

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ
И
МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

ТОМ 45

4

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК

1978

УДК 669.24'25 : 620.181

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ НИКЕЛЬ—КОБАЛЬТ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ ВОДОРОДА

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

При высоком давлении водорода в системе Ni—H происходит изоморфное превращение $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$, где γ_1 и γ_2 — фазы обедненного и обогащенного водородом твердого раствора внедрения на базе ГЦК кристаллической решетки никеля [1]. Изучение $T-p-c$ диаграммы системы Ni—H показало [2, 3], что при $T \leq 350^\circ \text{C}$ превращение $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ является переходом I рода, сопровождающимся скачками объема, растворимости водорода, магнитных и электрических свойств. На основании вида $T-p_{\text{H}_2}$ диаграммы и изоморфизма фаз γ_1 и γ_2 в работе [2] было высказано предположение о существовании в системе Ni—H критической точки расслоения твердого раствора

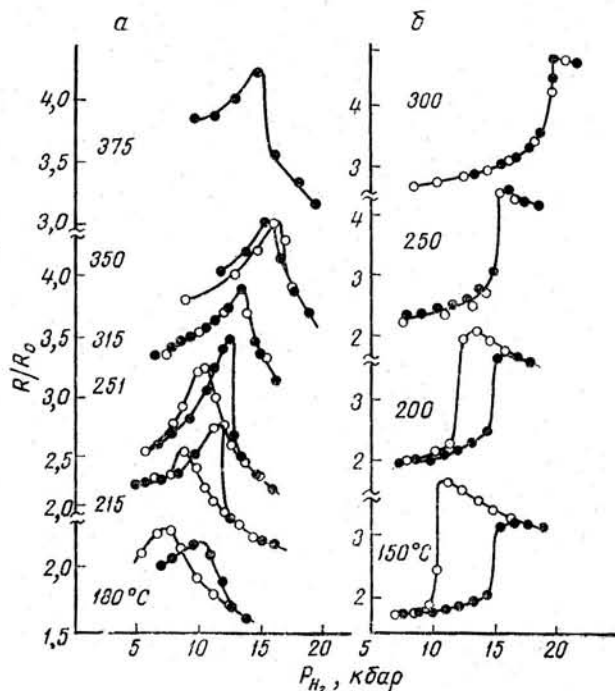


Рис. 1. Изотермы электросопротивления Ni (а) и сплава Ni—Co с 10 ат.% Co (б) в атмосфере водорода, снятые при повышении (●) и понижении (○) давления; R_0 — сопротивление образца при $p=1 \text{ атм}$ и $T=20^\circ \text{C}$.

водорода в никеле. Это предположение было экспериментально подтверждено в [4] при изучении системы Ni—Fe—H. В [4] установлено, что, замещение никеля железом приводит к понижению $T_{\text{кр}}$, слабо меняя значение $p_{\text{кр}}$.

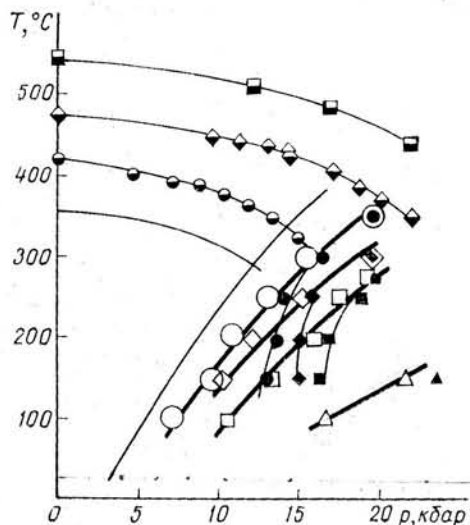
В данной работе изучено взаимодействие с водородом сплавов Ni—Co, содержащих до 30 ат.% Co и имеющих при нормальных условиях ГЦК структуру. Сплавы составов 5, 10, 15, 20 и 30 ат.% Co выплавляли в индукционной печи в атмосфере аргона из никеля NO и кобальта KO. Слитки подвергали гомогенизационному отжигу при комнатной температуре до толщины $\sim 0,1 \text{ мм}$, вновь отжигали при 1100°C в течение 5 мин и закалывали в воде. Образцы изготовляли из этой фольги. Температуру измеряли термпарой хромель—алюмель с точностью $\pm 5^\circ \text{C}$, давление — манганиновым манометром с точностью от $\pm 0,5 \text{ кбар}$ при $T \leq 350^\circ$ до $\pm 1,0 \text{ кбар}$ при $T \sim 500^\circ$. Термпара и манометр были изолированы от прямого воздействия водорода. Точки Кюри определяли по изобарам температурной зависимости начальной магнитной проницаемости методом дифференциального трансформатора [5]. Давления превращений

$\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ и $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$ определяли по изотермам электросопротивления $R=R(p_{H_2})$, полученным следующим образом. Давление изменяли ступенями через 1—3 кбар. Образец в каждой точке при постоянных T и p_{H_2} выдерживали до насыщения временной зависимости $R=R(\tau)$ и на график наносили конечное значение R . Кинетика превращений в исследуемой системе близка к наблюдавшейся ранее в системах Ni—H [2, 3] и Ni—Fe—H [4].

На рис. 1 приведены изотермические кривые зависимости электросопротивления от давления водорода образцов сплава Ni+10 ат.% Co и никеля. Как видно из рисунка, легирование никеля кобальтом приводит к изменению знака скачка электросопротивления при образовании богатой водородом фазы γ_2 . К такому же эффекту приводит и легирование никеля медью [6] и марганцем [7].

Полученные $T-p_{H_2}$ диаграммы сплавов системы Ni—Co—H представлены на рис. 2. Тонкими линиями показана кривая точек Кюри и линия перехода $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$ в системе Ni—H. Экстраполяция данных, полученных на сплавах системы Ni—Fe—H

Рис. 2. Фазовые $T-p_{H_2}$ диаграммы сплавов Ni—Co—H. Темные значки — давления переходов $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$; светлые — переходов $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$; зачерненные наполовину — точки Кюри соответствующих сплавов. Содержание Co (ат. %):
 ○ — 5; ◊ — 10; □ — 15; △ — 30 ат.% Co.
 Тонкими линиями нанесена линия превращения $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$ и линия точек Кюри в системе Ni—H [3].



[4], показывает, что у чистого никеля линия $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2$ оканчивается в критической точке с координатами $350 < T_{кр} < 430^\circ \text{C}$; $16 < (p_{H_2})_{кр} < 19$ кбар. Поведение изотерм электросопротивления при $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ и $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$ превращениях и линий точек Кюри сплавов Ni—Co в исследованном интервале давлений водорода не дает возможности локализовать критические точки на их $T-p_{H_2}$ диаграммах, как это было сделано ранее для сплавов Ni—Fe. Однако наличие значительного гистерезиса превращения $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2$ при 150°C у сплава с 30 ат.% Co показывает (см. рис. 2), что $p_{кр}$ этого сплава существенно выше 23 кбар, и, следовательно, давление критической точки в системе Ni—Co—H растет при увеличении содержания кобальта. Заметное уменьшение угла наклона кривых превращения $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$ (близких, согласно [8], к кривым термодинамического равновесия $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2$) к оси давлений с ростом содержания кобальта позволяет также полагать, что легирование никеля кобальтом, по-видимому, понижает критическую температуру. Отметим, что к понижению $T_{кр}$ приводит легирование никеля и другими переходными металлами: железом [4] и, как показывает анализ результатов [6, 7] медью и марганцем.

В данной работе измерены также содержание водорода и параметры кристаллических решеток растворов Ni—Co—H, полученных закалкой до $\sim -30^\circ \text{C}$ после выдержки при $p_{H_2} = 23$ кбар и $T = 150^\circ \text{C}$ в течение 4 ч (этого времени выдержки при условиях опыта было достаточно для достижения равновесной концентрации водорода в образцах). Как и растворы Ni—H и Ni—Fe—H, образцы Ni—Co—H неустойчивы при нормальных условиях и распадаются на исходный металл и водород. Методики получения таких образцов, их химического анализа и проведения рентгеновских измерений описаны в работе [10]. Параметры кристаллических решеток сплавов Ni—Co и их гидридов γ_2 приведены на рис. 3. Состав гидридов дан в единицах атомного отношения водород/металл n .

Как следует из полученных данных, скачок $\Delta a(n) = a(n) - a(0)$ параметра решетки при образовании гидридов γ_2 у сплавов Ni—Co в пределах точности эксперимента не зависит ни от содержания кобальта, ни от колебаний содержания водорода в γ_2 -фазах

сплавов. Этот факт согласуется с отмечавшимися ранее [11] следующими особенностями растворов водорода в ГЦК переходных металлах: параметр кристаллической решетки металла линейно растет при внедрении в него водорода при $n < 0,7$, а при $n > 0,7$ практически перестает изменяться, причем величина $\Delta a(n)/n$ слабо зависит от типа переход-

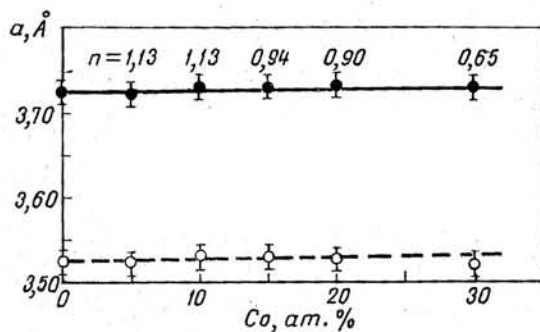


Рис. 3. Параметры кристаллических решеток сплавов Ni—Co (○) и их гидридов (●) при атмосферном давлении и комнатной температуре. Пунктир — данные [12]; n — атомное отношение водорода к металлу.

ного металла. Обсуждение возможных причин такого явления дано в работе [3].

Авторы благодарят К. А. Пересаду, А. И. Амелина и А. Н. Грачева за помощь в подготовке и проведении экспериментов, В. Г. Глебовского, в группе которого были выплавлены исследованные в работе сплавы Ni—Co, и В. Ш. Шехтмана за предоставленную рентгеновскую аппаратуру.

Институт физики
твердого тела
АН СССР

Поступило в редакцию
13 июля 1977 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вагановски В., Wisniewski R. Bull. Acad. Polon. Sci., 1966, **14**, 273.
2. Понятовский Е. Г., Антонов В. Е., Белаш И. Т. ДАН СССР, 1976, **229**, 391.
3. Антонов В. Е., Белаш И. Т., Понятовский Е. Г. ДАН СССР, 1977, **233**, 1114.
4. Понятовский Е. Г., Антонов В. Е., Белаш И. Т. ДАН СССР, 1976, **230**, 649.
5. Дубовка Г. Т., Понятовский Е. Г. ФММ, 1972, **33**, 640.
6. Вагановски В., Tkacz M. Europhys. Conf. Abstr., 1975, **1A**, 108.
7. Krukowski M., Вагановски В. J. Less-Common Metals, 1976, **49**, 385.
8. Вагановски В., Vocheńska K. Zs. Phys. Chem. N. F., 1965, **45**, 140.
9. Понятовский Е. Г., Белаш И. Т. ДАН СССР, 1976, **229**, 1171.
10. Понятовский Е. Г., Антонов В. Е., Белаш И. Т. ФТТ, 1976, **18**, 3661.
11. Вагановски В., Majchrzak S., Flanagan T. V. J. Phys. F: Metal Phys., 1971, **1**, 258.
12. Pearson W. B., Thompson L. T. Cand. J. Phys., 1957, **35**, 349.