

УДК 669.017.3:533.77

КИНЕТИКА $\alpha \leftrightarrow \beta$ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ Pd—H ПРИ МАЛЫХ ПЛОТНОСТЯХ ТОКА НАСЫЩЕНИЯГ. П. Ревкевич, М. А. Князева, А. А. Кацнельсон, Ж. Фернандес (Куба),
Х. Ноас (Куба)

(кафедра физики твердого тела)

Рентгенографическими методами проведено изучение содержания β -фазы в зависимости от времени насыщения палладия водородом. Скорость роста содержания β -фазы различна для областей разной кристаллографической ориентировки. Увеличение времени насыщения приводит к стабилизации β -фазы.

Систематическое изучение процессов $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращений в системе Pd—H было начато сравнительно недавно. Исследования, проведенные на образцах, подвергнутых электролитическому насыщению водородом, позволили предложить механизм образования β -фазы [1], установить временную и ориентационную зависимости скорости уменьшения β -фазы [2], выявить причины стабилизации β -фазы [3, 4]. Особенностью проведенного в [1–3] исследования было использование достаточно больших плотностей тока, что могло ограничить общность полученных данных. Поэтому в данной работе были изучены процессы превращения в системе Pd—H при малых плотностях тока насыщения.

Шесть образцов палладия (ленты толщиной 0,1 мм) насыщались водородом при комнатной температуре в течение разного времени при плотности тока 2,5 мА/см². После насыщения образцы хранились на воздухе при комнатной температуре, и в них шел процесс дегазации. Измерение интенсивности рентгеновских дифракционных максимумов проводилось на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 на монохроматическом $\text{Cu-K}\alpha$ излучении в режиме автоматической записи на ленту самописца «Endim-621.02». Содержание β -фазы $P(t)$ в областях разной кристаллографической ориентировки рассчитывалось из сравнения интенсивностей дифракционных максимумов α - и β -фаз. Измерялись интенсивности линий (200) и (400), что позволяло учитывать влияние экстинкции. Условия съемки таковы, что в образовании дифракционного максимума hkl участвуют лишь те области когерентного рассеяния, в которых соответствующие плоскости параллельны внешней поверхности образца. Минимальное содержание β -фазы, которое может быть зафиксировано с помощью используемой методики, зависит от интенсивности дифракционного максимума hkl и составляет 0,5% для областей когерентного рассеяния (ОКР) ориентировки (100), 1% для ОКР (311) и 5% для ОКР (110). Среднеквадратичная ошибка определения этих минимальных величин лежит в пределах 7%. По мере роста содержания β -фазы ошибка уменьшается и, к примеру, при $P \approx 50\%$ составляет 3%. Специальный анализ интегральных интенсивностей показал, что эффекты разворотов блоков отсутствуют.

На рис. 1 представлены данные о содержании β -фазы непосредственно после насыщения водородом в зависимости от времени насыщения. При времени насыщения в 7 и 10 мин линии β -фазы не обнаруживаются. Это означает, что после 7 и 10 мин насыщения содержание β -фазы в образце не превышает 0,5%. Увеличение времени насыщения водородом до 15 мин приводит к тому, что содержание β -фазы в ОКР (100) резко возрастает и составляет 25%, в ОКР ориентировки (311) содержится всего около 5% β -фазы, в ОКР (110) β -фаза практически отсутствует. Видно, что при всех временах насыщения водородом содержание β -фазы максимально в ОКР ориентировки (100); меньше всего β -фазы образуется в ОКР ориентировки (110). Таким образом, обнаружено, что составной частью процесса $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращения является «инкубационный период», длительность которого зависит от кристаллографической ориентировки области, в которой образуется β -фаза.

Ход кривых на рис. 1 свидетельствует о разной скорости роста содержания β -фазы в ОКР разных кристаллографических ориентировок.

На том же рисунке приведены зависимости $\ln(1-P) = \varphi(t)$ для ОКР всех ориентировок. Поскольку экспериментальные данные в этих координатах описываются линейной зависимостью, то кинетика $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращения может быть описана функцией типа $P = 1 - \exp(-\gamma(t-t_0))$ при $t > t_0$, где t — время насыщения водородом, t_0 — длительность «инкубационного периода». Величина коэффициента γ существенным образом зависит от кристаллографической ориентировки областей когерентного рассея-

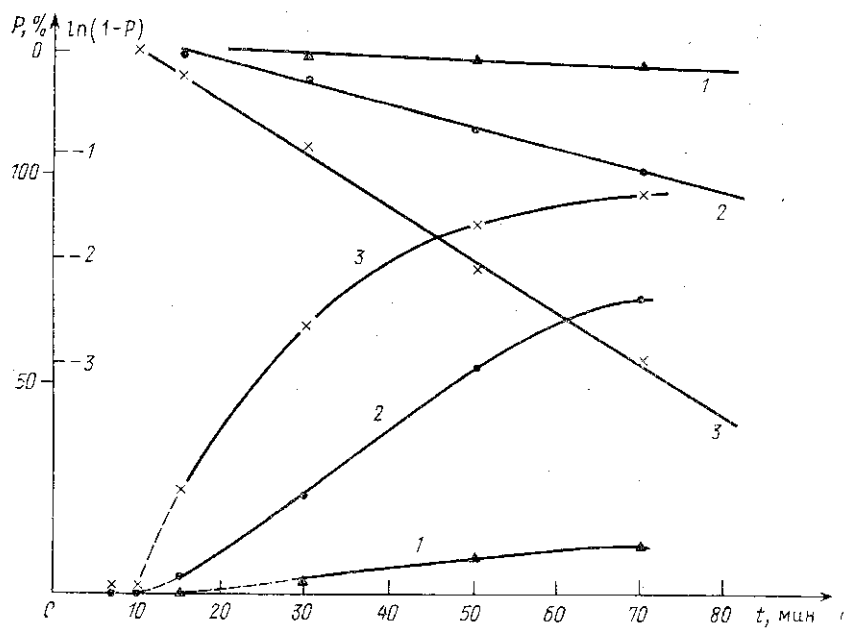


Рис. 1. Зависимость содержания β -фазы в ОКР разной кристаллографической ориентировки (кривые) и $\ln(1-P)$ (прямые) от времени насыщения водородом: 1 — для ОКР (110), 2 — для ОКР (311), 3 — для ОКР (100)

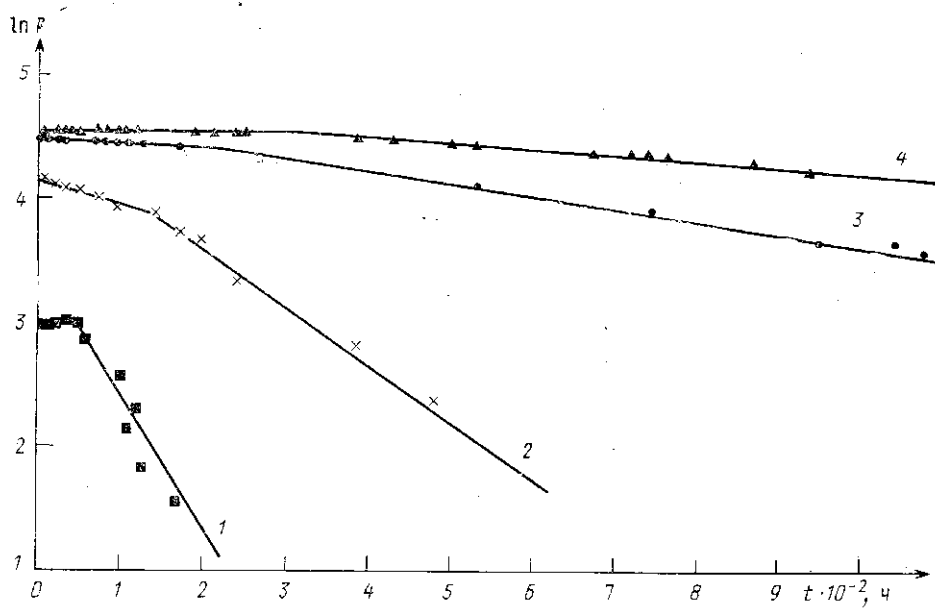


Рис. 2. Зависимости содержания β -фазы в ОКР (100) от времени выдерживания для разных времен насыщения водородом: 15 (1), 30 (2), 50 (3) и 70 мин (4)

ния и равна $8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ для ОКР (100); $3,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ для ОКР (311) и $4,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ для ОКР (110).

На рис. 2 приведены зависимости $\ln P$ от времени выдерживания образцов при комнатной температуре на воздухе. Видно, что увеличение времени насыщения приводит к резкому уменьшению скорости дегазации.

Общей чертой наблюдаемых закономерностей является двухстадийность процесса дегазации. Каждая из стадий может быть описана законом $\exp(-t/\tau)$. Длительность первой стадии увеличивается при возрастании времени насыщения: для времени насыщения в 15 мин она составляет 50 ч, для 70 мин — 300 ч. Время релаксации τ на этой стадии дегазации зависит от времени насыщения водородом не монотонно, оно очень велико для малых (15 мин) и больших (70 мин) времен насыщения и значительно меньше при промежуточных временах насыщения. При переходе ко второй стадии независимо от времени насыщения водородом τ скачком уменьшается, причем с увеличением времени насыщения наблюдается монотонный рост времени релаксации, его значение возрастает от $1 \cdot 10^2$ до $30 \cdot 10^2$ ч.

Таким образом, обнаружено, что увеличение времени насыщения водородом приводит к стабилизации β -фазы в палладии. Ранее [3] стабилизация β -фазы наблюдалась в образцах, исходное состояние которых аналогично исходному состоянию исследуемых нами образцов, как результат циклического насыщения водородом. Стабилизация β -фазы [3] была обусловлена усложнением дефектной структуры после нескольких циклов насыщения — дегазации. Эта же причина может быть одной из существенных, приводящих к стабилизации β -фазы в нашем случае.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ревкевич Г. П., Свешников С. В., Кацнельсон А. А., Христов В. // Изв. вузов. Физика. 1988. 31, № 6. С. 117. [2] Ревкевич Г. П., Кацнельсон А. А., Христов В. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1988. 29, № 3. С. 72. [3] Ревкевич Г. П., Свешников С. В., Кацнельсон А. А. // Изв. вузов. Физика. 1988. 31, № 5. С. 102.

Поступила в редакцию
26.04.89