

## ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

**Изменение структурного состояния  $\alpha$ -фазы в системе Pd–In–H в процессе  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения**В. М. Авдюхина<sup>a</sup>, О. В. Акимова, И. С. Левин, Г. П. Ревкевич*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики твердого тела. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.  
E-mail: <sup>a</sup>vmaphys@gmail.com*

Статья поступила 23.10.2013, подписана в печать 13.12.2013.

Установлено увеличение концентрации атомов индия и водорода в  $\alpha$ -фазе фольги сплава Pd–In (с 5.3 и 5.0 ат.% In) после ее электролитического гидрирования и 500-часовой релаксации. Показано, что структурные изменения фольги в процессе  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения носят немонотонный характер.

*Ключевые слова:* водород, сплавы на основе палладия, эволюция дефектной структуры, фазовые превращения, рентгеновская дифракция.

УДК: 538.91, 548.4, 539.216, 548.571. PACS: 61.10.Nz, 61.72.Dd, 61.72.Ss, 61.50.Ks.

**Введение**

В настоящее время потребности в водороде неуклонно растут во всем мире. Он широко применяется при получении более чистого и качественного топлива, для гидрокрекинга, в химической промышленности, электронике и других областях. Однако в природе в чистом виде водород не встречается, что делает необходимым его производство в промышленных условиях. Практически значимым способом получения высокочистого (99.9999%) водорода является его выделение из водородсодержащих газовых смесей с помощью мембранной технологии на основе палладиевых сплавов, которые обладают высокой водородопроницаемостью [1].

Известно, что взаимодействие водорода с палладием приводит к изменениям атомной структуры мембраны как внутри объема, так и на поверхности, что отражается на ее прочностных характеристиках в технологических циклах внедрения и извлечения водорода [2]. Ситуация осложняется еще и тем, что гидрогенизация металла приводит к появлению в системе аномально большого количества дефектов, прежде всего вакансий [3, 4]. Поэтому задача изучения структуры сплавов на основе палладия и ее изменения под воздействием водорода является важной и актуальной.

В работе исследовалась фольга сплава, имеющая со стороны насыщения водородом (сторона А) состав: Pd — 5.3 ат.% In — 0.5 ат.% Ru, а с противоположной стороны (В): Pd — 5.0 ат.% In — 0.5 ат.% Ru. Выбор фольги данного состава связан с тем, что в указанном интервале концентраций атомов индия происходит большее поглощение водорода, чем в сплавах системы Pd–Ag и В<sub>1</sub>, которые используются в настоящее время в промышленности [5]. Кроме того, в последнее время стали востребованы мембраны сплавов системы Pd–In–Ru для разделения смесей хлорсиланов с водородом, что дает возможность реализации безотходной технологически замкнутой схемы получения высокочистого кремния [6].

В зависимости от концентрации второго компонента и условий насыщения водородом системы Pd–In можно

получить как твердый раствор внедрения водорода, так и ее двухфазное состояние, характеризующееся наличием твердого раствора внедрения с большим содержанием водорода ( $\beta$ -фаза) и с малым содержанием водорода ( $\alpha$ -фаза) [7]. В процессе релаксации после гидрирования происходит распад богатой водородом  $\beta$ -фазы, что приводит как к изменению структурного состояния  $\alpha$ -фазы, так и к увеличению ее количества. Сам процесс  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения состоит из двух этапов — инкубационного периода и процесса распада  $\beta$ -фазы.

В [8–12] изучалось изменение структурно-фазовых характеристик  $\beta$ -фазы в фольге вышеуказанного состава. Было установлено, что в результате 500-часовой релаксации после гидрирования фольги концентрация атомов индия в ней повышалась с обеих сторон образца. Так, в слое толщиной до 3 мкм со стороны насыщения концентрация индия составляла 6.5 ат.%, что на 1.2 ат.% больше, чем в исходном состоянии, а с противоположной стороны — 6.8 ат.%, что на 1.8 ат.% больше. Обнаружено, что перераспределение атомов индия по глубине образца происходит еще в процессе насыщения его водородом. Такое увеличение средней концентрации атомов индия с обеих сторон фольги свидетельствовало как об увеличении диффузионной подвижности атомов индия, так и об их перемещении преимущественно из глубины образца к поверхности.

Таким образом, в [8–12] для  $\beta$ -фазы фольги сплава Pd–In–H были установлены долговременные немонотонные стохастические структурные превращения, происходящие после ее электролитического гидрирования.

Представленная работа посвящена изучению эволюции структурных характеристик  $\alpha$ -фазы фольги данного сплава в процессе  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения.

**1. Методика, образец**

Изучалась 50 мкм фольга сплава Pd–In–Ru (с 5.3 и 5.0 ат.% In и 0.5 ат.% Ru). При ее изготовлении (методом прокатки и промежуточных отжигов) использовались металлы высокой чистоты. Образец в течение 0.5 ч электролитически насыщался водородом (элек-

тролит — 4%-й водный раствор NaF) при плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup>. После гидрирования образец хранился в нормальных условиях.

Работа выполнялась методом рентгеновской дифрактометрии на монохроматизированном Cu-K<sub>α1</sub>-излучении. Использовалась схема фокусировки Брэгга–Брентано, что оставляло неизменным объем областей когерентного рассеяния (ОКР), участвующих в образовании любого дифракционного максимума [13]. При такой фокусировке глубина проникновения рентгеновских лучей зависит от угла дифракции. Для исследуемой фольги 99% интенсивности дифракционной линии 111 регистрируется от поверхностного слоя толщиной в 3 мкм, а линии 400 — от слоя толщиной в 6 мкм.

Шаг сканирования и время измерения в точке выбирались в соответствии с интенсивностью и шириной дифракционных максимумов. Для обработки экспериментальных данных использовали пакеты программ «Fityk-0.9.4» и «Origin-7.5», которые позволяли определять параметры дифракционных максимумов и в случае их сложной формы. Анализировалось угловое положение дифракционных кривых, их интегральная интенсивность и ширина дифракционного максимума на половине высоты. Все экспериментальные данные приводились к одному времени измерения, а значения интенсивности нормировались на теоретически рассчитанную интенсивность ( $I_{\text{норм}}$ ), что позволяло судить о наличии в образце текстуры. Кроме того, по соотношению  $I_{\text{норм}}$  для двух порядков отражений одной ОКР можно было судить о наличии в образце дефектов I-го класса (вакансий, пор, кластеров и дислокационных петель малого размера) и эффекта экстинкции [13].

Дифракционная картина фиксировалась с обеих сторон фольги. Процесс электролитического гидрирования для стороны В характеризовался наличием двух противоположно направленных потоков водорода — потока водорода, идущего со стороны А, и потока водорода, идущего из электролитической ванны.

В работе [14] экспериментально было обнаружено, что насыщение водородом отожженных и деформированных образцов сплавов Pd — 5 и 10 ат.% Cu приводит к тому, что величины  $a_{hkl}$ , рассчитанные из положения максимумов разных дифракционных линий ( $hkl$ ), оказываются разными, хотя кристалл в целом остается кубическим. Это связано с тем, что после гидрирования в матрице сплава возникают упругие напряжения за счет образования дефектных комплексов. Наблюдаемая зависимость хорошо описывается формулой Ройсса (см., например, [15])

$$a_{hkl} = a_0 + a_0 \sigma K_{hkl}, \quad (1)$$

где  $a_0$  — период неискаженной кубической решетки;  $\sigma$  — величина упругих напряжений, направленных вдоль поверхности образца;  $K_{hkl}$  — величина, зависящая от упругих постоянных кристалла и кристаллографического направления:

$$K_{hkl} = S_{12} + \left( S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2} S_{44} \right) \cdot \frac{h^2 k^2 + h^2 l^2 + k^2 l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}, \quad (2)$$

где  $S_{11}$ ,  $S_{12}$ ,  $S_{44}$  — коэффициенты упругой податливости. Выражение  $(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2} S_{44})$  представляет собой коэффициент анизотропии, который для кристаллов

с кубической решеткой всегда больше нуля. Как следует из (1), (2), при положительной величине упругих напряжений ( $\sigma > 0$ ) справедливо неравенство  $a_{200} < a_{111}$  и  $a_{200} > a_{111}$  при  $\sigma < 0$ . Дефектами, обеспечивающими аналогичный эффект зависимости  $a_{hkl}$  от индексов дифракционных линий, могут быть плоские дефекты большого размера, удельный объем которых отличается от удельного объема матрицы. В [16] дефекты, имеющие больший удельный объем, чем матрица сплава, были названы дефект-металл-комплексами (D-M), а дефекты, имеющие меньший удельный объем, — водород-дефект-металл-вакансия-комплексами (H-D-M-V).

При насыщении водородом в матрице сплава образуется большое количество вакансий, которые в отожженных образцах образуют плоские дефекты, которые затем обогащаются водородом, атомами металла и вакансиями [16]. В этом случае величина  $\sigma > 0$ , и дефектами являются H-D-M-V-комплексы. Абсолютная величина  $\sigma$  зависит как от количества таких комплексов в матрице сплава, так и от их мощности. При дегазации (в процессе релаксации) водород и вакансии могут уходить из H-D-M-V-комплексов и дефекты трансформируются в D-M-комплексы ( $\sigma < 0$ ).

Если в образце существует несколько фаз, то полный рассеивающий объем ( $V$ ) определяется суммой рассеивающих объемов этих фаз. При наличии в образце смеси  $\beta$ - и  $\alpha$ -фаз объемную концентрацию  $\alpha$ -фазы для ОКР данной кристаллографической ориентировки можно найти, воспользовавшись формулой

$$C_\alpha = \frac{V_\alpha}{V_\alpha + V_\beta}. \quad (3)$$

Согласно [17], количество водорода, вошедшего в решетку, можно определить из соотношения

$$n_{\text{H}}/n_{\text{Pd-In}} = 4.22 \cdot \Delta a, \quad (4)$$

где величина  $\Delta a$  — изменение периода решетки после гидрирования, которая в (4) подставляется в ангстремах.

После насыщения фольги водородом дифракционная картина фиксировалась непрерывно в течение 500 ч.

## 2. Результаты эксперимента

После гидрирования и образования  $\beta$ - и  $\alpha$ -фаз часть атомов водорода сохраняется в границах между ОКР, затем после прохождения межфазной границы в результате  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения водород освобождается.

В [18] на примере сплава Pd-Sm было показано, что в результате насыщения двухфазного образца (с концентрацией самария 5.5 и 3.5 ат.%) водородом и его последующей релаксации в нормальных условиях в течение 120 ч образец стал однофазным (с концентрацией самария 4.5 ат.%). На основании этого результата авторы пришли к двум выводам: во-первых, имеет место межкристаллитная диффузия атомов самария и, во-вторых, при наличии в образце водорода резко возрастает коэффициент диффузии компонент сплава.

В нашем случае движение водорода, вакансий и атомов индия, которые имеют большее сродство с водородом, чем атомы палладия, будет проходить как между ОКР каждой из фаз, так и между ОКР  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз.

На рис. 1 приведена диаграмма состояния системы Pd–In–H [7]. Здесь необходимо заметить, что при интерпретации экспериментальных данных мы использовали диаграммы состояния системы Pd–In и Pd–In–H, поскольку диаграммы состояния системы Pd–In–Ru и Pd–In–Ru–H в литературе отсутствуют. Малая концентрация атомов рутения (0.5 ат.%) и близкое значение его атомного радиуса к радиусу палладия позволяют использовать вышеуказанные диаграммы.

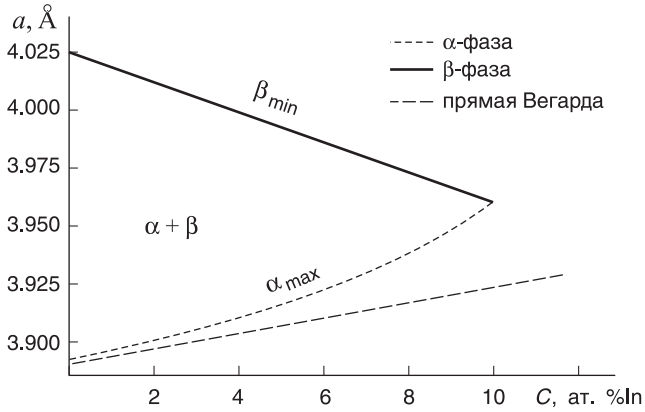


Рис. 1. Фазовая диаграмма сплава Pd–In–H [7]

Из рис. 1 видно, что при одной и той же концентрации атомов индия содержание водорода существенно больше в  $\beta$ -фазе, чем в  $\alpha$ -фазе. Так, при концентрации индия 5 ат.%, содержание водорода в  $\beta$ -фазе в 10 раз больше, чем в  $\alpha$ -фазе ( $n_H/n_{Pd-In} = 0.35$  и  $0.03$  соответственно). Отсюда следует, что для изменения структурного состояния  $\alpha$ -фазы (концентрации атомов индия в ней) требуется совсем немного атомов водорода. Поэтому при распаде  $\beta$ -фазы в  $\alpha$ -фазе может заметно меняться концентрация индия, атомы которого перемещаются вслед за водородом, поглощаемым этой фазой. Высокая концентрация вакансий, поступивших в матрицу сплава при гидрировании [3, 4, 8–12], существенно повышает диффузионную подвижность как атомов водорода, так и атомов индия.

В результате изучения процесса релаксации фольги сплава Pd–In–H, продолжавшегося в течение 500 ч после гидрирования, было установлено, что изменение концентрации  $\beta$ -фазы ( $C_\beta$ ) хорошо описывается уравнением

$$C_\beta = C_0 \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau}\right), \quad (5)$$

где  $C_0$  — начальное содержание  $\beta$ -фазы,  $1/\tau$  — параметр, характеризующий скорость  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения,  $t_0$  — длительность инкубационного периода. В таблице приведены характеристики изменения концентрации  $\beta$ -фазы в процессе релаксации исследуемой фольги для обеих ее сторон.

**Характеристики процесса  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения для обеих сторон фольги**

| hkl | Сторона А               |                         |                          | Сторона В               |                         |                          |
|-----|-------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
|     | $C_0$ , % ( $\pm 2\%$ ) | $t_0$ , ч ( $\pm 10$ ч) | $\tau$ , ч ( $\pm 30$ ч) | $C_0$ , % ( $\pm 2\%$ ) | $t_0$ , ч ( $\pm 10$ ч) | $\tau$ , ч ( $\pm 30$ ч) |
| 100 | 98                      | 230                     | 1790                     | 91                      | 100                     | 2600                     |
| 111 | 90                      | 240                     | 2700                     | 59                      | 320                     | 1330                     |

Поскольку в образце существовала текстура по направлению  $\langle 100 \rangle$ , а количество образовавшейся  $\beta$ -фазы (особенно со стороны А) было достаточно большим, то для  $\alpha$ -фазы в эксперименте фиксировались только дифракционные линии 111 и 200, т. е. рассматривалось состояние только для приповерхностного слоя фольги (до 3 мкм).

На рис. 2 приведены рассчитанные величины периодов решетки  $a_{111}$  и  $a_{200}$  в зависимости от времени релаксации (от номера состояния), а также отмечена длительность инкубационного периода для стороны насыщения фольги. Видно, что изменение величины периодов решетки происходит как в процессе инкубационного периода (230–240 ч), так и в процессе  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения. Изменение величин  $a_{111}$  и  $a_{200}$  в процессе инкубационного периода можно связать с двумя причинами. Первая — водород, находящийся в границах ОКР, постепенно уходит из них и поглощается ОКР  $\alpha$ -фазы. При этом в  $\alpha$ -фазе как в ОКР(100), так и в ОКР(111) возрастает и количество водорода, и концентрация атомов индия. Согласно фазовой диаграмме, для данной фольги со стороны А период решетки  $\alpha$ -фазы должен быть равен  $3.9165 \text{ \AA}$ . Эксперимент дает большую величину: для 1-го состояния (25 ч релаксации)  $a_0 = (3.9215 \pm 0.0001) \text{ \AA}$  и  $\sigma = (13 \pm 2) \text{ кг/мм}^2$ ; для 2-го состояния (50 ч)  $a_0 = (3.9251 \pm 0.0001) \text{ \AA}$ , а величина  $\sigma = 0$ . Таким образом, можно заключить, что на 50 ч релаксации фольги сплава, содержащей (5.3  $\pm$  0.1) ат.% In, концентрация атомов индия в поверхностном слое возрастает до (6.6  $\pm$  0.1) ат.%. Однако при увеличении времени релаксации всего на 25 ч (состояние 3 (75 ч релаксации)) на дифрактограмме рефлекса 200 появилась еще одна

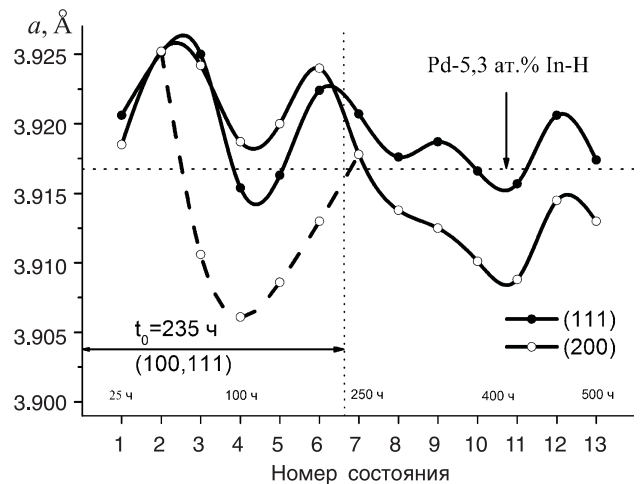


Рис. 2. Изменение величин  $a_{111}$  и  $a_{200}$  в процессе  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения со стороны насыщения фольги

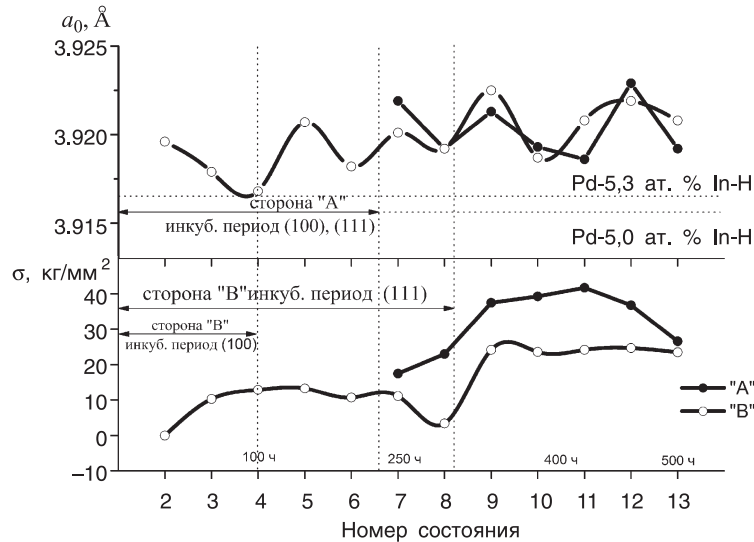


Рис. 3. Изменение структурных характеристик  $\alpha$ -фазы фольги в процессе ее релаксации после электролитического гидрирования

составляющая  $\alpha$ -фазы, в которой понижена концентрация атомов как индия, так и водорода (рис. 2). При этом состояние ОКР (111) оставалось неизменным. Расчеты показали, что дополнительная составляющая  $\alpha$ -фазы индия, равной  $(4.0 \pm 0.1)$  ат.%, и количеством водорода в ней, равном  $n_{\text{H}}/n_{\text{Pd-In}} = 0.025$ ; доля этой фазы составляет порядка 30%.

Понижение концентрации атомов индия в новой составляющей  $\alpha$ -фазы, скорее всего, связано с тем, что из этих ОКР водород уходит в  $\beta$ -фазу, стремящуюся сохранить свое состояние, а за ним перемещаются и атомы индия. Если концентрация атомов индия в новой составляющей  $\alpha$ -фазы понизилась с 6.7 до 4 ат.% и при этом все атомы индия ушли в  $\beta$ -фазу, то концентрация индия в  $\beta$ -фазе повысилась бы всего на 0.016 ат.%, что ниже экспериментальной точности определения концентрации фаз, которая составляет  $\pm 0.1$  ат.% In. Действительно, эксперимент подтвердил, что для первых трех состояний  $\beta$ -фазы период решетки оставался постоянным. При этом содержание атомов индия в  $\beta$ -фазе составляло  $(4.7 \pm 0.1)$  ат.%, а количество водорода в ней  $n_{\text{H}}/n_{\text{Pd-In}} = 0.35$ .

При дальнейшем увеличении времени релаксации (4-е состояние (100 ч)) в  $\beta$ -фазе возрастала концентрация атомов индия (до 5.3 ат.%), а его концентрация в  $\alpha$ -фазе понижалась как в обеих фазах ОКР (100), так и в ОКР (111). Затем, как было определено в [8–12], индий начинал поступать в  $\beta$ -фазу из глубины фольги. Одновременно концентрация атомов индия возрастала и в  $\alpha$ -фазе (возросли величины  $a_{111}$  и  $a_{200}$ ). Этот процесс продолжался вплоть до начала собственно процесса  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения, т. е. до того момента, когда вновь в матрице сплава появляется «свободный» водород и увеличивается количество  $\alpha$ -фазы в ней. Было установлено, что за 270 ч процесса  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения количество  $\alpha$ -фазы в ОКР(100) возросло от 2 до 14%, а в ОКР(111) — от 8 до 17%.

Характер изменения величин  $a_{111}$  и  $a_{200}$  продолжался вплоть до 485 ÷ 500 ч. (12-е и 13-е состояния, рис. 2). Видно, что оба периода решетки уменьшаются.

При этом  $a_{111}$  уменьшается на  $0.0050 \text{ \AA}$ , а  $a_{200}$  — на  $0.0089 \text{ \AA}$ . Как известно [19], в процессе  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения в  $\alpha$ -фазе возникают дефекты, следовательно, возможно образование H-D-M-V-комплексов в  $\alpha$ -фазе, на что указывает большее уменьшение периода  $a_{200}$  по сравнению с уменьшением периода  $a_{111}$ .

Были рассчитаны период решетки  $a_0$  и величина упругих напряжений  $\sigma$  для приповерхностного слоя фольги, начиная с 250 ч релаксации (с 7-го по 13-е состояние). Результаты расчетов приведены на рис. 3. Видно, что период решетки в процессе  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения меняется немонотонно, концентрация индия в среднем меняется в пределах 5.8–6.3 ат.% при средней величине  $(6.0 \pm 0.1)$  ат.%. Таким образом, можно заключить, что со стороны А в  $\alpha$ -фазе в результате  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращения концентрация атомов индия повышается почти на 1 ат.% по сравнению с исходным состоянием фольги.

Уверенно говорить о наличии в  $\alpha$ -фазе H-D-M-V-комплексов, по-видимому, возможно лишь с того момента, когда начался процесс  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения, т. е. начиная с 250 ч релаксации (7-е состояние). Из рис. 3 видно, что величина упругих напряжений постепенно возрастает и достигает значения  $(40 \pm 2) \text{ кг/мм}^2$ . Однако на временном интервале 485 ч (12-е состояние) — 500 ч (13-е состояние) происходит ее уменьшение до  $(26 \pm 2) \text{ кг/мм}^2$ , что свидетельствует о том, что мощность вышеуказанных комплексов уменьшается.

Обратимся теперь к рассмотрению результатов, полученных для стороны, противоположной стороне насыщения (рис. 4). Состояние системы с этой стороны резко отличается от состояния со стороны А. Это прежде всего определяется тем, что со стороны В все время в процессе релаксации величины  $a_{111}$  и  $a_{200}$  больше, чем до гидрирования (с этой стороны концентрация индия до насыщения фольги водородом составляла  $(5.0 \pm 0.1)$  ат.%).

Начиная со 100 ч релаксации в ОКР(100) начинается процесс  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения, но скорость этого превращения в 1.4 раза меньше, чем со стороны насыщения. Кроме того, в начале процесса релаксации

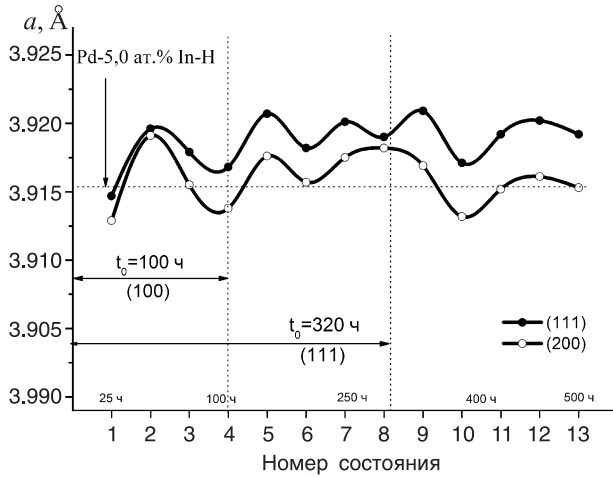


Рис. 4. Изменение величин  $a_{111}$  и  $a_{200}$  в процессе  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения со стороны, противоположной стороне насыщения фольги

в  $\beta$ -фазе стороны В концентрация атомов индия только возрастает. Как видно из рис. 4, вплоть до 250 ч (7-е состояние)  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения, величины  $a_{111}$  и  $a_{200}$  меняются синхронно.

В ОКР(111) идут только процессы диффузии атомов водорода и индия. Дефектов, которые образуются в  $\alpha$ -фазе в процессе  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения, в этих ОКР нет, а следовательно, не могут образоваться Н-Д-М-В-комплексы. Изменение величины  $a_{111}$  в течение всего инкубационного периода связано с изменением концентрации атомов индия и водорода в данной ОКР.

Если предположить, что изменение величины  $a_{200}$  обусловлено такими же, как в ОКР (111), изменениями концентрации атомов индия и водорода и изменением состояния Н-Д-М-В-комплексов, то можно найти величину упругих напряжений для ОКР (100). При этом полагали, что во 2-м состоянии (50 ч релаксации) величина  $\sigma = 0$  как для ОКР (100), так и для ОКР (111) и  $a_{111} = a_0$ . Выбор такой модели подкрепляется тем обстоятельством, что  $a_{200}$  и  $a_{111}$  вплоть до 8-го состояния (315 ч) изменяются синхронно.

Тогда выражение (1) принимает вид

$$a_{200} = a_0(1 + \sigma_{200}), \quad (6)$$

где  $a_0 = a_{111}$ .

Перед началом  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения периоды  $a_{111}$  и  $a_{200}$  сближаются, что можно объяснить тем, что уменьшается величина упругих напряжений в ОКР (111), т. е. из Н-Д-М-В-комплексов уходят водород (для сохранения  $\beta$ -фазы в этой ОКР) и вакансии.

Начиная с 340 ч релаксации, когда процесс  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения идет в ОКР обеих ориентировок, расчет  $a_0$  и  $\sigma$  велся по формуле (6). При этом полагали, что поскольку скорость  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения в ОКР (111) больше, чем в ОКР (100), то в  $\alpha$ -фазе ОКР (111) за короткое время успевают либо обогатиться водородом и вакансиями уже существующие Н-Д-М-В-комплексы, либо образоваться новые.

Результаты расчетов приведены на рис. 3. Видно, что величина упругих напряжений  $\sigma$  возрастает почти в 2 раза и вплоть до 500 ч релаксации меняется слабо.

### Заключение

Проведенные исследования показали, что в процессе  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения для фольги исследуемого сплава характерна немонокотная структурная трансформация как в  $\beta$ - [8–12], так и в  $\alpha$ -фазе, что является следствием сложной дефектной структуры матрицы сплава в процессе релаксации после гидрирования, порождающей кооперативные процессы перемещения атомов индия, водорода и вакансий между матрицей и дефектными областями.

Было установлено, что в процессе  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения в  $\alpha$ -фазе увеличивается концентрация атомов индия и водорода. При этом в процессе релаксации эти изменения носят немонокотный характер. Средняя концентрация атомов индия с обеих сторон фольги в процессе 500-часовой релаксации после электролитического гидрирования превышает  $6.0 \pm 0.1$  ат.%. Она больше со стороны В, чем со стороны насыщения. Таким образом, можно заключить, что в процессе  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения атомы индия перемещаются из глубины фольги к поверхности.

Положительный знак величины упругих напряжений свидетельствует о том, что  $\alpha$ -фаза в процессе  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения характеризуется наличием в ней Н-Д-М-В-комплексов с обеих сторон фольги. Со стороны насыщения величина упругих напряжений в процессе  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения возрастает, достигая максимального значения в  $(40 \pm 2)$  кг/мм<sup>2</sup>. Со стороны В ее изменение состоит из двух этапов: первый этап — пока процесс  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения идет только в ОКР (100), второй — когда это превращение идет в ОКР обеих ориентировок. Величина упругих напряжений больше со стороны насыщения, что может быть связано как с уменьшением числа дефектных комплексов во вновь образующихся областях  $\alpha$ -фазы, так и с ростом их мощности.

### Список литературы

1. Алефельд Г., Фелькл И. Водород в металлах. Т. 1, 2. М., 1981.
2. Гольцова М.В., Артеменко Ю.А., Смирнов Л.И. // Физика металлов и металловедение. 2000. **89**, № 2. С. 71.
3. Авдюхина В.М., Анищенко А.А., Кацнельсон А.А., Ревкевич Г.П. // ФТТ. 2004. **46**, № 2. С. 259.
4. Кацнельсон А.А., Ревкевич Г.П., Христов В.М. // Металлофизика. 1989. **11**, № 3. С. 57.
5. Бурханов Г.С. Горина Н.Б., Кольчугина Н.Б., Рошан Н.Р. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2006. **1**, № 4. С. 36.
6. Гусев А.В., Корнев Р.А., Суханов А.Ю. // Неорганические материалы. 2006. **42**, № 9. С. 1123.
7. Wise M.L., Farr G.P.G., Harris I.R. // J. Less. Common Met. 1975. **41**. P. 115.
8. Авдюхина В.М., Акимова О.В., Левин И.С., Ревкевич Г.П. // Металлы. 2011. № 4. С. 50.
9. Авдюхина В.М., Акимова О.В., Левин И.С., Ревкевич Г.П. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2011. № 1. С. 33 (Moscow University Phys. Bull. 2011. **66**, N 1. P. 33).
10. Авдюхина В.М., Акимова О.В., Левин И.С., Ревкевич Г.П. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 1. С. 1.

11. Акимова О.В., Авдюхина В.М., Левин И.С., Ревкевич Г.П. // Сб. материалов науч. конф. «Ломоносовские чтения». Секция физика. 2013. Физ. фак-т МГУ. С. 105.
12. Авдюхина В.М., Акимова О.В., Левин И.С., Ревкевич Г.П. // Материалы Междунар. симп. «Физика кристаллов 2013». МИСиС. М., 2013. С. 15.
13. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М., 1982.
14. Авдюхина В.М., Змиенко Д.С., Ревкевич Г.П., Кацнельсон А.А. // Альтернативная энергетика и экология. 2005. № 7. С. 14.
15. Вишняков Я.Д., Дубровина А.Н., Уманский Я.С., Хаймович В.С. // Заводская лаборатория. 1967. **33**, № 3. С. 297.
16. Авдюхина В.М., Ревкевич Г.П., Кацнельсон А.А. // Альтернативная энергетика и экология. 2006. № 6. С. 51.
17. Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. М., 1985.
18. Ревкевич Г.П., Миткова М.К., Кацнельсон А.А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1997. № 4. С. 27.
19. Jamieson H.C., Weatherly G.C., Manchester F.D. // J. Less-Common Met. 1976. **50**. P. 85.

### Variation in the structural state of the $\alpha$ -phase in the Pd–In–H system during the $\beta \rightarrow \alpha$ transformation

V. M. Avdyukhina<sup>a</sup>, O. V. Akimova, I. S. Levin, G. P. Revkevich

Department of Solid State Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: <sup>a</sup>vmaphys@gmail.com.

Increasing the concentration of indium atoms and hydrogen was found in the  $\alpha$ -phase of the foil of a Pd–In alloy (with 5.3 and 5.0 at.% In) after its electrolytic hydrogenation and 500-h relaxation. It is shown that the structural variations in the foil during the  $\beta \rightarrow \alpha$  transformation are nonmonotonic.

*Keywords:* hydrogen, palladium-based alloys, evolution of the defect structure, phase transformations, X-ray diffraction.

PACS: 61.10.Nz, 61.72.Dd, 61.72.Ss, 61.50.Ks.

Received 23 October 2013.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 2(2014).

#### Сведения об авторах

1. Авдюхина Валентина Михайловна — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-46-10; e-mail: vmaphys@gmail.com.
2. Акимова Ольга Владимировна — вед. инженер; тел.: (495) 939-46-10; e-mail: olga\_vla@bk.ru.
3. Левин Иван Сергеевич — физик; тел.: (495) 939-46-10; e-mail: is.levin@physics.msu.ru.
4. Ревкевич Галина Пантелеймоновна — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-46-10.