

изменению интенсивности р.э. спектров для исследования кинетики начальных стадий окисления металлов. Возможность простого анализа может быть определена применимостью уравнения (3) в широком диапазоне экспозиций. Графическим критерием неизменности λ может служить линейная зависимость интегральных интенсивностей р.э. спектров металла от интегральной интенсивности линии O1s, угол наклона при этом должен соответствовать отношению сечений ионизации рассматриваемого уровня металла и линии O1s.

Институт физической химии
Академии наук СССР, Москва

Поступило
9 IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. Зигбан и др., Электронная спектроскопия, М., "Мир", 1971. ² В.И. Нефедов, Применение рентгеноэлектронной спектроскопии в химии. Строение молекул и хим. связь. Итоги науки и техники, М., 1973. ³ T.A. Carlson, G.E. McGuire, J. Electron Spectr., v. 1, 2, 161 (1973). ⁴ В.В. Немошкаленко, В.Г. Алешин, Электронная спектроскопия кристаллов, Киев, "Наукова думка", 1976, стр.40. ⁵ W.J. Carter, G.K. Schweitzer, J. Electron Spectr., v. 5, 827 (1974). ⁶ J. Olefford, Corrosion Sci., v. 15, 11, 12, 690 (1975). ⁷ В.И. Нефедов, Д. Гату и др., ЖНХ, т. 20, 2307 (1975). ⁸ R.V. Jajner, M.W. Robertson, Chem. Phys. Lett., v. 28, 2, 246 (1974). ⁹ C.L. Leu-
graf, S. Ekelund, G. Schon, Scand. J. Metall., v. 2, 316 (1973). ¹⁰ В.И. Савченко, ДАН, т. 208, № 5, 1154 (1973).

УДК 541.44

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

ФАЗОВАЯ T-P-ДИАГРАММА СИСТЕМЫ Mo-N ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 500 °С И ДАВЛЕНИЯХ ДО 50 КБАР

(Представлено академиком Г.В. Курдюмовым 18 IV 1979)

Гидрид молибдена впервые получен при взаимодействии металла с молекулярным водородом при $T = 350$ °С и $P_{H_2} = 35 \pm 5$ кбар (¹). Образование гидрида молибдена происходит путем превращения фазы α с о.д.к. решеткой металла в фазу ϵ с г.п.у. решеткой. Гидрид имеет состав, близкий к стехиометрии MoH. При атмосферном давлении ϵ -фаза разлагается на металл и молекулярный водород при $T > -55$ °С.

В данной работе изучены температурные зависимости давлений образования и разложения гидрида молибдена. Исследование проводилось резистометрическим методом на образцах из поликристаллической фольги молибдена МЧ-2 размером $4 \times 1,5 \times 0,05$ мм. Точность определения давления в процессе его повышения составляла ± 3 кбар, при понижении ± 4 кбар. Для измерения температуры использовалась термопара хромель-алюмель, изолированная от воздействия водорода; погрешность измерения не превышала ± 15 °. В процессе измерения температура поддерживалась постоянной с точностью ± 2 °. Поправки к показаниям термопары из-за воздействия высокого давления не учитывались.

Исследования проводили как в процессе ступенчатого изменения давления при достоянной температуре, так и при ступенчатом повышении температуры в изобарических условиях. Каждый раз при фиксированных T и P_{H_2} образец выдерживали до прекращения временного дрейфа электросопротивления, появившегося

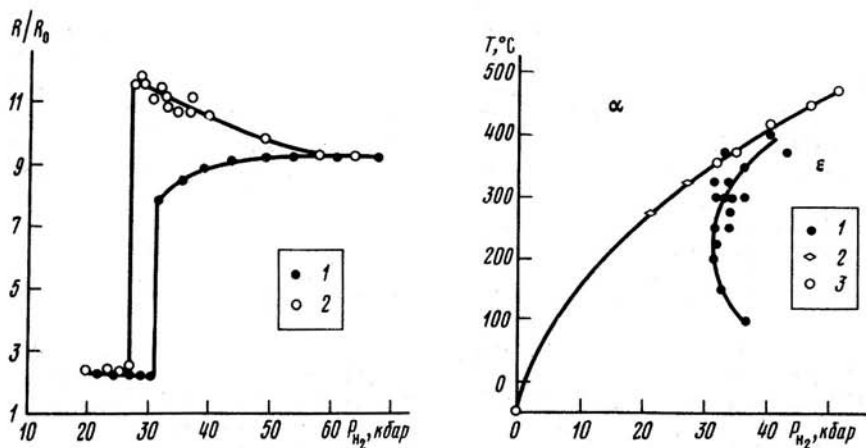


Рис. 1. Изотермы электросопротивления молибдена в атмосфере водорода при $T = 325^\circ\text{C}$. 1 — при повышении давления; 2 — при понижении. R_0 — сопротивление образца при атмосферном давлении и комнатной температуре

Рис. 2. Фазовая T - P_{H_2} -диаграмма системы Мо-Н. 1 — точки $\alpha \rightarrow \epsilon$ -перехода, $T = \text{const}$; 2 — $\epsilon \rightarrow \alpha$ -перехода, $T = \text{const}$; 3 — $\epsilon \rightarrow \alpha$ -перехода, $P_{\text{H}_2} = \text{const}$

ся вследствие диффузионного характера образования твердого ϵ -раствора Мо-Н, и на график наносили конечное значение R .

На рис. 1 приведены изотермы электросопротивления молибдена, снятые в атмосфере водорода при $T = 325^\circ\text{C}$. При $P_{\text{H}_2} < 31$ кбар сопротивление образца линейно понижается с давлением примерно с тем же наклоном, что и в инертной среде. Дрейфа сопротивления при фиксированных T и P_{H_2} после изменения давления отмечено не было. Таким образом, в согласии с данными (1), растворимость водорода в α -фазе системы Мо-Н, по-видимому, мала. При $P_{\text{H}_2} = 31,3$ кбар сопротивление образца возрастает вследствие превращения $\alpha \rightarrow \epsilon$; при дальнейшем повышении давления сопротивление продолжает монотонно увеличиваться, вероятно, вследствие увеличения концентрации водорода в ϵ -фазе.

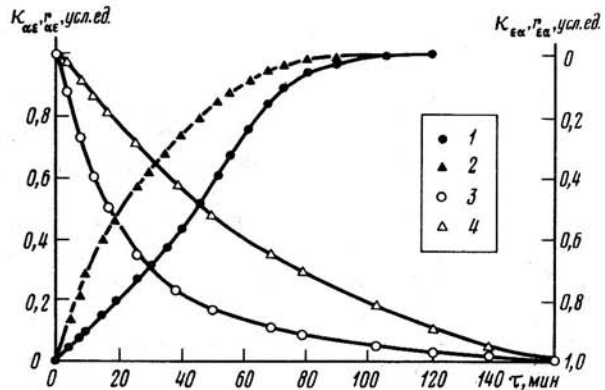
Как видно из рис. 1, поведение изотермы $R(P_{\text{H}_2})$ при понижении давления в области устойчивости гидрида заметно отличается от ее поведения в случае, когда давление повышается. Различна и кинетика достижения ϵ -раствором Мо-Н равновесной концентрации. При $T = 325^\circ\text{C}$ увеличение давления водорода вблизи давления $\alpha \rightarrow \epsilon$ -перехода приводит к дрейфу сопротивления при фиксированном P_{H_2} в течение ~ 30 мин; это время сокращается до ~ 5 мин при $P_{\text{H}_2} = 67$ кбар. В процессе понижения давления вплоть до начала $\epsilon \rightarrow \alpha$ -перехода аналогичный дрейф сопротивления продолжается не более 10 мин. Из рис. 1 также видно, что при понижении давления на фоне монотонного возрастания сопротивления гидрида молибдена происходят и его беспорядочные изменения. Характерное время этих изменений — порядка нескольких секунд после уменьшения давления. Происхождение наблюдаемого эффекта неясно. Как только начинается $\epsilon \rightarrow \alpha$ -переход, эти колебания сопротивления прекращаются, а по окончании перехода, как видно из рис. 1, сопротивление образца возвращается к значению, которое оно имело до образования гидрида.

Изотермы электросопротивления образцов Мо-Н при других температурах выглядят аналогично. На изобарах разложение гидрида сопровождается примерно таким же скачком сопротивления, что и на изотермах. Полученные кривые превращений $\alpha \rightarrow \epsilon$ и $\epsilon \rightarrow \alpha$ приведены на рис. 2. Изображенная на рисунке фазовая T - P_{H_2} -диаграмма системы Мо-Н аналогична изученной ранее (2) диаграмме си-

Рис. 3. Зависимости электросопротивления r и относительного содержания новой фазы в образце κ от времени при $T = 325^\circ\text{C}$. 1, 2 — $r_{\alpha\epsilon}$ и $\kappa_{\alpha\epsilon}$ при переходе $\alpha \rightarrow \epsilon$; 3, 4 — $r_{\epsilon\alpha}$ и $\kappa_{\epsilon\alpha}$ при переходе

$$\epsilon \rightarrow \alpha \left(r = \frac{R - R_c}{R_H - R_c}; \kappa = r \frac{R_H}{R} \right);$$

R_H и R_c — сопротивления новой и старой фаз



стемы Cr—H. Этого и следовало ожидать ввиду близости свойств данных систем (¹): молибден расположен непосредственно под хромом в таблице Менделеева; образование гидрида молибдена, как и гидрида хрома, происходит путем превращения фазы с о.д.к. решеткой металла в фазу с г.п.у. решеткой и сопровождается примерно тем же объемным эффектом ($\Delta V_{Mo} = V_{MoH} - V_{Mo} \approx 0,2 V_{Mo}$; $\Delta V_{Cr} \approx 0,19 V_{Cr}$).

Остановимся на кинетике образования и разложения гидрида молибдена. Дрейф сопротивления, сопровождающий $\alpha \rightarrow \epsilon$ -переход, продолжается в течение $\Delta\tau_{\alpha\epsilon} \sim 1$ ч при 400°C , $\sim 2,5$ ч при 250° и ~ 1 суток при 100° . Переход $\epsilon \rightarrow \alpha$ заканчивается за $\Delta\tau_{\epsilon\alpha} \sim 20$ мин при 450° , а при 275° это время растягивается на ~ 3 часа. Типичные кривые временного дрейфа сопротивления образцов при переходах $\alpha \rightarrow \epsilon$ и $\epsilon \rightarrow \alpha$ приведены на рис. 3 для $T = 325^\circ\text{C}$. На рисунке изображены также временные зависимости относительного содержания новой фазы κ при этих переходах, рассчитанные по кривым $R(r)$ в предположении, что в системе Mo—H, как и в Ni—H (³), граница раздела фаз является плоскостью, движущейся внутрь образца параллельно его поверхности. Для перехода $\alpha \rightarrow \epsilon$ это предположение, по-видимому, близко к действительности, поскольку рассчитанная кривая $\kappa_{\alpha\epsilon}(\tau)$ имеет вид, аналогичный виду экспериментальных кривых степени разложения гидрида молибдена при атмосферном давлении (¹). Справедливость такого предположения для описания перехода $\epsilon \rightarrow \alpha$ представляется более проблематичной. Например, изучение рентгенограмм разложения растворов водорода в кобальте (⁴) и в инварных сплавах железо-никель (⁵), а также исследование процесса распада гидрида никеля (⁶) приводят к заключению, что при атмосферном давлении более вероятно выделение частиц новой фазы в виде зерен. Во всяком случае, поскольку κ дает количество новой фазы, когда области новой и старой фаз включены в измерительную цепь параллельно, а r (относительная величина скачка сопротивления при переходе) — когда эти области включены последовательно, можно быть уверенным, что реальная кривая относительного количества новой фазы лежит между кривыми κ и r (см. рис. 1).

Авторы благодарят А.И. Амелина за помощь в подготовке экспериментов.

Институт физики твердого тела
Академии наук СССР, Черноголовка Московской обл.

Поступило
19 IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И.Т. Белаш, В.Е. Антонов, Е.Г. Понятовский, ДАН, т. 235, 379 (1977). ² И.Т. Белаш, Е.Г. Понятовский, ДАН, т. 229, 1171 (1976). ³ H.J. Bauer, M. Becker et al., Phys. Status Solidi (a), v. 47, 445 (1978). ⁴ И.Т. Белаш, В.Е. Антонов, Е.Г. Понятовский, ДАН, т. 235, 128 (1977). ⁵ Е.Г. Понятовский, В.Е. Антонов, И.Т. Белаш, ФТТ, т. 18, 3661 (1976). ⁶ D. Jönitz, H.J. Bauer, Zs. Naturforsch., B. 33a, 1599 (1978).