виде

$$\frac{a_{\text{H}}}{(P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2}^0)^{1/2}} = \exp \left\{ - \frac{(\Delta H_{\text{H}}^0 - T\Delta S_{\text{H}}^0)}{RT} \right\},$$

где $a_{\text{H}} = \gamma C$ характеризует термодинамическую активность водорода в решетке металла (Pd) без напряжений и дислокаций. Отметим, что в стандартном состоянии раствора $a_{\text{H}}^0 = \theta^0 \rightarrow 0$, $P_{\text{H}_2} \rightarrow 0$. Коэффициент активности водорода в Pd-решетке описывается как

$$\gamma \approx \frac{1}{1 - \theta} \exp \left\{ \frac{2W_{\text{H-H}}\theta}{RT} \right\};$$

для $C = 1 \times 10^{-2}$ и $T = 323$ К получаем $\gamma \approx 0,85$. Термодинамический фактор [6] химического коэффициента диффузии водорода в решетке металла описывается выражением

$$f_{\text{H}} = \frac{\partial \ln a_{\text{H}}}{\partial \ln C} = \frac{1 + \theta(1 - \theta)2W_{\text{H-H}}/RT}{1 - \theta};$$

для $C = 1 \times 10^{-2}$ и $T = 323$ К получаем значение $f_{\text{H}} \approx 0,83$.

Если в качестве стандартного состояния раствора принять $\theta^0 = 0,5$, т.е. концентрацию водорода, отвечающую Pd₂H, то из (3) получаем [23]

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2}^0} \right)^{1/2} \times \exp \left\{ - \frac{(\Delta H_{\text{H}}^0 - T\Delta S_{\text{H}}^0 + W_{\text{H-H}}) + W_{\text{H-H}}(2\theta - 1)}{RT} \right\}. \quad (3')$$

При этом коэффициент термодинамической активности водорода в решетке металла (при отсутствии концентрационной зависимости $W_{\text{H-H}}$ в интервале от $\theta \approx 0$ до $\theta = 0,5$) описывается выражением

$$\gamma \approx \frac{1}{1 - \theta} \exp \left\{ \frac{W_{\text{H-H}}(2\theta - 1)}{RT} \right\};$$

для $C = 1 \times 10^{-2}$ и $T = 323$ К получаем $\gamma \approx 5,2 \times 10^3$; соответственно изменяется и величина константы равновесия процесса. Термодинамический фактор f_{H} описывается тем же выражением, что и в предыдущем случае (при $\theta^0 \rightarrow 0$), и составляет $f_{\text{H}} \approx 0,83$ (для тех же C и T), т.е. не зависит от выбора стандартного состояния для раствора.

Равновесное состояние для процесса $(1/2 \text{ H}_2 \rightarrow [\text{H}]_{\perp})$ растворения газообразного водорода в сегрегационных областях решетки металла вдоль дислокаций (СОВД) с гидростатическим давлением $P_{\perp}$ описывается выражением [11, 22, 23]:

$$\frac{\theta_{\perp}}{1 - \theta_{\perp}} \approx \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2}^0} \right)^{1/2} \times \exp \left\{ - \frac{(\Delta H_{\text{H}}^0 - T\Delta S_{\text{H}}^0) - P_{\perp} \Delta V_{\text{H}} + 2W_{\perp \text{H-H}}\theta_{\perp}}{RT} \right\}; \quad (4)$$

выражение (1) для равновесного состояния процесса $([\text{H}]_{\text{V}} \rightarrow [\text{H}]_{\perp})$ можно получить, разделив выражение (4) на выражение (3).

Предыдущее рассмотрение (в разделе 2) с использованием выражения (1) показало возможность расслаивания (кластеризации) в растворе водорода в палладии в областях растягивающих напряжений вдоль дислокаций, т.е. возможность образования в СОВД гидридоподобных сегрегационных атмосфер на дислокациях (ГПСАД). Поперечное сечение СОВД или ГПСАД можно аппроксимировать контуром постоянного давления [6, 11, 22]:

$$P_{\perp} \approx \frac{\mu b(1+\nu)}{6\pi(1-\nu)r_s}, \quad (5)$$

где $r_s \approx r_{\text{я}}/2 \sin \varphi$ — радиус СОВД (ГПСАД); φ — угол к плоскости скольжения дислокации; оценки $P_{\perp}$ для различных значений $2r_s$: $2b$, $3b$ и $5b$ представлены в разделе 2.

Усредняя градиентное (в радиальном направлении) распределение состава, структуры и свойств СОВД (ГПСАД) для определенного (эффективного) их радиуса r_s , можно рассматривать эти области как одномерную нанопазу, т.е. трубки диаметром порядка нм.

Закон действующих масс для перехода водорода из Pd-решетки в структуру СОВД (ГПСАД) можно также представить в виде [11, 23, 25]

$$\frac{a_{\perp\text{H}}}{a_{\text{H}}} \approx \exp \left\{ \frac{(P_{\perp} - (\sigma/r_s))\Delta V_{\text{h}} + (\Delta H_{\text{H}}^0 - \Delta H_{\text{h}}^0)}{RT} \right\},$$

где $a_{\perp\text{H}} = \gamma_{\perp} C_{\perp}$, $a_{\text{H}} = \gamma C$ — термодинамические активности водорода в СОВД (ГПСАД) и решетке металла, соответственно; ΔV_{h} , ΔH_{h}^0 — изменения объема и энтальпии при образовании сегрегационной структуры типа Pd_xH ; σ — межфазное поверхностное натяжение ($\text{Pd}/\text{Pd}_x\text{H}$); $P_{\perp} > \sigma/r_s$ [11, 25]. Коэффициент термодинамической активности водорода в СОВД (ГПСАД) переменного состава (x) можно аппроксимировать выражением

$$\gamma_{\perp} \approx \left[\frac{\theta_{\perp}}{C_{\perp}(1-\theta_{\perp})} \right] \exp \left\{ \frac{2W_{\perp\text{H-H}}\theta_{\perp}}{RT} \right\}.$$

Термодинамический фактор химического коэффициента диффузии водорода в СОВД (ГПСАД) можно представить как

$$f_{\perp\text{H}} = \frac{1 + \theta_{\perp}(1 - \theta_{\perp})2W_{\perp\text{H-H}}/RT}{1 - \theta_{\perp}}.$$

Имеются основания [26] полагать, что абсолютная величина $W_{\perp\text{H-H}}$ может быть существенно ниже, чем $W_{\text{H-H}}$, вплоть до $W_{\perp\text{H-H}} \approx 0$; при этом значения $f_{\perp\text{H}}$ и $\gamma_{\perp}$ могут быть порядка 1.

В рамках такой модели эффективная растворимость водорода (C_{Σ}) в палладии с плотностью дислокаций $\rho_{\perp}$, включая случай образования ГПСАД, описывается выражениями [11, 25]:

$$C_{\Sigma} \approx C(1 - \eta_{\perp} + \eta_{\perp} K_{\perp}), \quad (6)$$

$$\eta_{\perp} \approx d_{\perp}^2 \rho_{\perp}, \quad (7)$$

$$K_{\perp} \approx \frac{C_{\perp}}{C} \approx \exp \left(\frac{\Delta H_{\text{B}}}{RT} \right) \exp \left(- \frac{\Delta S_{\text{B}}}{R} \right), \quad (8)$$

где $d_{\perp} = 2r_s$ — средний диаметр СОВД или ГПСАД; $\eta_{\perp}$ — атомная (объемная) доля СОВД (ГПСАД); $K_{\perp}$ —

эффективная константа равновесия процесса; ΔH_{B} , ΔS_{B} — эффективные энтальпия и энтропия связи водорода с СОВД (ГПСАД); предполагается, что $C_{\perp\text{max}} = 1$, $C_{\text{max}} = 1$; предполагается также, на основе проведенного выше рассмотрения, что $a_{\text{H}} \approx \theta \approx C$, $\gamma \approx 1$, $a_{\perp\text{H}} \approx \theta_{\perp} \approx C_{\perp}$, $\gamma_{\perp} \approx 1$.

Значения характеристик ΔH_{B} и $\eta_{\perp} \exp(-\Delta S_{\text{B}}/R)$ могут быть получены из линейной зависимости $\ln [(C_{\Sigma} - C)/C]$ от $1/T$, где значения C_{Σ} соответствуют наклепанным или прокатанным ($\varepsilon = 78\%$) образцам [16], а значения C — отожженным образцам [16]. Такая обработка данных [16] для прокатанных ($\varepsilon = 78\%$) образцов (для температур насыщения водородом 310, 323 и 363 К) дает значения характеристик: $\Delta H_{\text{B}} = 13,8 \pm 3,5$ кДж (моль(H))⁻¹, $\eta_{\perp} \exp(-\Delta S_{\text{B}}/R) = (1,5 \pm 1,1) \times 10^{-3}$. Обработка данных [16] для наклепанных образцов (для температур насыщения 273,2, 298,2, 310,7 и 323,2 К) дает значения характеристик: $\Delta H_{\text{B}} = 5,0 \pm 0,5$ кДж (моль(H))⁻¹, $\eta_{\perp} \exp(-\Delta S_{\text{B}}/R) = 0,081 \pm 0,015$.

Количество атомов водорода в СОВД или ГПСАД, приходящееся на дислокацию атомной длины, описывается выражением [11]

$$n_{\perp\text{H}} \approx \frac{C_{\Sigma} - C}{\rho_{\perp} b^2}. \quad (9)$$

Для прокатанных ($\varepsilon = 78\%$) образцов [16], полагая $\rho_{\perp} \approx 1 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ [27] и $C_{\Sigma} - C \approx 5 \times 10^{-3}$, получаем значение $n_{\perp\text{H}} \approx 66$ (для наибольших значений концентраций $C = 3,5 \times 10^{-2}$ при 363 К, $C = 2,2 \times 10^{-2}$ при 323 К и $C = 1,5 \times 10^{-2}$ при 310 К). Это значение $n_{\perp\text{H}}$ близко к значению $n_{\perp\text{H}}$, полученному в [28] из анализа данных [16]. Для наклепанных образцов [16], полагая $\rho_{\perp} \approx 9 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ [17] и $C_{\Sigma} - C \approx 5 \times 10^{-3}$, получаем значение $n_{\perp\text{H}} \approx 7$ (для наибольших значений концентраций $C = 6,8 \times 10^{-3}$ при 273 К и $C = 9,6 \times 10^{-3}$ при 323 К).

Полученная для прокатанных ($\varepsilon = 78\%$) образцов [16] величина ΔH_{B} близка к изменению энтальпии (13 кДж (моль(H))⁻¹) при переходе моля водорода из β -Pd (т.е. из Pd_2H) в α -Pd, рассчитанному в [19] из стандартных термодинамических данных. Предполагая, что состав ГПСАД в прокатанных ($\varepsilon = 78\%$) образцах [16] близок к Pd_2H и используя значение $n_{\perp\text{H}}$, можно оценить их диаметр при помощи выражения

$$d_{\perp} \approx b(2n_{\perp\text{H}})^{1/2}. \quad (10)$$

Отсюда получаем величину $d_{\perp} \approx 3,2$ нм, в соответствии с данными [6] по малоугловому рассеянию нейтронов в прокатанных ($\varepsilon = 99\%$) Pd-образцах, содержащих 1 ат. % дейтерия.

Это дает для деформированных ($\varepsilon = 78\%$) образцов [16] разумные значения характеристик: $\eta_{\perp} \approx 0,01$ (выражение (7)); $\Delta S_{\text{B}}/R \approx 1,9$; $C_{\perp} \approx 0,48$ для 310 К и $C = 1,5 \times 10^{-2}$ (выражение (8)); $C_{\perp} \approx 0,56$ для 323 К и $C = 2,2 \times 10^{-2}$; $C_{\perp} \approx 0,51$ для 363 К и $C = 3,5 \times 10^{-2}$; полученные значения $C_{\perp}$, очевидно, отвечают составу ГПСАД, близкому к Pd_2H .

Используя для наклепанных образцов [16] то же самое значение $d_{\perp} \approx 3,2$ нм, можно получить значения характеристик: $\eta_{\perp} \approx 0,09$; $\Delta S_{\text{B}}/R \approx 0,13$; $C_{\perp} \approx 0,05$ (для 273 К, $C = 6,8 \times 10^{-3}$ и для 323 К, $C = 9,6 \times 10^{-3}$). Более низкие значения ΔH_{B} и $C_{\perp}$ для наклепанных образцов могут быть связаны с компенсационным эффектом взаимодействия дислокаций [22, 27].

Принимая во внимание результаты работ (обзор [29]) об образовании метастабильной фазы ($\text{PdH}_{1,1-1,3}$) в областях дефектов решетки в Pd-сплавах, подвергнутых водородофазовому наклепу, а также калориметрические и дилатометрические данные [27] о плотностях дислокаций в холоднокатаных металлах при различных степенях деформации ($\rho_{\perp} = (1,4 \pm 0,4) \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ при $\varepsilon = 30\%$; $(2,0 \pm 0,5) \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ при $\varepsilon = 50\%$; $(2,6 \pm 0,9) \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ при $\varepsilon = 70\%$), можно получить при аналогичной обработке данных [16] несколько другие значения характеристик. Так, для прокатанных ($\varepsilon = 78\%$) образцов [16], полагая $\rho_{\perp} \approx 3 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ [27] и $C_{\Sigma} - C \approx 5 \times 10^{-3}$, получаем значение $n_{H\perp} \approx 22$ (для $C = 3,5 \times 10^{-2}$ при 363 К; $C = 2,2 \times 10^{-2}$ при 323 К; $C = 1,5 \times 10^{-2}$ при 310 К).

Предполагая, что в прокатанных ($\varepsilon = 78\%$) образцах [16] состав ГПСАД близок к PdH [29], получаем (вместо (10)) выражение $d_{\perp} \approx b(n_{H\perp})^{1/2}$, откуда определяем величину $d_{\perp} \approx 1,3 \text{ нм}$. Это дает для прокатанных ($\varepsilon = 78\%$) образцов [16] значения характеристик: $\eta_{\perp} \approx 5,1 \times 10^{-3}$; $\Delta S_B/R \approx 1,2$; $C_{\perp} \approx 0,95$ (при 310 К и $C = 1,5 \times 10^{-2}$); $C_{\perp} \approx 1,1$ (при 323 К и $C = 2,2 \times 10^{-2}$; $C_{\perp} \approx 1,0$ (при 363 К и $C = 3,5 \times 10^{-2}$), т.е. ГПСАД отвечает PdH.

Как было показано выше, для наклепанных образцов [16] величина $n_{H\perp}$ достигает 7, если $\rho_{\perp} = 9 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ [17]. Полагая $d_{\perp} \approx 1,3 \text{ нм}$, получаем: $\eta_{\perp} \approx 0,15$; $\Delta S_B/R \approx -1,7$; $C_{\perp} \approx 0,33$ (для $C = 6,8 \times 10^{-3}$ при 273 К и $C = 9,6 \times 10^{-3}$ при 323 К), т.е. средний состав СОВД (ГПСАД) близок к Pd_3H .

Максимальная концентрация захваченного дислокациями (ГПСАД) водорода как в прокатанных ($\varepsilon = 78\%$), так и в наклепанных образцах [16] достигает 0,5 ат. % (от общего количества Pd-атомов в образцах) при наибольших значениях концентрации растворенного в решетке металла водорода (для прокатанных образцов $C = 1,5 \times 10^{-2}$ при 310 К, $2,2 \times 10^{-2}$ при 323 К, $3,5 \times 10^{-2}$ при 363 К; для наклепанных образцов $C = 7 \times 10^{-3}$ при 273 К и 1×10^{-2} при 323 К).

4. Влияние сегрегационных атмосфер на дислокациях на эффективные характеристики диффузии водорода в металле

В приближении локального равновесия для процессов перераспределения водорода, эффективный коэффициент изотопной или химической диффузии водорода D_{Σ} в металле (Pd) с плотностью дислокаций $\rho_{\perp}$ описывается выражением [14, 15]

$$D_{\Sigma} = \frac{D + D_{\perp}\eta_{\perp}(\partial C_{\perp}/\partial C)}{1 + \eta_{\perp}(\partial C_{\perp}/\partial C)}, \quad (11)$$

где $D_{\perp}$ и D — коэффициенты изотопной или химической диффузии водорода в ГПСАД (или СОВД) и в решетке металла без водородных ловушек, соответственно; $\eta_{\perp} \ll 1$.

Можно предполагать (на основе проведенного в разделе 3 анализа данных [16]), что во многих случаях термодинамические факторы близки к единице ($f_H \approx 1$, $f_{H\perp} \approx 1$), т.е. коэффициенты химической и изотопной диффузии водорода в палладии могут иметь близкие значения. Первое слагаемое в правой части выражения (11) соответствует эффекту диффузии в решетке металла с обратимым поглощением (захватом) диффузанта ловушками [30], а второе слагаемое — эффекту диффузии

в областях ловушек (ГПСАД или СОВД) [30].

Для подтверждения правомерности и относительной общности выражения (11) целесообразно рассмотреть отдельные (в том числе предельные) ситуации, включающие широко используемые модели.

Ситуация 1. В случае приближения к полному (предельному) заполнению областей ловушек (ГПСАД, СОВД) диффузантом (водородом) производная $\partial C_{\perp}/\partial C$ очевидно стремится к нулю; при этом $D_{\Sigma} \approx D$, т.е. отсутствует как эффект диффузии в решетке с обратимым захватом диффузанта ловушками, так и эффект диффузии по областям ловушек. Такую ситуацию можно описать при помощи изотерм абсорбции Ленгмюра (распределение типа Ферми – Дирака) [22] или Фаулера – Гуггенгейма [11, 12, 23]. Следует подчеркнуть, что в ряде работ, например [2, 6, 31, 32], принимается (без убедительного обоснования), что при полном заполнении дислокационных ловушек водородом в выражении типа (11) исчезает второе слагаемое, т.е. имеет место только эффект диффузии в решетке с обратимым захватом диффузанта дислокациями; критический анализ неправомерности такого допущения [31] содержится в [15].

Ситуация 2. В случае выполнения закона распределения типа Больцмана или типа закона Генри (выражение (8), где ΔH_B и ΔS_B не зависят от содержания водорода в металле), выполняется соотношение

$$\frac{\partial C_{\perp}}{\partial C} = K_{\perp}, \quad (8')$$

где $K_{\perp}$ — положительная постоянная величина. Такая простейшая ситуация (выражение (8')) может иметь место и в случае ГПСАД (переменного состава) в определенном (ограниченном) интервале концентраций водорода в металле. При этом эффективная величина ΔH_B может быть близкой к энтальпии растворения гидроксида в металле [11, 25]. Для такой ситуации получаем выражение

$$D_{\Sigma} \approx \frac{D + \eta_{\perp} K_{\perp} D_{\perp}}{1 + \eta_{\perp} K_{\perp}}; \quad (11')$$

первое слагаемое в правой части этого выражения отвечает известной модели Ориани [2]. Выражение (11') согласуется с выражением (5.28) из [33] для многоканальной диффузии с обратимым обменом; однако в [33] не принимается во внимание, что в более общем случае следует использовать выражение типа (11).

Из (11') и (6) можно получить нетрадиционное выражение [14, 15]

$$D_{\perp} \approx \frac{D_{\Sigma} C_{\Sigma} - DC}{C_{\Sigma} - C}, \quad (12)$$

которое позволяет определить коэффициент диффузии водорода в ГПСАД или СОВД из данных, соответствующих "режиму А" [32].

Ситуация 2.1. Для случая $\eta_{\perp} K_{\perp} \ll 1$, т.е. когда преобладающая часть атомов диффузанта (водорода) находится в нормальной (бездефектной) решетке металла (Pd), получаем известное выражение

$$D_{\Sigma} \approx D + \eta_{\perp} K_{\perp} D_{\perp}, \quad (11'')$$

отвечающее (если $K_{\perp} = 1$) модели Харта или (если $K_{\perp} > 1$) модели Харта – Мортлока [34].

Ситуация 2.2. Для случая $\eta_{\perp} K_{\perp} \gg 1$, т.е. когда преобладающая часть диффузанта локализована в ГПСАД или СОВД, получаем

$$D_{\Sigma} \approx \frac{D}{\eta_{\perp} K_{\perp}} + D_{\perp}. \quad (11''')$$

Для рассматриваемого случая ($\eta_{\perp} K_{\perp} \gg 1$) эффективная растворимость аппроксимируется как

$$C_{\Sigma} \approx C \eta_{\perp} K_{\perp} \approx A \exp \left(-\frac{\Delta H_{\Sigma}}{RT} \right), \quad (6')$$

где ΔH_{Σ} — эффективная энтальпия растворения водорода в Pd; из (3), (8) и (6') следует, что $\Delta H_{\Sigma} = \Delta H_{\text{H}}^0 + 2W_{\text{H-H}}\theta - \Delta H_{\text{B}}$; $\theta \approx C$; $A \approx \text{const}$.

Ситуация 2.2.1. Из (11''') и (12) следует, что $D_{\Sigma} \approx D_{\perp} = D_{0\perp} \exp(-Q_{\perp}/RT)$, если $D/(\eta_{\perp} K_{\perp}) \ll D_{\perp}$, т.е. когда СОВД или ГПСАД являются "легкими" путями диффузии водорода по сравнению с его диффузией в решетке металла с обратимым захватом диффузанта СОВД (ГПСАД). При этом эффективная энтальпия активации диффузии совпадает с энтальпией активации диффузии водорода в СОВД или ГПСАД ($Q_{\Sigma} = Q_{\perp}$), а предэкспоненциальный фактор эффективного коэффициента диффузии — с предэкспоненциальным фактором коэффициента диффузии водорода в СОВД или ГПСАД ($D_{0\Sigma} = D_{0\perp}$). В этом случае эффективный коэффициент диффузии водорода в α -Pd (с относительно низким содержанием водорода) может быть близок к коэффициенту диффузии водорода в гидридоподобной сегрегационной структуре (ГПСАД типа β -Pd); диффузионный перенос водорода через металл (α -Pd) соответствует "режиму А" в терминах граничной диффузии [32]. Другими словами, в этом случае как диффузия, так и растворимость водорода локализованы преимущественно в областях ГПСАД.

Анализ экспериментальных данных [6, 32] показывает, что такая ситуация может иметь место для диффузии и растворимости водорода в нанокристаллических металлах, но в отношении границ зерен.

Ситуация 2.2.2. Из (11''') и (8) следует, что если $D/(\eta_{\perp} K_{\perp}) \gg D_{\perp}$, то $D_{\Sigma} \approx D/(\eta_{\perp} K_{\perp}) = D_{0\Sigma} \exp(-Q_{\Sigma}/RT)$, $D_{0\Sigma} \approx D_0/[\eta_{\perp} \exp(-\Delta S_{\text{B}}/R)]$, $Q_{\Sigma} \approx Q + \Delta H_{\text{B}}$, где D_0 и Q — предэкспоненциальный фактор коэффициента диффузии и энергия активации для диффузии водорода в палладии без дислокаций.

Проведенный в следующих разделах анализ показывает, что ситуации 2.2.1 и 2.2.2 могли иметь место в экспериментах [6, 18, 21].

5. Обработка данных [6, 18]

по растворимости, рассеивающей способности и диффузии водорода в палладии

В работе [18] на рис. 3–8 представлены результаты изучения электрохимическим методом растворимости и коэффициента химической диффузии водорода при 295 К и 322 К в деформированных (холодная прокатка, $\varepsilon = 73, 50, 15$ и 6 %) и отожженных образцах палладия, в широком интервале концентраций ($C_{\Sigma} = 1 \times 10^{-6} - 7 \times 10^{-3}$).

Было обнаружено [18], что отношение эффективной растворимости водорода в деформированных ($\varepsilon = 73$ %)

образцах к его растворимости в отожженных образцах (C_{Σ}/C) достигает величины порядка 1×10^6 при 295 К для наименьших суммарных концентраций $C_{\Sigma} = 1 \times 10^{-6}$. При наибольших суммарных концентрациях $C_{\Sigma} \approx 5 \times 10^{-3}$ это отношение не превышало 1,3 (см. рис. 10 из [18]) в удовлетворительном соответствии с данными [16]. Анализ [19] данных по растворимости [18], проведенный в рамках теории дислокаций [22], показал, что эффективная энергия связи водорода с дислокациями содержит преобладающую составляющую $\Delta H_{\text{B}} \approx 18 \text{ кДж моль}^{-1}$, обусловленную образованием на дислокациях $\rho_{\perp} \approx 8 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ гидридоподобных сегрегационных атмосфер типа Pd_2H диаметром порядка 2,5 нм при $C_{\Sigma} \approx 5 \times 10^{-3}$. Другими словами, показано [19], что сегрегации водорода на дислокациях в Pd могут являться специфической фазой, т.е. система становится двухфазной. Следует отметить, что результаты анализа [19] данных [18] удовлетворительно согласуются с результатами анализа (обработки) данных [16] (см. раздел 3).

Вместе с тем в работах [6, 18] при анализе и интерпретации диффузионных данных недостаточно корректно определены коэффициент термодинамической активности решеточного водорода (как $\gamma = C_{\Sigma}/C$) и, соответственно, термодинамический фактор коэффициента химической диффузии решеточного водорода, выражения для коэффициентов химической и изотопной диффузии решеточного водорода, а также правомерность применения модели Ориани [2] для данных [18]; не рассматриваются коэффициент термодинамической активности, термодинамический фактор и коэффициенты химической и изотопной диффузии водорода для второй фазы — сегрегационных (гидридообразных) атмосфер вдоль дислокаций. В рамках модели [19] сегрегационные атмосферы водорода вдоль дислокаций влияют (через термодинамический фактор) на коэффициент химической диффузии водорода и, следовательно, не влияют на коэффициент изотопной диффузии водорода, что противоречит экспериментальным данным [21].

В этой связи представляется целесообразным: 1) физико-химический анализ (обработка) электрохимических данных [18] по растворимости водорода в палладии; 2) анализ и интерпретация данных [6] по рассеивающей способности (вклад в электросопротивление) водорода в палладии, в сопоставлении с результатами анализа данных [18] по растворимости; 3) анализ и интерпретация данных [18] по коэффициенту химической диффузии водорода с использованием результатов анализа данных по растворимости [18] и рассеивающей способности [6] водорода, а также данных [21] по коэффициенту изотопной диффузии.

5.1. Анализ и интерпретация данных [18]

по растворимости водорода в деформированном и отожженном палладии

Данные (рис. 3–6 из [18]) по концентрационной зависимости электродвижущей силы (э.д.с.) ΔE , при 295 К и 322 К для отожженных образцов палладия с концентрацией водорода $C_{\Sigma} \approx 10^{-5} - 10^{-3}$ удовлетворительно описываются уравнением Нернста для бесконечно разбавленных растворов: $\Delta E = (RT/F) \ln C$, где F — постоянная Фарадея; для реальных растворов в уравнении Нернста вместо концентрации C стоит термодинамическая активность $a_{\text{H}} = \gamma C$. Отсюда следует, что коэффи-

коэффициент термодинамической активности водорода в решетке металла близок к единице ($\gamma \approx 1$), при этом $C_\Sigma \approx C \approx \theta$. Небольшие отклонения от такой зависимости при $C_\Sigma \approx (1 - 10) \times 10^{-3}$ (рис. 3 из [18]) обусловлены взаимодействием растворенных атомов водорода друг с другом, так как описываются выражением, полученным при анализе данных [16] (см. раздел 3, согласно которому $\gamma \approx 0,85$ при $C = 1 \times 10^{-2}$ и 323 К).

Заметные отклонения от такой зависимости при $C_\Sigma \approx (1 - 10) \times 10^{-6}$ (рис. 3 из [18]), очевидно, обусловлены поглощением растворенного водорода ловушками — дислокациями и др., поскольку для таких разведений, безусловно, $\gamma = 1$. Поэтому концентрацию решеточного водорода (C) при заданных значениях э.д.с. и C_Σ : например, $\Delta E = 100$ мВ и $C_\Sigma = 1,6 \times 10^{-6}$ (рис. 3 из [18]), можно определить, экстраполируя концентрационную зависимость ΔE для бесконечно разбавленного раствора (прямая линия на рис. 3 из [18]) до пересечения с горизонтальной линией от заданного ΔE (на оси э.д.с.) и проектируя точку пересечения на ось концентраций.

Отметим, что определяемое значение C отвечает растворимости водорода в отожженном палладии, находящемся в равновесии с деформированным палладием, т.е. при одном и том же значении химического потенциала (термодинамической активности) решеточного водорода. Таким образом, получаем: $C \approx 2,6 \times 10^{-7}$ при $C_\Sigma \approx 1,6 \times 10^{-6}$ и $T = 295$ К; используя выражения (6)–(8), имеем $(C_\Sigma - C)/C \approx \eta_\perp K_\perp \approx \eta_\perp \exp(\Delta H_B/RT) \approx 5$.

Согласно оценкам самих авторов [18], плотность дислокаций в отожженных образцах (отжиг при 773 К) примерно в 70 раз ниже, чем в деформированных ($\varepsilon = 73\%$). Принимая, что в деформированных ($\varepsilon = 73\%$) образцах $\rho_\perp \approx 2,8 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ [27], а в отожженных [18] — в 70 раз ниже, т.е. $\rho_\perp \approx 4 \times 10^{13} \text{ м}^{-2}$, и используя полученное в разделе 3 (при обработке данных [16]) значение $d_\perp \approx 1,3$ нм, получаем для отожженных образцов [18] значения характеристик дислокационных ловушек: $\eta_\perp \approx 6,8 \times 10^{-5}$; $\Delta H_B \approx 27,5$ кДж моль $^{-1}$; $n_{H\perp} \approx (C_\Sigma - C)/(b^2 \rho_\perp) \approx 0,44$; $C_\perp \approx n_{H\perp} b^2/d_\perp^2 \approx 0,02$. Значения характеристик ловушек для отожженных образцов [18] со "старыми" дислокациями, декорированными при отжиге различными примесями, несколько отличаются от представленных ниже (см. табл. 2) значений аналогичных характеристик для деформированных образцов [18] с "новыми", т.е. недекорированными другими примесями (кроме водорода) дислокациями (при близких C_Σ). Этот вопрос изучен в работах [9, 10] для α -железа, в которых наряду с другими методами использовали метод аннигиляции позитронов.

Для деформированных образцов [18] концентрационная зависимость э.д.с. (ΔE) при наибольших суммарных концентрациях ($C_\Sigma \approx (1 - 7) \times 10^{-3}$) близка к зависимости для бесконечно разбавленных растворов (прямые линии на рис. 4–6 из [18]), за вычетом относительно небольшой составляющей из-за сегрегаций на дислокациях (в полном соответствии с результатами анализа данных [16], см. раздел 3). Это доказывает, что коэффициент термодинамической активности решеточного водорода для всех рассматриваемых суммарных концентраций близок к единице ($\gamma \approx 1$). Поэтому можно полагать, что большие отклонения от идеальной зависимости при меньших (и особенно, наименьших) суммарных концентрациях ($C_\Sigma \approx (1 - 100) \times 10^{-6}$) в деформированных Pd-образцах (рис. 4–6 из [18]) обусловлены

дислокационными ловушками водорода. При этом концентрацию решеточного водорода (C) и характеристики ловушек ($\eta_\perp K_\perp$, ΔH_B , $n_{H\perp}$, $C_\perp$) при заданных ΔE и C_Σ можно определять описанным выше способом, как и для отожженных образцов [18]; результаты обработки представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1. Результаты обработки данных по растворимости водорода (рис. 5 из [18]) в деформированном ($\varepsilon = 59\%$, 73% ; C_Σ) и отожженном (C) палладии для 295 К (равновесное распределение)

$C_\Sigma \times 10^4$	8,1	13	65
$C \times 10^4$	5,6	10	49
$(C_\Sigma - C)/C = \eta_\perp K_\perp$	0,45	0,30	0,33

Из результатов обработки данных [16], раздел 3, можно оценить для деформированных (78 %) Pd-образцов [16] для 295 К величину $\eta_\perp K_\perp \approx 0,42$, которая удовлетворительно согласуется с представленными в табл. 1 значениями для образцов [18] при близких содержаниях водорода. На это указывает также сопоставление данных из разных работ, представленное на рис. 10 в [18].

Таблица 2. Результаты обработки данных по растворимости водорода (рис. 6 из [18]) в деформированном ($\varepsilon = 50\%$; C_Σ) и отожженном (C) палладии для 322 К (равновесное распределение)

$C_\Sigma \times 10^5$	$C \times 10^5$	$(C_\Sigma - C)/C$	$\Delta(C_\Sigma - C)/\Delta C$	$(C_\Sigma - C)/(b^2 \rho_\perp)$	$C_\perp \times 10^3$
0,7	0,001	700		0,05	2
1,0	0,004	250	100	0,07	3
1,4	0,015	92	36	0,09	4
2,5	0,15	16	7,1	0,16	7
4,8	0,8	5,0	2,5	0,27	12
8,3	2,4	2,5	1,2	0,40	18
16	7,2	1,2	0,6	0,60	26
31	16	0,94	0,7	1,0	45
61	42	0,45	0,7	1,3	57
170	130	0,31	0,2	2,7	120
690	560	0,23	0,2	8,6	380

Представленные в табл. 2 значения $(C_\Sigma - C)/(b^2 \rho_\perp) \approx n_{H\perp}$ (выражение (9)) отвечают $\rho_\perp \approx 2 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ [27]; локальную концентрацию водорода в СОВД (ГПСАД) оценивали при помощи выражения

$$C_\perp \approx \frac{n_{H\perp} b^2}{d_\perp^2}; \quad (13)$$

при этом полагали, что $d_\perp \approx 1,3$ нм, как и для деформированных (78 %) образцов [16]. Представленные в табл. 2 значения $C_\perp$ (для отмеченных значений $\rho_\perp$ и $d_\perp$) показывают, что гидридоподобные сегрегационные атмосферы на дислокациях (по всему объему сегрегационных областей) образуются только при достаточно высоком суммарном содержании водорода ($C_\Sigma \approx 7 \times 10^{-3}$). Близкая картина получается и при использовании значений $\rho_\perp \approx (6,4 - 7,7) \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ и $d_\perp \approx 2,5$ нм, рассматриваемых в [19]. Аналогичные результаты можно получить и при обработке других данных по растворимости водорода в палладии при 295 К (рис. 4 из [18]).

Имеются основания (анализ данных из табл. 2 и табл. 3 из раздела 5.2) полагать, что при низком суммарном содержании водорода реализуется "остров-

ное" распределение сегрегационных (гидридоподобных) фаз вдоль дислокаций, т.е. частичное заполнение сегрегационных областей ($d_{\perp}$) на дислокациях ($\rho_{\perp}$) гидридоподобной специфической фазой.

Из температурной и концентрационной зависимостей $(C_{\Sigma} - C)/C$ и $\Delta(C_{\Sigma} - C)/\Delta C$ (табл. 2), используя выражения (6), (8), (8'), можно оценить и другие характеристики ловушек для различных C_{Σ} : ΔH_B , $K_{\perp}$ (при $\Delta S_B \approx 0$), $\eta_{\perp}$. Во многих случаях это дает разумные значения $\Delta H_B \approx 40 - 20$ кДж моль⁻¹ и, соответственно, разумные значения $K_{\perp}$ (возрастающие с уменьшением C_{Σ}), но существенно завышенные значения $\eta_{\perp}$, что указывает на необходимость определенной коррекции как экспериментальных данных, так и их обработки.

Вместе с тем следует подчеркнуть, что результаты исследований (табл. 1, 2, а также табл. 3) показывают возможность островного распределения сегрегационных (гидридоподобных) фаз вдоль дислокаций в деформированном палладии при низких суммарных концентрациях водорода (C_{Σ}). Это объясняет получаемые высокие значения $\eta_{\perp}$, $K_{\perp}$ и ΔH_B при низких значениях C_{Σ} , $n_{H\perp}$ и $C_{\perp}$ (см. табл. 2).

Следует отметить, что полученные значения характеристик ловушек (см. табл. 1, 2) используются при интерпретации диффузионных данных [18] и данных [6] по рассеивающей способности водорода в палладии.

5.2. Анализ и интерпретация данных [6] по рассеивающей способности (электросопротивлению) водорода в деформированном палладии

В работе [6] (на рис. 31) представлены данные по концентрационной C_{Σ} зависимости при 300 К отношения производной удельного электросопротивления деформированного (при $\varepsilon = 15, 50, 90, 99\%$) палладия по суммарной концентрации водорода ($\partial \rho_e / \partial C_{\Sigma}$) к производной электросопротивления отожженного палладия по концентрации решеточного водорода ($\partial \rho / \partial C$) (см. табл. 3).

Таблица 3. Данные (рис. 31 из [6]) по концентрационной зависимости $(\partial \rho_e / \partial C_{\Sigma}) / (\partial \rho / \partial C) = \chi$ при 300 К для деформированного ($\varepsilon = 50\%$) палладия

$C_{\Sigma} \times 10^4$	0,1–0,6	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10	14	21	30	51	71	92
$\chi \times 10^1$	$\leq 0,1$	0,8	2,8	4,9	6,0	6,7	7,1	7,8	8,3	8,8	9,4	9,5	9,6

Если выражать концентрацию в атомных %, то величина $\partial \rho / \partial C = \rho_H$ характеризует вклад 1 ат. % решеточного водорода в удельное электросопротивление палладия (без ловушек), а величина $\partial \rho_e / \partial C_{\Sigma} = \rho_{eH}$ — эффективный вклад 1 ат. % суммарного водорода в деформированном палладии (с различной концентрацией и степенью заполнения дислокационных ловушек водорода). Отсюда следует выражение:

$$\chi = \frac{\rho_{eH}}{\rho_H} = \frac{\rho_{SH}}{\rho_H} \left(\frac{C_{\Sigma} - C}{C_{\Sigma}} \right) + \frac{C}{C_{\Sigma}}, \quad (14)$$

где ρ_{SH} — рассеивающая способность 1 ат. % водорода в сегрегациях на дислокациях; $(C_{\Sigma} - C)/C_{\Sigma}$ — доля водорода в таких сегрегациях.

Как видно из табл. 3, для деформированных ($\varepsilon = 50\%$) образцов величина $\chi \approx 0$ (в пределах погрешности ее определения, $\leq 0,01$), при 300 К и $C_{\Sigma} \approx (1 - 6) \times 10^{-5}$. Согласно (14), это означает, что при

таких суммарных концентрациях водорода выполняются соотношения: $\rho_{SH}/\rho_H \leq 0,01$; $C/C_{\Sigma} \leq 0,01$. Другими словами, рассеивающая способность водорода в данных сегрегациях на дислокациях пренебрежимо мала ($\rho_{SH} \approx 0$, как и должно быть для гидридной фазы [6]), а преобладающая доля водорода локализована в гидридоподобных сегрегациях на дислокациях; при этом $\chi \approx C/C_{\Sigma}$. Подставляя в (14) электрохимические данные по C и C_{Σ} для деформированных ($\varepsilon = 50\%$) образцов (см. табл. 1, 2) и данные по χ (см. табл. 3), получаем $\rho_{SH} \approx 0$ вплоть до $C_{\Sigma} \approx 1,3 \times 10^{-3}$; при этом необходима некоторая коррекция данных, по-видимому, в связи с разной чувствительностью методов э.д.с. и электросопротивления.

Вместе с тем, для более высоких значений C_{Σ} величина ρ_{SH} получается близкой к ρ_H . Так, для $C_{\Sigma} \approx 5,6 \times 10^{-3}$ значение $C/C_{\Sigma} \approx 0,75$ (см. табл. 2), а значение $\chi \approx 0,94$ (см. табл. 3), откуда, используя (14), получаем $\rho_{SH}/\rho_H \approx 0,8$; для $C_{\Sigma} = 1,0 \times 10^{-2}$, согласно представленным в разделе 3 результатам обработки данных [16] для $\varepsilon = 78\%$, значение $C/C_{\Sigma} \approx 0,72$, а согласно рис. 31 из [6] значение $\chi \approx 0,92$, откуда следует $\rho_{SH}/\rho_H \approx 0,7$.

Полученные в этом и в предыдущем (5.1) разделах результаты анализа (обработки) данных по растворимости [18] и рассеивающей способности [6] позволяют сделать следующие выводы.

1. При $C_{\Sigma} \approx (1 - 100) \times 10^{-6}$ преобладающая доля водорода $((C_{\Sigma} - C)/C_{\Sigma})$ в деформированном ($\varepsilon = 50 - 90\%$) палладии при 300–320 К локализована в гидридоподобных сегрегационных фазах, или частично заполненных атмосферах на дислокациях, характеризующихся пренебрежимо малой рассеивающей способностью водорода (типичной для упорядоченных стехиометрических гидридов), относительно высокой энтальпией связи с дислокациями (возрастающей с уменьшением C_{Σ}), эффективным диаметром сегрегационных атмосфер, по-видимому, не превышающим 1 нм, и, очевидно, островным характером распределения сегрегационных фаз в атмосферах вдоль дислокаций (при малых C_{Σ}).

2. При $C_{\Sigma} \approx 1 \times 10^{-2}$ преобладающая или значительная часть водорода (C/C_{Σ}) в деформированном ($\varepsilon = 50 - 80\%$) палладии при 300–320 К растворена в нормальной решетке металла; оставшая часть водорода (порядка 10–50 % от C_{Σ}) локализована в сегрегационных атмосферах на дислокациях, характеризующихся гидридным составом (по всему объему атмосфер), эффективным диаметром порядка нм, более низкими значениями эффективной энтальпии связи с дислокациями, законом распределения типа Больцмана, а также рассеивающей способностью как для водорода в решетке металла, что типично для кластерной (неупорядоченной) гидридной структуры переменного состава.

5.3. Анализ и интерпретация данных [18] по коэффициенту химической диффузии водорода в деформированном и отожженном палладии

Полученные импульсным и потенциостатическим методами данные (рис. 8 из [18]) по концентрационной (C_{Σ}) зависимости и значениям коэффициента химической диффузии водорода D_{Σ} в деформированном ($\varepsilon = 50\%$, 73 %) и отожженном палладии при 322 К и $C_{\Sigma} \approx (5 - 260) \times 10^{-5}$, удовлетворительно описываются выражением (11) (табл. 4).

Таблица 4. Результаты обработки данных (рис. 8 из [18]) по коэффициенту химической диффузии водорода (импульсный метод) для 322 К, в деформированном ($\varepsilon = 50\%$; D_Σ) и отожженном (D) палладии с использованием выражения (11) для случая $D \gg D_\perp \eta_\perp (\partial C_\perp / \partial C)$

$C_\Sigma \times 10^5$	4,9	8,5	15,5	32	66	150	260
$(D/D_\Sigma) - 1 = \eta_\perp \partial C_\perp / \partial C$	1,6	0,8	0,6	0,3	0,3	0,21	0,12

Полученные из диффузионных данных [18] значения $\eta_\perp (\partial C_\perp / \partial C)$ (см. табл. 4) удовлетворительно согласуются при $C_\Sigma \approx (7-30) \times 10^{-4}$ со значениями $\Delta(C_\Sigma - C)/\Delta C \approx \eta_\perp (\partial C_\perp / \partial C)$ и $(C_\Sigma - C)/C$ (см. табл. 2), найденными из данных [18] по растворимости водорода, что доказывает правомерность используемой модели (выражение (11)).

При более низких значениях суммарной концентрации водорода ($C_\Sigma \approx (3-40) \times 10^{-6}$) в тех же деформированных ($\varepsilon = 50\%$, 73%) образцах (рис. 8 из [18]) при 322 К изменяется характер концентрационной зависимости эффективного коэффициента диффузии D_Σ , который стремится к насыщению, т.е. к постоянному значению ($D_{\Sigma\Sigma} \approx 2,3 \times 10^{-11} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$) при наименьших C_Σ . Используя данные из табл. 2 и 3, можно показать, что в данном случае реализуется ситуация 2.2.1 (раздел 4), т.е. $D_{\Sigma\Sigma} \approx D_\perp$ ($D_\perp$ — коэффициент диффузии водорода в сегрегационных атмосферах вдоль дислокаций). Действительно, согласно данным из табл. 2 и 3, при $C_\Sigma \approx (3-40) \times 10^{-6}$ в деформированных ($\varepsilon = 50-73\%$) образцах при 322 К преобладающая доля водорода локализована в гидридоподобных сегрегационных фазах на дислокациях. При этом эффективный коэффициент диффузии водорода в решетке палладия с обратимым захватом диффузанта ловушками ($D/(1 + \eta_\perp (\partial C_\perp / \partial C))$, где $D \approx 7,3 \times 10^{-11} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ — коэффициент диффузии водорода в отожженных образцах [18] при 322 К, а $\eta_\perp (\partial C_\perp / \partial C) \approx \Delta(C_\Sigma - C)/\Delta C$ (см. табл. 2, 4)) получается значительно меньше $D_{\Sigma\Sigma}$, т.е. выполняются условия реализации ситуации 2.2.1. Близкие результаты можно получить и из диффузионных данных для деформированных образцов ($\varepsilon = 73\%$, 15%) при 295 К (рис. 7 из [18]); при этом получаем значение $D_{\Sigma\Sigma} \approx D_\perp \approx 5,0 \times 10^{-12} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$.

Из значений $D_{\Sigma\Sigma}$ (т.е. $D_\perp$) для двух температур (322 К и 295 К) можно оценить соответствующую энергию активации $Q_\perp \approx 45 \text{ кДж моль}^{-1}$ и предэкспоненциальный фактор коэффициента диффузии водорода в сегрегационных атмосферах $D_{0\perp} \approx 4 \times 10^{-4} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$, которые согласуются с известными данными по диффузии водорода в β -фазе [35].

Различия в концентрационной зависимости и значениях D_Σ при наименьших C_Σ (при приближении к $D_{\Sigma\Sigma}$) для двух используемых методов (рис. 7, 8 из [18]) могут

быть обусловлены разницей в распределении и средних значениях концентрации водорода в образцах (в этих двух методах [18]), а также с возможными изменениями островной структуры сегрегационных областей вдоль дислокаций.

Значения и концентрационная зависимость коэффициента химической диффузии водорода в деформированном ($\varepsilon = 16-73\%$; D_Σ) и отожженном (D) палладии при 295–322 К и $C_\Sigma \approx 10^{-6}-10^{-3}$ [18] удовлетворительно согласуются с данными [21] по коэффициенту изотопной диффузии водорода в деформированном ($\varepsilon = 13-76\%$) и отожженном палладии при 283–323 К и $C_\Sigma \approx 10^{-5}-4 \times 10^{-4}$, что указывает на близость термодинамического фактора диффузии к единице и применимость той же модели (ситуация 2.2.1, раздел 4).

6. Обработка и интерпретация данных [21] по коэффициенту изотопной диффузии водорода в деформированном и отожженном палладии

В работе [21] представлены данные по коэффициенту изотопной диффузии водорода в деформированном (холодная прокатка, $\varepsilon = 13-76\%$) и отожженном палладии для 283–323 К, полученные с использованием изотопов трития. Была изучена [21] температурная зависимость коэффициента диффузии при очень низком содержании трития ($C_\Sigma \leq 10^{-5}$). В рамках модели Ориани [2] и изотермы абсорбции Генри была определена [21] энтальпия связи водорода с ловушками: $\Delta H_B = 18 \pm 3 \text{ кДж моль}^{-1}$. Было также изучено [21] влияние предварительного наводороживания палладия до $C_\Sigma \approx 4 \times 10^{-4}$ на диффузию трития при 303 К в деформированных ($\varepsilon = 30$ и 50%) образцах. Посредством самосогласованного рассмотрения ряда экспериментальных данных в рамках модели изотермы Ленгмюра были определены [21] энтропия связи водорода с ловушками ΔS_B и атомная доля ловушек $\eta_\perp$: а) для образцов ($\varepsilon = 30\%$) при 303 К $\Delta S_B/R = -1,12$, $\eta_\perp = 8,12 \times 10^{-5}$; б) для образцов ($\varepsilon = 50\%$) при 303 К $\Delta S_B/R = -2,15$, $\eta_\perp = 1,62 \times 10^{-4}$. Авторы работы [21] полагали, что водородными ловушками являлись ядра дислокаций и их ближайшее окружение.

Как показывают представленные ниже результаты анализа, такая обработка и интерпретация данных [21] отвечает одному (I) из двух возможных неадекватных вариантов (I, II). Результаты обработки данных [21] в рамках развитой модели (раздел 4), вариант I, представлены в табл. 5 и 6.

Принимая, согласно данным [27], плотности дислокаций $\rho_\perp \approx 2,7 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ ($\varepsilon = 76\%$), $2,1 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ (56%) и $1,5 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ (35%), а также $\Delta S_B \approx 0$ и используя значения $\eta_\perp \exp(-\Delta S_B/R)$ из табл. 1, получаем (при помощи (7)) значение $d_\perp \approx 1,1 \text{ нм}$. Полученные значения

Таблица 5. Результаты обработки данных (рис. 6 и 7 из [21]) по коэффициенту диффузии трития при $C_\Sigma \approx 10^{-5}$ в деформированном (D_Σ) и отожженном (D) палладии с использованием выражения (11') для случая $D \gg \eta_\perp K_\perp D_\perp$ (вариант I)

$\varepsilon, \%$	$\Delta H_B, \text{ кДж моль}^{-1}$	$\eta_\perp \exp(-\Delta S_B/R)$	$\eta_\perp K_\perp$ для разных температур				
			283 К	293 К	303 К	313 К	323 К
76	$15,0 \pm 0,6$	$4,4 \times 10^{-3}$	2,6	2,1	1,7	1,4	1,2
56	$16,0 \pm 0,9$	$2,3 \times 10^{-3}$	2,1	1,6	1,3	1,1	0,9
35	$17,3 \pm 1,5$	$1,8 \times 10^{-3}$	1,6	1,3	1,0	0,8	0,6
30	$19,1 \pm 1,5$	$3,9 \times 10^{-4}$	1,3	1,0	0,8	0,6	0,5

Таблица 6. Результаты обработки данных по коэффициенту диффузии трития при 303 К в деформированном (D_Σ) и отожженном (D) палладии (рис. 4 из [21]) для предварительно наводороженных образцов (C_Σ) с использованием выражения (11) для случая $D \gg D_\perp (\partial C_\perp / \partial C)$; вариант I

$\varepsilon = 30\%$ $C_\Sigma \times 10^5$ $(D/D_\Sigma) - 1$	$\leq 1,0$ 0,8	1,2 0,6	2,0 0,6	5,0 0,45	10 0,3	24 0,2
$\varepsilon = 50\%$ $C_\Sigma \times 10^5$ $(D/D_\Sigma) - 1 =$ $= \eta_\perp \partial C_\perp / \partial C$	$\leq 1,0$ 1,3	2,9 0,7	5,0 0,7	10 0,5		45 0,15

ΔH_B , $\eta_\perp \exp(-\Delta S_B/R)$ и $d_\perp$ для деформированных (76 %) образцов [21] удовлетворительно согласуются со значениями аналогичных характеристик для деформированных (78 %) образцов [16] (из данных по аномалиям растворимости, раздел 3), несмотря на большое различие (несколько порядков) в концентрациях C_Σ .

Уменьшение $\eta_\perp (\partial C_\perp / \partial C)$ с ростом C_Σ (табл. 6) можно интерпретировать в рамках модели Ленгмюра, как сделали авторы [21]. Однако это не согласуется с результатами анализа данных [16, 18] (см. разделы 3 и 5.1), что и при более высоких суммарных концентрациях (вплоть до $C_\Sigma \approx 1 \times 10^{-2}$ при $\varepsilon = 50-78\%$) может выполняться эффективный закон распределения типа Больцмана. Поэтому приведенные выше оценки [21] величины $\eta_\perp$ представляются заниженными.

Для деформированных (78 %) образцов [16] при 303 К можно оценить величину $\eta_\perp K_\perp \approx \eta_\perp (\partial C_\perp / \partial C) \approx 0,36$ для интервала концентраций $C_\Sigma \approx 3 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-2}$. Это значение (0,36) отвечает $\rho_\perp \approx 3 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ (для $\varepsilon = 78\%$, согласно данным [27]). Для $\rho_\perp \approx 2 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ (как в случае $\varepsilon = 50\%$ для образцов [21], согласно [27]) получаем значение 0,24 (вместо 0,36), которое удовлетворительно согласуется с представленным в табл. 6 значением 0,15 для ($\varepsilon = 50\%$) образцов [21] для $C_\Sigma \approx 4 \times 10^{-4}$.

Значения $\eta_\perp (\partial C_\perp / \partial C)$ из табл. 6 для $C_\Sigma \approx 4 \times 10^{-4}$ ($\varepsilon = 50\%$), удовлетворительно согласуются также с аналогичными характеристиками из табл. 1 и 5 (для близких значений C_Σ , T и ε).

Вместе с тем представленные в табл. 5 и 6 характеристики ловушек ($\eta_\perp K_\perp = (C_\Sigma - C)/C$ и $\eta_\perp (\partial C_\perp / \partial C) \approx \Delta(C_\Sigma - C)/\Delta C \approx \eta_\perp K_\perp$) значительно отличаются (до трех-четырех порядков при $C_\Sigma \leq 1 \times 10^{-5}$; на один-два порядка при $C_\Sigma \approx (3-5) \times 10^{-5}$) от соответствующих характеристик (табл. 2, 3), полученных из данных [6, 18] по растворимости и рассеивающей способности водорода в палладии для тех же суммарных концентраций C_Σ , температур T и степеней деформации (ε), что и в работе [21].

Используя величины $\Delta(C_\Sigma - C)/\Delta C$ (см. табл. 2) для деформированных ($\varepsilon = 50\%$; $C_\Sigma \approx 1 \times 10^{-5}$) образцов [18] и значения D для отожженных образцов из работы [21], получаем расчетные значения коэффициента диффузии с обратимым захватом диффузанта ловушками ($D/(1 + \eta_\perp (\partial C_\perp / \partial C))$), существенно меньшие, чем экспериментальные значения D_Σ (рис. 6 из [21]). Это показывает, что по крайней мере при $C_\Sigma \leq 1 \times 10^{-5}$ в деформированных ($\varepsilon = 30-76\%$) образцах (рис. 3, 6 из [21]) реализуется ситуация 2.2.1, т.е. $D_\Sigma \approx D_\perp$; вариант II.

Поэтому можно полагать, что данные (рис. 3 из [21]) характеризуют диффузию трития в гидридоподобных атмосферах вдоль дислокаций в деформированном

($\varepsilon = 30-76\%$) палладии при 283–323 К и $C_\Sigma \leq 1 \times 10^{-5}$. При этом значения диффузионных характеристик $Q_\perp \approx 27,4 \text{ кДж моль}^{-1}$ и $D_{0\perp} \approx 1,3 \times 10^{-6} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ существенно ниже величин $Q_\perp$ и $D_{0\perp}$, полученных в разделе 5.3 из значений $D_\perp$ при 322 К и 295 К для образцов [18].

В этой связи отметим, что полученные в работе [21] (рис. 3) значения характеристик диффузии водорода в отожженных образцах $Q \approx 18 \text{ кДж моль}^{-1}$, $D_0 \approx 1,0 \times 10^{-7} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ также существенно ниже значений $Q \approx 23 \text{ кДж моль}^{-1}$, $D_0 \approx 4,1 \times 10^{-7} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$, полученных в работе [18]. Поэтому, учитывая погрешности измерений, можно считать удовлетворительным соответствие результатов анализа диффузионных данных [18] и [21].

7. Заключение

Представленные результаты анализа и обработки ряда наиболее убедительных экспериментальных данных по растворимости, рассеивающей способности (электросопротивлению) и диффузии водорода в деформированном и отожженном палладии доказывают возможность образования на дислокациях гидридоподобных сегрегационных атмосфер, что подтверждается, в частности, данными по малоугловому рассеянию нейтронов.

Структура, состав, диаметр (до нескольких нм), рассеивающая способность, термодинамические и диффузионные характеристики сегрегационных атмосфер на дислокациях могут изменяться в широком диапазоне в зависимости от концентрации и термодинамической активности решеточного водорода, т.е. водорода, растворенного в нормальной решетке металла. При этом образование гидридоподобных сегрегационных фаз на дислокациях в палладии имеет место при больших степенях недосыщения раствора (несколько порядков) по отношению к выпадению гидридов в нормальной решетке палладия, т.е. можно рассматривать специфическую фазовую диаграмму "водород–сегрегационные области вблизи дислокаций" в сопоставлении с общепринятой фазовой диаграммой "водород–палладий".

Представленные в разделах 2–6 методология и результаты определения характеристик сегрегаций водорода на дислокациях в палладии могут быть использованы при рассмотрении микромеханизмов влияния водорода на физические и механические свойства палладия, а также при выборе режимов термоводородной обработки и водородофазового наклепа палладия и палладиевых сплавов.

Особую значимость представленные результаты могут иметь при рассмотрении влияния дислокаций, вводимых при различных способах получения и обработки палладия, на суммарную концентрацию водорода, его распределение в металле и локальное состояние водорода в областях сегрегаций на дислокациях, что выходит за рамки общепринятой фазовой диаграммы "водород–палладий".

Список литературы

1. Darken L S, Smith R P *Corrosion* 5 1 (1949)
2. Oriani R A *Acta Metall.* 18 147 (1970)
3. Колачев Б А *Металловед. и термич. обработка металлов* (3) 3 (1999)
4. Ефименко С П, Нечаев Ю С и др. *Физ. и хим. обработки матер.* (5) 101 (1997)

5. Kedzierzawski P, in *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys* (Eds R A Oriani, J P Hirth, M Smialowski) (Park Ridge, N.J.: Noyes Publ., 1985) p. 271
6. Kirchheim R *Prog. in Mater. Sci.* **32** 261 (1988)
7. McNabb A, Foster P K *Trans. Met. Soc. AIME* **227** 618 (1963)
8. Kumnick A J, Johnson H H *Acta Metall.* **28** 33 (1980)
9. Нечаев Ю С, Филиппов Г А *Перспективные матер.* (2) 63 (2000)
10. Nechaev Yu S, Filippov G A *Defect Diffus. Forum* **194–199** 1099 (2001)
11. Nechaev Yu S, Ephimenko S P *Металлофиз. и новейшие технологии* **21** (2) 16 (1999)
12. Nechaev Yu S *Металлофиз. и новейшие технологии* **21** (3) 78 (1999); **19** 533 (2001)
13. Ljakishev N P et al., in *The Abstract booklet of the International workshop on Grain Boundary Diffusion and Grain Boundary Segregation* (Moscow, Russia, 1997)
14. Nechaev Yu S *Defect Diffus. Forum* **66–69** 881 (1989)
15. Nechaev Yu S, Egziabher K H G *Phys. Status. Solidi A* **106** 399 (1988)
16. Flanagan T B et al. *J. Less-Common Met.* **49** 13 (1976)
17. Flanagan T B, Lynch J F *J. Less-Common Met.* **49** 25 (1976)
18. Kirchheim R *Acta Metall.* **29** 835 (1981)
19. Kirchheim R *Acta Metall.* **29** 845 (1981)
20. Kirchheim R *Scripta Metall.* **14** 905 (1980)
21. Sicking G, Glugla M, Huber B *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87** 418 (1983)
22. Hirth J P, Lothe J *Theory of Dislocations* (New York: McGraw-Hill, 1967)
23. Andreev L A, Nechaev Yu S et al. *Phys. Status. Solidi B* **163** 221 (1991)
24. Tyson W R *J. Less-Common Met.* **70** 209 (1980)
25. Nechaev Yu S, Mukhina L V *J. Phys. III* (Paris) **3** 179 (1993)
26. Габидулин Р М, Колачев Б А, Краснова Е В *Изв. вузов, Цветная металлургия* (6) 98 (1978)
27. Friedel J *Dislocations* (Oxford: Pergamon Press, 1964)
28. Wert C A, in *Hydrogen in Metals* (Topics in Applied Physics, Vol. 28–19, Eds G Alefeld, J Völkl) Vol. 2 (Berlin: Springer-Verlag, 1978) p. 305
29. Гольцов В А, в кн. *Взаимодействие водорода с металлами* (Отв. ред. А П Захаров) (М.: Наука, 1987) с. 264
30. Leblonds J B, Dubois D *Acta Metall.* **31** 1459 (1983)
31. Sakamoto Y *Trans. Jpn. Inst. Metals* **25** 244 (1984)
32. Kirchheim R *Defect Diffus. Forum* **143–147** 911 (1997)
33. Бекман И Н, в кн. *Взаимодействие водорода с металлами* (Отв. ред. А П Захаров) (М.: Наука, 1987) с. 143
34. Mortlock A J *Acta Metall.* **8** 132 (1960)
35. Катлинский В М *Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер.* **14** (9) 1674 (1978)

Characteristics of hydride-like segregation of hydrogen at dislocations in palladium

Yu. S. Nechaev

I.P. Bardin Central Research Institute of Iron and Steel Industry, Institute of Metal Physics

2-ya Baumanskaya ul. 9/23, 105007 Moscow, Russian Federation

Tel./Fax (7-095) 777-93 50

E-mail: netchaev@online.ru

A multi-factor analysis is performed of representative experimental data on solubility, electrical resistivity, and diffusivity of hydrogen in Pd specimens with high and low densities of dislocations. It is shown that the structure, composition, diameter (up to a few nm), contribution to the electrical resistivity, and the thermodynamic and diffusion characteristics of hydride-like segregation at dislocations in Pd vary widely depending on the concentration and thermodynamic activity of hydrogen dissolved in the Pd lattice. Hydride-like segregation at dislocations occurs when the solution is orders-of-magnitude undersaturated relative to the precipitation of hydride in a normal lattice of Pd, i. e., one can consider phase diagram for the system 'hydrogen and near-dislocation segregation regions' in relation to the conventional H-Pd phase diagram. Results obtained may be useful in describing the effective concentration of hydrogen and its distribution between the normal lattice and lattice defects for various Pd preparation and treatment processes — in particular, in relation to the effect of hydrogen on the physical and mechanical properties of material. Another possible application is in the analysis of micromechanisms and regime optimization possibilities for thermal hydrogen treatment techniques and for the controlled hydro-phase hardening of Pd and its alloys.

PACS numbers: 61.72.Lk, 61.72.Ss, **64.75. + g**, 66.30.Jt

Bibliography — 35 references

Received 19 March 2001, revised 24 May 2001