

## Кооперативные структурные эффекты в релаксирующих системах Pd–Er–H и Fe–C

© В.М. Авдюхина, Л. Домбровский\*, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич, И. Сувальский\*, В. Христов\*\*

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

\* Институт атомной энергии,  
05-400 Отвок-Сверк, Польша

\*\* Институт ядерных исследований и ядерной энергии,  
1784 София, Болгария

E-mail: albert@solst.phys.msu.su

(Поступила в Редакцию 11 января 1999 г.)

Рассмотрена динамика осциллирующих структурных изменений в неравновесных системах Fe–C и Pd–Er–H. Для Fe–C установлено, что Фурье-спектр временной зависимости его мессабауэровских спектров аналогичен Фурье-образу систем, находящихся в состоянии динамического хаоса, на который накладывается несколько длинноволновых мод. Структурно-осцилляционные эффекты для Pd–Er–H представляют собой совокупность колебательных процессов, отвечающих появлению и частичному рассасыванию H–D–M-комплексов, колебательным изменениям соотношения долей богатой и бедной эрбием фаз и разницы составов этих фаз. Колебания носят многомодовый характер с растущими со временем периодами. Таким образом, в рассмотренных процессах явно просматриваются кооперативные эффекты, связанные с коллективными взаимодействиями атомов матрицы, дефектов и "возмущающих" примесей типа атомов водорода и углерода. Показано, что для макроскопического описания обнаруженных эффектов целесообразно использование синергической концепции в духе системы нелинейных уравнений Лоренца.

Недавно были получены данные [1–7], свидетельствующие о том, что в неравновесных твердотельных системах, содержащих водород, углерод или кислород, при определенных условиях происходят осциллирующие структурные изменения. Ранее подобные осцилляции наблюдались лишь для прочностных характеристик. Известен эффект Портевена–Ле-Шателле (ПЛШ) [8], который возникает при растяжении твердого тела и состоит в появлении в этом случае зубчатой диаграммы деформации. Этот эффект объясняется существованием попеременно активируемых конкурирующих процессов — быстрым размножением "свежих" дислокаций при деформации и блокировкой этих дислокаций за счет возникновения сегрегаций, распада или упорядочения твердых растворов. С термодинамической точки зрения эффект ПЛШ обусловлен закачиваемой в систему при непрерывном растяжении механической энергией, приводящей систему в неравновесное состояние.

Как показано в [9], возникающие в эффекте ПЛШ нелинейные автоколебания являются характерным свойством термодинамически открытых диссипативных систем. На базе этой концепции обнаруженные в [1–7] осцилляции могут быть объяснены тем, что введенные в твердотельную систему водород, кислород или углерод создают в ней "изнутри" дефектную структуру, повышающую энергию системы и приводящую ее в неравновесное состояние, которое затем релаксирует к более стабильному (возможно, метастабильному) состоянию сложным образом. Это означает, что эти структурно-осцилляционные эффекты не сводятся к эффекту ПЛШ, но имеют с ним общую концептуальную основу — наличие неравновесного состояния, возникновение при

релаксации путем самоорганизации промежуточных дефектных состояний (диссипативных структур), релаксации к равновесию (метаравновесию) через такие структурные состояния. Принципиальная особенность обнаруженных в [1–7] явлений, отличающая их от эффекта ПЛШ, состоит в том, что при "закачке" в систему извне атомов водорода, кислорода или углерода, возмущающих систему и создающих в ней деформационный потенциал, не требуется непрерывного подвода "возмущающего" воздействия.

В [1–7] были предложены микроскопические модели обнаруженных явлений. Например, для системы Pd–W–H [1–3] такая модель состоит в том, что при насыщении сплава Pd–W, для которого в [10] было обнаружено неоднородное распределение атомов палладия и вольфрама (в матрице существуют обогащенные вольфрамом области с высокой степенью атомного ближнего порядка в них), возникает неоднородное распределение атомов водорода, связанное с тем, что водород хорошо растворяется в палладии и не растворяется в вольфраме [11]. В матрице, обогащенной палладием, при насыщении появляются субмикроскопические области  $\beta$ -фазы, в которых содержание водорода  $n_H/n_{Pd}$  повышается до 0.6 против его существенно меньшей концентрации вне этих областей. Области  $\beta$ -фазы имеют удельный объем, превышающий средний по системе, и поэтому представляют собой кластеры, создающие в системе внутренние локальные напряжения. Одним из возможных путей релаксации напряжений является диффузия в эти кластеры вакансий, имеющихся в системе Pd–W в соответствии с ее спецификой [12]. Вследствие этого должен возникать дефицит вакансий в богатых

вольфрамом областях, что должно стимулировать процесс их обратного перемещения. Эти конкурирующие процессы и порождают колебания степени дефектности рассматриваемой системы. Отметим, что наблюдаемое изменение во времени дифракционных эффектов весьма велико, и это может быть связано лишь с высокой степенью коррелированности в перемещении вакансий в разных частях изучаемого образца. В этом указанное явление аналогично явлению Бенара [13] и ему подобным, рассматриваемым на базе синергетической концепции. В [3] в рамках модели Лотки–Вольтерра была получена система нелинейных дифференциальных уравнений для кооперативного движения вакансий при наличии их стоков и источников и найдены некоторые характеристики рассматриваемого кооперативного эффекта.

Обнаруженные для системы Fe–C колебания во времени характеристик мессбауэровских спектров и положения рентгеновских дифракционных максимумов авторы [4,5] связали с тем, что перескоки атомов углерода между метастабильными кластерами с различным типом размещения атомов углерода по октапорам с большой вероятностью должны происходить через тетрапоры. Скоррелированные переходы атомов углерода из октапор в тетрапоры и обратно и являются, по-видимому, причиной наблюдаемого в [4–5] явления, поскольку характер упорядочивания атомов углерода непосредственно связан с особенностями их размещения в пространстве междоузлий.

В [6–7] была предложена модель и для осциллирующих структурных изменений в системах, содержащих кислород.

В связи с обнаруженными в [1–7] явлениями и разрабатываемой концепцией о сложном и кооперативном характере процессов, отвечающих за эти явления, возникает немало вопросов, требующих рассмотрения. Первоочередными из них представляются следующие: а) имеют ли эти колебания регулярный характер; б) зависит ли обнаруженная регулярность (нерегулярность) от типа возмущающей примеси; в) являются ли факторы, определяющие эти явления, одними и теми же во всем интервале их наблюдения.

Настоящая работа посвящена исследованию этих вопросов.

В соответствии с поставленными задачами в данной работе рассматриваются системы с водородом (на примере Pd–Er–H) и углеродом (на примере Fe–C). Некоторые из полученных данных, относящихся к изучению начальной стадии осциллирующих структурных изменений, были опубликованы в [4,5,14,15].

## 1. Методика исследования

Объектами исследования были насыщенный водородом сплав Pd–Er и углеродный мартенсит Fe–C.

Образец сплава Pd-8 at.% Er, изготовленный из компонентов высокой чистоты, после сплавления гомогенизировался при температуре 900°C в течение 24 h и затем

закалывался. После закалки поверхность образца механически шлифовалась и полировалась. Образец электролитически насыщался водородом при плотности тока 80 mA/cm<sup>2</sup> в течение 1 h и затем хранился на воздухе при комнатной температуре. Исследовалось изменение во времени рентгеновской дифракционной картины (положение, форма и ширина дифракционных максимумов). Методика измерений аналогична описанной в [14,15].

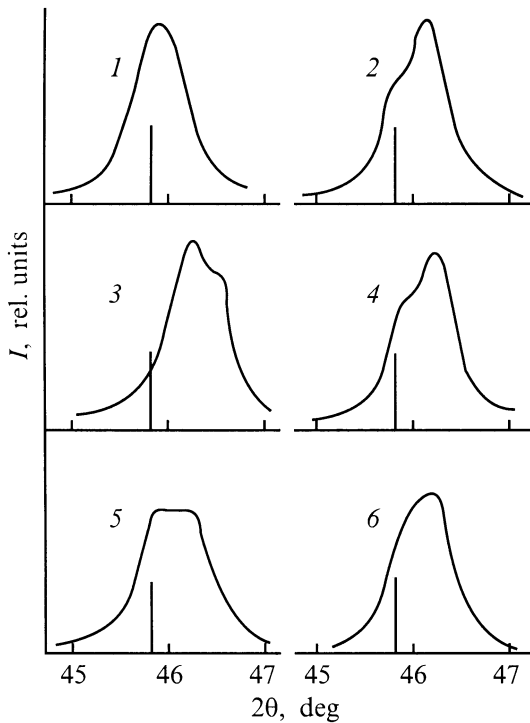
Образцы мартенсита Fe–C (0.87 wt% C) приготавливались из армкожелеза высокой чистоты (фольга толщиной в 30 μm). После газовой карбидизации, закалки в воду, а затем в жидкий азот, образцы состаривались при комнатной температуре в течение четырех месяцев. Затем они погружались на три недели в жидкий азот. Перед измерениями образцы подвергались термическому шоку нагревом до 300 K в течение 0.5 h, затем они охлаждались до 140 K. Регистрация мессбауэровских спектров производилась непрерывно в течение продолжительного времени, причем данные о спектрах фиксировались каждый час. По этим данным находились значения ширины компонент секстета и доли секстета, соответствующие центральному, связанные с происходящими в системе событиями за каждый час исследования.

## 2. Результаты эксперимента

2.1 Сплав Pd–Er–H. Положения линий для исходного деформированного состояния образца указывали на существование в этом состоянии ориентировочных напряжений растяжения, вызывающих увеличение межплоскостных расстояний вдоль нормали к поверхности [14,16]. Величина этих напряжений составляла  $\sigma = -110 \text{ kg/mm}^2$ , период решетки  $a = 3.941 \text{ \AA}$ .

Непосредственно после насыщения дифракционные максимумы смещались в область меньших углов дифракции, и это свидетельствовало о том, что водород вошел в решетку с образованием твердого раствора внедрения. По мере хранения образца водород выходил из решетки, и максимумы перемещались в сторону больших углов  $2\theta$ . Однако далее они проходили через положения, соответствующие исходному состоянию, и перемещались в область еще больших углов (рис. 1). После 24 h хранения образца положения дифракционных максимумов изменялось незначительно.

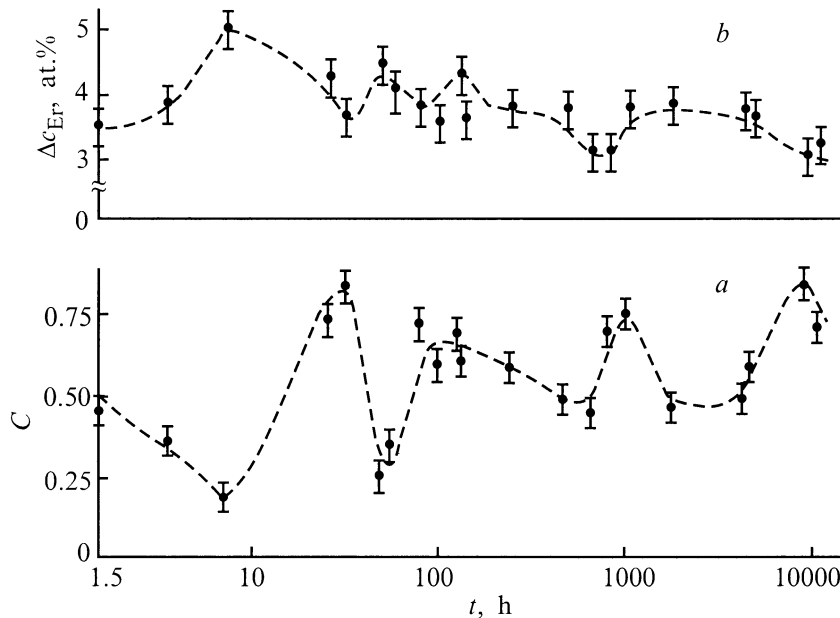
Для состояния, отвечающего 48–52 h хранения образца, величина микронапряжений составила  $\sigma = 90 \text{ kg/mm}^2$ , а параметр решетки  $a = 3.946 \text{ \AA}$ . Сравнение этого параметра с параметром решетки для исходного состояния показало, что в решетке осталось минимум на порядок меньше водорода ( $n_{\text{H}}/n_{\text{Pd}} = 0.020–0.025$ ), чем непосредственно после насыщения. Микронапряжения за указанное время изменили свой знак и успели стать достаточно большими по величине (изменение знака  $\sigma$  происходит не позднее, чем через 2–3 h после насыщения [14]). Примерно за полгода хранения образца водород почти полностью выходит из решетки. Величина  $\sigma$  за три месяца опускается до 70 kg/mm<sup>2</sup> и в дальнейшем остается неизменной.



**Рис. 1.** Вид профиля дифракционного максимума (200) для разных времен хранения образца: 1 — 1.5, 2 — 7, 3 — 25, 4 — 48, 5 — 120, 6 — 4200 h. Вертикальной линией отмечено положение максимума профиля в исходном состоянии

Заметным образом при хранении образца изменяется и форма максимумов. В качестве примера на рис. 1 приведен профиль дифракционного максимума (200) для разных времен хранения образца. Видно, что форма этого максимума (как и всех других) меняется немо- нотонным образом. Если после 1.5 h хранения образца профиль является практически симметричным, то при увеличении времени хранения он явно становится состоящим из двух полос. После 7 и 48 h более слабый максимум находится под меньшим углом дифракции, а после 25 h — под большим углом. После 120 h профиль имеет форму столика, а после 4200 h он опять асимметричен. Отметим, что форма профиля дифракционного максимума определяется как соотношением площадей составляющих профиля, так и расстоянием между ними, и поэтому изменения асимметрии профилей соответствую- т изменениям соотношения количества фазы, богатой и бедной Er, и различиям в концентрации этих фаз. Обна- руженные изменения профилей дифракционных мак- симумов могут быть связаны только с изменением со- отношения количества фаз и их состава, а колебания типа асимметрии профилей — только с колебаниями характеристик двухфазности системы.

Данные об изменении формы дифракционных мак- симумов позволяют утверждать, что после насыщения сплава водородом в нем начинаются процессы перерас- пределения атомов эрбия, происходящие как при малых временах хранения, когда в решетке образца содержится



**Рис. 2.** *a* — зависимость доли обогащенной эрбием фазы ( $C$ ) от времени хранения образца; *b* — зависимость разницы концентраций эрбия ( $\Delta c_{Er}$ ) в обогащенной и обедненной им фазах от времени хранения образца.

большое количество водорода, так и при достаточно больших, когда количество водорода в решетке становилось малым. Перераспределение атомов эрбия приводит к тому, что образуются обедненная и обогащенная им фазы.

Для определения долей богатой и бедной эрбием фаз, а также различий в концентрации эрбия в этих фазах все экспериментальные кривые с помощью графического пакета представлялись в виде дублетов, компоненты которых, как было установлено, имели форму лоренцианов.

Полученные из анализа дифракционной линии (200) данные о доле богатой эрбием фазы  $C$  в зависимости от времени хранения образца (время хранения задано в логарифмическом масштабе) представлены на рис. 2, *a*. Видно, что в целом зависимость  $C(t)$  носит осциллирующий, хотя и нерегулярный характер. Временные интервалы между соседними зарегистрированными максимумами постепенно растут, однако точный характер их роста установить не удалось, потому что проведение многомесячных непрерывных рентгенодифракционных измерений оказалось невозможным.

Осциллирующие изменения величины  $C$  наблюдаются и для областей когерентного рассеяния (ОКР) с иными ориентировками относительно поверхности. Интересно отметить, что экстремумы для  $C$  в ОКР разных ориентировок не совпадают между собой по времени.

На рис. 2, *b* приведены величины  $\Delta c_{Er}$ , полученные из анализа дифракционного максимума (200) (аналогичные по характеру изменения наблюдаются и для областей других ориентировок). Обращает на себя внимание различная скорость убывания амплитуд колебаний на рис. 2, *a* и *b*, свидетельствующая о том, что перераспределение атомов эрбия не сводится к их перемещению между богатыми и бедными эрбием областями.

Следует отметить, что колебательные изменения профиля дифракционных максимумов наблюдаются и в блоках других ориентировок. Однако положение экстремумов относительно оси времени для блоков различных ориентировок между собой не совпадают.

2.2 Мартенсит Fe-C. Временные зависимости ширины мессбауэровских линий и относительной доли центрального секстета при 140, 220 и 300 К представлены на рис. 3. Видно, что для всех температур ширины линий и доли центрального секстета меняются со временем немонотонно, и их изменения приобретают осциллирующий характер.

Для всех температур не просматривается каких-либо четких закономерностей в наблюдаемых колебаниях характеристик спектров, хотя сам факт существования колебаний сомнений не вызывает. Для уточнения характера нерегулярных колебаний спектров была проведена Фурье-спектрометрия мессбауэровских данных, полученных с помощью непрерывных измерений в течение 54 h. Полученные спектры представлены на рис. 4, они оказались во многом аналогичными Фурье-спектрам, соответствующим состоянию динамического хаоса [17,18]. Несмотря на это, можно выделить некоторые наиболее

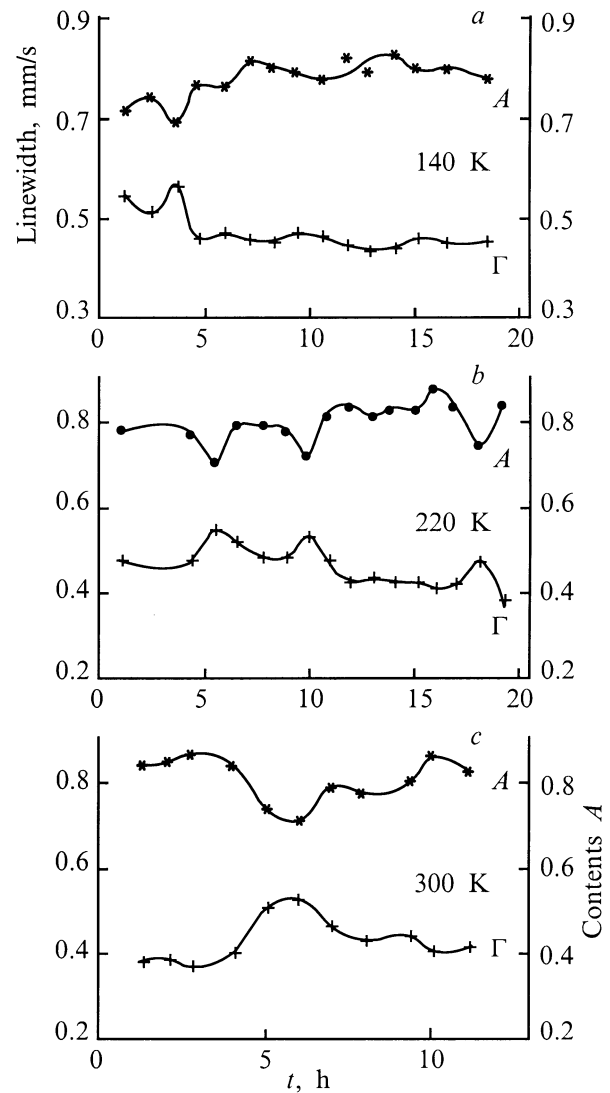


Рис. 3. Временная зависимость ширины мессбауэровских линий ( $\Gamma$ ) и относительной доли центрального секстета ( $A$ ) при 140 (*a*), 220 (*b*) и 300 (*c*) К.

часто встречающиеся частоты колебаний, соответствующие длинноволновым колебаниям ( $\omega \cong 0$ ), а также  $1.7$  и  $3 \text{ h}^{-1}$ . Полученные данные подтверждают, что какие-либо четкие закономерности в динамике временных зависимостей осциллирующих структурных изменений отсутствуют. Одновременно с этим они показывают, что обнаруженные осцилляции являются суперпозицией не только многих мод, отвечающих колебаниям ближнего порядка в распределении атомов углерода в пространстве междуузлий, но и некоторых длинноволновых мод. Последние могут соответствовать осцилляциям дальнего порядка.

Для проверки этого предположения были проведены рентгеновские исследования временной зависимости тетрагональности этих систем, поскольку разница в периодах решетки вдоль направлений  $[100]$  и  $[001]$  будет

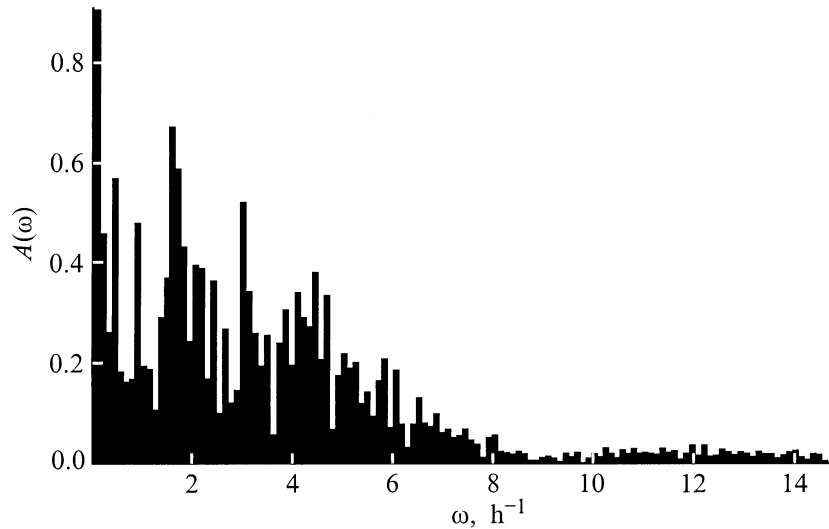


Рис. 4. Фурье-изображение временной зависимости амплитуды мессбауэровского центрального секстета для Fe-0.87 wt% C.

пропорциональна параметру дальнего порядка  $\eta$

$$a - c = a_0 n (u_{11} - u_{33}) \eta,$$

где  $a_0$  — период решетки в  $\alpha$ -Fe фазе,  $n$  — атомная концентрация углерода в растворе,  $u_{11}$  и  $u_{33}$  — компоненты тензора концентрационного расширения решетки.

Полученные данные представлены на рис. 5. Они убедительно показывают, что характеристики дальнего порядка, связанные с различием в положении компонент тетрагонального дублета (101) и (110), также осциллируют. Осциллирующие изменения  $\eta$  подтверждают представления о кооперативном характере движения атомов C в пространстве междоузлий. Таким образом, хотя осцилляции измеряемых величин нерегулярны, порождающие их перемещения атомов C не могут быть представлены как случайные блуждания этих атомов, а носят кооперативный характер.

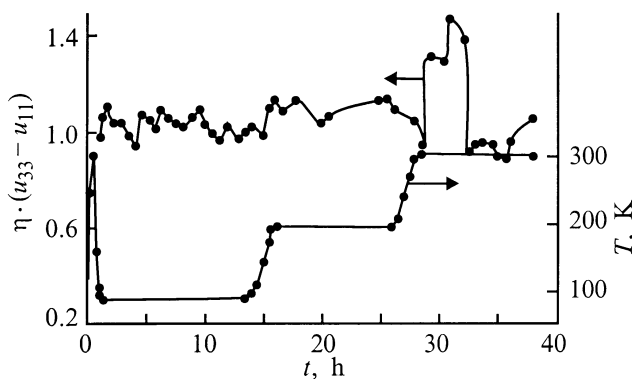


Рис. 5. Временная зависимость параметра дальнего порядка Fe-0.87 wt% C для 100, 200 и 300 К

### 3. Обсуждение результатов

Результаты проведенных рентгенографических и мессбауэровских исследований на мартенсите Fe-C и насыщенном водородом сплаве Pd-Er-H показывают, что обнаруженные в [1-5] осциллирующие структурные изменения представляют собой сложные неравновесные процессы, в которых на нерегулярное движение атомов и дефектов накладываются кооперативные эффекты. Так, на примере системы Fe-C доказано, что осциллирующий характер перераспределения со временем атомов углерода по пространству междоузлий хотя и носит в значительной мере нерегулярный характер, но связан с осцилляциями не только ближнего, но и дальнего порядков. Последнее следует из данных, полученных с помощью Фурье-спектрометрии мессбауэровских данных, показавших, что Фурье-изображение временной зависимости мессбауэровских спектров аналогично Фурье-образу систем, находящихся в состоянии динамического (детерминированного) хаоса, на которое накладывается несколько длинноволновых мод. Наличие этих мод прямо указывает на кооперативный характер структурно-осцилляционных изменений в углеродном мартенсите, и это подтверждается соответствующими изменениями тетрагональности этого мартенсита.

Сходные по характеру данные получены и для деформированного сплава Pd-Er-H. Обнаружено, что происходящие после насыщения водородом структурные осциллирующие изменения могут быть представлены как состоящие из ряда продолжающихся не менее года колебательных процессов, соответствующих: а) появлению и частичному рассасыванию "ловушек" (H-D-M-комплексов); б) колебательным изменениям различия концентрации Er в богатой и бедной им фазах; в) колебательным изменениям соотношения долей указанных фаз. Вышеперечисленные процессы соответ-

ствуют кооперативным перемещениям атомов водорода, эрбия и дефектов, период которых растет с увеличением времени существования этого сплава после насыщения.

Обнаруженные различия в характере осциллирующей временной зависимости  $C$  и  $\Delta C_{Er}$ , состоящие в более медленном убывании амплитуды колебаний первой из них, означают, что указанные перераспределения атомов эрбия не могут быть сведены к одной лишь конкуренции восходящей и градиентной диффузий между областями, богатыми и бедными эрбием. В дополнение к этому происходит перенос атомов эрбия из бедных им областей в бедные, а из богатых в богатые, который может быть активирован существованием анизотропных  $H-D-M$ -комплексов в областях всех имеющихся типов. Этот перенос имеет кооперативный характер и не может сводиться к случайным диффузионным блужданиям атомов эрбия в неоднородной среде.

Рассматриваемые сложные процессы кооперативного перемещения атомов несомненно свидетельствуют о неравновесности водородосодержащей системы, которая обусловлена в первую очередь существованием микронапряжений в этом сплаве. Сохранение этих напряжений в системе Pd–Er–H даже после почти полного выхода из системы свободного водорода может быть связано только с большой устойчивостью  $H-D-M$ -комплексов, возникших либо при насыщении, либо в первые часы дегазации.

Установленный для систем, содержащих водород или углерод, колебательный характер структурных изменений, связанный с неравновесностью этих систем, указывает на целесообразность использования для описания их поведения синергетической концепции. При этом наличие эффектов нерегулярности этих изменений указывает на невозможность использования для описания осцилляторной временной зависимости структурных характеристик рассматриваемых систем простых синергетических схем типа Лотки–Вольтерра, что было возможно для описания начальных стадий релаксации системы Pd–W–H [5]. Для построения теории осцилляторных структурных изменений в сложных системах, рассмотренных в данной работе, необходимы более общие подходы, основанные, например на системе нелинейных уравнений Лоренца [17,18]. Однако, поскольку на разных стадиях развития процесса структурных изменений главенствующие факторы, определяющие эти процессы, оказываются различными, описание рассматриваемых систем и на этой базе может оказаться упрощенным. Эти вопросы будут рассмотрены в дальнейшем. Важно отметить, что полученные в данной работе и в ее предшественниках [1–7] результаты означают, что структурно-осцилляционные эффекты могут встречаться при соответствующем течении обстоятельств в любых неравновесных системах вне зависимости от факторов, определяющих возникновение неравновесности.

Резонно также заметить, что продолжающиеся более года процессы, связанные со структурно-осцилляционными изменениями в водородосодержащих металличе-

ских системах, происходящими без непрерывной заправки "возмущающих" воздействий, могут быть причиной колебательных изменений прочностных характеристик толстолистового проката, обнаруженных в [19].

Авторы благодарят РФФИ за поддержку.

## Список литературы

- [1] А.А. Кацнельсон, И.В. Доля, Г.П. Ревкевич. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия **35**, 2, 64 (1994).
- [2] А.А. Кацнельсон, А.И. Олемской, И.В. Сухорукова, Г.П. Ревкевич. Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия **35**, 3, 94 (1994).
- [3] А.А. Кацнельсон, А.И. Олемской, И.В. Сухорукова, Г.П. Ревкевич. УФН **165**, 3, 331 (1995).
- [4] L. Dabrowski, J. Suwalski, B. Sidzimov, V. Christov. Acta Metal. Mater. **43**, 7, 2375 (1994).
- [5] L. Dabrowski, J. Suwalski, B. Sidzimov, V. Christov. Nukleonika **39**, 2, 207 (1994).
- [6] V.M. Avdjukhina, A.A. Katsnelson, B.N. Kodess, N.S. Kolesova, G.P. Revkevich, S.M. Zhivotov. Surf. Invest. **12**, 695 (1997).
- [7] A.A. Katsnelson, V.M. Avdjukhina, N.S. Kolesova, G.P. Revkevich. Surf. Invest. **12**, 835 (1997).
- [8] М.А. Штремель. Прочность сплавов. Ч. II. Изд-во МИСИС, М. (1997). С. 526.
- [9] L.P. Kubin, Y. Estrin. Acta Met. **33**, 3, 397 (1985).
- [10] Ш.А. Алимов, А.А. Кацнельсон. ФММ **22**, 468 (1966).
- [11] П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Е.С. Кодес. Водород и несовершенство структуры металлов. Металлургия, М. (1979). С. 221.
- [12] А.А. Кацнельсон, А.И. Олемской. Микроскопическая теория неоднородных структур. Изд-во МГУ, М. (1987). С. 333.
- [13] Г. Николис, И. Пригожин. Познание сложного. Мир, М. (1990). С. 342.
- [14] В.М. Авдюхина, А.А. Кацнельсон, Н.А. Прокофьев, Г.П. Ревкевич. Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия **39**, 2, 70 (1998).
- [15] В.М. Авдюхина, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич. Кристаллография **44**, 1, 1 (1999).
- [16] Г.П. Ревкевич, М.К. Миткова, А.А. Кацнельсон, В.М. Христов. Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия **34**, 6, 70 (1993).
- [17] П. Шустер. Детерминированный хаос. Мир, М. (1988). С. 240.
- [18] А.Ю. Лоскутов, А.С. Михайлов. Введение в синергетику. Наука, М. (1990). С. 270.
- [19] В.М. Писковец, Т.К. Сергеева, Ю.А. Башнин, О.В. Носоченко. Сталь **7**, 60 (1994).