

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

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРИДА МОЛИБДЕНА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ ВОДОРОДА

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 24 III 1977)

При атмосферном давлении растворимость водорода в молибдене, как и во всех переходных металлах VI–VIII групп таблицы Менделеева за исключением палладия, весьма мала: атомное отношение водород/металл достигает своего максимального значения при $T=800^\circ$ и составляет $n \approx 1,9 \cdot 10^{-4}$ (1). Исследование систем 3d-металл – водород показало, что для получения твердых растворов водорода с концентрациями, сравнимыми со стехиометрической, перспективным является повышение термодинамического потенциала водорода путем увеличения его давления. При $P_{H_2} \leq 20$ кбар были получены гидриды хрома (2), марганца (3, 4), никеля (5); при $P_{H_2}=65$ кбар раствор водорода в кобальте достиг состава $CoH_{0,51}$ (6).

В химическом отношении молибден является аналогом хрома, располагаясь непосредственно под ним в таблице Менделеева. Следовало ожидать, что повышение давления водорода должно приводить в нем, как и в хrome, к фазовому превращению, сопровождающемуся резким увеличением растворимости водорода в металле.

Взаимодействие молибдена с водородом высокого давления до настоящего времени не изучалось. В данной работе система Mo–H исследована при давлениях водорода до 65 кбар и температуре 350° .

Для проведения экспериментов использовались фольги молибдена МЧ-2 толщиной 0,05 и 0,1 мм. Температура в камере высокого давления измерялась с точностью $\pm 15^\circ$, давление ± 3 кбар. Для получения насыщенных водородом образцов фольгу выдерживали при $T=350^\circ$ и выбранном давлении водорода в течение 1,5 час., затем камеру высокого давления охлаждали до -40° , давление снижали до атмосферного, образцы извлекали из камеры и помещали в жидкий азот для предотвращения потерь водорода до рентгеновского и химического анализов.

Закалкой при $P_{H_2}=65$ кбар был получен гидрид молибдена состава, близкого к стехиометрии MoH. Гидрид молибдена оказался, как и гидрид хрома (7), неустойчивым при атмосферном давлении и комнатной температуре. Для определения содержания водорода в образце и изучения кинетики разложения гидрида, фольга, насыщенная водородом при высоком давлении, помещалась в силиконовую жидкость, температуру которой поддерживали постоянной. Водород, выделявшийся при разложении гидрида, собирался в стеклянную емкость с мерными делениями.

Химический анализ показал отсутствие заметного количества водорода в образцах, полученных закалкой при $P_{H_2} \leq 30$ кбар. Содержание водорода в образцах, полученных при $P_{H_2}=40$ кбар, составило $0,97 \pm 0,04$ и при дальнейшем увеличении давления практически не изменялось: при $P_{H_2}=65$ кбар получили $n=1,06 \pm 0,04$. Одинаковый состав по водороду фольги толщиной 0,05 и 0,1 мм показывает, что выбранное нами время выдержки образцов при $T=350^\circ$ и высоком давлении водорода является достаточным для достижения равновесного при этих условиях состава гидрида молибдена. Скачкообразное изменение растворимости водорода в молибдене при

350°С и $P_{H_2}=35\pm 5$ кбар указывает на происходящий при этом давлении фазовый переход.

При атмосферном давлении гидрид молибдена еще менее устойчив, чем гидрид хрома: он начинает заметно разлагаться при $T=-55^\circ$ (гидрид хрома при -30°), а при 0° основное количество водорода, как это видно из рис. 1, выделяется уже за ~ 30 мин.

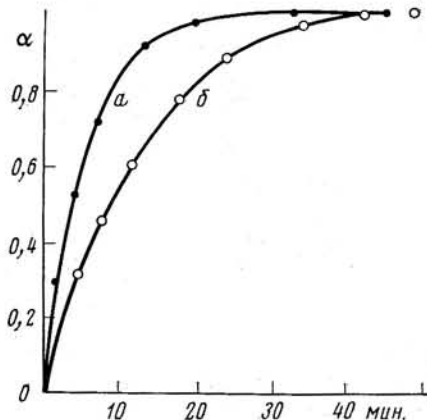


Рис. 1. Степень разложения гидрида молибдена в виде фольги толщиной 0,05 мм состава $n=1,06$ в зависимости от времени: а - $T=25^\circ$, б - $T=0^\circ$ С

Ввиду неустойчивости MoH при атмосферном давлении рентгеновское исследование насыщенных водородом образцов проводили на дифрактометре УРС-50ИМ на излучении $Fe K_\alpha$ при $T=-145^\circ$. Измерения показали, что образцы, полученные закалкой при $P_{H_2}=40$ кбар, имеют г.п.у.-структуру подрешетки молибдена с параметрами $a=2,92\pm 0,01$ Å, $c=4,74\pm 0,01$ Å, $c/a=1,631\pm 0,007$. Таким образом, гидрид молибдена, как и гидрид хрома (^{2, 7}), образуется путем полиморфного превращения фазы с о.ц.к.-решеткой металла в фазу с г.п.у.-решеткой. Скачки объема при превращениях в этих системах также близки: $\Delta V_{Mo}=V_{MoH}-V_{Mo}\approx 0,2V_{Mo}$; $\Delta V_{Cr}\approx 0,19V_{Cr}$ (¹).

Отметим, что линии о.ц.к.-фазы отсутствуют на дифрактограммах образцов, снятых непосредственно после закалки фольги при $P_{H_2}=40$ кбар, а после полного выделения водорода образцы возвращаются в исходное состояние с о.ц.к. кристаллической решеткой.

Авторы благодарят В. Ф. Дегтяреву и А. И. Амелина за помощь в проведении экспериментов и В. Ш. Шехтмана за предоставленную рентгеновскую аппаратуру.

Институт физики твердого тела
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
24 III 1977

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. М. Антонова, Свойства гидридов металлов, Киев, «Наукова думка», 1975.
² В. Baranowski, К. Wojarski, Roczn. Chem., v. 46, 525 (1972). ³ Е. Г. Полятовский, И. Т. Белаш, ДАН, т. 224, 607 (1975). ⁴ М. Krukowski, В. Baranowski, Roczn. Chem., v. 49, 1183 (1975). ⁵ В. Baranowski, R. Wiśniewski, Bull. Acad. Polon. Sci., v. 14, 273 (1966). ⁶ И. Т. Белаш, В. Е. Антонов, Е. Г. Полятовский, ДАН, т. 235, № 1 (1977). ⁷ Е. Г. Полятовский, И. Т. Белаш, ДАН, т. 229, 1171 (1976).