

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 669.017.3:533.77

ФИЗИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ КИНЕТИКИ $\alpha \rightarrow \beta$ ПРЕВРАЩЕНИЯ
В СИСТЕМЕ ПАЛЛАДИЙ—ВОДОРОД

Г. П. Ревкевич, А. И. Олемской, М. А. Князева, А. А. Кацнельсон

(кафедра физики твердого тела)

Рентгенографическими методами изучена кинетика $\alpha \rightarrow \beta$ превращения в палладии, подвергнутом электрохимическому насыщению водородом. Экспериментально установлено, что кинетика $\alpha \rightarrow \beta$ превращения в системе палладий—водород описывается уравнением типа Авраами, содержащим время в первой степени. Наблюдаемая зависимость от времени насыщения связана с тем, что зародыши β -фазы растут с достаточно большой скоростью в ограниченном объеме. Обнаружено, что длительность инкубационного периода t_0 и логарифмическая скорость γ роста содержания β -фазы зависят от кристаллографической ориентировки областей по отношению к потоку атомов водорода.

Введение

Изучение процессов $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращений в системе Pd—H было начато сравнительно недавно [1—4]. Исследования электрохимически наводороженных образцов позволили предложить механизм образования β -фазы [1], установить временную и ориентационную зависимости содержания β -фазы при $\beta \rightarrow \alpha$ превращении [2], выявить причины ее стабилизации [3, 4]. Однако многие особенности кинетики образования β -фазы до сих пор не исследовались.

Целью данной работы было определение закона, описывающего кинетику $\alpha \rightarrow \beta$ превращения, установление влияния внешних условий на параметры кинетического уравнения.

Образцы, методика эксперимента

Образцы палладия (ленты толщиной 0,1 мм) наводороживались при комнатной температуре в течение разного времени при плотности тока 2,5 мА/см². Измерения интенсивности рентгеновских дифракционных максимумов проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 на монохроматическом Cu—K α излучении в режиме автоматической записи на ленту самописца «Endim-621.021». Условия съемки таковы, что в образовании конкретного дифракционного максимума (hkl) участвуют лишь те области когерентного рассеяния (ОКР), в которых соответствующие плоскости параллельны внешней поверхности образца. Для краткости такие области называем ОКР (hkl). Измеренные значения интенсивностей нормировались на теоретически рассчитанные, чтобы получить величины, пропорциональные объему, участвующему в образовании дифракционного максимума (hkl). Содержание β -фазы $p(t)$ в областях разной кристаллографической ориентировки рассчитывалось путем сравнения нормированных интенсивностей дифракционных максимумов α - и β -фаз с одинаковыми hkl . При расчете $p(t)$ учитывалось, что линии, соответствующие малым углам дифракции, могут быть ослаблены за счет экстинкции, а большим углам — за счет наличия в образце дефектов I класса — точечных, их комплексов,

дислокационных петель малого радиуса. Используемая методика позволяет фиксировать содержание β -фазы, превышающее 0,5%.

Из анализа ширины дифракционных максимумов методом аппроксимаций вычислялись размеры областей когерентного рассеяния \mathcal{D} и величины микродеформаций ε . Величина физического уширения β находилась по формуле

$$B = \frac{(b + \beta)^3}{(b + \beta)^2 + \beta b}. \quad (1)$$

Здесь b — интегральная ширина эталона, B — интегральная ширина образца. Найденные таким образом \mathcal{D} и ε характеризуют размер областей когерентного рассеяния и микродеформации в них по нормали к поверхности образца.

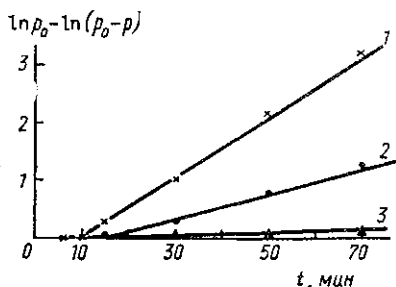
Результаты эксперимента

Экспериментальные данные показывают, что при времени насыщения в 7 и 10 мин линии β -фазы не обнаруживаются, т. е. содержание β -фазы меньше 0,5%. При увеличении времени t содержание β -фазы возрастает, причем скорость роста объемного содержания максимальна для ОКР(100) и уменьшается при переходе к ОКР(311) и ОКР(110) (рисунки).

Экспериментальные значения $p(t)$, построенные с использованием вдоль одной из осей логарифмического масштаба, хорошо ложатся на прямые, которые не проходят через начало координат. Это означает, что для ОКР каждой из ориентировок изменение объемного содержания β -фазы может быть описано дебаевской зависимостью

$$p(t) = p_0 [1 - \exp \{-\gamma(t - t_0)\}]. \quad (2)$$

Здесь p_0 — конечное содержание β -фазы, γ — логарифмическая скорость роста, t_0 — длительность инкубационного периода. Рассчитанные



Зависимость содержания β -фазы от времени насыщения в ОКР ориентировки (100) — 1, (311) — 2, (110) — 3 (p_0 — конечное содержание β -фазы)

методом наименьших квадратов величины γ и t_0 приведены в таблице. Видно, что ориентационная зависимость для γ проявляется сильнее, чем для t_0 . Величины γ^{-1} соотносятся как 1:2,3:20, а величины t_0 — как 1:1,5:1,7.

| Ориентировка областей | $t_0 \cdot 10^{-2}, \text{с}$ | $\gamma \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$ |
|-----------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| (100) | $6 \pm 0,3$ | $8,7 \pm 0,3$ |
| (311) | $9 \pm 0,9$ | $3,8 \pm 0,2$ |
| (110) | $10 \pm 2,5$ | $0,43 \pm 0,06$ |

Обсуждение результатов

1. Кинетическое уравнение

Полученная эмпирическая зависимость (2) для $\alpha \rightarrow \beta$ превращения соответствует уравнению Авраами в виде

$$p(t) = p_0 [1 - \exp \{-V_{\beta} n (t - t_0)\}], \quad (3)$$

где n — скорость образования зародышей в единичном объеме, V_β — объем одной выделившейся частицы β -фазы. Ранее было показано [1], что зародыши β -фазы при электрохимическом насыщении имеют форму пластин, нормали к которым совпадают с направлением потока атомов водорода. В связи с этим временная зависимость объема $V_\beta = S\mathcal{D}$ (\mathcal{D} — толщина пластины, S — ее сечение) определяется временной зависимостью толщины пластины \mathcal{D} . Отметим, что найденный из анализа дифракционных максимумов размер ОКР совпадает с толщиной пластины. В настоящей работе экспериментально показано, что толщина пластин $\mathcal{D} = 15 \cdot 10^{-6}$ см остается неизменной при увеличении времени насыщения и равна толщине ОКР исходной α -фазы.

Время роста Δt пластины толщиной \mathcal{D} можно считать равным $\Delta t \approx \mathcal{D}^2/2D \approx 4 \cdot 10^{-4}$ с (коэффициент диффузии $D \approx 3 \cdot 10^{-7}$ см²/с [5]), т. е. оно намного меньше характерного времени насыщения $t \geq 10^2$ с. Следовательно, постоянство \mathcal{D} и V_β обусловлено тем, что области β -фазы растут в ограниченном объеме ОКР α -фазы. Проведенные оценки показывают, что условия $t \gg \Delta t$ и $V_\beta = \text{const}$ для поликристаллических образцов будут выполняться всегда, если время насыщения превышает несколько секунд.

В таком случае коэффициент γ в (2) определяется лишь скоростью образования зародышей n . В целом кинетика $\alpha \rightarrow \beta$ превращения будет определяться величинами t_0 и n . Рассмотрим влияние условий эксперимента на указанные параметры.

2. Инкубационный период

Переохлаждение как необходимое условие зарождения β -фазы. Воспользуемся представлениями кинетической теории фазовых превращений первого рода. Согласно флуктуационной теории инкубационный период образования зародыша критического размера R_c определяется выражением

$$t_0 \approx \frac{R_c}{v} \exp \left\{ \frac{\Delta \mathcal{F}(R_c)}{T} \right\}, \quad (4)$$

где T — температура, $\Delta \mathcal{F}(R_c)$ — изменение свободной энергии в результате образования зародыша с радиусом R_c , v — скорость движения границы. В рамках микроскопического приближения поверхностная энергия определяется коэффициентом поверхностного натяжения σ , а объемная — изменением плотности энергии в результате фазового превращения:

$$g(T) = (1 - T/T_0)q - (E_t + E_d). \quad (5)$$

Здесь T_0 , q — температура и удельная теплота фазового превращения, E_t , E_d — приходящаяся на единицу объема упругая энергия образования зародыша и энергия дефектной структуры. О влиянии величины σ на инкубационный период t_0 будет сказано ниже. Подстановка в (4) выражения для критического радиуса $R_c = \sigma/g$ приводит к окончательному выражению для инкубационного периода:

$$t_0 \approx \frac{\sigma}{gv} \exp \left\{ a \frac{\sigma^3}{g^2 T} \right\}, \quad (6)$$

где $a \approx 1 \div 10$ — постоянная, зависящая от формы зародыша. Необходи-

димым условием зарождения новой фазы является условие $g > 0$, которое обеспечивается только при значительных переохлаждениях:

$$T - T_0 > \frac{E_l + E_d}{q} T_0. \quad (7)$$

При заданных величинах q , E_l , E_d это достигается либо уменьшением температуры эксперимента T , либо увеличением температуры фазового превращения T_0 .

Из фазовой диаграммы Pd—H [6] известно, что критическая температура превращения составляет $T_c = 571$ К, а соответствующее ей давление $P_c = 19,87$ атм. Поскольку насыщение ведется при комнатной температуре, то предельное переохлаждение $T_c - T \approx 280$ К может быть достигнуто за счет повышения давления до P_c . При электрохимическом насыщении давление связано с плотностью тока соотношением $P = 1,7 \cdot 10^4 j$ (А/см²) [7]. Тогда достижение P_c обеспечивается плотностью тока $j_c = 1,17$ мА/см². В нашем эксперименте $j = 2,5$ мА/см², в связи с чем $j > j_c$, система попадает в однофазную область. При этом условию (7) удобно придать вид

$$\Delta T(j) > \frac{E_l + E_d}{q} T_0, \quad (8)$$

где $\Delta T(j)$ — эффективное переохлаждение, обеспечиваемое данной плотностью тока насыщения.

При значительном повышении j в сравнении с j_c переохлаждение $\Delta T(j)$ настолько велико, что инкубационный период (6) будет принимать практически нулевое значение. Проведенный эксперимент при плотности тока $j = 25$ мА/см² показал, что инкубационный период практически отсутствует.

Влияние упругой энергии. В континуальном приближении величина упругой энергии $E = E_l \Omega$, приходящаяся на один атом объемом Ω , имеет вид [8]

$$E = \frac{1}{2} \mathcal{A}(n) \delta^2. \quad (9)$$

Здесь $\mathcal{A}(n)$ — эффективный модуль упругости, умноженный на атомный объем, $\delta = 0,03$ — деформация решетки при $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращении. При такой величине δ зародыши будут иметь форму пластин. Расчет по (9) при известных упругих постоянных ($C_{11} = 2,2378 \cdot 10^{12}$, $C_{12} = 1,7312 \cdot 10^{12}$, $C_{44} = 0,7125 \cdot 10^{12}$ (дин/см²) [9]) и параметрах решетки $a_\alpha = 3,894$ Å и $a_\beta = 4,027$ Å для α - и β -фаз [6] дает для величин $E(hkl)$ при разных ориентировках значения $E(100) = 183$ К, $E(311) = 236$ К, $E(110) = 313$ К и $E(111) = 346$ К. Таким образом, упругая энергия образования плоского равновесного зародыша будет существенным образом зависеть от кристаллографической ориентировки зародышей.

Именно эта зависимость обуславливает разную длительность инкубационного периода для зародышей разных ориентировок. При указанных выше значениях $E(hkl)$ для ОКР ориентировок (100), (311), (110) и (111) величины t_0 относятся, как 1:1,2:1,6:1,8, что находится в удовлетворительном согласии с приведенными выше экспериментальными данными.

Влияние поверхностного натяжения. Согласно (6) инкубационный период определяется не только изменением свободной энергии g , но и коэффициентом поверхностного натяжения σ . Поэтому зависимость t_0 от hkl может быть связана и с ориентационной зависи-

мостью $\sigma(hkl)$. Так, для границы «ГЦК-кристалл—жидкость» коэффициент поверхностного натяжения возрастает в ряду (111), (100) и (311). В то же время возрастание t_0 наблюдается в другой последовательности. Это различие может быть обусловлено двумя причинами. Во-первых, при переходе от границы «кристалл—жидкость» к межфазной последовательность ориентировок, приводящих к росту σ , может изменяться. Во-вторых, изменение значений σ для разных ориентировок может оказаться менее существенным, чем соответствующее изменение упругой энергии.

Влияние дефектной структуры. Важную роль в кинетике $\alpha \rightarrow \beta$ превращения может играть дефектная структура. Для выяснения этого вопроса был проведен следующий эксперимент. Лента, предварительно насыщенная водородом при плотности тока $2,5 \text{ мА/см}^2$ в течение 30 мин, затем дегазировалась на воздухе в течение 1600 ч. При последующем насыщении в том же режиме не было обнаружено даже следов β -фазы. Вторично получить β -фазу удалось лишь после увеличения плотности тока насыщения до $3,75 \text{ мА/см}^2$. Это объясняется следующим образом.

Исходное состояние образца перед первым насыщением характеризовалось величиной микродеформаций $\epsilon = 1,5 \cdot 10^{-3}$ в ОКР(100), что соответствует плотности хаотически распределенных дислокаций $\rho = 1,2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ [10]. Перед вторым насыщением плотность дислокаций выросла до $4,8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Это означает, что перед вторым насыщением $E_{d\infty}$ в четыре раза больше, чем перед первым, что приводит к нарушению условия зарождения β -фазы (8). Для выполнения (8) необходимо повысить плотность тока насыщения для того, чтобы увеличить $\Delta T(j)$. При этом изменение в величине E_i составляет не более 1%.

3. Скорость образования зародышей β -фазы

Флуктуационная теория определяет скорость образования зародышей n как [8]

$$n \propto \exp \left\{ -\frac{a\sigma^3}{g^2 T} \right\} \exp \{ -U/T \}. \quad (10)$$

Это выражение отличается от (6) множителем, определяемым энергией миграции межфазной границы U по ее потенциальному рельефу. Влияние на величину n^{-1} , а следовательно, и γ^{-1} , переохлаждения $\Delta T(j)$, собственной упругой энергии E_i и энергии дефектов E_d оказывается в основном таким же, как на инкубационный период t_0 (обсуждение проводилось выше). Поэтому проведем анализ влияния на n только второго сомножителя.

В отличие от энергии упругих искажений, которая пропорциональна квадрату деформации, возникающей при $\alpha \rightarrow \beta$ превращении за счет разницы удельных объемов α - и β -фаз, энергия взаимодействия границы с полем упругих напряжений изменяется линейным образом (следует учесть все же и деформацию, создаваемую дефектной структурой):

$$U = U_0 + B(\delta + \epsilon). \quad (11)$$

Здесь энергия миграции межфазной границы в идеальном кристалле U_0 и параметр взаимодействия границы с упругим полем B определяются ориентировкой ОКР. Поскольку деформации δ , ϵ имеют значения 10^{-2} , 10^{-3} , то из сравнения равенств (9) и (11) видно, что более силь-

ная ориентационная зависимость должна наблюдаться для энергии миграции (11) по сравнению с изменением термодинамического потенциала (5). Это означает, что при изменении ориентировки ОКР соответствующее изменение инкремента γ должно быть более существенным, чем изменение инкубационного периода. Действительно, как указано выше, для t_0 при последовательности ориентировок (100), (311) и (110) имеем отношение 1:1,5:1,7, тогда как для γ^{-1} — 1:2,3:20. Согласно (6), (10) такие соотношения выполняются, если $U(311) - U(100) \approx 128$ К, $U(110) - U(100) \approx 758$ К. Столь существенная разница значений $U(hkl)$ является подтверждением линейной зависимости (11). С другой стороны, это означает, что ориентационная зависимость параметра $\gamma(hkl)$ не должна исчезнуть и при значительном повышении плотности тока. Действительно, она наблюдается в эксперименте даже при $j=60$ мА/см².

Заключение

Экспериментально установлено, что кинетику $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения в системе Pd—H можно описать уравнением Авраами, содержащим время t в первой степени:

$$p(t) = p_0 [1 - \exp\{-\gamma(t - t_0)\}], \quad \gamma = V_\beta n.$$

Длительность инкубационного периода t_0 зависит от кристаллографической ориентировки областей, в которых образуется β -фаза, по отношению к потоку атомов водорода, плотности тока насыщения и дефектности образца. Обнаружена более сильная ориентационная зависимость логарифмической скорости роста объемного содержания β -фазы γ по сравнению с t_0 .

Проведенный анализ показал, что определяющим в зависимости t_0 от кристаллографической ориентировки ОКР является ориентационная зависимость упругой энергии образования зародышей β -фазы. Увеличение степени переохлаждения $\Delta T(j)$, задаваемой плотностью тока насыщения j , приводит к уменьшению t_0 . При увеличении степени дефектности (рост E_d) в исходном состоянии длительность инкубационного периода возрастает.

Установлено, что изменение объемного содержания β -фазы во времени определяется лишь скоростью образования зародышей n , так как скорость их роста велика ($V_\beta = \text{const}$).

То, что n зависит от ориентировки ОКР больше, чем t_0 , связано с сильной ориентационной зависимостью энергии миграции межфазной границы $U(hkl)$.

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. [4] Ревкевич Г. П., Кацнельсон А. А., Христов В. // Металлофизика. 1989. 11, № 3. С. 57. [5] Axelrod S. D., Makrides A. C. // J. Phys. Chem. 1969. 43, N 1. P. 50. [6] Левинский Ю. В. Диаграммы состояния. М., 1975. [7] Borelius G., Lindblom S. // Ann. Phys. 1927. 82. P. 201. [8] Кацнельсон А. А., Олемской А. И. Микроскопическая теория неоднородных структур. М., 1987. [9] Hsu D. K., Leisure R. G. // Phys. Rev. 1979. B20, N 4. P. 1339. [10] Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М., 1967.

Поступила в редакцию
05.07.91