

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

## НОВАЯ ФАЗА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ КОБАЛЬТ-ВОДОРОД

*(Представлено академиком Ю.А. Осипьяном 16 II 1983)*

Ранее нами были изучены свойства твердых растворов Со—Н, образующихся в системе кобальт — избыточный молекулярный водород при давлениях до 65 кбар [1, 2]. В этом интервале давлений водород образует с кобальтом непрерывный ряд твердых растворов на базе г.п.у. подрешетки металла, концентрация которых достигает атомного отношения водород/металл  $n \approx 0,5$  при  $P_{H_2} = 65$  кбар и  $T = 225^\circ\text{C}$ .

Дальнейшее совершенствование техники сжатия водорода позволило в данной работе расширить диапазон исследования системы Со—Н до 90 кбар, что привело к обнаружению нового фазового превращения, сопровождающегося скачкообразным увеличением растворимости водорода в кобальте до  $n \approx 1$ . В работе изучены барические зависимости электросопротивления и концентрации, а также кристаллическая структура твердых растворов Со—Н, образующихся при  $T = 250$  и  $350^\circ\text{C}$  и  $P_{H_2} \leq 90$  кбар.

Сжатие водорода осуществлялось в камерах типа "наковальни с лункой" методом, предложенным в [3] (подробное описание метода дано в [4]). Погрешность определения давления не превышала  $\pm 3$  кбар, температуры  $\pm 15^\circ\text{C}$ . В процессе измерения температуру поддерживали постоянной с точностью  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Образцы готовили из поликристаллической пластины кобальта марки КО толщиной 0,2 мм (пластину предварительно сошлифовывали до толщины 0,5 мм, а затем стравливали поверхностный слой в азотной кислоте). Образцы, предназначенные для измерения электросопротивления, имели размеры  $3,5 \times 0,8 \times 0,2$  мм<sup>3</sup> и были вырезаны из исходной пластины в одинаковом направлении, чтобы исключить случайный разброс результатов измерений, выполненных на различных образцах и обусловленный их текстурой. Изучение растворимости водорода в кобальте и рентгеновское исследование проводились на образцах в форме пластинок размером  $3,5 \times 3,5 \times 0,2$  мм<sup>3</sup>. насыщение этих пластинок водородом осуществлялось путем выдержки при выбранных значениях  $T$  и  $P_{H_2}$  в течение 24 ч, после чего камеру высокого давления быстро охлаждали до  $\approx -120^\circ\text{C}$ , давление снижали до атмосферного, извлекали образец и впредь до начала измерений хранили в жидком азоте. При атмосферном давлении заметное выделение водорода из полученных таким способом растворов Со—Н начиналось при  $T \geq -50 \div -10^\circ\text{C}$ . При комнатной температуре практически полное (остаток не превышал  $n = 0,01$ ) выделение водорода из образцов с  $n \leq 0,2$  происходило приблизительно за сутки, для образцов с  $n \approx 0,5$  это время сокращалось до 1–2 ч, а для образцов с  $n \approx 1$  — до нескольких минут. Содержание водорода в образцах определяли с точностью 3%, собирая выделяющийся водород в стеклянную емкость с мерными делениями, из которой при этом вытеснялся силикон. Рентгеновское исследование образцов проводилось фотометодом на дифрактометре ДРОН-2,0 при  $T = -190^\circ\text{C}$  с использованием  $\text{Fe K}_\alpha$ -излучения.

На рис. 1 приведены изотермы электросопротивления кобальта в инертной среде (гексан) и в водороде при  $250^\circ\text{C}$ . Как видно из рисунка, значительное отклонение кривой  $R(P_{H_2})$  от аналогичной кривой для кобальта в инертной среде, обус-

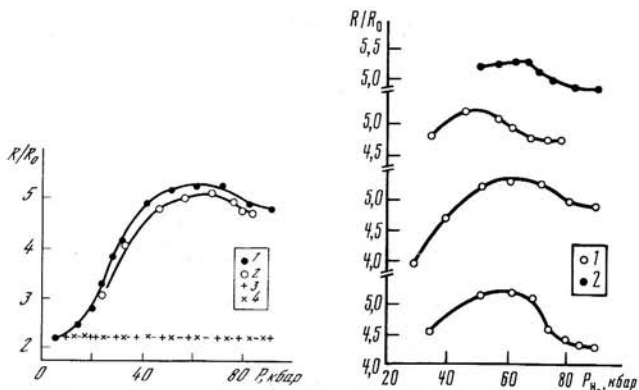


Рис. 1. Изотермы электросопротивления кобальта при 250 °С. 1, 2 – в водороде; 3, 4 – в инертной среде, при повышении и понижении давления соответственно.  $R_0$  – сопротивление образцов при атмосферном давлении и комнатной температуре

Рис. 2. Типичные изотермы электросопротивления кобальта (1 – при 250 °С, 2 – при 350 °С) в атмосфере водорода при повышении давления в области  $\epsilon \rightarrow \gamma$ -перехода.  $R_0$  как на рис. 1

ловненное увеличением растворимости водорода в кобальте по мере повышения давления, наблюдается уже при давлениях  $\approx 15$  кбар, что согласуется с данными [1]. Имеется и другое качественное различие в поведении электросопротивления образцов в атмосфере водорода и в инертной среде: после изменения давления водорода появляется временной дрейф сопротивления при фиксированном значении  $P_{H_2}$ , обусловленный диффузионным характером образования твердых растворов Co–H (на рисунке приведены конечные значения  $R$ ). При повышении давления водорода до  $\approx 70$  кбар дрейф происходит в сторону увеличения сопротивления и продолжается 1–2 ч. При  $P_{H_2} \geq 70$  кбар направление дрейфа меняет знак, а его продолжительность возрастает в несколько раз. Как видно из рис. 1, на изотерме  $R(P_{H_2})$  при  $P_{H_2} > 70$  кбар возникает довольно отчетливая аномалия. Зависимость  $R(P_{H_2})$ , снятая при понижении давления, имеет тот же характер, близки и значения времени дрейфа сопротивления после изменения давления. Наличие аномалий на изотермах  $R(P_{H_2})$  свидетельствует о возможности протекания в системе Co–H обратимого фазового превращения, обладающего при  $T = 250^\circ\text{C}$  относительно небольшим гистерезисом. Следует, однако, отметить, что в то время как зависимость  $R(P_{H_2})$  при  $P_{H_2} \leq 50$  кбар хорошо воспроизводилась от опыта к опыту, форма и положение аномалии могли значительно изменяться, как это показано на рис. 2.

Исследование содержания водорода в образцах, насыщенных водородом при высоком давлении в течение 24 ч, показало, что при  $T = 250^\circ\text{C}$  растворимость водорода в кобальте монотонно возрастает с давлением вплоть до  $n \approx 0,6$  при  $P_{H_2} = 70$  кбар (см. рис. 3), а при более высоких давлениях значения  $n$  хаотически изменяются в пределах от  $\approx 0,35$  до  $\approx 0,7$ . Представлялось наиболее вероятным, что такое поведение растворимости водорода связано с резким замедлением кинетики гидрирования образцов при образовании новой фазы при  $P_{H_2} \geq 70$  кбар. Увеличение времени выдержки образцов при высоком давлении водорода вдвое не привело к существенному изменению результатов, и мы перешли к исследованию системы Co–H при более высокой температуре, 350 °С.

Общий вид зависимости  $R(P_{H_2})$  при  $T = 350^\circ\text{C}$  и, в частности, форма и положение аномалии при  $P_{H_2} \approx 70$  кбар (см. рис. 2) остались приблизительно теми же, что и при  $T = 250^\circ\text{C}$ . Характерные значения времени дрейфа сопротивления, возникшего после изменения давления, несколько уменьшились, но незначительно.

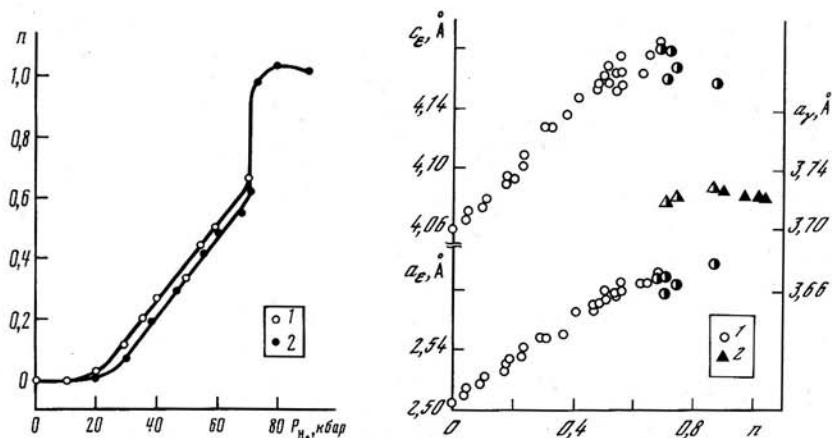


Рис. 3. Растворимость водорода в кобальте. 1 — при 250°С, 2 — при 350°С

Рис. 4. Зависимости параметров подрешетки кобальта в растворах Co—H от концентрации водорода  $n$  при  $T = -190^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении. 1 — параметры  $a_\epsilon$  и  $c_\epsilon$  для фаз с г.п.у. подрешеткой; 2 — параметры  $a_\gamma$  для фаз с г.ц.к. подрешеткой. Наполовину зачерненные символы соответствуют двухфазным образцам

Что же касается растворимости водорода при  $T = 350^\circ\text{C}$ , то, как видно из рис. 3, при  $P_{\text{H}_2} \leq 70$  кбар зависимость  $n(P_{\text{H}_2})$  близка к таковой при  $T = 250^\circ\text{C}$ , а при  $P_{\text{H}_2} \geq 70$  кбар концентрация водорода в образцах скачком возрастает до  $n \approx 1$ .

Результаты рентгеновского исследования образцов, насыщенных водородом при высоком давлении и  $250 \leq T \leq 350^\circ\text{C}$ , приведены на рис. 4. Образцы с содержанием водорода до  $n \approx 0,6$  представляют собой однофазные твердые растворы на базе г.п.у. ( $\epsilon$ ) подрешетки кобальта, параметры которой  $a_\epsilon$  и  $c_\epsilon$  монотонно и приблизительно линейно возрастают с концентрацией водорода при незначительном уменьшении отношения  $c_\epsilon/a_\epsilon$ , что согласуется с данными [1]. Образцы с  $n > 0,9$  являются твердыми растворами на базе г.ц.к. ( $\gamma$ ) подрешетки кобальта, а образцы с  $0,6 \leq n \leq 0,9$  состоят из смеси  $\epsilon$ - и  $\gamma$ -фаз. После полного выделения водорода при атмосферном давлении и комнатной температуре все изученные образцы имели г.п.у. решетку с теми же значениями параметров, что и исходный  $\epsilon$ -кобальт.

При высоких давлениях в системе Co—H наблюдалось лишь одно фазовое превращение. Логично считать, что это было именно  $\epsilon \rightleftharpoons \gamma$ -превращение, т.е. по меньшей мере однофазные образцы сохранили при закалке ту же кристаллическую структуру, какой они обладали при высоком давлении. Сложнее обстоит дело с двухфазными образцами, которые получились после выдержки при давлениях в области  $\epsilon \rightarrow \gamma$ -перехода: по правилу фаз на  $T$ - $P_{\text{H}_2}$  диаграммах систем Me—H не должно быть двухфазных областей. Представляется наиболее вероятным, что такие образцы просто не успевали достичь равновесного фазового состава в процессе гидрирования при высоком давлении вследствие вялости кинетики этого процесса в районе  $\epsilon \rightarrow \gamma$ -перехода (например, из-за возникающих упругих напряжений). Нельзя, однако, полностью исключить и другую возможность: распад образующейся при высоком давлении  $\gamma$ -фазы с  $n < 0,9$  на  $\epsilon$ -фазу и фазу  $\gamma$  с  $n \geq 0,9$  при закалке образцов вследствие изменения условий термодинамического равновесия  $\epsilon$  и  $\gamma$ -фаз; процессы такого типа подробно рассмотрены в [4].

Следует отметить, что при атмосферном давлении и  $T \geq 450^\circ\text{C}$  в чистом кобальте (без водорода) также происходит  $\epsilon \rightarrow \gamma$ -переход. Экстраполяция температурной зависимости параметра решетки  $\gamma$ -фазы Co на  $T = -190^\circ\text{C}$  дает  $a = 3,538 \text{ \AA}$  (использованы данные [5]). Если полученный в настоящей работе  $\gamma$ -гидрид кобаль-

та с  $n \approx 1$ , обладающий при этих условиях  $a_\gamma = 3,722 \text{ \AA}$ , рассматривать как твердый раствор на базе  $\gamma$ -фазы кобальта, то его образование сопровождается увеличением объема на  $\Delta V_\gamma \approx 1,8 \text{ \AA}^3/\text{атом Co}$ , что близко к значениям  $\Delta V_\gamma$  при образовании гидридов других переходных металлов и сплавов (Ni, Pd, Rh и т.д., ссылки см. в [4]). Интересно, что экстраполяция приблизительно линейных при  $n \leq 0,6$  (см. рис. 4) зависимостей  $a_\epsilon(n)$  и  $c_\epsilon(n)$  на  $n = 1$  дает увеличения объема  $\epsilon$ -растворов Co-H примерно ту же величину  $\Delta V_\epsilon \approx 1,82 \text{ \AA}^3/\text{атом Co}$ . Поскольку удельные объемы  $\epsilon$ - и  $\gamma$ -фаз кобальта также близки, открывается возможность проанализировать возможный вид  $T$ - $P_{H_2}$ -диаграммы системы Co-H на основании данных о растворимости водорода в этих фазах.

Действительно, ввиду большого удельного объема молекулярного водорода образование твердых растворов Co-H сопровождается уменьшением объема системы и, следовательно, при данных  $T$  и  $P_{H_2}$  термодинамическое равновесие будет сдвигаться в сторону образования тех твердых растворов, в которых концентрация водорода больше. Согласно данным [6], в  $\gamma$ -растворах водорода на базе сплавов Ni-Co, содержащих до 60 ат.% Co, происходит изоморфный переход  $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ , сопровождающийся скачкообразным увеличением растворимости водорода. Экстраполяция на чистый Co показывает, что на виртуальной  $T$ - $P_{H_2}$ -диаграмме  $\gamma$ -растворов Co-H линия этого перехода должна быть близка к вертикали ( $P_{H_2}$ ) $_{\gamma_1 \rightarrow \gamma_2} \approx 60$ –80 кбар. Таким образом, если при  $P_{H_2} \geq 70$  кбар растворимость водорода в  $\gamma$ -Co больше, чем в  $\epsilon$ -Co (см. рис. 3), что при меньших значениях давления наиболее вероятно обратное соотношение растворимостей. Из изложенного выше вытекает следующая картина поведения температуры  $T_\gamma$  перехода  $\epsilon \rightarrow \gamma$  в кобальте по мере повышения давления водорода: при  $P_{H_2} \leq 70$  кбар она должна повышаться относительно значений в инертной среде при том же давлении (т.е. должен расширяться температурный интервал устойчивости  $\epsilon$ -растворов Co-H; при этом будут расти и абсолютные значения  $T_\gamma$ , так как в инертной среде  $T_\gamma$  возрастает с наклоном  $(dT_\gamma/dP)_{\text{ин}} \approx 3,3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{кбар}^{-1}$  [7, 1]), достигать максимального значения и затем быстро понижается при  $P_{H_2} \rightarrow (P_{H_2})_{\gamma_1 \rightarrow \gamma_2} \approx 70$  кбар. Имеющиеся экспериментальные данные согласуются с такой зависимостью  $T_\gamma(P_{H_2})$ : в данной работе получен практически вертикальный участок этой зависимости при  $P_{H_2} \approx 70$  кбар и  $250 \leq T \leq 350 \text{ }^\circ\text{C}$ , а в [1] показано, что при  $P_{H_2} \leq 25$  кбар растворение водорода в кобальте приводит к небольшому повышению  $T_\gamma$  относительно ее значений при том же давлении в инертной среде.

Институт физики твердого тела  
Академии наук СССР  
Черноголовка Московской обл.

Поступило  
21 II 1983

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Белаш И.Т., Антонов В.Е., Понятовский Е.Г. – ДАН, 1977, т. 235, № 1, с. 128–131.
2. Thiessen V.G., Antonov V.E., Belash I.T. et al. – Phys. status solidi (a), 1978, vol. 48, № 2, p. K185–K187.
3. Белаш И.Т., Понятовский Е.Г. – Авт. свид. № 741105. Бюл.изобр., 1980, № 22, с. 223.
4. Понятовский Е.Г., Антонов В.Е., Белаш И.Т. – УФН, 1982, т. 137, вып. 4, с. 663–705.
5. Pearson W.B. Handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys-2. In: International series of monographs in metal physics and physical metallurgy/Ed. G.V. Raynor. Oxford: Pergamon Press Ltd., 1967, vol. 8, p. 81, 779.
6. Antonov V.E., Belash I.T., Ponomarev B.K. et al. – Phys. status solidi (a), 1980, vol. 57, № 1, p. 75–80.
7. Kennedy G.C., Newton R.C. In: Solids under pressure, N.Y.; L., 1963, p. 163–178.