

СУБМИКРОСКОПИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА PdH_x И $PdD_{0,6}$

В.Б. Гинодман, Л.Н. Жерихина, С.П. Кузнецов, И.В. Мешков,
А.Д. Перекрестенко, А.В. Шелагин

С помощью очень холодных нейтронов исследована субмикроскопическая структура систем PdH_x ($x = 0 - 0,71$) и $PdD_{0,6}$ при температурах 300 и 80 К.

Исследование субмикроскопической структуры (с характерными размерами от единиц до сотни нанометров) систем PdH_x и $PdD_{0,6}$ является актуальной задачей в связи с изучением зародышеобразования α - и β -фаз /1, 2/, проявлением таких уникальных свойств, как сверхпроводимость, а в случае PdD_x — и низкотемпературного ядерного синтеза. Однако до настоящего времени известно ограниченное количество работ по изучению таких структур. Основными методами их наблюдения являются электронная микроскопия /2/ и рентгеновская дифрактометрия /3, 4, 5/, позволяющие, однако, просматривать лишь тонкие поверхностные слои.

Данная работа посвящена исследованию с помощью очень холодных нейтронов (ОХН) субмикроскопической структуры PdH_x ($x = 0; 0,008; 0,105; 0,26; 0,32; 0,51; 0,71$) и $PdD_{0,6}$, возникающей в объеме образца после электролитического насыщения Н и D чистой (99,99%) холоднокатанной Pd фольги толщиной 73,9 мкм. Наводороживание фольги осуществлялось в электролитах 30% H_2SO_4 + 70% C_2H_5OH и 30% D_2SO_4 + 70% D_2O при постепенном понижении температуры растворов до 220-240 К. Равновесные концентрации $x = 0,71$ и 0,6 достигались через незначительное время после окончания электролиза. Промежуточные x получались последовательным (после каждого цикла измерения) частичным удалением Н из образца в термостате при температуре $T = 573$ К. Для изучения структуры систем PdH_x , $PdD_{0,6}$ на времяпролетном спектрометре ОХН /6/ в диапазоне скоростей нейтронов $2,5 \text{ м/с} < v < 90 \text{ м/с}$ с разрешением $\delta v/v \approx 8\%$ были измерены зависимости полных макроскопических сечений взаимодействия $\Sigma_t(v)$ ОХН с образцами при температурах 300 и 80 К. При этом измерения начинались с $x = 0,71; 0,6$. Результаты измерений PdH_x приведены в /8/. На рис. 1 представлены зависимости $\Sigma_t(v)$, полученные для $PdD_{0,6}$ и Pd. Из анализа результатов работы /8/ и данных, приведенных на рис. 1, следует, что Σ_t соответствует сумме сечений парциальных процессов взаимодействия ОХН

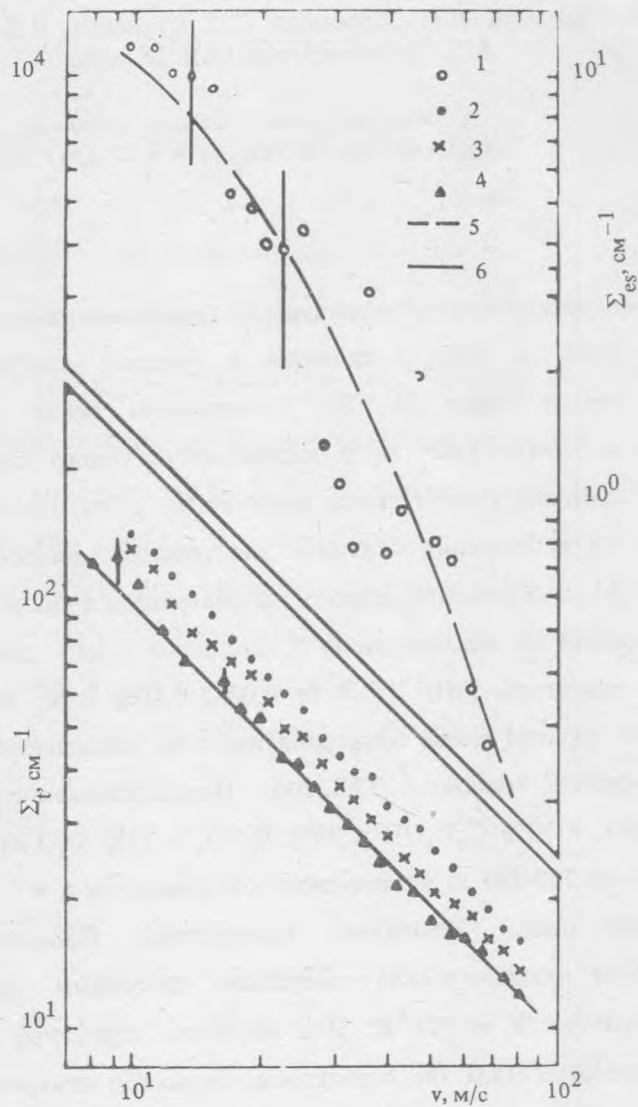


Рис. 1. Сечения взаимодействия ОХН с образцами: 1) $\Sigma_{es}(v)$, $PdD_{0,6}$ при 300 K; 2) $\Sigma_t(v)$, Pd при 300 K; 3) $\Sigma_t(v)$, $PdD_{0,6}$ при 300 K; 4) $\Sigma_t(v)$, $PdD_{0,6}$ при 80 K; 5) Аппроксимация $\Sigma_{es}(v)$ моделью пуассоновского коррелятора; 6) $\Sigma_c \sim 1/v$, $PdD_{0,6}$.

$$\Sigma_t = \Sigma_c + \Sigma_{ic} + \Sigma_{es}^n + \Sigma_{es} \quad (1)$$

где $\Sigma_c + \Sigma_{ic} = (A + B)/v$, Σ_c , Σ_{ic} — соответственно сечения ядерного захвата и неупругого рассеяния нейтронов; A , B — постоянные, характеризующие ядерный захват и неупругое рассеяние, обусловленное тепловыми колебаниями системы и диффузией H и D , вследствие чего Σ_{ic} зависит от

x и T образца; $\Sigma_{es}^n = \text{const}$ — сечение упругого некогерентного рассеяния нейтронов на связанном ядре i , наконец, Σ_{es} — сечение упругого некогерентного рассеяния ОХН на неоднородностях с размерами порядка длины волны ОХН, зависящее от v сложным образом /7/. В случае PdH_x

существенный вклад (в отличие от $\text{PdD}_{0,6}$ и Pd , где он мал) в Σ_t дает $\Sigma_{es}^n = [xN\sigma_{es}^n/(1+\delta)]\cos^2\theta$. Здесь N — концентрация ядер в чистом Pd ; θ — эффективный угол, под которым виден детектор от

образца; $\sigma_{es}^n = 80,20 \text{ б}$ — сечение упругого некогерентного рассеяния, приходящееся на атом H (для

D $\sigma_{es}^n = 0,906 \text{ б}$, для Pd $\sigma_{es}^n = 0,091 \text{ б}$ /9/); δ — относительное увеличение объема образца при

наводороживании /8/. С учетом закономерностей поведения $\Sigma_c(v)$, $\Sigma_{ic}(v)$, Σ_{es}^n из (1) легко определить зависимости $\Sigma_{es}(v)$. Характерная кривая для $\text{PdD}_{0,6}$ показана на рис. 1.

Зависимость $\Sigma_t(v)$, измеренная после удаления H и D из образца ($x = 0$), в пределах точности измерений совпадает с $\Sigma_t(v)$, определенной для чистого (до насыщения) Pd , не зависит от

температуры образца и следует закону $\sim v^{-1}$ во всем исследованном диапазоне скоростей нейтронов

/8/. Аналогичная зависимость $\Sigma_t(v) \sim v^{-1}$ наблюдалась и при $x = 0,008$ (граница α -фазы системы

PdH_x /10/). Все это указывает на однородность структуры на субмикроскопическом уровне (Pd и

PdH_x в α -фазе). Появление вкладов в Σ_t от неупругого рассеяния ($x \neq 0$) и от упругого

некогерентного рассеяния нейтронов на неоднородностях ($x > 0,008$) свидетельствует о том, что

ответственными за рассеяние ОХН являются H и D . При этом существенным результатом

исследований является то, что $\Sigma_{es}(v)$ зависит от T образца. Отсюда можно сделать вывод, что

неоднородностями являются кластеры, представляющие вкрапления α - и β -фаз в матрице PdH_x ,

$\text{PdD}_{0,6}$ /3/. Рассеяние нейтронов в этом случае происходит на перепаде ядерного потенциала между

α - и β -фазами

$$\Delta u = \frac{2\pi\hbar N}{m} \left[\frac{(b_{\text{Pd}} + x b_{\beta \text{H,D}})}{(1+\delta_{\beta})} - \frac{(b_{\text{Pd}} + x b_{\alpha \text{H,D}})}{(1+\delta_{\alpha})} \right]$$

x_{α} , x_{β} — концентрация H или D в α - и β -фазах; $b_{\text{Pd,H,D}}$ — амплитуда когерентного рассеяния

соответственно ядер Pd , H , D ; δ_{α} , δ_{β} — относительное увеличение объема в α - и β -фазах /10/, \hbar —

постоянная Планка; m — масса нейтрона.

Т а б л и ц а 1

Параметры рассеивателей, описываемые
пуассоновским коррелятором

x	0,71		0,51		0,32		0,26		0,105		PdD _{0,6}	
T, К	300	80	300	80	300	80	300	80	300	80	300	80
l, нм	4,5	7,5	8,3	16,8	10,1	15,2	10,1	13,7	10,1	15,2	4,5	9,1
φ, %	1,84	0,57	0,93	0,92	1,31	1,67	1,78	1,58	1,63	1,38	1,01	0,32

Анализируя зависимость $\Sigma_{es}(v)$ с помощью различных моделей рассеивателей и корреляторов флуктуаций ядерного потенциала, можно получить информацию о форме кластеров, их размере, концентрации и переходных слоях от кластера к матрице //11/. При аппроксимации экспериментальных результатов выражениями для рассеяния ОХН сферическими, цилиндрическими, дисковыми рассеивателями, а также рассеивателями, описываемыми пуассоновским коррелятором $K(\rho) = K(0)e^{-\rho/l}$ ($K(\rho)$ — корреляционная функция флуктуаций ядерного потенциала; $\rho = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ — модуль разности векторов; $l = [K(0)]^{-1} \int_0^{\infty} K(\rho) d\rho$ — эффективный (средний) размер кластера), обнаружено, что модель рассеивателя в форме цилиндра в меньшей степени подходит для описания субмикроструктуры образцов. Остальные три согласуются с экспериментальными данными примерно одинаково. Однако при их сравнении с помощью критерия значимости χ^2 выявляется незначительное преимущество модели рассеивателей, описываемой пуассоновским коррелятором. При этом существенным является то, что в пределах точности измерений не удалось обнаружить переходных слоев от кластеров к матрице. Эффективные размеры таких кластеров l и их объемные доли φ представлены в таблице в зависимости от x . Из полученных результатов видно, что l существенно (> 30%) увеличивается при охлаждении образцов, что является, по-видимому, следствием изменения фазового соотношения при уменьшении температуры образцов. Другой особенностью является наличие кластеров при концентрации $x = 0,7$, превышающей нижнюю границу чистой β -фазы ($x'_\beta = 0,607$, $T = 300$ К; $x'_\beta = 0,645$, $T = 80$ К). Размер этих кластеров значительно меньше l , соответствующих другим x . Наличие таких кластеров при $x > x'_\beta$, а также увеличение l при уменьшении x свидетельствует о том, что данные кластеры могут являться зародышами α -фазы. Измерения, проведенные с образцом PdD_{0,6}, показали, что аналогичные кластеры также существуют практически на границе x'_β

Более сложная ситуация наблюдается в двухфазной области $0,51 \geq x \geq 0,105$. При фиксированной температуре образцов зависимости l и φ от x имеют различный вид. Если l в пределах точности измерений не зависит от x , то φ имеет максимум при $x = 0,26$ ($T = 300$ К) и $0,32$ ($T = 80$ К), что соответствует максимуму фазовой диаграммы /10/. Можно предположить, что в этой области образуются зародыши α -фазы в матрице β -фазы и зародыши β -фазы в матрице α -фазы. К сожалению, однако, в данной работе не представляется возможным определить парциальные объемные доли зародышей α - и β -фаз, что является важным для изучения процессов зародышеобразования.

Измерения наводороженных образцов Pd толщиной 98,7 мкм, а также повторные исследования описанного образца Pd привели к качественно идентичным результатам, представленным в данной работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ревкевич Г.П. и др. *Металлофизика* 13, №9, 45 (1991).
2. Гольцов В.А. и др. *Физика металлов и металловедение*, №2, 181 (1991).
3. Jamieson H.C. et al. *J. Less-Comm. Metals*, 50, №1, 85 (1976).
4. Ревкевич Г.П. и др. Изменение блочной структуры сплавов системы палладий-водород при протекании в них фазовых переходов $\alpha \leftrightarrow \beta$. М. 1987, с. 18, Деп. в ВИНТИ № 6658-В87.
5. Ревкевич Г.П. и др. *Изв. ВУЗов. Физика*, 31, №5, 102 (1988).
6. Ревкевич Г.П. и др. *Вестник МГУ. Физика, астрон.*, 29, №3, 72 (1988).
7. Антонов А.В. и др. *ФТТ*, 26, 1585 (1985).
8. Антонов А.В. и др. *Краткие сообщения по физике ФИАН* №2, 15 (1986).
9. *Neutron Cross Sections Series*, vol. 1, Part A, N.Y., 1981.
10. *Водород в металлах*. М., Мир, 1981.
11. Антонов А.В. и др. *Краткие сообщения по физике ФИАН*, №10, 48 (1985).

Поступила в редакцию 21 мая 1992 г.