

# Роль вакансий в структурной релаксации сплавов Pd–Mo после гидrogenизации

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

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 25 марта 2003 г.  
В окончательной редакции 11 июня 2003 г.)

Методами прецизионной рентгеновской дифрактометрии установлено существование аномального числа вакансий в сплавах Pb–Mo после гидrogenизации. Обнаружена немонотонная структурная эволюция этих сплавов в процессе длительной релаксации. Показано, что ее характерными чертами являются аperiодическое изменение количества сосуществующих фаз, объема каждой из них и дефектной структуры со временем, кооперативные процессы перемещения вакансий (а на начальной стадии и водорода) между матрицей и дефектными областями. Ключевые факторы такой эволюции — аномально высокая концентрация не только водорода, но и вакансий, а также высокая концентрация дефектных областей, которые приводят к термодинамической неустойчивости системы. Колебательный характер структурной эволюции обеспечивается тем, что максимумы термодинамической неустойчивости матрицы и ансамбля дефектных областей разнесены во времени.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 02-02-16537 и 03-02-06690.

Кинетика структурных превращений в палладиевых сплавах после гидрирования, как показано в [1–6], не является монотонной. Действительно, долговременные изменения дефектной структуры были обнаружены для сплавов Pd–W–H [1–2]; многофазный распад и стохастическое изменение количества и объемных долей сосуществующих фаз в процессе длительной релаксации наблюдались для сплавов палладия с Er, Ta или Mo в качестве второго компонента после насыщения их водородом [3–6]. Были предложены синергетические модели для некоторых из этих явлений на основе схем „хищник–жертва“ и Лоренца [1,3,7].

Колебательные изменения структурных характеристик наблюдались не только в системах типа металл–водород, но и в ряде других неравновесных систем, например в сильно облученных [8] или пластически деформированных [9] металлах и сплавах.

Анализ имеющихся литературных данных показал принципиально разный характер структурных изменений в различных палладиевых сплавах после гидrogenизации. Для выяснения возможных причин этого явления нами был выбран сплав Pd–Mo, который представляет собой весьма удобный объект исследования, поскольку атомные радиусы компонент этого сплава практически одинаковы, а энергия связи водорода с палладием существенно выше, чем с молибденом. Изучение немонотонной эволюции в системах типа Pd–Mo–H может способствовать пониманию процессов, происходящих в других неравновесных конденсированных системах.

В данной работе рассмотрены характерные черты структурной эволюции, ключевые факторы, определяющие эти черты, и предложены подходы к построению основ микроскопической схемы явления в сплавах Pd–Mo–H после их насыщения водородом в процессе длительной релаксации.

## 1. Образцы и методика исследования

Работа выполнена методами рентгеновской дифрактометрии с использованием монохроматизированного  $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ -излучения по методике, подробно описанной в [2–6]. Образцы сплавов Pd–5 at.% Mo получались в электродуговой печи из металлов высокой чистоты и затем гомогенизировались при 900°C в течение 24 h. Поверхность образцов после резки шлифовалась и полировалась, вследствие чего поверхностный слой был деформирован на глубину, большую глубины проникновения рентгеновских лучей для всех исследуемых отражающих плоскостей (менее 10  $\mu\text{m}$ ). Насыщение сплавов водородом проводилось электролитически при плотности тока 80 mA/cm<sup>2</sup> в течение часа, после чего они хранились на воздухе при нормальных условиях. Анализ формы дифракционных профилей плоскостей (111), (200), (220), (311) и (222) проводился на базе программного комплекса „Origin“.

Угловые положения дифракционных максимумов для исходного состояния соответствовали формуле Ройсса для деформированных материалов [10], согласно которой зависимость  $a_{hkl}$  от индексов Миллера имеет вид

$$a_{hkl} = a_0 + a_0 \sigma K_{hkl}. \quad (1)$$

Здесь  $a_0$  — период кубической решетки матрицы,  $\sigma$  — величина упругих напряжений в плоскости поверхности,

$$K_{hkl} = S_{12} + \left( S_{11} - S_{12} - \frac{S_{44}}{2} \right) \frac{h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2},$$

где  $S_{11}$ ,  $S_{12}$  и  $S_{44}$  — коэффициенты упругой податливости.

Возникающие в результате шлифовки и полировки упругие напряжения вызывают деформации растяжения в палладиевых сплавах вдоль нормали к поверхности [5,11], что обусловлено появлением в них дефектных комплексов, порождающих силы изображения. Насыщение водородом таких сплавов приводит [5,11] к изменению знака существовавших в системе до гидрогенизации упругих напряжений (к сжатию).

Величины  $a_0$  и  $\sigma$  находились при решении системы уравнений (1) методом наименьших квадратов для плоскостей (111), (200), (220) и (222) с точностью 0.0004 Å и 3 kg/mm<sup>2</sup> соответственно. При разложении дифракционных максимумов на отсутствующие фазы ошибки измерений для сплавов Pd–Mo–H составляли при определении  $a_{0\text{comp}}$  ( $a_{0\text{comp}}$  — период кристаллической решетки соответствующей фазы) и  $\sigma_{\text{comp}}$  (величина упругих напряжений в соответствующей фазе) 0.0015 Å и 10 kg/mm<sup>2</sup>.

## 2. Результаты эксперимента

2.1. Зависимость  $\langle a_0 \rangle$  в гидрогенизированных сплавах Pd–Mo от времени, эффект вакансий. Проведенный нами анализ усредненного по всем фазам данного состояния периода кубической решетки матрицы  $\langle a_0 \rangle$  (см. таблицу) показал его немонотонное изменение в процессе релаксации. Действительно,  $\langle a_0 \rangle$  после насыщения сплава Pd–Mo водородом сначала растет, поскольку водород входит в решетку матрицы (до 8 at.%), а затем начинает уменьшаться. В интервале 22–28.6 h после насыщения процесс уменьшения  $\langle a_0 \rangle$  приостанавливается, после чего  $\langle a_0 \rangle$  опять начинает убывать. Эта величина достигает минимума (3.8827 Å) через 96 h после насыщения и далее до 18400 h испытывает лишь небольшие колебания. Полученные значения  $\langle a_0 \rangle$  для исходного состояния Pd–Mo совпадают с литературными данными [12,13], а через четверо суток после насыщения они оказались на 0.004 Å меньше. Это уменьшение периода решетки может быть обусловлено появлением вакансий, концентрацию которых можно рассчитать по формуле

$$\Delta v/v_0 = 3\Delta a_0/a_0 = n_{\text{vac}}\Delta v_{\text{at}}, \quad (2)$$

где  $n_{\text{vac}}$  — концентрация вакансий,  $v_0$  — объем атома,  $\Delta v_{\text{at}}$  — относительное уменьшение объема атома при образовании одной вакансии (0.2 $v_a$ ). Такое уменьшение периода решетки соответствует 1.5% вакансий в системе, что на несколько порядков больше, чем в равновесном состоянии для Pd. Столь высокая концентрация вакансий в гидрогенизированных сплавах Pd–Mo–H сохраняется вплоть до 18400 h. Затем через 2200 h их количество заметно уменьшается, но еще через 1100 h вновь возрастает до значений, полученных после 96–120 h релаксации.

Отметим, что экспериментально высокая концентрация вакансий уже обнаруживалась в Pd–H и Pd–Cu–H [14–16]. Теоретический анализ [17] показал,

Зависимость значений  $\sigma_{\text{comp}}$  и  $a_{0\text{comp}}$  от времени после гидрогенизации  $t$

$t, \text{h}$	$\langle \sigma \rangle, \text{kg/mm}^2$	$\langle a_0 \rangle, \text{Å}$	$\sigma_{\text{comp}}, \text{kg/mm}^2$	$a_{0\text{comp}}, \text{Å}$
0 (исходное состояние)	–43	3.8873		
2–2.4	30	3.9070		
4.4–4.7	44	3.9007		
7.2–7.7	44	3.8953		
22.7–25.3	48	3.8886	112	3.8963
			–1	3.8886
26.5–28.6	55	3.8889	112	3.8954
			–9	3.8799
29.4–31.9	45	3.8877	118	3.8952
			3	3.8874
52.3–55.0	49	3.8853	139	3.8938
			10	3.8785
96.7–99.5	42	3.8827	134	3.8889
			–6	3.8795
120–123	49	3.8827	63	3.8855
			20	3.8755
193–196	52	3.8831	108	3.8903
			–13	3.8760
218–224	55	3.8831	115	3.8909
			18	3.8844
241–268	54	3.8830	85	3.8851
			–1	3.8793
16 300	55	3.8841		
18 400	57	3.8831		
20 568	47	3.8855	95	3.8893
			10	3.8834
21 672	19	3.8828		

что в системе Pd–H концентрация вакансий в присутствии, например, 6 at.% водорода должна превысить ее равновесные значения для чистого Pd на три порядка. Однако для более сложных систем, рассматриваемых в данной работе, теория вакансий еще не построена.

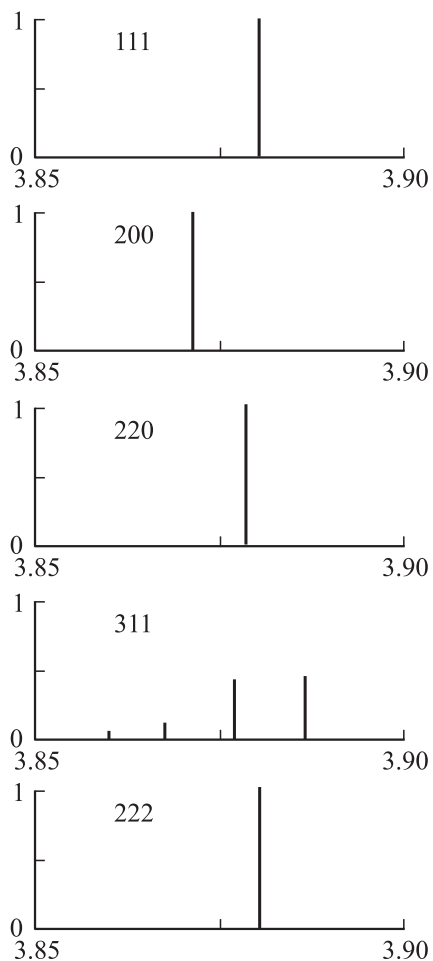
2.2. Упругие напряжения в Pd–Mo–H и H–D–M–V-комплексы. Измерения упругих напряжений после насыщения сплава Pd–Mo водородом показали (см. таблицу), что  $\langle \sigma \rangle$  меняет знак и далее растет по величине, сначала (первые 5 h) быстро, а затем (до 25–26 h) более медленно. При последующей релаксации  $\langle \sigma \rangle$  практически не меняется вплоть до 18400 h, но явно (на 10 kg/mm<sup>2</sup>) уменьшается при увеличении времени эволюции до 20570 h и еще на 28 kg/mm<sup>2</sup> при увеличении этого времени до 21670 h. Отметим, что положение слабо выраженного максимума  $\langle \sigma \rangle$  по шкале времени совпадает с моментом приостановки изменения  $\langle a_0 \rangle$ .

Рост  $\langle a_0 \rangle$  при небольшом уменьшении  $\langle \sigma \rangle$ , обнаруженный нами при 20570 h, может быть связан с уходом значительной части вакансий из матрицы на поверхность (при небольшом количестве вакансий, перешедших из дефектных областей в матрицу). Одновременное уменьшение этих величин при 21670 h связано с переходом

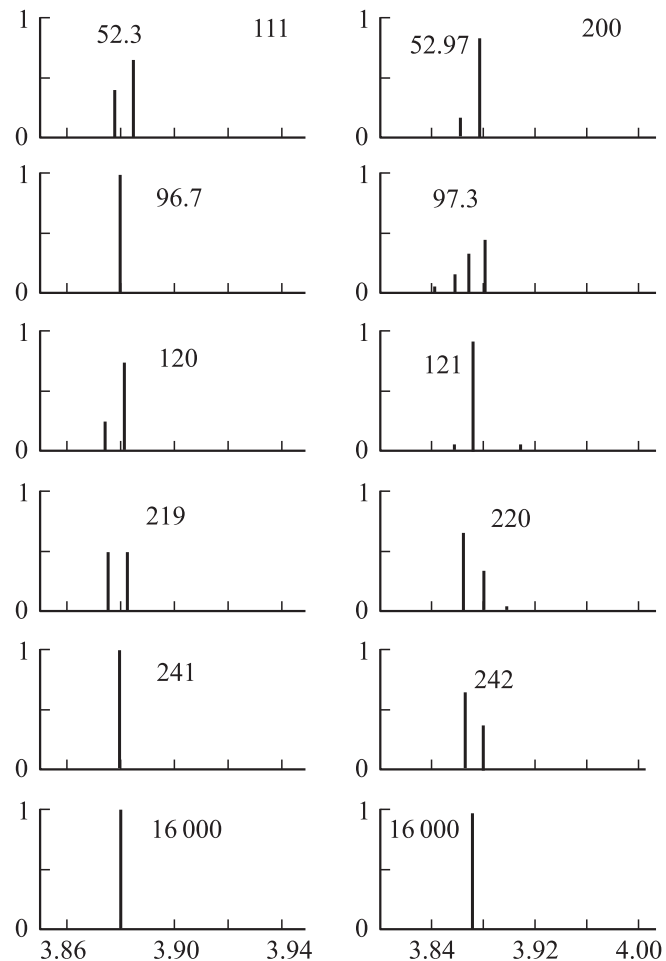
значительной части вакансий из дефектных областей в матрицу.

Учет одновременного изменения  $\langle a_0 \rangle$  и  $\langle \sigma \rangle$  позволил нам уточнить состав дефектных комплексов, появляющихся при гидрогенизации в системе. Как было показано в [6], вакансии должны поступать в дефектные комплексы вместе с водородом. Такая модель дефектных комплексов (H–D–M–V-комплексы) позволяет более корректно объяснить также факт уменьшения удельного объема дефектных областей при гидрогенизации и поэтому представляется более предпочтительной по сравнению с предложенной ранее моделью [2]. Размер H–D–M–V-комплексов должен быть порядка нескольких нанометров, а их структура подлежит дальнейшему выяснению.

2.3. Сосуществующие упругонапряженные кубические фазы в гидрогенизированных сплавах Pd–Mo–H. На рис. 1 представлена штрих-диаграмма, рассчитанная из экспериментальных рентгеновских данных через 16 300 h после гидрогенизации сплава Pd–Mo–H. Видно, что дифракционные максимумы



**Рис. 1.** Штрих-диаграмма всех дифракционных максимумов, полученных через 16 300 h (по оси абсцисс отложен период решетки в ангстремах, по оси ординат — относительная интенсивность максимумов).



**Рис. 2.** Штрих-диаграмма дифракционных максимумов 111 и 200 для некоторых состояний системы (по оси абсцисс отложен период решетки в ангстремах, по оси ординат — относительная интенсивность максимумов). Числа на рисунке — время (в h).

мы 111, 200, 220, 222 вновь стали одиночными (как до насыщения), пройдя путь различных трансформаций (из однофазного состояния в многофазное и обратно) в процессе структурной эволюции (рис. 2; см. также [5]). Оказалось, что значения  $a_{111}$ ,  $a_{200}$ ,  $a_{220}$  и  $a_{222}$  с высокой точностью соответствуют формуле Ройсса. Поскольку до насыщения сплава водородом  $a_0 = 3.8873 \pm 0.0002 \text{ \AA}$  и  $\sigma = -43 \pm 2 \text{ kg/mm}^2$ , а после гидрирования и хранения в нормальных условиях в течение 16 300 h  $a_0 = 3.8841 \pm 0.0002 \text{ \AA}$  и  $\sigma = 55 \pm 2 \text{ kg/mm}^2$ , полученные данные однозначно свидетельствуют о том, что рассматриваемая фаза представляет собой кубическую упругонапряженную фазу с пониженным по сравнению с исходным состоянием значением периода решетки и с измененным по знаку значением  $\sigma$ . Матрица этой фазы содержит более 1% вакансий, а величина напряжений составляет заметную (3–5%) долю модуля упругости.

На рис. 2 представлены штрих-диаграммы дифракционных максимумов 111 и 200 для некоторых времен релаксации (по оси абсцисс отложена величина  $a_{hkl}$  (в Å),

а по оси ординат — доля объема, занятая соответствующими областями когерентного рассеяния (ОКР) фаз, найденных при разложении на составляющие). Видно, что для ряда состояний одна из рассматриваемых линий оказывается одиночной, тогда как другая, как правило, состоит из нескольких составляющих. Такие диаграммы можно объяснить наличием состояний, обусловленных несколькими кубическими фазами с различными  $a_{0\text{comp}}$  и  $\sigma_{\text{comp}}$ . Отметим, что каждую из явно различных составляющих „многопикового“ дифракционного максимума мы отождествляем с какой-либо из фаз, понимая под фазой в соответствии с [18,19] „гомогенную часть гетерогенной системы“.

Альтернативной интерпретации полученных экспериментальных данных могло бы служить представление о возникновении при гидрогенизации в сплаве Pd–Mo–H каких-либо низкосимметричных фаз. Однако, как показал специальный анализ, полученной совокупности данных о  $d_{hkl}$  не соответствует ни одна из них.

Таким образом, возникающие после гидрогенизации фазы могут быть представлены как совокупность нескольких кубических фаз с различными периодами кристаллической решетки и различными величинами упругих напряжений (иногда и без напряжений). Рассчитанные на основании эксперимента значения  $\langle a_{0\text{comp}} \rangle$  и  $\langle \sigma_{\text{comp}} \rangle$  для ряда состояний представлены в таблице.

2.4. Скоррелированные изменения  $\sigma_{\text{comp}}$  и  $a_{0\text{comp}}$ . В таблице приведены данные для ОКР с наибольшими и наименьшими значениями  $\sigma_{\text{comp}}$  и  $a_{0\text{comp}}$ . Анализ показал, что наибольшим значениям  $\sigma_{\text{comp}}$  всегда соответствуют наибольшие значения  $a_{0\text{comp}}$ . Жесткой корреляции между другими (не самыми большими) значениями  $\sigma_{\text{comp}}$  и  $a_{0\text{comp}}$  нами не установлено.

Обнаруженные эффекты могут быть объяснены в первую очередь тем, что изучаемый сплав, как указывалось выше, после гидрогенизации насыщен вакансиями. Присутствие в матрице вакансий уменьшает периоды решетки сосуществующих фаз  $a_{0\text{comp}}$ , и поэтому меньшим значениям этой величины должна соответствовать более высокая концентрация вакансий в матрице. Уход вакансий из матрицы должен приводить к росту  $a_{0\text{comp}}$ . Если бы вакансии уходили на поверхность, то единственным наблюдаемым эффектом был бы именно рост  $a_{0\text{comp}}$ . Тот факт, что в эксперименте заметному росту  $a_{0\text{comp}}$  соответствует рост  $\sigma_{\text{comp}}$ , может быть объяснен только перемещением вакансий из матрицы (фазы, богатой Pd) не на поверхность, а в дефектные области (H–D–M–V).

2.5. Комплексы водород–вакансии. Уменьшение  $\langle a_0 \rangle$  по сравнению с исходным состоянием, наблюдавшееся начиная с 96 h после гидрогенизации, и его дальнейшие небольшие колебания означают выход значительной части наиболее подвижного компонента системы („свободных“ атомов водорода) из матрицы и наличие в матрице большого числа вакансий. Однако имеются экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что часть водорода остается в матрице длительное время, образуя в ней H–V-комплексы. Эти

комплексы могут возникать как за счет объединения „свободного“ водорода и вакансий, так и за счет присоединения к вакансиям водорода, освободившегося из дефектных (H–D–M–V)-комплексов. Возникновение H–V-комплексов в зависимости от соотношения количества водорода и вакансий в комплексах может приводить то к изотропному увеличению, то к изотропному уменьшению периода кристаллической решетки. Следует заметить, что факт существования в Pd водорода, связанного с вакансиями в H–V-комплексы, известен из литературы [15], поэтому данное предположение опирается не только на наши результаты. Отметим, что такие комплексы могут быть даже равновесными [16], но при достаточно высоких температурах ( $T > 700^\circ\text{C}$ ).

Экспериментальные данные, свидетельствующие о наличии H–V-комплексов, представлены в таблице ( $\sigma_{\text{comp}}$ ,  $a_{0\text{comp}}$ ). Видно, что период решетки той фазы, где он больше, через 20–30 h после гидрогенизации на 0.005–0.006 Å превышает период решетки Pd (3.8907 Å), что может быть связано только с присутствием водорода в системе. Через 96 h период становится равным 3.8890 Å, а еще через сутки уменьшается на 0.0035 Å. Такое уменьшение может быть обусловлено только существованием в этой фазе достаточного количества вакансий. Однако для объяснения последующего роста периода решетки этой фазы на 0.005 Å (190–219 h), а затем его уменьшения на 0.005 Å (241–268 h) учета одних лишь вакансий недостаточно. Разумно предположить, что при этих временах хранения образцов после гидрогенизации „свободный“ водород из матрицы уходит, но водород в ней сохраняется в виде небольших комплексов водород–вакансии (H–V).

С учетом изложенного выше можно констатировать, что фазы с большими величинами  $a_{0\text{comp}}$  — это сплавы Pd–Mo с небольшой концентрацией Mo, содержащие сравнительно устойчивые комплексы водород–вакансии. В то же время фаза с меньшими  $a_{0\text{comp}}$  характеризуется значительно большей концентрацией Mo, и поэтому в ней не может быть много водорода, но может быть много вакансий.

### 3. Обсуждение результатов и построение микроскопической модели

Увеличение времени релаксации сплава Pd–Mo–H до 21 500 h позволило нам выявить новые (по сравнению с [5,6,11]) эффекты в его структурной эволюции и определяющие их факторы. К ним можно отнести anomalно высокую концентрацию вакансий (порядка 1.5%) и скоррелированные (кооперативные) немонотонные процессы перемещения вакансий, атомов водорода и металлов между матрицей и дефектными областями, происходящие даже тогда, когда концентрация водорода в матрице становится незначительной. Последнее означает, что на поздних стадиях эволюции определяющим фактором

является высокая концентрация вакансий, перемещающихся между матрицей (возможно, H–V-комплексами) и дефектными (H–D–M–V)-областями.

Микроскопическая модель немонотонной структурной эволюции может быть основана на следующих представлениях. Закачка в систему водорода и связанное с этим формирование новой дефектной структуры (образование вакансий, а также комплексов различного типа, включающих водород, вакансии и, возможно, дислокации) могут привести систему к потере устойчивости, как это происходит в системах с высокой плотностью дислокаций [20,21]. В результате в соответствии с теорией [7], основанной на термодинамическом представлении Эдвардса и схеме Лоренца, на начальной стадии эволюции возникает существенно многоуровневая система, для которой многофазный распад оказывается энергетически выгодным. В процессе последующей релаксации дефектная структура системы будет непрерывно перестраиваться за счет ухода водорода, а также перераспределения и аннигиляции дефектов. Поскольку скорости этих процессов, безусловно, различны, термодинамическая устойчивость такой неидеальной системы может меняться со временем эволюции весьма сложным образом. Особенности эволюции должны определяться рядом действующих в различных направлениях факторов, например выходом H из богатых Pd ОКР матрицы на поверхность или в границы зерен, образованием комплексов водород–дефект различного типа, как небольших, так и более крупных (типа H–D–M–V-комплексов). Укажем, что возникновение этих комплексов может идентифицироваться по изотропному или анизотропному расширению или сжатию решетке. Так, изотропное расширение или сжатие решетки может быть связано с возникновением небольших H–V-комплексов (в зависимости от соотношения количества водорода и вакансий в этих комплексах), а анизотропное сжатие — с появлением более крупных H–D–M–V-комплексов, приводящим к росту  $\sigma$ . Образование указанных комплексов может влиять на термодинамическую устойчивость не только самих комплексов, но и матрицы, в результате чего будут возникать процессы, направленные в различные стороны. В итоге трансформации содержащей водород системы приведут к образованию сложной неустойчивой дефектной структуры, которая будет инициировать процессы перемещения вакансий, из которых, по-видимому, особую роль играют кооперативные процессы перемещения вакансий между матрицей (возможно, H–V-комплексами) и дефектными (H–D–M–V) областями.

Заметим, что временная зависимость величин  $a_{0\text{comp}}$  и  $\sigma_{\text{comp}}$  характеризуется изменением во времени не только самих значений  $a_{0\text{comp}}$  и  $\sigma_{\text{comp}}$ , но и разбросом этих значений для каждого состояния (например, однофазное состояние отвечает нулевому разбросу этих параметров). Это означает, что описанные выше процессы перемещения вакансий, атомов водорода и металла могут служить также факторами обуславливающими изменение со временем фазового состава системы.

Для построения последовательной модели такого процесса обозначим концентрацию вакансий в системе символом  $n$ , концентрацию вакансий в областях матрицы и дефектных областях — соответственно символами  $n_M$  и  $n_D$ ; объемы областей матрицы и дефектных областей —  $V_M$  и  $V_D$ . Очевидно, что  $n = \frac{1}{V}(n_M V_M + n_D V_D)$ .

Если рассматриваемый процесс сводится к перераспределению вакансий между областями матрицы и дефектными областями, то  $\Delta(n_M V_M) = -\Delta(n_D V_D)$ , и поэтому из выписанных выше четырех переменных независимыми остаются только три. Удобно независимыми переменными считать  $n_M$ ,  $V_M$  и  $V_D$ . Тогда переменные  $V_M$  и  $V_D$  будут характеризовать доли объема, занимаемые „хищниками“, а  $n_M$  — концентрацию жертв. В этих обозначениях система уравнений, определяющая зависимость  $n_M(t)$ ,  $V_M(t)$ ,  $V_D(t)$ , может быть записана следующим образом [1]:

$$\frac{dn_M}{dt} = \frac{n_M}{t_0} \left( 1 - \frac{n_M}{n_{0M}} - \frac{V_D}{V_{0D}} + \frac{V_M}{V_{0M}} \right), \quad (3)$$

$$\frac{dV_D}{dt} = -\frac{V_D}{t_D} \left( 1 - \frac{n_M}{n_M^0} \right), \quad (4)$$

$$\frac{dV_M}{dt} = -\frac{V_M}{t_{DM}} \left( 1 - \frac{n_M}{n_M^0} \right). \quad (5)$$

Поскольку в данной работе нас интересует лишь общий характер колебательного процесса, достаточно ограничиться введением характерных временных масштабов  $t_0$ ,  $t_D$ ,  $t_M$ , определяющих изменения соответствующих величин в автономном режиме; масштабов изменения концентрации областей матрицы за счет поглощения вакансий  $n_M^0$  и изменения концентрации вакансий в матрице  $n_{0M}$ , а также соответствующих масштабов  $V_{rm}$  и  $V_{dr}$  для областей матрицы и дефектных областей. Тогда первое слагаемое в (3) будет описывать процесс генерации вакансий под внешним воздействием (при гидрогенизации), второй член — взаимную аннигиляцию (если она происходит) свободных вакансий за счет их кластеризации (отметим, что в присутствии водорода этот член может характеризовать и образование кластеров водород–вакансии), третье слагаемое — уменьшение концентрации вакансий в дефектных областях (в соответствующем временном интервале), а последнее — увеличение этой концентрации в областях матрицы. Уравнения (4) и (5) описывают поведение дефектных областей и областей матрицы соответственно: первые слагаемые описывают их дебаевскую релаксацию, а вторые — рост объема „хищников“ (иными словами, рост  $V_M$  или  $V_D$ ) за счет поглощения вакансий. Направления изменения  $V_M$  и  $V_D$  противоположны, а симметрия уравнений (4) и (5) по знаку означает, что изменения  $V_M$  и  $V_D$  отсчитываются от наиболее удаленных от общего уровня значений этих величин. Поскольку экспериментальные данные о структурной эволюции на поздней стадии (20 570–21 670 h) свидетельствуют о переходе вакансий из дефектных областей в матрицу, вполне допустимо в

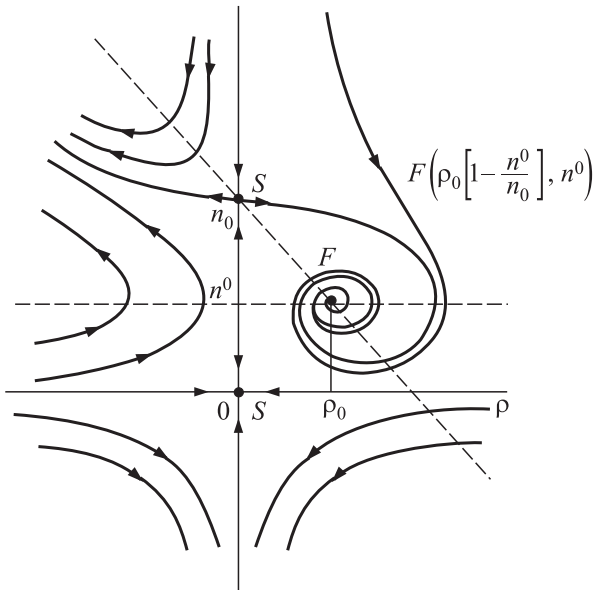


Рис. 3. Фазовый портрет.

качестве „эффективной“ переменной принять разность объемов  $V_M$  и  $V_D$ , а не собственно эти объемы. В этом случае система уравнений (3)–(5) может быть упрощена. Пусть  $V_M - V_D = V_{MD} = \rho$ , тогда можно записать

$$\frac{dn_M}{dt} = \frac{n_M}{t_0} \left( 1 - \frac{n_M}{n_{0M}} - \frac{\rho}{\rho_0} \right), \quad (6)$$

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{\rho}{t_0} \left( 1 - \frac{n_M}{n_{0M}^0} \right). \quad (7)$$

Физический смысл слагаемых системы (6), (7) можно понять из описания слагаемых (3)–(5). Достоинство же ее состоит в переходе к более простой двумерной схеме, допускающей построение наглядного двумерного фазового портрета для описания структурной эволюции.

Этот фазовый портрет представлен на рис. 3. Видно, что фазовая плоскость  $\rho - n_M$  содержит три особые точки: фокус  $F$  с координатами  $\rho_F = \left( 1 - \frac{n^0}{n_0} \right) \rho_0$ ,  $n_F = n^0$ , и седла  $(0,0)$  и  $(0, n^0)$ ,

В области физических значений переменных  $\rho$ ,  $n > 0$  при любых начальных значениях объемной доли областей матрицы и концентрации вакансий эволюция системы характеризуется фазовой траекторией, стремящейся по спирали к фокусу  $F$ .

Это отвечает экспериментально наблюдаемому колебательному поведению рассматриваемой системы. Если вакансии выводятся из системы либо при их выходе на поверхность, либо при образовании новых вакансионных кластеров (в основном бивакансий), то колебательные процессы будут иметь затухающий характер. В противном случае они будут незатухающими (классическая схема „хищник–жертва“). Как показано в [1], такое поведение системы соответствует смещению верхнего седла в бесконечность и преобразованию фокуса в центр.

Проведенное рассмотрение не является исчерпывающим, поскольку мы ограничились анализом ситуации, при которой в процессах участвуют только вакансии. Более полный анализ требует увеличения количества переменных для учета хотя бы одновременного перемещения вакансий и водорода. Однако решение этой многомерной задачи выходит за рамки данной публикации и будет обсуждаться нами в другой работе.

Интересным является еще один вопрос. Полученные в эксперименте достаточно узкие дифракционные максимумы или их составляющие указывают на то, что структурное состояние в одних и тех же ОКР всего рассеивающего объема кристалла примерно одинаково. Это означает, что процессы эволюции в различных областях рассеивающего объема кристалла оказываются синхронизированными. Можно указать на ряд возможных факторов, приводящих к этому явлению. Так, в системе могут возникать коллективные моды [22] их мигрирующих атомов водорода, вакансий и т.д., перемещения атомов в которых в той или иной мере синхронизированы. Другой вариант объяснения состоит в последовательном развитии идей, высказывавшихся в [5,7]. Согласно [7], рассматриваемая многоуровневая система разбита на области промежуточного размера — своеобразные квазичастицы, аналогичные ячейкам Бенара [5,23], каждая из которых отвечает одному из долгоживущих энергетических (в термодинамическом аспекте) состояний, число которых невелико. Эволюция системы происходит таким образом, что за счет миграции вакансий и водорода в различные моменты времени каждый раз оказываются существующими области некоторых (небольшого числа) из этих состояний. Поэтому дифракционные максимумы носят „многопиковый“ характер, а их ширина определяется размерами и дефектными структурами ОКР соответствующих фаз, которые, как следует из проведенного рассмотрения, слабо меняются со временем. При таком объяснении наблюдающейся синхронизации процессов релаксации в различных областях объема роль миграции вакансий и/или водорода вполне реальна. Именно перемещение вакансий и водорода, причем не только между дефектными областями и матрицей (этот процесс детально рассмотрен выше), но и между ОКР различных фаз, обеспечивает смену со временем групп фаз, ОКР которых оказываются в отражающем положении.

Авторы искренне признательны В.А. Бушуеву, А.И. Олемскому и И.А. Лубашевскому за интересное обсуждение ряда аспектов этой работы.

## Список литературы

- [1] А.А. Кацнельсон, А.И. Олемской, И.В. Сухорукова, Г.П. Ревкевич. Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия **35**, 3, 94 (1994); УФН **165**, 3, 331 (1995).
- [2] В.М. Авдюхина, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич. Кристаллография **44**, 1, 49 (1999).
- [3] А.А. Кацнельсон, В.М. Авдюхина, Д.А. Олемской, А.И. Олемской, Г.П. Ревкевич. ФММ **88**, 6, 63 (1999).

- [4] В.М. Авдюхина, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич, Хан Ха Сок, А.В. Седлецкий, А.А. Анищенко, А.А. Сидорчук. *Альтернативная энергетика и экология* 1, 11 (2000).
- [5] В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич. *Перспективные материалы* 6, 12 (2001).
- [6] В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич. *Перспективные материалы* 4, 5 (2002).
- [7] В.М. Авдюхина, А.А. Кацнельсон, Д.А. Олемской, А.И. Олемской, Г.П. Ревкевич. *ФТТ* 44, 6, 979 (2002).
- [8] В.С. Хмелевская, В.Г. Малынкин. *Материаловедение* 2, 25 (1998).
- [9] А.А. Кацнельсон, П.Ш. Дажаев. *ФММ* 30, 663 (1970).
- [10] Я.С. Уманский. *Рентгенография металлов и полупроводников*. Металлургия, М. (1969). 327 с.
- [11] М.К. Mitkova, G.P. Revkevich, A.A. Katsnelson. *J. All. Comp.* 216, 183 (1995).
- [12] M. Ura, Y. Naraguchi, F.L. Chen, Y. Sakamoto. *J. All. Comp.* 231, 436 (1995).
- [13] E. Kudielka-Arther, B.V. Argent. *Proc. Phys. Soc.* 80, 1143 (1962).
- [14] Г.П. Ревкевич, А.А. Кацнельсон, В.М. Христов, М.А. Князева. *Изв. АН СССР. Металлы* 4, 180 (1990).
- [15] Y. Fukai, N. Okuma. *Phys. Rev. Lett.* 73, 1640 (1994).
- [16] Y. Fukai, Y. Ichii, Y. Goto, K. Watanabe. *J. All. Comp.* 313, 121 (2000).
- [17] V.M. Bugaev, V.A. Tatarenko, C.L. Tsinman, B.Z. Yanchitskii, I.M. Maksimchuk, V.G. Tkachenko. *Int. J. Hydrogen Energy* 24, 135 (1999).
- [18] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика*. Наука, М. (1964). 567 с.
- [19] М.А. Леонтович. *Введение в термодинамику*. Статистическая физика. Наука, М. (1983). 416 с.
- [20] Г.А. Малыгин. *УФН* 169, 6, 979 (1999).
- [21] Б.А. Гринберг, М.А. Иванов. *Интерметаллиды Ni<sub>3</sub>Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение* УрО РАН, Екатеринбург (2002). 360 с.
- [22] А.И. Олемской, А.А. Кацнельсон. *Успехи физики металлов* 3, 5 (2002).
- [23] Г. Николис, И. Пригожин. *Познание сложного*. Мир, М. (1990). 342 с.