

УДК 541.44

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Т. БЕЛАШ, В. Е. АНТОНОВ, Е. Г. ПОНЯТОВСКИЙ

СИСТЕМА Co—H ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ ВОДОРОДА

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 18 III 1977)

Известно, что в $3d$ -металлах Sc, Ti и V при $P_{H_2} < 1$ атм. ⁽¹⁾, а в Cr ⁽²⁾, Mn ^(3, 4) и Ni ⁽⁵⁾ — при высоком давлении водорода происходят фазовые превращения, сопровождающиеся резким увеличением растворимости водорода (фазовые T - P -диаграммы систем Cr—H, Mn—H и Ni—H исследованы в работах ^(6, 7, 8, 9) соответственно). Заметной растворимости водорода в Fe при $T=25^\circ\text{C}$ не обнаружено вплоть до $P_{H_2}=30$ кбар ⁽¹⁰⁾. Растворимость водорода в последнем оставшемся $3d$ -металле — кобальте — мала при атмосферном давлении (атомное отношение водород/металл $n=6,36 \cdot 10^{-3}$ при $T=700^\circ\text{C}$ и медленно растет с температурой ⁽¹¹⁾). Система Co—H при высоком давлении водорода до настоящего времени не исследовалась.

В данной работе изучено поведение электросопротивления кобальта в инертной среде (силикон) и в атмосфере водорода при давлении до 21 кбар и температуре до 350°C ; влияние водорода на температуру $\epsilon \rightarrow \gamma$ -перехода между г.п.у. и г.ц.к. кристаллическими модификациями кобальта при давлении до 25 кбар; исследована растворимость водорода в Co при P_{H_2} до 65 кбар.

Образцы в виде пластинок толщиной 0,15 мм получали резкой на электроскопическом станке поликристаллических полос кобальта с последующим травлением в азотной кислоте до достижения необходимой толщины. Измерения, проведенные на образцах, вырезанных из полос без предварительной термообработки, из полос, отожженных в течение 1 часа при $T=1100^\circ\text{C}$ и охлажденных с печью, и полос, закаленных после такого отжига в воде, дали одинаковые результаты. Во всех случаях образцы были заметно текстурированы. При давлении до 25 кбар температура измерялась термопарой хромель-алюмель с точностью $\pm 5^\circ$, давление — манганиновым манометром с точностью от $\pm 0,5$ кбар при $T \leq 350^\circ$ до $\pm 1,5$ кбар при $T \sim 500^\circ$. При измерениях в водороде термопара и манганиновый манометр были изолированы от его прямого воздействия. Максимальная погрешность измерения давления при $P_{H_2} > 25$ кбар составляет ± 4 кбар, температуры $\pm 15^\circ$.

Изотермы электросопротивления кобальта в инертной среде и в атмосфере водорода приведены на рис. 1. Различие в поведении изотерм $R=R(P)$ в водороде и силиконе указывает на увеличение равновесной концентрации водорода в кобальте по мере повышения его давления. Вследствие диффузионного характера образования твердого раствора Co—H появляется временная зависимость сопротивления образца $R=R(\tau)$ при фиксированных T и P_{H_2} после изменения давления. Поэтому для получения приведенных на рис. 1 равновесных значений сопротивления применяли следующую процедуру: давление изменяли ступенями через 3–5 кбар и при каждом фиксированном давлении образец выдерживали в течение времени Δt до насыщения зависимости $R=R(\tau)$, а на график наносили конечное значение сопротивления. Величина Δt составляла ~ 10 мин. при $T=200^\circ\text{C}$, быстро уменьшалась с ростом температуры и при $T=350^\circ\text{C}$ не превышала 1 мин. Из рис. 1 видно, что по мере повышения

температуры уменьшается и различие в поведении изотерм сопротивления в водороде и силиконе. По-видимому, это связано с понижением растворимости водорода в кобальте с увеличением температуры при высоких давлениях. Поскольку при атмосферном давлении растворимость растет с температурой, при увеличении давления водорода теплота его растворения в кобальте должна, таким образом, менять знак (как это происходит, например, в системе Ni-H⁽¹²⁾).

Температуры $\epsilon \rightarrow \gamma$ - и $\gamma \rightarrow \epsilon$ -превращений в инертной среде фиксировали как методом д.т.а., так и по аномалиям на изобарах температурной зависимости электросопротивления $R=R(T)$, в атмосфере водорода — только по аномалиям электросопротивления с точностью $\pm 10^\circ \text{C}$. Наши данные по зависимости температур T_γ и T_ϵ переходов $\epsilon \rightarrow \gamma$ и $\gamma \rightarrow \epsilon$ от давления

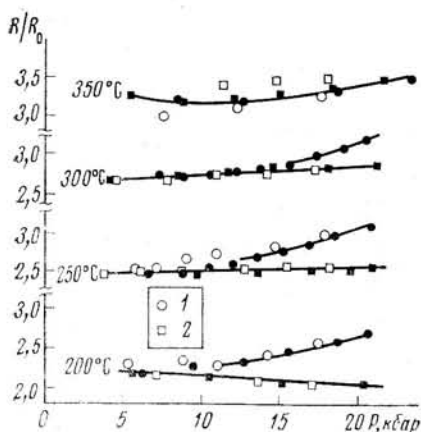


Рис. 1

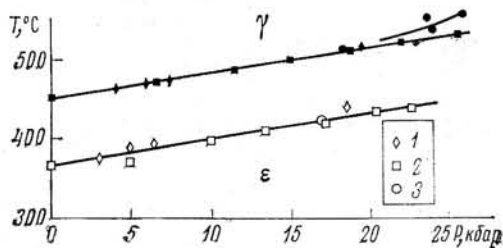


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы электросопротивления кобальта в среде водорода (1) и в инертной среде (2). Темные значки — точки, снятые при повышении давления, светлые — при понижении

Рис. 2. Зависимость температур T_γ (темные значки) и T_ϵ (светлые значки) кобальта от давления. 1; 2 — в инертной среде (1 — по д.т.а.; 2 — по электросопротивлению); 3 — в водороде (по электросопротивлению)

в инертной среде и в водороде до 25 кбар приведены на рис. 2. Видно, что зависимости $T_\gamma=T_\gamma(P)$ и $T_\epsilon=T_\epsilon(P)$ в инертной среде близки к линейным, причем значения, определенные методом д.т.а. и по аномалиям на изобарах $R=R(T)$, хорошо согласуются. Определенная нами величина $dT_\gamma/dP=3,3 \pm 0,3^\circ \text{C} \cdot \text{кбар}^{-1}$ в инертной среде, что удовлетворительно согласуется и с литературными данными⁽¹³⁾. Гистерезис превращения $\epsilon \rightleftharpoons \gamma$, составляющий $\sim 85^\circ \text{C}$ при $P=1$ атм., слабо зависит от давления: $dT_\epsilon/dP=3,5 \pm 0,3^\circ \text{C} \cdot \text{кбар}^{-1}$.

На рис. 2 видно, что при $P=25$ кбар растворение водорода в кобальте приводит к небольшому повышению T_γ относительно ее значения при том же давлении в инертной среде. Малость эффекта обусловлена, по-видимому, слабой растворимостью водорода в обеих фазах кобальта при $P_{\text{H}_2} \sim 20-25$ кбар при температуре $\epsilon \rightarrow \gamma$ -перехода, что согласуется с данными по электросопротивлению ϵ -фазы (рис. 1). Анализ содержания водорода и рентгеновские измерения проводились при атмосферном давлении на образцах, насыщенных водородом при высоком давлении. Образцы получали следующим образом: после выдержки пластинки кобальта при выбранных T и P_{H_2} в течение времени $\tau_{\text{выд}}$ температуру в камере высокого давления опускали до комнатной, затем давление снижали до атмосферного, образцы извлекали из камеры и погружали в жидкий азот для предотвращения выделения водорода. Как показали эксперименты, скорость разложения растворов Co-H становится заметной лишь при $T > -10^\circ$; выделение во-

дороды из образцов при комнатной температуре продолжалось около двух часов. Поскольку манипуляции с образцами Co—H при атмосферном давлении до помещения их в жидкий азот продолжались не более 2—3 мин., потери водорода до химического анализа (измерялось количество силикона, вытесняемое водородом из сосуда с мерными делениями при разложении образцов Co—H при комнатной температуре) не должны были превышать 5% его содержания в образце.

Полученные значения концентрации n приведены в табл. 1. Видно, что увеличение давления водорода приводит к монотонному увеличению

Таблица 1

Условия получения			n	$\Delta a, \text{Å} \cdot 10^3$	$\Delta c, \text{Å} \cdot 10^3$	$\Delta V_{\epsilon}(n), \text{Å}^3$	$\left(\frac{c}{a}\right)_n / \left(\frac{c}{a}\right)_0$
$P_{\text{H}_2}, \text{кбар}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\tau_{\text{выд.}} \text{час.}$					
23	150	3	0,01±0,03	—	—	—	—
46	325	2	0,30±0,02	—	—	—	—
65	325	2	0,41±0,04	55±3	84±5	0,72±0,03	0,999±0,003
65	225	2	0,51±0,04	—	—	—	—
65	225	0,5	0,21±0,01	31±5	29±5	0,34±0,05	0,995±0,005

его растворимости в ϵ -Co, а при увеличении температуры растворимость уменьшается. Приведенные в табл. 1 значения концентрации водорода в растворах (кроме последней строки) близки к равновесным при условиях образования этих растворов: выдержка пластинки кобальта при $P_{\text{H}_2}=65$ кбар и $T=225^\circ\text{C}$ свыше 2 час. не привела к заметному увеличению n .

Два образца с $n=0,21$ и $0,42$ были исследованы на дифрактометре УРС-50ИМ на излучении Fe K_α в режиме непрерывного нагрева со скоростью $1^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$. Полученные дифрактограммы (рис. 3) показали, что при атмосферном давлении распад этих образцов на металл и водород носит (как и распад γ -растворов Fe—Ni—H⁽¹⁴⁾) двухфазный характер: изучаемые дифракционные линии (002) и (101) не смещаются со временем к большим углам, что соответствовало бы однородному объединению образца водородом, а расщепляются на две, одна из которых соответствует параметрам кристаллической решетки раствора с концентрацией водорода n , а вторая — кобальта без водорода. В процессе разложения раствора Co—H интенсивность первых линий падает, вторых — растет. Отметим, что отсутствие размытия линий на дифрактограммах, снятых до начала разложения образцов Co—H (рис. 3 А, а и 3 Б, а), указывает на однородность распределения водорода по объему не только в образце $\text{CoH}_{0,42}$, насыщенном при высоком давлении водорода до равновесной концентрации, но и в образце $\text{CoH}_{0,21}$, концентрация водорода в котором значительно меньше равновесной ($n \sim 0,5$) вследствие недостаточного для установления равновесия времени выдержки при высоком давлении (табл. 1). Это означает, что кинетика образования растворов Co—H при высоком давлении водорода определяется поверхностными эффектами, а не скоростью диффузии водорода в кобальте. Однородность образца с $n=0,21$ означает также отсутствие в системе Co—H при $P_{\text{H}_2} \leq 65$ кбар и $T=225^\circ\text{C}$ расслоения на фазы твердого раствора, обедненного и обогащенного водородом (такое расслоение наблюдается, например, в системе Ni—H^(5, 8, 9)).

Вычисленные по расщеплению дифракционных линий при разложении образцов разности параметров решетки кобальта при комнатной температуре в растворе Co—H концентрации n и в металле без водорода приведены в табл. 1. Из данных, приведенных в этой таблице, видно также, что отношение параметров элементарной ячейки кобальта c/a не меняется при внедрении в кобальт водорода, а увеличение объема кристалла ΔV_{ϵ} , приходящегося на 1 атом кобальта в ϵ -решетке, линейно растет, причем $\Delta V_{\epsilon}/n = (1,65 \pm 0,2) \text{Å}^3$. Отметим, что при $n < 0,7$ растворение водорода в

металлах с г.ц.к. решеткой (Ni, Pd и их сплавах) приводит к существенно большему возрастанию объема кристалла. Согласно ⁽¹⁵⁾, в них $\Delta V_1/n = 2,85 \text{ \AA}^{-3}$.

Итак, из наших измерений вытекает следующая картина поведения системы Co—H при давлениях водорода до 20–25 кбар: с ростом давления температурный интервал стабильности ϵ -фазы кобальта расширяется; концентрация водорода в твердом растворе на базе ϵ -решетки Co плавно возрастает при увеличении давления и понижается при увеличении температуры.

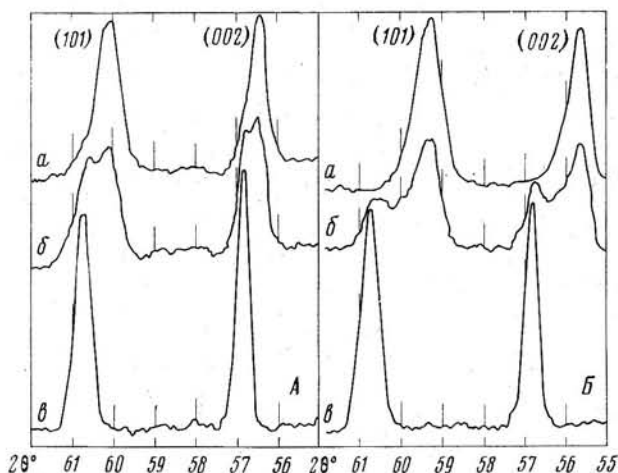


Рис. 3. Диффрактограммы линий (002) и (101) образцов $\text{CoH}_{0,24}$ (А) и $\text{CoH}_{0,42}$ (Б), снятые на излучении $\text{FeK}\alpha$ при атмосферном давлении с разверткой по углу со скоростью $d(2\theta)/dt = 2$ град·мин⁻¹. а – в режиме непрерывного нагрева со скоростью $1^\circ \text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ при $T = -35^\circ$ (до начала разложения образца); б – в том же режиме при $T = 0^\circ$ (через 35 мин. после съемки а); в – снято при $T = 20^\circ \text{C}$ через сутки (после полного разложения образца)

Химический анализ и рентгеновские измерения подтверждают наличие области непрерывной растворимости водорода в ϵ -Co вплоть до $P_{\text{H}_2} = 6$ кбар, при котором концентрации твердого раствора Co—H может достигать значений, сравнимых со стехиометрическим: при $T = 225^\circ \text{C}$ получен состав $\text{CoH}_{0,51 \pm 0,04}$ (табл. 1).

Авторы благодарят К. А. Пересаду, Б. А. Абдикамалова, А. И. Амелина, А. Н. Грачева за помощь в проведении экспериментов, а также В. Ш. Шехтмана за любезно предоставленную рентгеновскую аппаратуру.

Институт физики твердого тела
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
18 III 1977

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. В. Левинский, Диаграммы состояния металлов с газами, М., «Металлургия», 1975.
- ² В. Baranowski, К. Wojarski, Roczniki Chem., v. 46, 525 (1972).
- ³ Е. Г. Полятовский, И. Т. Белаш, ДАН, т. 224, 607 (1975).
- ⁴ М. Krukowski, В. Baranowski, Roczniki Chem., v. 49, 1183 (1975).
- ⁵ В. Baranowski, R. Wisniewski, Bull. Acad. Polon. Sci., v. 14, 273 (1966).
- ⁶ Е. Г. Полятовский, И. Т. Белаш, ДАН, т. 229, 1171 (1976).
- ⁷ М. Krukowski, В. Baranowski, J. Less-Common Metals, v. 49, 385 (1976).
- ⁸ Е. Г. Полятовский, В. Е. Антонов, И. Т. Белаш, ДАН, т. 229, 391 (1976).
- ⁹ В. Е. Антонов, И. Т. Белаш, Е. Г. Полятовский, ДАН, т. 233, № 6 (1977).
- ¹⁰ В. Baranowski, S. Filipek, Roczniki Chem., v. 47, 2165 (1973).
- ¹¹ М. М. Антонов, Свойства гидридов металлов, Киев, «Наукова думка», 1975.
- ¹² I. Czarnota, В. Baranowski, Bull. Acad. Polon. Sci., v. 14, 191 (1966).
- ¹³ G. C. Kennedy, R. C. Newton, In: Solids under Pressure, N. Y.—London, 1963, p. 176.
- ¹⁴ Е. Г. Полятовский, В. Е. Антонов, И. Т. Белаш, ФТТ, т. 18, 3661 (1976).
- ¹⁵ В. Baranowski, S. Majchrzak, T. B. Flanagan, J. Phys. F, Metal Phys., v. 1, 258 (1971).