

В8, N 8. P. 3542. [12] Силонов В. М. Межатомные корреляции в твердых растворах металлов: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М. (МГУ), 1990. [13] Cowley J. M. // Phys. Rev. 1950. 77, N 5. P. 669. [14] Hubbel J. H., Veigele Wm. J., Briggs E. A. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1975. 4, N 3. P. 471. [15] Cromer T., Liberman D. // J. Chem. Phys. 1970. 53, N 5. P. 1891. [16] Borie B. // Acta Cryst. 1968. 14. P. 566. [17] Кацнельсон А. А., Крисько О. В., Силонов В. М., Скоробогатова Т. В. Деп. ВИНТИ № 4751. М., 1983. [18] Францевич И. Н., Воронов Ф. Ф., Бакута С. А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов: Справочник. Киев, 1982.

Поступила в редакцию
29.09.93

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1994. Т. 35. № 5

УДК 669.017.03:533.77

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СПЛАВЕ ПАЛЛАДИЙ — САМАРИЙ

Г. П. Ревкевич, М. К. Миткова*), А. А. Кацнельсон, З. В. Панина, И. Н. Аверцева, М. В. Раевская

(кафедра физики твердого тела)

Рентгенографическими методами установлено, что насыщение сплавов Pd—Sm водородом приближает их к фазовому равновесию. Эти процессы идут с максимальной скоростью в областях когерентного рассеяния с ориентировкой (100); при отжиге — в областях с ориентировкой (110).

Электролитический метод является одним из широко используемых методов получения насыщенных водородом металлов и металлических сплавов. Для ряда систем, в которых идут мартенситные превращения, было обнаружено, что электролитическое насыщение водородом приводит к фазовым превращениям [1], причем меняется температура превращения [2, 3]. Влияние электролитического наводороживания на фазовые превращения может быть связано с тем, что насыщение ведется при достаточно высоких давлениях ($P(\text{атм})=1,7 \cdot 10^4$ (мА/см^2) [4]), т. е. может происходить смещение фазовых границ. К тому же следует учитывать, что водород является третьим компонентом и его влияние на фазовое равновесие может сказываться и после прекращения насыщения.

В настоящей работе впервые начато изучение влияния электролитического наводороживания на фазовое равновесие в системе палладий—самарий, в которой фазовые превращения обеспечиваются диффузией атомов самария. Была рассмотрена зависимость этого влияния от кристаллографической ориентировки областей когерентного рассеяния по отношению к потоку атомов водорода.

Материалы и методика эксперимента

Изучались четыре образца сплава Pd—Sm. В двух образцах концентрация самария составляла 8,2 ат. %, в одном — 5,8 ат. %. Четвертый образец, несмотря на гомогенизирующий отжиг, оказался двухфазным: на рентгенограмме были обнаружены две системы дифракционных максимумов. В одной из фаз концентрация самария составила 3,5 ат. %, в другой — 5,5 ат. % в среднем по образцу — 4,5 ат. %. Точность определения концентрации самария невелика ($\sim 0,5$ ат. %), поскольку

*) Болгария.

она определялась для образцов в деформированном состоянии: предварительно поверхность образцов механически шлифовалась и полировалась.

Все сплавы имеют г.ц.к. решетку и при комнатной температуре, за исключением сплава Pd — 3,5 ат. % Sm, принадлежат к двухфазной области диаграммы состояния сплава Pd—Sm. В двухфазной области сосуществуют α -твердый раствор самария в палладии и упорядоченная фаза Pd₇Sm [5].

Насыщение образцов водородом проводилось электролитическим методом (электролит — 4%-й водный раствор NaF). Согласно диаграмме состояния системы Pd—Sm—H [6], β -фаза (богатая водородом) образуется лишь при условии, что содержание самария не более 7,5 ат. %. После насыщения образцы хранились на воздухе при комнатной температуре.

Измерения проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН УМ-1 на монохроматическом Cu—K α излучении. Интенсивность дифракционных максимумов регистрировалась в режиме автоматической записи на самопишущем приборе «Endim 62.021», скорость движения счетчика 1/16 град/мин. Съемка проводилась так, что свой вклад в интенсивность дифракционного максимума (hkl) вносили лишь те области когерентного рассеяния (ОКР), в которых плоскости (hkl) были практически параллельными внешней поверхности образца. Разделив экспериментальные интенсивности на теоретически рассчитанные, можно получить число $V(hkl)$, пропорциональное объему всех ОКР с ориентировкой (hkl), участвующих в образовании данного дифракционного максимума. Сопоставление полученных величин $V(hkl)$ позволяет находить объемное содержание фаз с разной концентрацией самария в ОКР разных кристаллографических ориентировок.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Двухфазный образец. Этот образец насыщался водородом дважды: первый раз в течение 60 мин при плотности тока 40 мА/см², а затем, после 120 ч вылеживания, также в течение 60 мин, но при плотности тока 80 мА/см².

Непосредственно после первого наводороживания наблюдались четыре системы дифракционных линий, две из которых соответствовали α - и β -фазе сплавов системы Pd—Sm—H; содержание β -фазы было около 50%. После 120 ч вылеживания образца на дифрактограмме остались две системы линий, соответствующих фазам с разной концентрацией самария в них, причем концентрации по сравнению с исходным состоянием сблизились.

После второго наводороживания образовались две системы линий, одна из которых принадлежала α -, а другая — β -фазе системы Pd—Sm—H; содержание β -фазы было близко к 100%. Через 300 ч вылеживания β -фаза в образце не была обнаружена. Оставшаяся система линий соответствовала однофазному образцу с концентрацией самария 4,5 ат. %, что равно средней концентрации самария в исходном состоянии.

Для иллюстрации трансформации дифракционной картины на рис. 1 приведен профиль дифракционной линии (111) в исходном состоянии, а также после двух наводороживаний и вылеживания в течение $20 \cdot 10^3$ ч. Так как сравниваются формы линий, то для наглядности линии смещены к одному положению по углам 2θ . Видно, что в исходном состоянии линия состоит из двух дифракционных максимумов

(сплошная линия), в результате наводороживания остается один дифракционный максимум (штрих-пунктир).

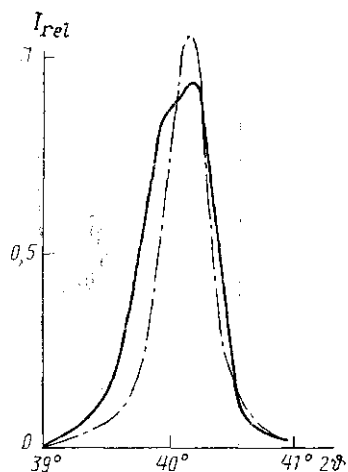


Рис. 1

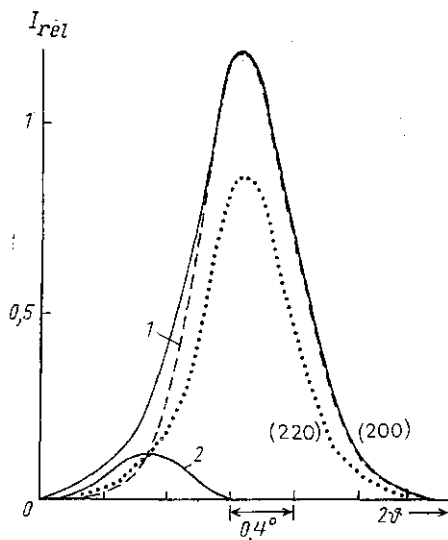


Рис. 2

Разделение дифракционной линии на две составляющие позволило определить содержание богатой самарием фазы. Результаты расчетов приведены в табл. 1. Получается чрезвычайно интересный результат.

Таблица 1
Содержание богатой самарием фазы в исходно двухфазном образце (в об. %)

Индексы hkl областей когерентного рассеяния	Состояние образца			
	исходное	после 1-го наводороживания	после 2-го наводороживания	после вылеживания (300 ч)
(100)	$0,37 \pm 0,07$	$0,12 \pm 0,03$	0	0
(110)	$0,65 \pm 0,07$	$0,70 \pm 0,07$	$0,25 \pm 0,05$	0
(111)	$0,37 \pm 0,04$	$0,25 \pm 0,05$	$0,10 \pm 0,01$	0
(311)	$0,38 \pm 0,04$	$0,15 \pm 0,03$	$0,05 \pm 0,02$	0

Во-первых, уже в исходном состоянии содержание обогащенной и обедненной самарием фаз оказывается зависящим от кристаллографической ориентировки. Объемное содержание «богатой» самарием фазы в ОКР (110) почти в два раза больше, чем в ОКР других ориентировок. Во-вторых, насыщение при сравнительно малой плотности тока практически не приводит к выравниванию концентрации самария в областях ориентировки (110), а в областях ориентировки (100) выравнивание идет наиболее интенсивно: объемное содержание «богатой» самарием фазы уменьшается в три раза. Аналогичная картина наблюдается и для ОКР (311). После второго наводороживания для областей (100) состояние сплава Pd—Sm оказывается однофазным, тогда как в ОКР других ориентировок сохраняются еще две фазы. Лишь после 300 ч вылеживания однофазными становятся области всех ориентировок. Таким образом, в результате насыщения образца водородом удалось из двухфазного образца получить однофазный. Это состояние оказывается устойчивым в течение $20 \cdot 10^3$ ч.

Сплав Pd — 5,8 ат. % Sm. Обратимся теперь к сплаву, который

находится вблизи фазовой границы в двухфазной области. Этот образец также насыщался водородом дважды в течение 60 мин при плотности тока 40 и 80 мА/см².

На рис. 2 приведены дифракционные максимумы (200) и (220), соответствующие состоянию образца после двух наводороживаний и вылеживания при комнатной температуре в течение 1500 ч.

Видно, что дифракционный максимум (200) асимметричен, чего нельзя сказать о максимуме (220), хотя для него угол дифракции больше. Для линии (220) также видна некоторая асимметрия; однако большая интенсивность со стороны больших углов связана с тем, что для этих углов дифракции ($2\theta=67^\circ$) начинает сказываться дублетность используемого излучения. Разделение максимума (200) на две составляющие показывает, что слабый, но достаточно узкий максимум, приводящий к асимметрии, сдвинут в область малых углов (\sim на $0,6^\circ$). Это говорит о том, что частицы богатой самарием фазы достаточно велики по размеру, а концентрация самария в них примерно на 5 ат. % больше, чем в матрице. Таким образом, концентрация самария в частицах новой фазы близка к таковой в фазе Pd₇Sm. Полный объем всех частиц сравнительно невелик. Значительная асимметрия наблюдается и для линий (311) и (222).

Таким образом, состояние сплава Pd — 5,8 ат. % Sm под воздействием наводороживания приближается к равновесию: в нем начинается процесс распада. Существенно, что распад идет с разными скоростями в ОКР разных ориентировок: в ОКР (100) образуются большие по размеру выделения богатой самарием фазы, тогда как в ОКР (110) процесс распада практически не идет.

Сплав Pd — 8,2 ат. % Sm. Образцы этого сплава обрабатывались по разной программе: один наводороживался без отжига, другой — с предварительным отжигом.

Первый из образцов наводороживался дважды в течение 60 мин при плотности тока 40 и 80 мА/см². На рис. 3 приведены линии (200)

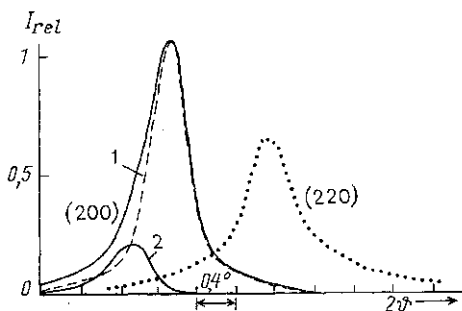


Рис. 3

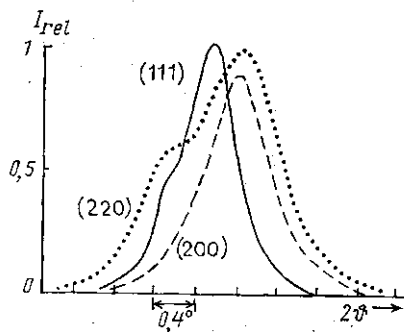


Рис. 4

и (220) после второго наводороживания и 300 ч вылеживания. Дифракционная линия (200) явно состоит из двух максимумов, тогда как линия (220)—из одного. Линии на рис. 3 имеют четко выраженную «подшву», это свидетельствует о том, что в ОКР (110) образовались малые по размеру выделения новой фазы, концентрация самария в которых близка к таковой в матрице. В ОКР же (100) есть распределение выделений по размерам, и часть из них достигает настолько больших размеров, что на дифрактограмме образуются четко выраженные дифракционные максимумы. Разница в концентрации самария в больших

по размеру выделениях и матрице достигает ~ 4 ат. %, т. е. выделяется фаза Pd_7Sm . Наблюдается четко выраженная асимметрия у линий (311) и (222).

Достигнутое состояние не является устойчивым, и при дальнейшем вылеживании образец возвращается к исходному состоянию. Это проявляется в том, что асимметрия линий постепенно исчезает.

Другой образец до наводороживания отжигался дважды при температуре 400°C в течение 4 ч; при этой температуре сплав также находится в двухфазной области. На рис. 4 приведены три дифракционные линии: (111), (200), (220), полученные от образца после второго отжига. Видно, что линии (111) и (220) состоят из двух максимумов, линия (200) — из одного.

Линии, состоящие из двух максимумов, были разделены на две составляющие, и было рассчитано объемное содержание обогащенной самарием фазы. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Содержание богатой самарием фазы в образце сплава $\text{Pd}-8,2$ ат. % Sm (в об. %)

Индексы hkl областей когерентного рассеяния	Обработка				
	1-й отжиг, 400°C	2-й отжиг, 400°C	1-е насыщение, $j = 40$ мА/см ² , $t = 15$ мин	2-е насыщение, $j = 40$ мА/см ² , $t = 60$ мин	после вылеживания (24 ч)
(100)	0	0	0	$0,38 \pm 0,07$	0
(110)	$0,28 \pm 0,07$	$0,36 \pm 0,07$	$0,38 \pm 0,07$	$0,39 \pm 0,07$	$0,38 \pm 0,07$
(111)	$0,18 \pm 0,05$	$0,29 \pm 0,06$	$0,34 \pm 0,07$	$0,39 \pm 0,07$	$0,37 \pm 0,07$
(311)	0	$0,15 \pm 0,03$	$0,32 \pm 0,06$	$0,39 \pm 0,07$	$0,34 \pm 0,06$

Интересно, что при отжиге распад идет с наибольшей скоростью в ОКР (110). В результате двух отжигов распад в ОКР этой ориентировки прошел практически до конца: согласно диаграмме состояния, при температуре 400°C при распаде сплава $\text{Pd} - 8,2$ ат. % Sm содержание фазы Pd_7Sm должно достигать ~ 40 об. %. Эксперимент показывает, что количество богатой самарием фазы в ОКР (110) составляет 36 об. %, в ОКР (111) — 30, в ОКР (311) — 15%, а в ОКР (100) ее вообще нет.

После двух отжигов образец насыщался водородом дважды при плотности тока 40 мА/см² в течение 15 и 60 мин. Расщепление экспериментальных дифракционных линий, особенно (220), становится более заметным: увеличивается угловое расстояние между максимумами. Это свидетельствует об увеличении разницы в концентрации самария в разных фазах.

В итоге всех проведенных обработок в предварительно отожженном образце образуются две фазы: в одной концентрация самария равна 6 ат. %, в другой 12,5 ат. %. Богатая самарием фаза является упорядоченной фазой Pd_7Sm . Это подтверждается измерениями интенсивности диффузного фона: на малых углах дифракции обнаружены сверхструктурные максимумы, соответствующие упорядоченной фазе Pd_7Sm . Результаты, приведенные в табл. 2, показывают, что при малом времени насыщения богатая самарием фаза наиболее интенсивно образуется в ОКР (311). Увеличение времени насыщения до 60 мин приводит к тому, что концентрация фазы Pd_7Sm достигает предельного значения в ОКР всех ориентировок. Полученное двухфазное состояние не является устойчивым, и через 24 ч вылеживания в ОКР (100) остается лишь одна фаза. В ОКР других ориентировок двухфазное состояние сохраняется.

Заключение

Эксперимент показал, что если исходить из диаграммы состояния Pd—Sm, то электролитическое насыщение водородом сплавов приближает их к фазовому равновесию. Это наблюдается независимо от положения сплавов на диаграмме состояния.

Первоначально двухфазный образец (Pd — 3,5 и 5,5 ат. % Sm), одна из фаз которого находится в области α -твердого раствора Pd—Sm, а другая — вблизи фазовой границы, в результате наводороживания стал однофазным, концентрация самария при этом стала равной средней его концентрации до наводороживания. Особенностью приближения сплава к равновесию является ориентационная зависимость указанного процесса: с наибольшей скоростью он идет в областях, ориентированных плоскостями (100) перпендикулярно к потоку атомов водорода, с наименьшей — в областях ориентировки (110). Достигнутое состояние оказывается устойчивым в течение $20 \cdot 10^3$ ч.

В однофазном сплаве Pd — 8,2 ат. % Sm, находящемся в двухфазной области, наводороживание, равно как и отжиг, инициирует процесс распада. При насыщении водородом распад идет с максимальной скоростью в областях ориентировки (100) и с минимальной — в областях (110), а при отжиге зависимость обратная.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Шоршов М. Х., Степанов И. А., Фломенблит Ю. М., Травкин В. В.//ФММ. 1985. 60, № 2. С. 326. [2] Степанов И. А., Фломенблит Ю. М., Займовский В. А.//ФММ. 1983. 55, № 3. С. 612. [3] Шоршов М. Х., Степанов И. А., Фломенблит Ю. М., Травкин В. В.//ДАН СССР, сер. физ. 1985. 283, № 2. С. 370. [4] Borelius G., Lindblom S.//Ann. der Phys. 1927. 82. P. 201. [5] Sakamoto Y., Takao K., Takeda S.//J. Less-Common Met. 1989. 152, N 10. P. 127. [6] Chen F. L., Furukawa M., Sakamoto Y.//Ibid. 155, N 11. P. 173.

Поступила в редакцию
21.12.93