

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СДВИГОВОГО МОДУЛЯ УПРУГОСТИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА PdH_x

А.А. Горшков, доцент, В.А. Ломовской, профессор, З.И. Фомкина, доцент
кафедра Прикладной механики и основ конструирования

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: lomovskoy@phych.e.ac.ru

Проведены исследования температурных зависимостей спектров диссипативных потерь и модуля сдвига методом свободных колебаний в поликристаллической системе Pd и твердом растворе внедрения PdH. Предложено теоретическое описание дефекта модуля на основе теории неупругости.

Ключевые слова: Модуль сдвига, релаксационные процессы, спектры внутреннего трения, диссипативные потери, дефект модуля.

Рассмотренные ранее возможности описания спектров внутреннего трения [1, 2] позволяют определить вклад каждой структурно-кинетической подсистемы в упругость всей системы, реагирующей на внешнее механическое воздействие. Исследование температурной зависимости модуля упругости и диссипативных потерь части энергии внешнего динамического механического воздействия (спектров внутреннего трения) показывает, что зависимости модулей упругости $G_{ijkl} - f(T, K)$ в моно- и поликристаллических металлических системах существенно различаются [3]. В монокристаллических бездефектных системах спектры внутреннего трения $\lambda - f(T, K)$ представляются в виде фона диссипативных потерь. Этот фон состоит из двух частей: - линейной (в области низких температур) и экспоненциально возрастающей при повышении температуры вплоть до температуры фазового перехода. Высокотемпературная часть фона, в первом приближении, описывается соотношением вида $\lambda \approx A \exp\left(\frac{U}{kT}\right)$.

Модуль упругости $G_{ijkl} - f(T, K)$ для этих монокристаллов линейно и монотонно уменьшается для первого участка диссипативных потерь и экспоненциально, в соответствии с соотношением вида $G_{ijkl} \approx B \exp\left(\frac{t}{\tau}\right)^{-b}$, для высокотемпературного участка.

В приведенных соотношениях λ – логарифмический декремент колебательного процесса исследуемой системы; A , b и B – постоянные коэффициенты; U – энергия активации процесса смещения атомов или вакансий; k – постоянная Больцмана; T – температура; t – частотно-временной параметр; τ – параметр релаксации, зависящий от температуры.

В поликристаллических системах спектр $\lambda - f(T, K)$ представляет собой совокупность фона внутреннего трения с накладываются на него пиками потерь, которые обусловлены подвижностью различного рода дефектов кристаллической структуры. Пики потерь могут располагаться при любых температурах. Спектр $\lambda - f(T, K)$ уже не может быть описан простой экспоненциальной зависимостью. И модуль упругости $G_{ijkl} - f(T, K)$ в этом случае представляет собой сложную зависимость от температуры. Для каждого пика потерь на спектре $\lambda - f(T, K)$ в интервале температур его проявления, наблюдается локальное изменение температурной зависимости модуля упругости всей системы.

Исследование спектров внутреннего трения $\lambda - f(T, K)$ при частоте внешнего воздействия $\nu = 1$ Гц для твердого раствора PdH_x показало, что в области концентраций атомов водорода $0.05 \leq x < 0.6$ в интервале температур от 60 °С до 140 °С имеется два пика потерь [4]. Эти пики имеют релаксационную природу и связаны с локальной подвижностью атомов водорода в α - и β -фазах кристаллической структуры Pd. Примесные атомы внедрения в данном случае, находятся как в

структуре α -, так и β -фазы и представляют собой две модифицирующие структурно-кинетические подсистемы. Таким образом, твердые растворы PdH_x представляют собой металло-водородную систему, состоящую, по крайней мере, из трех структурных подсистем: – агрегатной (ГЦК матрица металлического палладия) и двух модифицирующих (атомы внедрения в α - и β -фазах) [2]. При разных температурах данные подсистемы по-разному реагируют на внешнее воздействие. В тех температурных интервалах, где наблюдается пик потерь на спектре внутреннего трения, данная подсистема квазинезависимо (от других структурно-кинетических подсистем) и неупруго реагирует на внешнее деформирующее воздействие. Поэтому эти релаксационные процессы характеризуются своими квазиупругими характеристиками [2], что и проявляется при исследовании явлений локальной неупругости и дефекта модуля всей системы. Дефект модуля системы вызывается неупругой реакцией атомов и (или) молекул водорода при их перемещении в упруго реагирующей матрице Pd при внешнем механическом динамическом воздействии на всю данную систему. В области температур проявления d_H -пиков потерь на спектре $\lambda - f(T, K)$ системы PdH_x помимо локальной подвижности атомов водорода из одной октаэдрической позиции в другую октаэдрическую позицию в пределах одной или двух координационных сфер, имеет место

и трансляционное движение этих атомов. Трансляционное или диффузионное перемещение атомов внедрения приводит к их выходу с поверхности системы PdH_x и, как следствие этого, к обезводороживанию и преобразованию гетерогенного твердого раствора в поликристаллический металлический Pd [5].

Целью данной работы является исследование температурной зависимости модуля сдвига поликристаллического Pd и системы PdH_x , а также исследование кинетики изменения дефекта модуля системы PdH_x при обезводороживании последней и переходе её из твердого Гетерогенного раствора в поликристаллический Pd.

Исследование проводилось в режиме свободных затухающих крутильных колебаний $\nu = 1 \text{ Гц}$. Характеристика применяемых образцов Pd и методика их наводороживания достаточно подробно описаны в работе [4].

На рис.1-3 представлены экспериментально полученные спектры внутреннего трения и температурные зависимости модулей сдвига для поликристаллического Pd (рис. 1 и рис. 3) и твердого раствора внедрения $\text{PdH}_{0,1}$ (рис. 2).

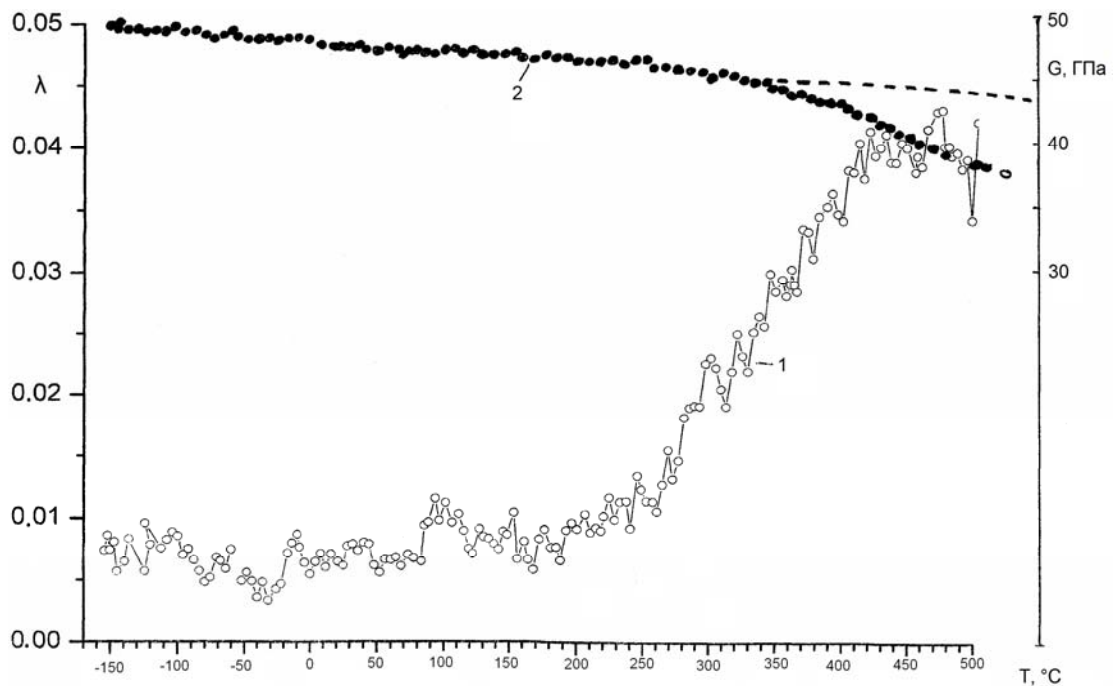


Рис. 1. Спектр внутреннего трения $\lambda - f(T)$ (кривая 1) и температурная зависимость модуля сдвига $G - f(T)$ (кривая 2) для исходного поликристаллического Pd. Частота колебаний $\nu \approx 1 \text{ Гц}$.

λ – логарифмический декремент колебательного процесса.

Основными диссипативными процессами, которые будут рассмотрены в данной работе, являются α - и β -процессы (рис. 2).

Спектр $\lambda - f(T, K)$ для исходного и обезводороженного поликристаллического Pd в интервале температур от -150°C до 500°C представляет собой, в первом приближении, фон внутреннего трения без наличия на нем сколько-нибудь существенных пиков диссипативных потерь (рис.1 а и рис.3 а). Фон в данном случае может быть представлен состоящим из двух областей: область, в которой фон практически не возрастает (или возрастает очень незначительно) при повышении температуры (интервал температур от -150°C до 250°C), и область, в которой фон начинает резко возрастать (интервал температур от 250°C до 500°C). И в первой и во второй областях исследуемый металлический

Pd находится в твердом агрегатном состоянии и его реакция на внешнее воздействие является упругой. Учитывая, что длина волны механического деформирующего воздействия на поликристаллический Pd значительно превосходит межатомное расстояние, данная поликристаллическая система может быть рассмотрена как непрерывный сплошной континуум. Описание данной системы возможно с позиции реакции на внешнее воздействие одномерного гармонического осциллятора в виде:

$$m\ddot{x}(t) = F(t) - kx(t), \quad (1)$$

где $F(t)$ – внешняя возмущающая сила; k – силовой коэффициент; $x(t)$ – смещение осциллятора из равновесного в неравновесное положение под действием силы $F(t)$, m – масса колеблющегося элемента.

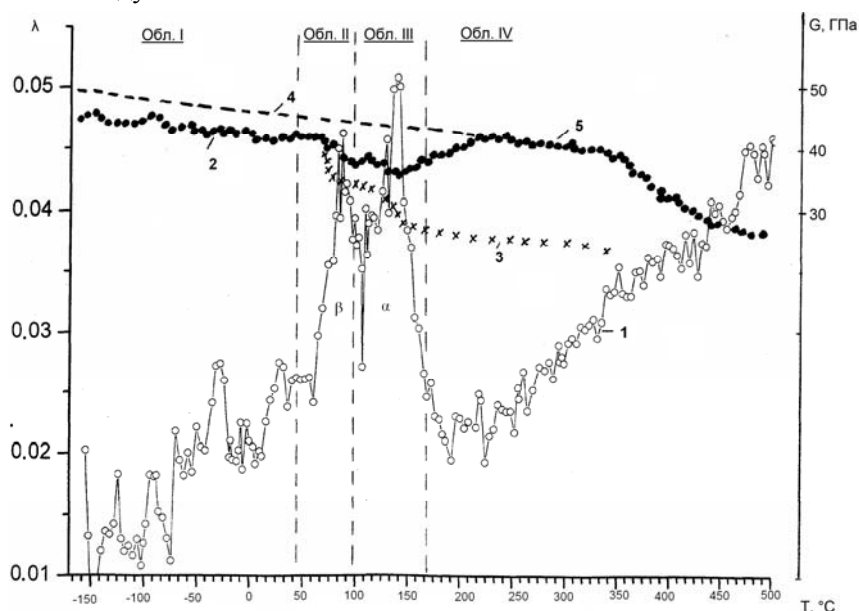


Рис. 2. Спектр внутреннего трения $\lambda - f(T)$ (кривая 1) и экспериментальная температурная зависимость модуля сдвига $G - f(T)$ (кривая 2 и кривая 5) для твердого раствора внедрения $\text{PdH}_{0.5}$. Кривая 3 – расчетная зависимость дефекта модуля, кривая 4 – температурная зависимость исходной системы Pd. Частота колебаний $\nu \approx 1 \text{ Гц}$. λ – логарифмический декремент колебательного процесса.

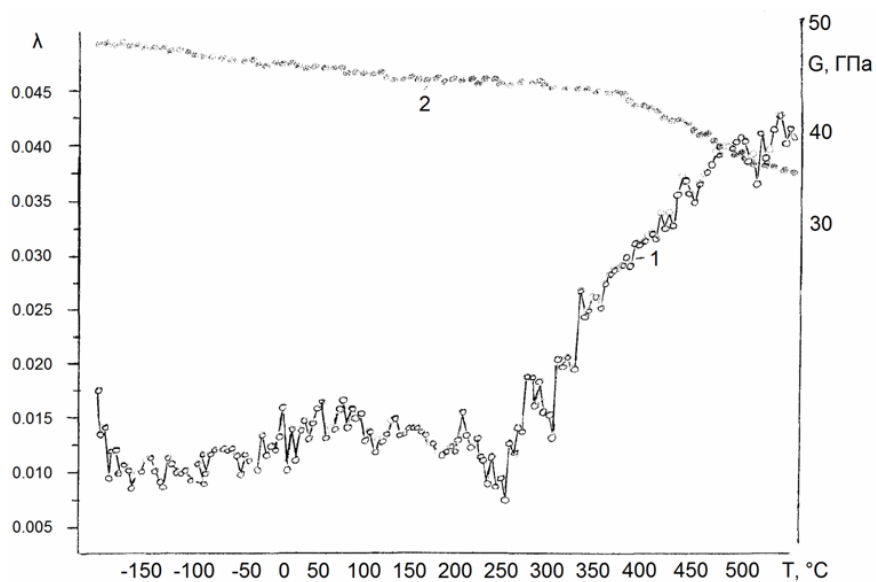


Рис. 3. Спектр внутреннего трения $\lambda - f(T)$ (кривая 1) и температурная зависимость модуля сдвига $G - f(T)$ (кривая 2) для обезводороженной системы Pd. Частота колебаний $\nu \approx 1 \text{ Гц}$.
 λ – логарифмический декремент колебательного процесса.

Решение неоднородного уравнения (1) имеет вид:

$$x(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} X(t-t')F(t')dt', \quad (2)$$

где $X(t-t')$ – функция Грина (t' – время приложения внешней возмущающей силы $F(t)$, t – текущее время).

Уравнение (1) и его решение (2) описывает реакцию осциллятора, для смещения которого характерна как механическая, так и термодинамическая обратимость, т.е. спектр которого определяется соотношением $\lambda = 0$. В развернутом виде общее решение уравнения (1) для данной реакции осциллятора и интервалов времени $t \geq 0$ и начальных условий при $t = 0$ имеет вид:

$$x(t) = mx(0)\dot{G}(t) + m\dot{x}(0)G(t) + \int_0^{\infty} G(t-t')F(t')dt' \quad (3)$$

Эксперименты показывают (рис.1-а и рис.3 а), что в исследованном интервале температур реакция упругого Pd является механически обратимой, но термодинамически необратимой, что и вызывает появление фона внутреннего трения. В этом случае необходимо использовать запаздывающую функцию Грина $G(t)$, для которой:

$$X(t) = G(\omega) = G^+(\omega) = \frac{\sin \omega t}{m\omega} \Theta(t) = \frac{\sin \omega t}{m\omega} \begin{cases} 0 & \text{при } t < 0 \\ 1 & \text{при } t \geq 0 \end{cases} \quad (4)$$

где $G(\omega)\exp(-i\omega t)$ – смещение для внешней возмущающей силы $F(t) = \exp(-i\omega t)$, ω – круговая частота, $\Theta(t)$ – временная функция. Использование запаздывающей функции Грина может быть представлено как введение в рассмотрение упругой реакции гармонического осциллятора малой силы трения $F_{тр} = 2m\eta\dot{x}$ и ещё более высокого порядка малости добавочного слагаемого к силовому коэффициенту упругости $F_{возв.} = m\eta^2$.

Колебательный процесс упругого осциллятора с диссипативными потерями в этом случае может быть описан соотношением вида:

$$m\ddot{x}(t) + 2m\eta\dot{x}(t) + (m\eta^2 + k)x(t) = F(t) \\ \text{или} \\ m\ddot{G}(\omega; \eta) + 2m\eta\dot{G}(\omega) + (m\eta^2 + k)G(\omega) = F \exp(-i\omega t) \quad (5)$$

где диссипативный коэффициент $\eta > 0$.

Введение в уравнение колебательного процесса наряду с упругим силовым коэффициентом k ещё и диссипативного коэффициента η позволяет отнести процесс реакции осциллятора на внешнее возмущающее воздействие, как к процессу механически обратимому, но термодинамически необратимому. Кроме того, введение коэффициентов k и η позволяет ввести в рассмотрение и их отношение. Можно предположить, что фон внутреннего трения металлического Pd в этом интервале температур может быть описан соотношением (5). В проведенных ранее исследованиях внутреннего трения предполагалось, что фон внутреннего трения обусловлен вакансионным механизмом подвижности [6-10]. Тогда процесс, вызывающий появление этого фона является релаксационным (d_v – процесс). Время релаксации в этом случае может быть представлено в виде соотношения, аналогичного максвелловскому соотношению:

$\tau_{фон} = \eta_{фон} / k_{фон}$. Учитывая, что число вакансий экспоненциально зависит от температуры, то и $\tau_{фон} = f(T)$, $\eta_{фон} = f(T)$, $k_{фон} = f(T)$. Феноменологически данный фон может быть описан реакцией вязкоупругой модели Максвелла на внешнее гармоническое воздействие в виде [6-10]:

$$\lambda_{фон} = \frac{1}{\omega\tau_{фон}} = \frac{1}{2\pi\nu\tau_{0ф} \exp(U/kT)} = \frac{1}{2\pi\nu \left(\frac{\eta_{0ф}}{k_{0ф}} \right) \exp(U/kT)} \quad (6)$$

где $\nu = \omega / 2\pi$, Гц – частота внешнего механического воздействия; $\tau_{фон}$ и $\tau_{0ф}$ – время релаксации фона и время соответствующее периоду колебаний элементов структурной подсистемы, подвижность которых обуславливает появление фона потерь, на дне потенциальной ямы соответственно; U , eV – энергия активации процесса релаксации; k – постоянная Больцмана; T – температура.

Расчет фона внутреннего трения в соответствии с соотношением (6) показывает, что теоретическая кривая фона лишь качественно и весьма приблизительно может быть сопоставлена с экспериментальным фоном внутреннего трения в поликристаллическом Pd. Это может являться следствием того, что

механизм структурно-кинетической подвижности, обуславливающий появление фона, является гораздо более сложным, чем вакансионный. Фон внутреннего трения системы может быть описан с позиции, представляющей аддитивную реакцию на внешнее воздействие каждой отдельной структурно-кинетической подсистемы, входящей в данную систему [2]. В этом случае фон системы, состоящей из i -того количества структурных подсистем, определяется в виде:

$$\begin{aligned}\lambda(T)_{\text{фон}} &= \lambda(T)_{\text{агр}} + \lambda(T)_{i \text{ мод}} = \\ &= \lambda(T)_{\text{агр}} + \sum_{i=1}^n \lambda(T)_i\end{aligned}\quad (7)$$

где $\lambda(T)_{\text{агр}}$ – реакция агрегатной подсистемы

и $\sum_{i=1}^n \lambda(T)_i$ – сумма реакций локальных i -ых

модифицирующих структурных подсистем. Выделение реакции агрегатной подсистемы из совокупности всей системы вызвано тем, что данная подсистема является формообразующей. Для системы PdH_x агрегатной подсистемой является кристаллическая решетка Pd, а модифицирующими подсистемами – подсистемы, связанные с реакцией на внешнее воздействие атомов примеси (атомов водорода) и дислокаций, т.е. подсистемы дефектности монокристаллической структуры Pd. Модифицирующие подсистемы не образуют кристаллической структуры в системе, а агрегатная – образует. Соответственно этому и модуль упругости всей системы G_c аддитивно складывается из модуля агрегатной подсистемы и суммы коэффициентов упругости k_χ локальных модифицирующих структурных подсистем, т.е.:

$$G_c = G_{ijkl} + \sum_{\chi=1}^n k_\chi \quad (8)$$

Таким образом, принимается гипотеза о том, что модуль всей системы не является модулем G_{ijkl} одной подсистемы - агрегатной или формообразующей глобальной. При этом следует отметить, что, в отличие от анизотропии модуля G_{ijkl} агрегатной кристаллической подсистемы, локальные коэффициенты упругости k_χ следует рассматривать как изотропные коэффициенты. Это вызвано тем, что модифицирующие структурные подсистемы, входящие в исследуемую систему, не образуют свою локальную кристаллическую структуру, в отличие от агрегатной подсистемы. Таким образом, модуль упругости системы PdH_x зависит от температуры, степени упорядоченности структуры всей

системы, направления кристаллографических осей агрегатной подсистемы Pd, степени дефектности агрегатной подсистемы, вызываемой атомами примеси и влияющими на межатомные взаимодействия между атомами кристаллической решетки агрегатной подсистемы. На рис.1 представлена $G_{ijkl} - f(T)$ для исходного металлического Pd (кривая 2). Данная зависимость в интервале температур от -150°C до 500°C может быть разделена на две области:

– область I ($-150^\circ\text{C} - +350^\circ\text{C}$), в которой модуль кристаллической структуры линейно и монотонно уменьшается от значения $G_{ijkl} \approx 50.8$ ГПа до $G_{ijkl} \approx 47.1$ ГПа при повышении температуры;

– область II ($350^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$), где снижение модуля при повышении температуры отклоняется от линейной.

Область II соответствует интервалу температур, в которой на спектре внутреннего трения (рис. 1, кривая 1) наблюдается пик потерь, связанный с зернограницной межкристаллитной подвижностью. Отклонение экспериментального значения модуля от теоретического для этой области, обусловлено реакцией модифицирующей структурной подсистемы. Данная подсистема возникла вследствие различной кристаллографической ориентации кристаллитов агрегатной подсистемы и не связана с наличием дефектов примеси (атомов водорода).

Введение в матрицу Pd атомов водорода значительно усложняет спектр внутреннего трения возникшего твердого раствора внедрения PdH_x [4]. Твердый раствор системы PdH_x обладает структурой изотропно расширенной гранецентрированной кубической решетки матрицы (т.е. палладия), в которой атомы водорода занимают октаэдрические позиции. При температурах $T < 300^\circ\text{C}$ однородный твердый раствор PdH_x распадается на две фазы:

1. α -фаза с малым содержанием водорода;
2. β -фаза с большим содержанием водорода.

Согласно данным [5] интервал концентраций водорода, при которых в системе PdH_x обнаруживается α -фаза, составляет $0 < n \leq 0.008$, а при $n \geq 0.607$ обнаруживается β -фаза. В интервале концентраций $0.008 \leq n \leq 0.607$ структура системы PdH_x определяется совокупностью сосуществующих α - и β -фаз.

Для рассматриваемой концентрации атомов водорода в матрице палладия при соотношении равном 0.1 два локальных диссипативных процесса имеют одну природу

(рис. 2, кривая 1). Это более низко-температурный β – пик (температура максимума пика потерь $T_\beta = 85^\circ\text{C}$) и α – пик ($T_\alpha = 162^\circ\text{C}$). Эти пики потерь связаны с локальной неупругостью, вызванной (под действием внешних деформирующих воздействий) подвижностью атомов водорода в структуре α - и β -фаз. Для β -фазы (характеризуемой большей постоянной решетки по сравнению с α -фазой) больше и содержание атомов водорода в ячейке, чем для α -фазы. Смещение атомов примеси из одного октаэдрического равновесного состояния в другое в пределах одной увеличенной ГЦК ячейки β -фазы (а также, вследствие стерических факторов) потребует меньше энергии, чем аналогичный процесс в α -фазе.

На рис. 2 (кривая 2) представлена зависимость $G_{ijkl} - f(T)$ для твердого раствора внедрения $\text{PdH}_{(0.1)}$. Данная зависимость в интервале температур от $T = -150^\circ\text{C}$ до 500°C может быть разделена (в отличие от аналогичной зависимости для исходного металлического Pd) на четыре области:

- область I ($-150^\circ\text{C} - +100^\circ\text{C}$), в которой модуль кристаллической структуры монотонно уменьшается от значения $G_{ijkl} \approx 48.4$ ГПа до $G_{ijkl} \approx 46.4$ ГПа при повышении температуры;

- область II ($100^\circ\text{C} - 170^\circ\text{C}$), где наблюдается ещё один излом на зависимости $G_{ijkl} - f(T)$ и снижение модуля до значения $G_{ijkl} \approx 43.8$ ГПа при повышении температуры;

- область III ($170^\circ\text{C} - 350^\circ\text{C}$), в которой модуль твердого раствора возрастает от значения $G_{ijkl} \approx 43.8$ ГПа до $G_{ijkl} \approx 49.7$ ГПа при повышении температуры;

- область IV ($350^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$), где снижение модуля при повышении температуры не носит линейного характера, но совпадает с аналогичными зависимостями для исходной и обезводороженной системы Pd.

Температурные зависимости $G_{ijkl} - f(T)$ в III и IV интервалах для твердого раствора $\text{PdH}_{(0.1)}$ совпадают с аналогичной зависимостью металлической системы Pd.

В результате проведения экспериментального нагрева твердого раствора $\text{PdH}_{(0.1)}$ для получения спектров (рис. 2) проведение повторного исследования спектров показывает, что пики потерь, связанные с подвижностью атомов водорода в α - и β -фазах, исчезли (рис. 3, кривая 1). Зависимость $\lambda - f(T)$ практически не отличается от аналогичной зависимости исходного метал-

лического Pd (рис. 1, кривая 1). Кроме того, и зависимость модуля $G_{ijkl} - f(T)$ (рис. 3, кривая 2) в этом случае совпадает с аналогичной зависимостью для исходного Pd (рис. 1, кривая 2). Данные эксперименты показывают, что в результате нагрева ускоряется процесс диффузии атомов водорода внутри системы PdH_x к поверхности и выход атомов (молекул) водорода из твердого раствора. Данный кинетический процесс приводит к самопроизвольному возврату системы из твердого раствора внедрения PdH_x к поликристаллической системе Pd. Такой переход сопровождается аномальной зависимостью модуля упругости $G_{ijkl} - f(T)$. Для интервала температур I на зависимости $G_{ijkl} - f(T)$ для твердого раствора внедрения PdH_x (рис. 2) характерны меньшие значения модуля, чем значения в аналогичной области температур для ГЦК структуры металлического Pd (как исходного, так и обезводороженного - рис.1 и рис.3). Такое поведение зависимости $G_{ijkl} - f(T)$ согласуется с тем, что повышение содержания водорода приводит к увеличению постоянной решетки в соответствии с соотношением:

$$\varepsilon = \frac{\Delta a}{a_0} = \frac{1}{3} x \frac{\Delta \vartheta}{\Omega}, \quad (9)$$

где $(\Delta a/a_0)$ – относительное концентрационное изменение постоянной решетки; x – концентрация атомов водорода; $\Delta \vartheta$ – изменение объема твердого раствора PdH_x на один атом примеси; Ω – средний объем на один атом Pd. Увеличение постоянной решетки в свою очередь приводит к снижению сил связи между атомами, следовательно, и к дефекту модуля сдвига [5] в виде:

$$\Delta G = A \frac{\gamma_0 \left(\frac{\partial K}{\partial \varepsilon} \right) C_p T}{3V_M K_0}, \quad (10)$$

где $A = \frac{1}{\sqrt{8.5}}$ – коэффициент, зависящий от типа модуля упругости; γ_0 – постоянная Грюнайзена; C_p – теплоёмкость; V_M – молярный объем; K_0 – модуль объемного сжатия при $T=0$ К; ε – относительная деформация по соотношению (9). Экспериментальное определение температурной зависимости модуля сдвига $G_{ijkl} - f(T)$ твердого раствора PdH_x для области II показывает его аномальное уменьшение при повышении температуры, что связано с

дефектом модуля и пиком диссипативных потерь на спектре внутреннего трения, обусловленными диффузионной подвижностью примесных атомов водорода в α - и β -фазах. Расчет дефекта модуля по соотношению (10) показывает плавное снижение последнего при увеличении температуры системы PdH_x . Однако экспериментальные данные (рис. 2, кривая 2) показывают, что температурное поведение $\Delta G = f(T)$ значительно сложнее, чем представляется расчетом по (10).

Дефект модуля сдвига, определяемый по Фойгту [11] в виде соотношения:

$$\Delta G = A \frac{a^2 x}{G N_0 k T} (c_{11} - c_{12})^2, \quad (11)$$

(где $A \approx 0.6$; G – модуль сдвига; a – абсолютное изменение параметра решетки; N_0 – число междоузлий в единице объема (для ГЦК $N_0 = 12$); k – постоянная Больцмана), также не объясняет аномального поведения температурной зависимости дефекта модуля в PdH_x . На зависимости $G_{ijkl} - f(T)$ в области температур проявления β – и α – пиков потерь наблюдаются отклонения от аналогичной зависимости для металлического Pd (рис. 2, кривая 2). Отклонения представляют собой аддитивные составляющие в модуль сдвига всей системы от реакции на внешнее воздействие модифицирующих β – и α – подсистем, образованных в результате внедрения атомов водорода. Таким образом, данные отклонения представляют собой дефекты модуля системы ΔG_{ijkl} . В соответствии с соотношением (8) сумма вкладов в модуль G_{ijkl} системы от коэффициентов упругости модифицирующих β – и α – подсистем представляется в виде:

$$\sum_{\chi=1}^2 k_{\chi} = k_{d\beta} + k_{d\alpha}, \quad (12)$$

где индексы $d\beta$ и $d\alpha$ по классификации обозначают подвижность дефекта, обусловленного наличием атома внедрения водорода в α и β подсистемах соответственно.

Соотношение (7) в этом случае представляется в виде:

$$\begin{aligned} \lambda(T)_{\text{PdH}} &= \lambda(T)_{\text{Pd}} + \lambda(T)_{d\beta} + \lambda(T)_{d\alpha} = \\ &= \frac{1}{\omega \tau_{\text{Pd}}} + 2\lambda_{\max d\beta} \frac{\omega \tau_{d\beta}}{1 + \omega^2 \tau_{d\beta}^2} + \\ &+ 2\lambda_{\max d\alpha} \frac{\omega \tau_{d\alpha}}{1 + \omega^2 \tau_{d\alpha}^2}. \end{aligned} \quad (13)$$

В соответствии с модельными представлениями стандартного линейного тела в соотношении (13) максимальная интенсивность потерь для $d\beta$ -процесса (второе слагаемое) определяется при условии $\omega \tau_{d\beta} = 1$ и в этом случае $2\lambda_{\max d\beta} = \Delta k_{d\beta}$ откуда (в соответствии с экспериментальными данными) $\Delta k_{d\beta} = 0.09$. Дефект модуля системы, вызываемый неупругой реакцией $d\beta$ -структурно-кинетической подсистемы, определяется в соответствии с соотношением

$$\Delta k_{d\beta} = \frac{G_{ijkl}^I - G_{ijkl}^{\beta II}}{G_{ijkl}^I}, \quad \text{где } G_{ijkl}^I = 46.4 \text{ ГПа} -$$

модуль сдвига твердого раствора PdH_x при температуре $T = 50^\circ\text{C}$ (начало проявления β -пика потерь); $G_{ijkl}^{\beta II}$ – модуль сдвига PdH_x при температуре $T_{\max \beta} = 85^\circ\text{C}$ (максимальное значение интенсивности потерь на спектре рис. 2, кривая 1). Из соотношения для дефекта модуля $\Delta k_{d\beta}$ определяется расчетное значение

$$G_{ijkl}^{\beta II} = G_{ijkl}^I (1 - \Delta k_{d\beta}) = 0.91 G_{ijkl}^I = 42.22 \text{ ГПа},$$

что несколько ниже экспериментального значения $G_{ijkl}^{\beta II} = 44.5 \text{ ГПа}$. Аналогично определяется и вклад (в общую неупругость системы PdH_x) $\Delta k_{d\alpha}$ от неупругой реакции на внешнее динамическое воздействие $d\alpha$ структурно-кинетической подсистемы. Для этой подсистемы максимальная интенсивность потерь (третье слагаемое соотношения 13) определяется при условии $\omega \tau_{d\alpha} = 1$ и в этом случае, $2\lambda_{\max d\alpha} = \Delta k_{d\alpha}$ откуда (в соответствии с экспериментальными данными) $\Delta k_{d\alpha} = 0.1$. Дефект модуля $\Delta k_{d\alpha}$ в этом случае определяется относительно значения модуля сдвига $G_{ijkl}^{\beta II} = 42.22 \text{ ГПа}$.

Расчетное значение модуля сдвига PdH_x для III области (рис. 2, кривая 3) при $T = 170^\circ\text{C}$ равно 37.9 ГПа , что значительно ниже экспериментального значения $G_{ijkl}^{\alpha III} = 43.8 \text{ ГПа}$. Таким образом, общий дефект модуля, вызываемый подвижностью атомов водорода в ГЦК структуре системы PdH_x составляет по расчетам

$$\Delta G_{ijkl} = \frac{G_{ijkl}^I - G_{ijkl}^{\alpha III}}{G_{ijkl}^I} = 0.18-0.19.$$

Экспериментально определяемый дефект модуля значительно меньше и составляет $\Delta G_{ijkl} = 0.05$.

Затем, вопреки теоретическим представлениям, модуль сдвига системы в области температур от 170⁰С до 210⁰С (область IV рис. 2) начинает возрастать до значения $G_{ijkl}=46.4$ ГПа, что совпадает со значениями модуля сдвига для чистого и для обезводороженного поликристаллического Pd (рис.2, кривая 4). Дальнейшая зависимость $G_{ijkl} - f(T)$ практически совпадает с аналогичными зависимостями для поликристаллического и для обезводороженного Pd (рис.2, кривая 5). Повидимому, это является следствием того, что при нагревании системы PdH_x все атомы водорода выходят из системы и улетучиваются через поверхность исследуемого образца, что приводит к уменьшению постоянной решетки (соотношение 9) и увеличению сил связи между атомами Pd, а следовательно, и уменьшению дефекта модуля (соотношения 10 и 11) или увеличению модуля системы при её переходе от PdH_x к Pd.

Выводы.

1. Температурная зависимость модуля сдвига твердого раствора PdH_x существенно отличается от температурной зависимости модуля сдвига как исходной поликристаллической системы Pd, так и обезводороженной поликристаллической системы Pd;

2. Дефект модуля системы PdH_x в области проявления пиков потерь на спектре внутреннего трения представляет собой аддитивную сумму дефектов, вызываемых локальной подвижностью атомов водорода в ГЦК кристаллической решетке как в α-, так и β-фазе;

3. Дефект модуля системы PdH_x не объясняется и не описывается соотношением Фойгта;

4. Расчет дефектов модуля для α- и β-фаз с позиций модели стандартного линейного тела дает значительные расхождения и лишь качественно описывает низкотемпературные ветви экспериментальной кривой модуля сдвига для α- и β-фаз;

5. При температурах после прохождения d_H-процессов наблюдается аномальное повышение модуля исследуемой системы вплоть до значений модуля исходного Pd, что объясняется уменьшением постоянной кристаллической решетки, вследствие выхода из нее атомов водорода;

После выхода из структуры атомов водорода температурная зависимость модуля обезводороженной системы совпадает с аналогичной зависимостью исходного поликристаллического Pd.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ломовской, В. А. Квазинеzáвисимость диссипативных процессов в стеклообразующих системах / В. А. Ломовской // Физика и химия стекла. – 2000. – Т. 26, № 2. – С. 161–176.
2. Горшков, А. А. Области локальной неупругости и диссипативные явления в некоторых системах бора / А. А. Горшков, В. А. Ломовской, Е. Н. Польшаная // Изв. РАН. Механика твердого тела. – 2005. – № 3. – С.87–105.
3. Ке, Тин-суй Релаксация напряжений на границах зерен в металлах / Тин-суй Ке // Упругость и неупругость металлов. – М., 1954. – С. 223–236.
4. Спектр внутреннего трения системы PdH / В. А. Ломовской, Б. Ф. Ляхов, Н. Ю. Ломовская, А. Ю. Цивадзе // Докл. АН – 2006. – Т.411, № 2. – С. 211–215.
5. Алефельд, Г. Проблемы прикладной физики. Водород в металлах. Т.1. Основные свойства / Г. Алефельд, И. Фекель. – М. : Мир, 1981. – 912 с.
6. Шматов, В. Т. Высокотемпературное внутреннее трение в металлах / В. Т. Шматов, А. В. Гринь // Физика металлов и металловедение. – 1961. – Т. 12, вып.4. – С. 600–607.
7. Шаповал, Б. Н. Резонансный метод определения внутреннего трения в металлах / Б. Н. Шаповал // Физика металлов и металловедение. – 1964. – Т. 18, № 2. – С. 306–310.
8. Шермергор, Т. Д. К описанию фона внутреннего трения при крутильных колебаниях / Т. Д. Шермергор, С. И. Мешков // Физика металлов и металловедение. – 1962. – Т. 13, № 6. – С. 2952–2957.
9. Постников, В. С. К вопросу затухания колебаний цилиндрического образца / В. С. Постников // Физика металлов и металловедение. – 1959. – Т. 7. – С. 777–791.
10. Постников, В. С. Внутреннее трение в металлах / В. С. Постников. – М. : Металлургия, 1969. – 330 с.
11. Voigt, W. Lehrbuch der Kristallphysik / W. Voigt. – Leipzig, 1928. – 962 s.