

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Pd—Ag—H, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ ВОДОРОДА

В. Е. Антонов, Т. Е. Антонова, И. Т. Белаш, Е. Г. Понятовский

Изучены поведение электросопротивления, состав и кристаллическая структура твердых растворов водорода, образующихся при давлениях водорода до 67 кбар и температурах до 350°С в сплавах Pd—Ag с 0, 20, 50, 78 и 100 ат. % Ag. Обнаружены новые фазовые превращения в системах Pd₅₀Ag₅₀—H и Pd₂₂Ag₇₈—H. Установлено, что превращение в системе Pd₅₀Ag₅₀—H сопровождается атомным упорядочением металлической матрицы раствора Pd₅₀Ag₅₀—H.

На протяжении последних лет растворы водорода в сплавах палладия с благородными металлами (медью, серебром и золотом) привлекали к себе внимание исследователей в первую очередь благодаря своим сверхпроводящим свойствам, поскольку было обнаружено, что растворы, полученные имплантацией водорода, могут обладать значениями температуры T_K перехода в сверхпроводящее состояние до 13—17 К [1, 2]. Это значительно превышает значение $T_K \approx 9$ К, максимально достижимое для растворов Pd—H [2]. Изучение растворов, синтезированных при высоких давлениях водорода (в условиях, близких к термодинамически равновесным), показало, однако, что в случае систем Pd—Cu—H и Pd—Ag—H наличие сверхпроводимости с аномально высокими значениями T_K не является свойством массивных гомогенных образцов. В частности, при атомном отношении водород/металл $n \leq 1$ зависимость $T_K(n)$ для растворов водорода в ГЦК сплаве Pd₈₀Ag₂₀ (состав этого сплава близок к оптимальному для получения наиболее высоких значений T_K при имплантации водорода) оказалась близка к таковой для растворов Pd—H [3].

Дальнейшие исследования показали, тем не менее, что и растворы Pd—Me—H, образующиеся при высоком давлении водорода, также могут обладать аномальными свойствами, но в ином плане. Было обнаружено [4], что при $5 \lesssim p_{H_2} \lesssim 20$ кбар и $T \gtrsim 220^\circ\text{C}$ в растворах Pd₆₀Cu₄₀—H происходит необратимое фазовое превращение, связанное с атомным упорядочением подрешетки металла и сопровождающееся ее тетрагональным искажением. Самое интересное заключалось в том, что состояние упорядочения (по крайней мере данного типа) не было термодинамически равновесным для сплава Pd₆₀Cu₄₀ без водорода даже при комнатной температуре (то есть внедрение водорода приводило к существенному изменению межатомного взаимодействия в этом сплаве). При гидрировании сплавов переходных металлов VI—VIII групп аналогичных явлений ранее не наблюдалось.

Не было обнаружено таких явлений и при изучении растворов Pd₈₀Ag₂₀—H [4]. Близость многих свойств систем Pd—Ag—H и Pd—Cu—H [5, 2] позволяла, тем не менее, ожидать, что более подробное исследование может привести к обнаружению подобных эффектов и в системе Pd—Ag—H. Представляло интерес исследовать и взаимодействие чистого серебра с водородом высокого давления, тем более что, как было показано ранее [6], аналог серебра—золото образует гидрид при $p_{H_2} \gtrsim 28$ кбар и $T \gtrsim 300^\circ\text{C}$.

В данной работе изучены электросопротивление, состав, кристаллическая структура и температура перехода в сверхпроводящее состояние твердых растворов водорода в Pd, Ag и сплавах Pd—Ag, содержащих 20, 50 и 78 ат. % Ag, при давлениях водорода до 67 кбар.

Для изготовления образцов использовали полосы Pd (99,99%) и Ag (99,999%). Слитки сплавов были выплавлены в индукционной печи в атмосфере аргона, подвергнуты гомогенизационному отжигу в течение 6 ч при 1000°С в вакууме и закалены в воде. Затем как эти слитки, так и полосы палладия и серебра были прокатаны при комнатной температуре в фольгу толщиной ~0,1 мм, отожжены в вакууме при 1000°С в течение 5 мин для снятия механических напряжений и закалены в воде. Образцы вырезали из этих фольг. Для измерения электросопротивления использовали образцы в виде полосок размерами 5×0,5 мм², для рентгеновского исследования и определения температуры перехода в сверхпроводящее состояние — в форме дисков Ø 5 мм.

Сжатие водорода до давления 20 кбар осуществляли в камерах типа «поршень — цилиндр», а до давления 67 кбар — в камерах типа «Тороид» по методу, предложенному в [7]. Для создания гидравлического затвора использовали бензин. Точность определения температуры в этих двух типах камер составляла ±3 и ±10°С соответственно, давления ±0,3 и ±3 кбар. Электросопротивление измеряли четырехконтактным методом.

Образцы Pd—Ag—H для исследований при атмосферном давлении получали выдержкой при фиксированных значениях давления и температуры. Затем камеру высокого давления вместе с образцом быстро охлаждали, давление снижали до атмосферного, извлекали образец из камеры и в дальнейшем хранили в жидком азоте. В камере типа «поршень — цилиндр» охлаждение проводили до ~-70°С, а в камере «Тороид» — до ~-150°С (проверка показала, что такого охлаждения достаточно для предотвращения потерь водорода из образцов, находящихся при атмосферном давлении).

Полное содержание водорода в образцах определяли с точностью $\delta n \approx 0,05$ в две стадии. Сначала их помещали в предварительно заполненную силиконом емкость с мерными делениями, имеющую комнатную температуру. Изменение состава образцов определяли по объему выделившегося водорода, вытеснявшего силикон из емкости (точность метода была на уровне $\delta n \approx 0,02$). После прекращения выделения водорода образцы помещали в предварительно откачанную емкость известного объема и удаляли оставшийся в них водород нагревом до $T \leq 500^\circ\text{C}$. Состав образцов определяли при этом с точностью $\delta n \approx 0,04$ по давлению выделившегося водорода.

Рентгенографическое исследование образцов проводили при $T = -190^\circ\text{C}$ фото-методом на дифрактометре ДРОН-2,0 с использованием $\text{FeK}\alpha$ -излучения. Значения T_k определяли индуктивным методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Водород образует с палладием широкие области твердых растворов внедрения на базе ГЦК подрешетки металла. На T — c диаграмме системы Pd—H имеется купол расслоения на изоморфные фазы γ_1 и γ_2 (обедненную и обогащенную водородом); параметры критической точки составляют $T_{кр} = 292^\circ\text{C}$, $(p_{\text{H}_2})_{кр} = 19,7$ бар; при $T \lesssim 25^\circ\text{C}$ минимальная растворимость водорода в γ_2 -фазе $n_{\gamma_2}^{\text{min}} \approx 0,6$ [5]. Серебро образует с палладием непрерывный ряд неупорядоченных твердых растворов замещения на базе ГЦК решетки [8]. Легирование палладия серебром приводит к понижению как $T_{кр}$, так и $(p_{\text{H}_2})_{кр}$. Для раствора Pd₈₀Ag₂₀—H $T_{кр} \approx 63^\circ\text{C}$, $(p_{\text{H}_2})_{кр} \approx 7 \cdot 10^{-3}$ бар, $n_{\gamma_2}^{\text{min}} \approx 0,3$ при $T \lesssim 25^\circ\text{C}$; у растворов водорода в сплавах, содержащих $\gtrsim 25$ ат. % Ag, критическая температура расслоения на фазы γ_1 и γ_2 опускается ниже 25°, и концентрация водорода в таких сплавах при комнатной температуре должна быть непрерывной функцией давления [9]. Полученные в работе [10] данные о поведении электросопротивления растворов Pd—Ag—H при комнатной температуре и давлениях до 25 кбар согласуются с выводом работы [9].

В первую очередь, представляло интерес исследовать растворы Pd—Ag—H, полученные при максимальном давлении водорода и повышенной температуре.

Растворы Pd—Ag—H, образующиеся при $p_{\text{H}_2} = 67$ кбар. Первая серия образцов была изготовлена выдержкой в течение 24 ч при 200° (была выбрана $T < T^* \approx 220^\circ$, выше которой начиналось упорядочение растворов Pd₆₀Cu₄₀—H [4]). Исследование закаленных образцов при атмосферном давлении показало, что они являются однофазными ра-

створами водорода на базе ГЦК подрешетки металла. Параметры a металлической подрешетки и содержание водорода в образцах представлены на рис. 1. Растворимость водорода в сплавах Pd—Ag и обусловленное внедрением водородом изменение параметров их решеток понижаются с увеличением концентрации серебра и для чистого серебра оказываются ниже предела чувствительности применявшихся методов анализа (в частности, $n < 0,001$).

Для большого количества ГЦК сплавов на базе палладия, исследованных к настоящему времени, зависимости увеличения объема элементарной ячейки металла $\Delta V_0(n) = \Delta a^3(n)$ от концентрации водорода близки между собой [11]. Эта «универсальная» зависимость $\Delta V_0(n)$ изображена на рис. 2 штриховой линией и при $n \lesssim 0,7$ хорошо аппроксимируется прямой $\frac{\partial}{\partial n} \Delta V_0(n) \approx 10,5 \text{ \AA}^3/\text{атом H}$, а при $n \gtrsim 0,7$ — зависимостью $\Delta V_0(n)$ для растворов Pd—H [12]. Видно, что с такой зависимо-

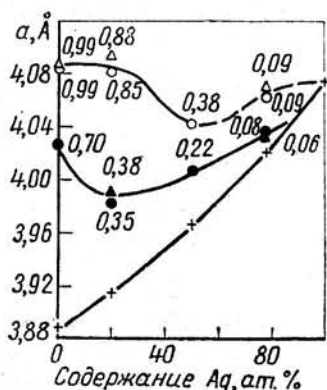


Рис. 1. Значения параметров a ГЦК решетки металла при $T = -190^\circ \text{C}$ для образцов Pd—Ag—H, полученных выдержкой при $p_{\text{H}_2} = 67$ кбар:

○ — в течение 24 ч при 200°C ; Δ — 24 ч при 350°C + 24 ч при 200°C ; ●, ▲ — те же образцы после частичного выделения водорода при нормальных условиях; + — исходные сплавы Pd—Ag. Цифрами отмечены значения n .

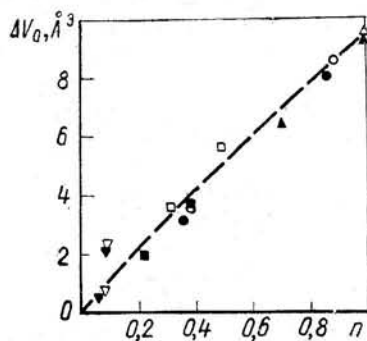


Рис. 2. Зависимости $\Delta V_0(n) = a^3(n) - a^3(0)$ для образцов Pd—Ag—H, содержащих:

△, ▲ — 0; ○, ● — 20; □ (здесь $V(n) = a^3(n)$); ▣ — 50; ▽, ▾ — 78 ат. % Ag. Выдержка при $p_{\text{H}_2} = 67$ кбар в течение 24 ч при 200°C (темные значки); выдержка в течение 24 ч при 350°C , а затем в течение 24 ч при 200°C (светлые значки). Значения ΔV_0 для образцов как до, так и после частичного выделения водорода при нормальных условиях обозначены одинаковыми значками; соответствие легко установить по величине n . Штриховая линия — см. в тексте.

стью согласуются значения $\Delta V_0(n)$ и для всех образцов Pd—Ag—H, полученных в данной работе, за исключением Pd₂₂Ag₇₈—H: у этого образца значение $\Delta V_0(n)$ оказалось примерно вдвое выше ожидаемого.

На рис. 1 и 2 приведены также данные для образцов Pd—Ag—H после частичного выделения из них водорода при выдержке в течение нескольких суток в силиконе при комнатной температуре и атмосферном давлении (основное количество водорода выделялось из образцов за несколько минут; заметное выделение водорода прекращалось через несколько часов). Хотя состав таких образцов и не является термодинамически равновесным для нормальных условий (например, содержание водорода в растворах Pd—H и Pd₈₀Ag₂₀—H понижалось приблизительно до $n_{\text{г.н.}}$) [9], на их дифрактограммах наблюдались относительно узкие линии, что указывало на равномерное распределение водорода по объему сплавов. Как видно из рис. 2, после выдержки образцов при нормальных условиях значения $\Delta V_0(n)$ согласуются с за-

висимостью, изображенной штриховой линией, уже для всех без исключения растворов Pd—Ag—H, в том числе и Pd₂₂Ag₇₈—H.

Итак, среди растворов, образующихся при $p_{H_2} = 67$ кбар и $T = 200^\circ\text{C}$, несколько необычными свойствами обладает лишь Pd₂₂Ag₇₈—H. Чтобы посмотреть, не происходит ли каких-либо необратимых превращений в растворах Pd—Ag—H при более высоких температурах, была приготовлена вторая серия образцов. Их выдерживали при $p_{H_2} = 67$ кбар в течение 24 ч при 350° , а затем еще 24 ч при 200° . Как видно из приведенных на рис. 1 и 2 данных, в пределах погрешности эксперимента предварительная выдержка при 350° не привела к изменению состояния при 200° для всех растворов, кроме Pd₅₀Ag₅₀—H. Растворимость водорода в сплаве Pd₅₀Ag₅₀ возросла (до $n = 0,49$), а кристаллическая решетка стала тетрагональной (ГЦТ согласно рентгеновским данным) с параметрами $a = 3,988 \text{ \AA}$; $c = 4,277 \text{ \AA}$; $c/a = 1,072$. Возврата к исходной ГЦК решетке металла не произошло и после частичного выделения водорода из раствора в процессе выдержки при нормальных условиях. Значения объема (псевдо)ячейки металлической подрешетки удовлетворительно согласовывались с зависимостью $\Delta V_0(n)$ для обычных растворов Pd—Me—H (см. рис. 2). Точно такие же эффекты наблюдались ранее при упорядочении металлической матрицы растворов Pd₆₀Cu₄₀—H (единственное различие состоит в том, что у растворов Pd₆₀Cu₄₀—H было $c/a < 1$) [4]. Исходя из аналогии в свойствах систем Pd—Ag—H и Pd—Cu—H, следует сделать вывод о том, что обнаруженное в системе Pd₅₀Ag₅₀—H превращение также связано с атомным упорядочением металлической матрицы, хотя ввиду близости факторов атомного рассеяния у палладия и серебра на рентгенограммах упорядоченных растворов Pd₅₀Ag₅₀—H и не наблюдается сверхструктурных линий.

Отметим, что образцы на базе сплавов, содержащих ≥ 50 ат. % Ag, не обладали сверхпроводимостью при $T \geq 2 \text{ K}$. У образцов Pd₈₀Ag₂₀—H, насыщенных водородом при 200°C с предварительной выдержкой при 350°C и без таковой, значения T_K достигали 5,04 и 5,00 K (что согласуется с полученной в работе [3] зависимостью $T_K(n)$ для этих растворов), а у образцов Pd—H значения T_K были соответственно 8,48 и 8,53 (это согласуется с зависимостью $T_K(n)$, приведенной в [2]).

Дальнейшее изучение системы Pd—Ag—H было в значительной мере связано с измерением электросопротивления образцов. В частности, для каждого металла и сплава были построены изотермы сопротивления при $T = 200^\circ\text{C}$ (рис. 3) и изобары при $p_{H_2} = 67$ кбар и $200 \leq T \leq 350^\circ\text{C}$ в инертной среде (бензин) и в водороде.

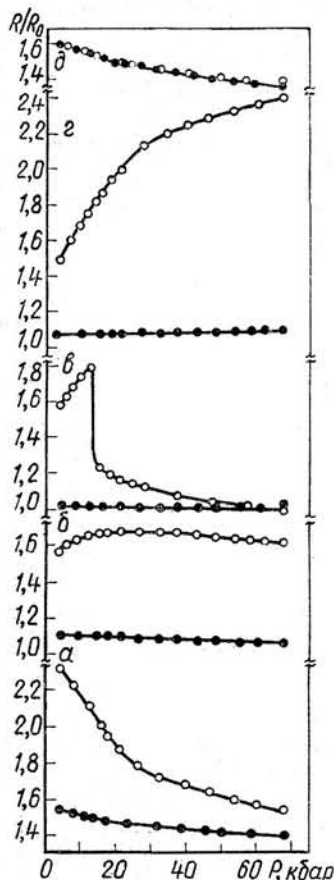
Палладий и сплав Pd₈₀Ag₂₀. При измерениях в инертной среде стационарное значение сопротивления палладия и сплава Pd₈₀Ag₂₀ достигалось сразу же вслед за установлением фиксированных значений T и p ; при $T = 200^\circ\text{C}$ сопротивление слабо зависело от давления (рис. 3), а при $p = 67$ кбар обратимо изменялось с температурой (аналогичным образом вело себя сопротивление и всех остальных образцов, изученных в данной работе). При измерениях в водороде изменение давления или температуры приводило к появлению временного дрейфа сопротивления, обусловленного диффузионным характером образования твердых растворов Pd—H и Pd₈₀Ag₂₀—H (равновесная растворимость водорода в образцах, помещенных в атмосферу избыточного водорода, является функцией T и p_{H_2}). Измерения проводили в режиме ступенчатого изменения давления (или температуры) с выдержкой в каждой точке до прекращения дрейфа сопротивления (при $T = 200^\circ\text{C}$ на это требовалось несколько минут в случае палладия и 10—15 мин в случае сплава Pd₈₀Ag₂₀; с повышением температуры время дрейфа сокращалось). На график наносили конечное значение R .

Из рис. 3 видно, что полученные таким способом изотермы сопротивления растворов Pd—H и Pd₈₀Ag₂₀—H при 200°С представляют собой плавные кривые; форма этих зависимостей согласуется с данными измерения электросопротивления таких растворов при комнатной температуре и $p_{H_2} \leq 25$ кбар, приведенными в [10]. Какие-либо заметные аномалии, которые можно было бы связать с происходящими в растворах фазовыми превращениями, отсутствовали и на изобарах сопротивления при $p_{H_2} = 67$ кбар; в пределах погрешности эксперимента сопро-

тивление образцов при повышении и понижении температуры изменялось обратимо. В совокупности с приведенными выше результатами исследования структуры и сверхпроводимости такое поведение сопротивления показывает, что в изученном диапазоне значений T и p_{H_2} водород образует с Pd и сплавом Pd₈₀Ag₂₀ непрерывный ряд обычных γ_2 -растворов (в частности, не происходит упорядочения сплава Pd₈₀Ag₂₀, в том числе и на базе ГЦК решетки, так как маловероятно, чтобы сопротивления упорядоченной и неупорядоченной фаз не различались в довольно широком интервале температур и давлений).

Серебро. Поведение электросопротивления серебра в атмосфере водорода в пределах ошибки измерения не отличалось от его поведения в инертной среде, что согласуется с выводом об отсутствии заметной растворимости водорода в серебре при $p_{H_2} \leq 67$ кбар и $200 \leq T \leq 350^\circ\text{C}$, сделан-

Рис. 3. Изотермы электросопротивления при 200°С, полученные в процессе ступенчатого повышения давления в инертной среде (●) и в водороде (○) для сплавов Pd—Ag, содержащих 0 (а); 20 (б); 50 (в); 78 (г); 100 (д) ат. % Ag, R_0 — сопротивление образцов при атмосферном давлении и комнатной температуре.



ным ранее на основании исследования «закаленных» образцов при атмосферном давлении. Растворимости водорода в серебре, превышающей $n \approx 0,001$ (что является пределом чувствительности метода анализа), или образования гидрида, аналогичного гидриду золота [6], не было обнаружено и при исследовании образцов, полученных закалкой до $\approx -180^\circ\text{C}$ после двухчасовых выдержек при $p_{H_2} = 67$ кбар и температурах до 450°С.

Сплав Pd₂₂Ag₇₈. При 200°С сопротивление образца Pd₂₂Ag₇₈—H монотонно возрастало с давлением водорода. Дрейф сопротивления после каждого очередного повышения давления продолжался 20—30 мин; конечные значения R приведены на рис. 3. Зависимости $R(p_{H_2})$ при $T = 25^\circ\text{C}$ и $p_{H_2} \leq 25$ кбар, полученные в работе [10] на сплавах Pd—Ag близких составов, имели тот же характер.

При $p_{H_2} = 67$ кбар и $T \geq 250^\circ\text{C}$ в поведении сопротивления образцов Pd₂₂Ag₇₈—H происходило качественное изменение: при фиксированных значениях температуры возникал медленный дрейф сопротив-

ления, продолжавшийся десятки часов. Типичная изобара сопротивления такого образца, снятая в процессе ступенчатого повышения и понижения температуры с выдержкой в каждой точке по 2 ч, приведена на рис. 4. Наряду с необычным поведением объема сплава $\text{Pd}_{22}\text{Ag}_{78}$ при гидрировании (см. рис. 1 и 2) результаты измерения сопротивления показывают, что при $p_{\text{H}_2} = 67$ кбар и повышенных температурах в системе $\text{Pd}_{22}\text{Ag}_{78}-\text{H}$ происходят какие-то новые процессы. Ввиду относительно малой растворимости водорода в сплаве $\text{Pd}_{22}\text{Ag}_{78}$ при $p_{\text{H}_2} = 67$ кбар и незначительности обусловленных водородом эффектов, для

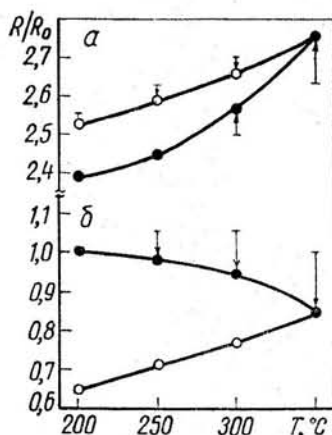


Рис. 4. Изобары электросопротивления при $p_{\text{H}_2} = 67$ кбар для сплавов $\text{Pd}_{22}\text{Ag}_{78}$ (а) и $\text{Pd}_{50}\text{Ag}_{50}$ (б), полученные в процессе ступенчатого повышения (●) и понижения (○) температуры с выдержкой в каждой точке по 2 ч. Стрелками показаны величина и направление изменения сопротивления образцов за время выдержки при фиксированном значении температуры. R_0 — то же, что на рис. 3.

выяснения сути происходящего в системе $\text{Pd}_{22}\text{Ag}_{78}-\text{H}$ необходимы исследования при существенно более высоких давлениях водорода.

Сплав $\text{Pd}_{50}\text{Ag}_{50}$. Поведение электросопротивления растворов $\text{Pd}_{50}\text{Ag}_{50}-\text{H}$ при 200°C оказалось довольно сложным. При $p_{\text{H}_2} \lesssim 10$ кбар сопротивление образцов сначала возрастало в течение 10–15 мин (что примерно соответствует времени, необходимому для достижения стационарных значений сопротивления у других изученных растворов $\text{Pd}-\text{Ag}-\text{H}$), достигало максимального значения и затем очень медленно понижалось в течение десятков часов. При давлениях 10–20 кбар скорость понижения сопротивления в процессе выдержки при фиксированном значении p_{H_2} быстро возрастала, и начальный участок подъема R уже не наблюдался. Кривая $R(p_{\text{H}_2})$, приведенная на рис. 3, получена при ступенчатом повышении давления с выдержкой в каждой точке в течение 2 ч. Следует отметить, что начальный участок этой кривой (до $p_{\text{H}_2} \approx 12$ кбар), где эффекты, обусловленные падением сопротивления при длительной выдержке, были малы, хорошо согласуется с зависимостью $R(p_{\text{H}_2})$ при $T = 25^\circ\text{C}$, полученной в [10].

Из рис. 3 видно, что при $p_{\text{H}_2} \gtrsim 15$ кбар скорость понижения сопротивления раствора $\text{Pd}_{50}\text{Ag}_{50}-\text{H}$ во время выдержек при ступенчатом повышении давления быстро уменьшалась, и при $p_{\text{H}_2} = 67$ кбар дрейф практически отсутствовал. Повышение температуры при этом давлении вновь приводило к его появлению. Как показано на рис. 4, при ступенчатом повышении температуры с выдержкой в каждой точке по 2 ч скорость дрейфа быстро возрастает, а при понижении температуры в том же режиме дрейф почти не наблюдается. Такое поведение сопротивления показывает, что при $p_{\text{H}_2} = 67$ кбар и $T \gtrsim 250^\circ\text{C}$ в системе происходит необратимое фазовое превращение (в данном случае — упорядочение металлической матрицы раствора $\text{Pd}_{50}\text{Ag}_{50}-\text{H}$), степень завершенности которого возрастает с температурой.

Для проверки этого вывода была получена серия образцов $\text{Pd}_{50}\text{Ag}_{50}\text{-H}$ с выдержкой в течение 24 ч при $p_{\text{H}_2} = 67$ кбар и различ-

Таблица 1

Данные рентгеновского исследования при атмосферном давлении и $T = -190^\circ \text{C}$ для образцов $\text{Pd}_{50}\text{Ag}_{50}\text{-H}$, полученных выдержкой в течение 24 ч при значениях T и p_{H_2} , указанных на рис. 5

№ образца	n	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a	$\Delta V_0, \text{Å}^3$
1	0,38	4,042	—	—	3,7
2	0,52	3,995	4,249	1,064	5,5
3	0,50	3,985	4,259	1,069	5,3
4	0,48	3,986	4,271	1,073	5,5
5	0,51	3,985	4,283	1,075	5,7
6	0,44	4,062	—	—	4,7
7	0,44	3,987	4,242	1,064	5,1
8	0,44	3,991	4,228	1,059	5,0
9	0,43	3,996	4,217	1,055	5,0
10	0,43	3,989	4,224	1,059	4,9
11	0,44	4,007	4,193	1,046	5,0
12	0,39	4,049	—	—	4,1
13	0,29	4,043	—	—	3,8

ных значениях температуры. Условия получения образцов показаны на рис. 5 (1—5), а результаты их изучения при атмосферном давлении приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, образцы, полученные при

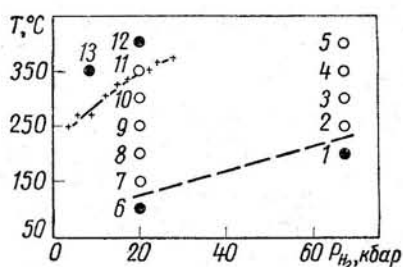


Рис. 5. $T - p_{\text{H}_2}$ диаграмма системы $\text{Pd}_{50}\text{Ag}_{50}\text{-H}$:

+ — значения температуры T_0 для $\gamma' \rightleftharpoons \gamma$ превращения; — — — условное обозначение нижней границы температурного интервала образования γ' -растворов; кружками обозначены условия получения образцов, данные для которых приведены в табл. 1 (● — γ -растворы; ○ — γ' -растворы).

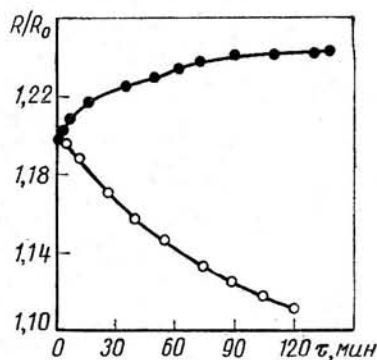


Рис. 6. Зависимости электросопротивления растворов $\text{Pd}_{50}\text{Ag}_{50}\text{-H}$ от времени при $p_{\text{H}_2} = 20$ кбар и $T = 300^\circ \text{C}$ (○) и 370°C (●). R_0 — то же, что на рис. 3.

$T \geq 250^\circ \text{C}$, действительно имеют тетрагональную решетку металла, причем степень тетрагональности, которую можно рассматривать как меру степени упорядоченности, возрастает с увеличением температуры выдержки образцов при $p_{\text{H}_2} = 67$ кбар.

Дальнейшие измерения показали, что поведение изобар сопротивления растворов $\text{Pd}_{50}\text{Ag}_{50}\text{-H}$ при $p_{\text{H}_2} < 30$ кбар отличается от такового при $p_{\text{H}_2} = 67$ кбар. При ступенчатом повышении температуры до определенного значения T_0 изменялось направление дрейфа сопротивления, причем, если при более низких температурах понижение сопротивления продолжалось неопределенно долго, то его повышение при более высоких температурах через некоторое время прекращалось, и далее сопро-

тивление практически не менялось (рис. 6). Температурный интервал смены знака дрейфа сопротивления не превышал несколько градусов, гистерезис в пределах ошибки измерения отсутствовал. Определенные таким образом значения $T_0(p_{H_2})$ показаны крестиками на рис. 5.

Чтобы выяснить, что происходит в системе $Pd_{50}Ag_{50}-H$ при $p_{H_2} < 30$ кбар, была исследована еще одна серия образцов. Условия получения образцов указаны значками 6—13 на рис. 5, данные исследования образцов приведены в табл. 1.

Первое, что обращает на себя внимание,— при $p_{H_2}=20$ кбар упорядочение растворов начинается уже с температуры $150^\circ C$, а не с 250° , как при $p_{H_2}=67$ кбар. Нижняя граница температурного интервала образования упорядоченной фазы растворов $Pd_{50}Ag_{50}-H$ (далее обозначаемой как γ' -фаза) определяется, по-видимому, кинетическими причинами и условно изображена на рис. 5 штриховой линией. Отметим, что такое положение этой границы объясняет поведение зависимости $R(p_{H_2})$ для растворов $Pd_{50}Ag_{50}-H$ при $200^\circ C$ (см. рис. 3).

Далее, в отличие от того, что наблюдалось для образцов 1—5, полученных при $p_{H_2}=67$ кбар, степень тетрагональности металлической решетки (и, соответственно, степень ее упорядочения) у образцов, полученных при $p_{H_2} \leq 20$ кбар, понижалась с температурой выдержки при высоком давлении вплоть до нуля при $T > T_0(p_{H_2})$ у образцов 12 и 13. Таким образом, кривая $T_0(p_{H_2})$ является верхней границей температурного интервала существования упорядоченных γ' -растворов $Pd_{50}Ag_{50}-H$.

Таблица 2

Данные рентгеновского исследования при атмосферном давлении и $T = -190^\circ C$ для обр. 11 (см. рис. 5, табл. 1) после его отжига в вакууме

$T_{отж}$, $^\circ C$	n	Структура	a , Å	c , Å	c/a	ΔV_0 , Å^3
20	0,28	γ'	3,998	4,089	1,023	3,0
250	0	γ'	3,950	4,002	1,013	0,1
325	0	γ'	3,952	3,994	1,011	0,0
350	0	γ'	3,961	3,980	1,005	0,1
375	0	$\approx \gamma$	$\approx 3,972$	—	—	$\approx 0,3$
400	0	γ	3,964	—	—	0,0

Последующие эксперименты показали, что образцы $Pd_{50}Ag_{50}-H$, как и ранее изученные образцы $Pd_{60}Cu_{40}-H$ [4], могут сохранить γ' -структуру даже после полного удаления водорода. В табл. 2 приведены данные исследования γ' -образца $Pd_{50}Ag_{50}-H$ (образец 11), который был выдержан в течение 3 суток в силиконе при комнатной температуре, а затем подвергнут ступенчатому отжигу в вакууме начиная с 250° с шагом $25^\circ C$ и выдержкой при каждом фиксированном значении температуры в течение 1 ч. Отжиг при $250^\circ C$ приводил к полному выделению водорода из образца, решетка оставалась тетрагональной, а объем ее псевдоючейки a^2c уменьшался до значения, близкого к таковому для исходного ГЦК сплава $Pd_{50}Ag_{50}$. По мере повышения температуры отжига величина c/a для образца 11 уменьшалась, и при $T \gtrsim 375^\circ C$ структура сплава возвращалась к исходной кубической. Возврат к γ -структуре происходил также и при пластической деформации γ' -сплава при комнатной температуре. Эти результаты показывают, что при атмосферном давлении и $T \gtrsim 20^\circ C$ γ' -структура сплава $Pd_{50}Ag_{50}$ не является термодинамически равновесной. В то же время метастабильная устойчивость этой структуры у сплава без водорода —

дополнительное свидетельство того, что образование γ' -фазы растворов $\text{Pd}_{50}\text{Ag}_{50}\text{-H}$ сопровождается диффузионным перераспределением атомов металлической подрешетки.

В заключение авторы считают своим приятным долгом поблагодарить В. И. Ращупкина за низкотемпературные измерения, В. А. Завьялову, К. А. Пересаду и А. Н. Грачева за помощь в подготовке и проведении экспериментов, а также В. Г. Глебовского за выплавку образцов Pd-Ag .

Институт физики твердого тела
АН СССР

Поступила в редакцию
4 мая 1983 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stritzker B. High superconducting transition temperatures in the palladium-noble metal-hydrogen system. — *Zs. Physik*, 1974, **268**, S. 261—264.
2. Штрицкер Б., Вюль Х. Сверхпроводимость систем металл—водород. — В кн.: Водород в металлах. Ч. 2. М.: Мир, 1981, с. 290—326.
3. Антонов В. Е., Белаш И. Т., Понятовский Е. Г., Ращупкин В. И. О сверхпроводимости твердых растворов водорода в сплавах палладия с благородными металлами. — Письма в ЖЭТФ, 1980, **31**, с. 451—453.
4. Degtyareva V. F., Antonov V. E., Belash I. T., Ponyatovskii E. G. Distortions of the F.C.C. crystal lattice of $\text{Pd}_{60}\text{Cu}_{40}$ alloy hydrogenated under high pressure. — *Phys. stat. sol. (a)*, 1981, **66**, p. 77—86.
5. Вике Э., Бродовский Х. Водород в палладии и сплавах палладия. — В кн.: Водород в металлах. Ч. 2. М.: Мир, 1981, с. 91—189.
6. Антонов В. Е., Антонова Т. Е., Белаш И. Т., Городецкий А. Е., Понятовский Е. Г. Получение гидрида золота при высоком давлении водорода. — ДАН СССР, 1982, **266**, с. 376—380.
7. Белаш И. Т., Понятовский Е. Г. Способ создания высокого давления водорода. Авт. свид. № 741105. — Бюлл. изобр., 1980, № 22, с. 223.
8. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1973, с. 42.
9. Brosowsky H., Poeschel E. Wasserstoff in Palladium/Silber-Legierungen. — *Zs. Phys. Chem. N. F.*, 1965, **44**, S. 143—159.
10. Szafranski A. W., Baranowski B. The electrical resistance of the Pd-Ag-H system at 25°C in a wide range of hydrogen pressure. — *Phys. stat. sol. (a)*, 1972, **9**, p. 435—447.
11. Baranowski B., Majchrzak S., Flanagan T. B. The volume increase of fcc metals and alloys due to interstitial hydrogen over a wide range of hydrogen contents. — *J. Phys. F: Metal Phys.*, 1971, **1**, p. 258—261.
12. Schirber J. E., Morosin B. Lattice constants of $\beta\text{-PdH}_x$ and $\beta\text{-PdD}_x$ with x near 1.0. — *Phys. Rev. B*, 1975, **12**, p. 117—118.