

фективно усредненной системе, лишенной всякой стохастичности. Такая система, очевидно, не может приводить к локализации колебательных мод, т. е.  $\psi^{(1)}$  и  $\psi^{(2)} \rightarrow 0$  при  $k/c \rightarrow 0$ . Однако при  $k/c \rightarrow \infty$  (коротковолновые моды акустических колебаний) случайные неоднородности начинают заметно влиять на процесс локализации. В случае пуассоновского распределения (12) эти неоднородности тем заметнее, чем меньше характерная длина волны колебательной моды (при  $x \rightarrow 0$   $f^{(2)}(x) \rightarrow c$ ) и, следовательно, тем сильнее выражен процесс их локализации ( $y^{(2)} \rightarrow \kappa^2 c/8$  при  $k/c \rightarrow \infty$ ). Распределение (11) приводит к тому, что при  $x < 1/(\sqrt{2} c)$  случайные неоднородности исчезают ( $f^{(1)}(x) \rightarrow 0$  при  $x \rightarrow 0$ ) и система становится в большей степени детерминированной, чем и объясняется отсутствие локализации колебательных мод с  $k \gg \sqrt{2} c$  ( $\psi^{(1)} \rightarrow 0$  при  $k/c \rightarrow \infty$ ).

Этот вывод также следует из анализа поведения коэффициента прохождения акустических волн  $T(k)$ . С увеличением размера образца  $L$  коэффициент прохождения стремится к предельному выражению [1]:

$$\lim_{L \rightarrow \infty} L^{-1} \ln \langle T(k) \rangle = -\frac{\gamma(k)}{2}. \quad (17)$$

Стало быть, в случае пуассоновского распределения случайные неоднородности приводят к затуханию амплитуды колебательных мод вдоль образца, что обусловлено их локализацией около границы. При этом с уменьшением длины волны, как следует из (16) и (17), коэффициент прохождения  $T(k)$  экспоненциально убывает. Напротив, в случае распределения (11) коэффициент прохождения  $T(k)$  стремится к 1 при  $(k/c) \rightarrow \infty$ . Значение  $T(k)=1$  характерно для уравнения (1), когда  $v^2(x)=\text{const}$ , т. е. когда отсутствует какая-либо стохастичность. Таким образом, мы можем сделать вывод о детерминированном поведении системы при  $k/c \rightarrow \infty$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Лифшиц И. М., Гредескул С. А., Пастур Л. А. Введение в теорию неупорядоченных систем. М., 1982. [2] Корольук В. С., Турбин А. Ф. Полумарковские процессы и их приложения. Киев, 1976. [3] Феллер В. Введение в теорию вероятностей и ее приложения. М., 1967. [4] Бурштейн А. И., Жариков А. А., Темкин С. И. //ТМФ. 1986. 66, № 2. С. 253.

Поступила в редакцию  
25.09.86

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1988. Т. 29. № 3

УДК 669.017.3.533.77

#### ВРЕМЕННАЯ И ОРИЕНТАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ДЕГАЗАЦИИ НАСЫЩЕННОГО ВОДОРОДОМ ПАЛЛАДИЯ

Г. П. Ревкевич, А. А. Кацнельсон, В. Христов (Болгария)

(кафедра физики твердого тела)

Установлено, что процесс дегазации насыщенного водородом палладия является двухстадийным и скорость дегазации зависит от кристаллографической ориентировки областей  $\beta$ -фазы. Увеличение числа циклов наводороживание — дегазация приводит к стабилизации  $\beta$ -фазы.

Известно, что растворимость водорода в палладии чрезвычайно велика (более чем один атом водорода на один атом палладия), причем достаточно большая величина  $n_{\text{H}}/n_{\text{Pd}}$  может быть достигнута, на-

пример, при электрохимическом наводороживании в течение нескольких десятков минут. При малых  $n_{\text{H}}/n_{\text{Pd}}$  (до 0,02) в системе палладий — водород существует однофазный твердый раствор внедрения ( $\alpha$ -фаза), при  $n_{\text{H}}/n_{\text{Pd}} > 0,60$  также существует однофазный твердый раствор внедрения с большим параметром решетки ( $\beta$ -фаза). При промежуточных величинах  $n_{\text{H}}/n_{\text{Pd}}$  сосуществуют эти две фазы [1]. Обе фазы имеют ГЦК решетки, параметры которых отличаются примерно на 3% [2].

Устойчивость системы палладий — водород при любых  $n_{\text{H}}/n_{\text{Pd}}$  обеспечивается определенным внешним давлением газообразного водорода. Если последнее условие не выполняется, то водород начинает выходить из образца. В [3] при изучении  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения на тонких фольгах в электронном микроскопе было установлено, что это превращение носит прерывистый характер. Авторы [3] ограничились лишь констатацией этого факта. Сведения об особенностях процесса дегазации, о характере его кинетики в настоящее время отсутствуют.

Настоящая работа посвящена установлению временных закономерностей процесса дегазации насыщенного водородом палладия.

**Материалы, методика эксперимента.** Образцами исследования служили три образца палладия, вырезанных из слитка в форме пластины толщиной 4 мм. Поверхность образцов отшлифовывалась, а затем полировалась механически до зеркального блеска. После изготовления два образца отжигали в вакуумной печи при 700°С в течение 2 ч, один образец оставался в деформированном состоянии. Насыщение образцов водородом проводилось электрохимически. Электролитом служил 4%-ный водный раствор NaF, в качестве анода использовалась пластинка платины. Время наводороживания составляло 15 мин при плотности тока 40 мА/см<sup>2</sup>. Один из отожженных образцов наводороживался при указанном режиме несколько раз; после каждого очередного наводороживания он хранился на воздухе при комнатной температуре 70—120 ч. После последнего наводороживания он хранился более трех лет. Два других образца наводороживались однократно, после чего хранились в тех же условиях около 150 ч.

Работа выполнялась рентгенографическим методом на дифрактометре АДП-1 на монохроматическом  $\text{Cu-K}_\alpha$  излучении. Измерялась интегральная интенсивность дифракционных максимумов; измерения проводились непосредственно после наводороживания и по мере выдерживания образцов. Толщина излучаемого слоя составляла в зависимости от угла дифракции 2—5 мкм. В [4] было показано, что в изучаемом слое образуется смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз, а поэтому, сравнивая интенсивности линий обеих фаз, можно найти объемную концентрацию  $\beta$ -фазы [5]. Условия съемки таковы, что в образовании дифракционного максимума ( $hkl$ ) участвуют области когерентного рассеяния (ОКР), для которых плоскости ( $hkl$ ) практически параллельны внешней поверхности образца (в дальнейшем для краткости будем просто писать ОКР ( $hkl$ )). Из данных об интегральной интенсивности рассчитывалась концентрация  $\beta$ -фазы для ОКР разных кристаллографических ориентировок (точность 5—10%).

**Результаты эксперимента.** На рис. 1 приведены данные о концентрации  $\beta$ -фазы (рассчитанные из сопоставления интенсивностей линий (200)  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз) в зависимости от времени выдерживания одного из отожженных образцов на разных этапах его исследования (этапы обозначены соответствующими цифрами).

Общий характер процесса дегазации наиболее четко проявляется после 2-го и 3-го наводороживаний. В этих случаях хорошо видна двухстадийность процесса, описываемого на каждой стадии функцией

вида  $e^{-\gamma t}$ , причем  $\gamma_1 > \gamma_2$ . Продолжительность первой стадии составляет  $\sim 30$  ч. Отсутствие первой стадии после первого наводороживания связано с высокой скоростью дегазации в этом случае; скорость такова, что уже после 24 ч выдерживания концентрация  $\beta$ -фазы уменьшилась до 1%. Наоборот, отсутствие излома на кривой, описывающей изменение концентрации  $\beta$ -фазы после четвертого наводороживания, связано с замедлением процесса дегазации. Поэтому выдерживание образца в течение 60 ч не позволяет обнаружить переход ко второй стадии. Однако увеличение времени выдерживания до 1500 ч показывает, что и после четвертого наводороживания процесс дегазации состоит из двух стадий. Действительно, из эксперимента найдено, что концентрация  $\beta$ -фазы за 1500 ч понизилась до 25%, а если бы коэффициент  $\gamma$  не уменьшился, то она должна была бы понизиться до 10% (треугольники на рис. 1).

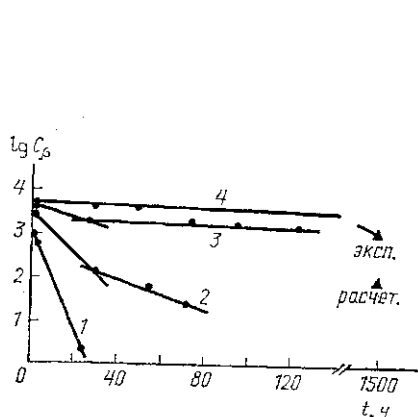


Рис. 1

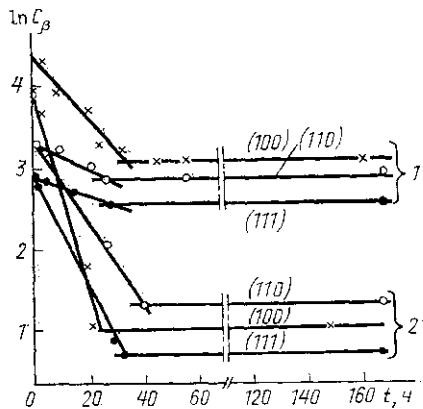


Рис. 2

нако увеличение времени выдерживания до 1500 ч показывает, что и после четвертого наводороживания процесс дегазации состоит из двух стадий. Действительно, из эксперимента найдено, что концентрация  $\beta$ -фазы за 1500 ч понизилась до 25%, а если бы коэффициент  $\gamma$  не уменьшился, то она должна была бы понизиться до 10% (треугольники на рис. 1).

После пятого наводороживания (время наводороживания было увеличено) процесс дегазации стал еще более медленным, так что после выдерживания образца даже в течение 3,5 лет не было обнаружено излома прямой.

Этап	Первая стадия		Вторая стадия	
	$C_{\beta}$	$\gamma \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$	$C_{\beta 2}$	$\gamma \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$
1	0,25	33,0	—	—
2	0,35	12,0	0,10	5,0
3	0,40	3,0	0,30	0,6
4	0,40	0,3	0,40	0,1
5	0,85	0,006	—	—

В таблице приведены результаты расчетов  $\gamma$ . Видно, что коэффициент  $\gamma$  уменьшается после каждого наводороживания, а также при переходе от первой стадии ко второй. В результате всех проведенных обработок (наводороживание — дегазация)  $\gamma$  уменьшился более чем на три порядка.

Полученные результаты подтверждаются исследованиями и на других образцах (рис. 2). Из рис. 2 также видно, что двухстадийность

процесса дегазации наблюдается и для областей других ориентировок ( $hkl$ ). Кроме того, видно, что величины коэффициентов  $\gamma_1$  оказываются разными для областей разных ориентировок. Так, для предварительно отожженного образца (2)  $\gamma_1 = (3,0-2,5) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$  для ОКР (100) и (311) и почти вдвое меньше для ОКР (110) и (111). Для предварительно деформированного образца (1) сохраняется то же соотношение между величинами  $\gamma_1$  для ОКР разных ориентировок, хотя сами величины  $\gamma_1$  в 3-4 раза меньше, чем для предварительно отожженного образца. На второй стадии дегазации  $\gamma$  заметно уменьшается; по-видимому, эта величина не более  $(3-5) \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ . Приводимая величина является оценочной (сверху), поскольку по одной точке прямую проводить нельзя. Однако здесь существенно лишь обнаружение факта уменьшения скорости дегазации.

Различия в  $\gamma$  для областей разных ориентировок сохраняются на протяжении всего процесса дегазации. Так, для уже упоминавшегося образца, который был выдержан при комнатной температуре на воздухе более трех лет,  $\gamma$  оказался равным  $6 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$  для ОКР (100) и  $(2,0-1,5) \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$  для ОКР всех других ориентировок.

Отметим, что различной является и скорость процесса образования  $\beta$ -фазы в областях разной ориентировки. Из рис. 2 видно, что после наводороживания концентрация  $\beta$ -фазы для областей разных ориентировок существенно разная: для ОКР (100) — 70-80%, для ОКР (110) — 35, для ОКР (111) — 20%.

#### Анализ и обсуждение результатов.

Зависимость процесса дегазации от времени. Характерные черты кинетики дегазации обсудим на примере областей, плоскости (100) которых параллельны внешней поверхности образца. Для этих областей установлено, что на начальных этапах насыщения палладия водородом процесс дегазации состоит из двух стадий, каждая из которых достаточно хорошо описывается законом  $e^{-t\tau}$ . Величина коэффициента  $\gamma_1$ , ответственного за первую стадию дегазации, мало зависит от исходного состояния образца и достигнутой при насыщении концентрации  $\beta$ -фазы;  $\gamma_1$  меняется в пределах  $(1-3) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ . Время существования этой стадии составляет 25-40 ч.

Существование двух стадий дегазации уже само по себе свидетельствует о том, что процесс дегазации не может быть объяснен обычными диффузионными процессами. Это подтверждается следующими расчетами. Следуя [6], можно оценить количество водорода, вошедшего в решетку палладия при наводороживании, а затем и время дегазации. Если при проведении расчетов использовать коэффициент диффузии водорода в  $\alpha$ -фазе [7], то оказывается, что для изучаемых образцов понижение  $n_H/n_{\alpha}$  до 0,02 (граница  $\alpha$ -фазы) во всем объеме, куда он вошел, происходит примерно за 20 ч. Это означает, что на первой стадии дегазации после первого насыщения время существования  $\beta$ -фазы близко ко времени диффузии водорода из образца. Такая скорость процесса характерна только для указанной выше стадии. Если же взять первую стадию дегазации после второго наводороживания, то для уменьшения концентрации  $\beta$ -фазы от 0,35 до 0,010 за счет процесса обычной диффузии необходимо всего 0,5 ч вместо 30 ч, наблюдаемых в эксперименте.

В целом из таблицы следует, что коэффициент  $\gamma$  уменьшается, а степень устойчивости  $\beta$ -фазы растет по мере увеличения количества циклов насыщения — дегазация. Степень устойчивости  $\beta$ -фазы зависит от полной доли  $\beta$ -фазы, распавшейся в образце, — это видно из сравнения результатов, представленных на рис. 1

и 2. Причиной, приводящей к увеличению устойчивости областей  $\beta$ -фазы, является, с нашей точки зрения, возникновение в процессе  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения чрезвычайно большого числа дефектов в  $\alpha$ -фазе. Дефектность  $\alpha$ -фазы подтверждается анализом интенсивностей линий  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз. Прерывистый характер  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения [3] может быть объяснен тем, что время прохождения межфазной границы намного меньше времени существования  $\beta$ -фазы.

Ориентационная зависимость скорости дегазации. ОКР тех ориентировок, в которых концентрация  $\beta$ -фазы при наводороживании была наибольшей, дегазируются с большей скоростью. Наблюдаемое различие в величинах  $\gamma$  для ориентировок (100) и (311) и ориентировок (110) и (111) лежит вне пределов ошибок измерений. Поскольку для кубических кристаллов коэффициенты диффузии не зависят от кристаллографического направления [8], то полученный результат подтверждает ранее сделанное заключение о том, что даже первую стадию дегазации нельзя рассматривать только как результат обычной диффузии газа в атмосферу.

Согласно теории фазовых превращений [9], при отрицательном факторе анизотропии  $\Delta$  ( $\Delta = (c_{11} - c_{12} - 2c_{44})/c_{44} = -1,3$ ) наименьшей упругой энергией будут обладать зародыши новой фазы, ориентированные по плоскостям типа {100} (их форма в виде пластин определяется величиной несоответствия решеток  $\varepsilon = \Delta a/a$ , равной в нашем случае 0,03). Поскольку поток атомов водорода распространяется перпендикулярно к поверхности образца, то именно зависимостью упругой энергии от кристаллографической ориентировки можно объяснить тот факт, что концентрация  $\beta$ -фазы оказывается разной для ОКР разных ориентировок при протекании  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения. При обратном переходе  $\beta \rightarrow \alpha$  сохраняются те же факторы анизотропии и несоответствия решеток. Так как в ОКР всех ориентировок (по отношению к внешней поверхности образца) есть плоскости типа {100}, в которых с наибольшей вероятностью может образоваться плоский зародыш  $\alpha$ -фазы, то концентрация возникающей  $\alpha$ -фазы должна была бы быть одинаковой во всех ОКР. Однако эксперимент показывает обратное. Остается предположить, что в образце при дегазации возникает поле напряжений, чему способствует появление структурных дефектов. Наличие этого поля и приводит к зависимости скорости дегазации от ориентировки ОКР  $\beta$ -фазы по отношению к внешней поверхности образца.

**Заключение.** Таким образом, 1) обнаружена двухстадийность процесса дегазации, причиной которой является возрастающая при протекании  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения степень устойчивости областей  $\beta$ -фазы; 2) показана зависимость скорости образования и скорости дегазации областей  $\beta$ -фазы от кристаллографической их ориентировки по отношению к потоку атомов водорода.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Эллиот Р. П. Структура двойных сплавов. М., 1970. Т. 2. [2] Гольдшмит Х. Дж. Сплавы внедрения. М., 1971. Т. 2. [3] Jamieson H. C., Weatherly G. C., Manchester F. D. // J. Less-Common Met. 1976. 50. P. 85. [4] Кацнельсон А. А., Ревкевич Г. П., Свешников С. В., Тимофеев Н. И., Берсенева Ф. Н. // Металлофизика. 1985. 7, № 2. С. 66. [5] Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Иванов А. Н., Расторгуев Л. Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М., 1982. [6] Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. М., 1948. [7] Фёлькль И., Алефельд Г. // Водород в металлах. М., 1981. Т. 1. С. 379. [8] Уманский Я. С., Скаков Ю. А. Физика металлов. М., 1978. [9] Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М., 1974.