

УДК 541.44+538.22

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

**ФАЗОВАЯ T — P -ДИАГРАММА СИСТЕМЫ Ni—H
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 630° К И ДАВЛЕНИЯХ ДО 18 КБАР**

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 5 III 1976)

В работах (1-5) изучались при комнатной температуре и различном давлении образование и устойчивость гидрида никеля. Фазовая же диаграмма системы Ni—H при температурах, отличных от комнатной, и высоком давлении водорода ранее не изучалась. В настоящей работе исследованы величины давлений образования и разложения гидрида никеля до 623° К и зависимость точек Кюри T_c твердого раствора Ni(H) от давления водорода. Полученная фазовая диаграмма приведена на рис. 1.

Образцы изготовляли из фольги электролитического никеля толщиной 0,1 мм. Температуру измеряли (точность $\pm 5^\circ$ К) термопарой хромель—алюмель, давление — манганиновым манометром с точностью $\pm 0,5$ кбар. Термопара и манганиновый манометр были изолированы от прямого воздействия водорода. Точки Кюри твердого раствора Ni(H) определяли методом дифференциального трансформатора (6) по температурной зависимости начальной магнитной проницаемости μ_0 (рис. 2). Кривые $\mu_0 = \mu_0(T)$ снимали в процессе непрерывного нагрева и охлаждения со средней скоростью $5^\circ \text{К} \cdot \text{мин}^{-1}$. Как видно из рис. 2, скачок величины μ_0 , оставаясь приблизительно постоянным по величине, растягивается с повышением давления на все больший интервал температур, а T_c понижается с 627°К при $P=1$ бар до 551°К при $P=12,5$ кбар (см. также рис. 1). У чистого никеля в нейтральной среде при давлениях до 20 кбар происходит слабое линейное повышение T_c с давлением ($dT_c/dP=0,3 \pm 0,1^\circ \text{К} \cdot \text{кбар}^{-1}$), причем форма кривой $\mu_0 = \mu_0(T)$ практически не изменяется (7). Следовательно, наблюдаемые нами эффекты обусловлены увеличением содержания водорода в никеле по мере роста давления.

Давления образования и разложения гидрида NiH_{1-x} определяли по изотермическим кривым зависимости электросопротивления от давления. Кривые $R=R(P)$ строили по точкам, через интервалы 0,5—1 кбар. В каждой точке образец выдерживали 30 мин., а на график наносили конечные значения его сопротивления. Типичная кривая $R=R(P)$ при 524°К приведена на рис. 3. Сопротивление образца твердого раствора Ni(H) при повышении давления быстро растет за счет увеличения содержания водорода, достигает максимума и затем резко падает вследствие превращения:



При дальнейшем повышении давления в области устойчивости NiH_{1-x} сопротивление продолжает понижаться, по-видимому, вследствие приближения состава гидрида к стехиометрическому. Скачок сопротивления, сопровождающий фазовое превращение при снятии давления, всегда менее резок и растянут на большой интервал давлений. Тот факт, что при комнатной температуре этот скачок соответствует разложению гидрида, был

проведен рентгенографически в работе (8). За давление образования гидроида принимали величину $P_{обр}$, соответствующую максимуму сопротивления, который всегда ярко выражен, а за давление разложения $P_{разл}$ условно принимали давление, соответствующее половине обратного скачка электросопротивления по высоте, как показано на рис. 3. Экстраполяция полученных таким методом кривых образования и разложения NiH_{1-x} к комнатной температуре дает величины, хорошо согласующиеся с данными (3) и (4).

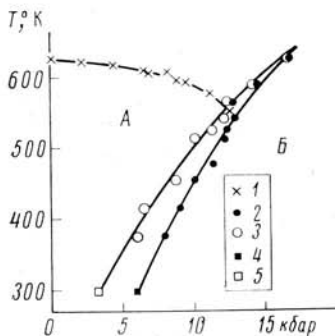


Рис. 1

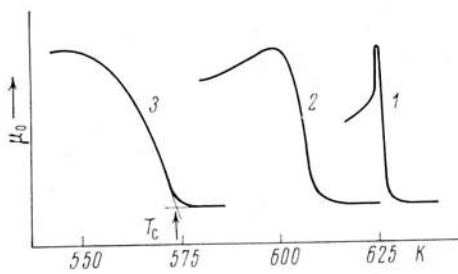


Рис. 2

Рис. 1. Фазовая $T - P$ -диаграмма системы $Ni - H$; области: $A - Ni(H)$, $B - NiH_{1-x}$. Обозначения: 1 — точки Кюри; 2 — давления образования гидроида никеля $P_{обр}$; 3 — давления разложения гидроида $P_{разл}$; 4 — $P_{обр}$ (3); 5 — $P_{разл}$ (4)

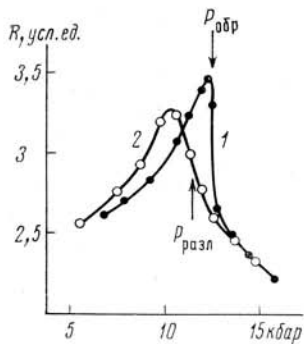


Рис. 3

Рис. 2. Изобарические кривые магнитной проницаемости $\mu_0 = \mu_0(T)$: 1 — 1 бар; 2 — 6,5 и 3 — 11,1 кбар. На кривой, соответствующей давлению 11,1 кбар, показан способ определения точки Кюри

Рис. 3. Зависимость электросопротивления системы $Ni - H$ от давления при $524^\circ K$: 1 — при повышении давления, 2 — при понижении давления

При $T \geq 450^\circ K$ насыщение временных зависимостей $R = R(\tau)$ при постоянных T и P происходит в однофазных областях за $\Delta\tau \leq 5$ мин., а в интервалах образования или разложения гидроида за $\Delta\tau \leq 20$ мин. По мере приближения к комнатной температуре процессы образования и распада насыщенного твердого раствора и гидроида растягиваются на многие часы.

Как видно из рис. 1, с повышением температуры давления образования и распада NiH_{1-x} увеличиваются, гистерезис фазового превращения уменьшается и практически становится равным нулю при $623^\circ K$ и 16,3 кбар. Согласно литературным данным, гидрид никеля образуется как фаза внедрения на базе г.ц.к. решетки никеля (9, 10). Таким образом, при образовании гидроида никеля NiH_{1-x} тип кристаллической решетки никеля не меняется, а лишь скачкообразно возрастает ее параметр. Можно ожидать, что $T - C$ сечение фазовой диаграммы $Ni - H$ будет подобно фазовой $T - C$ диаграмме $Pd - H$ (11): с куполом распада и областью непрерывной растворимости при более высоких температурах. В этом случае равновесная кривая

процесса (1) на T - P -сечении при $T > 623^\circ \text{K}$ и $P > 16,3$ кбар должна оканчиваться в критической точке.

Авторы благодарят А. Н. Грачева и К. А. Пересаду за постоянную помощь при подготовке и проведении экспериментов.

Институт физики твердого тела
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
3 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ B. Baranowski, R. Wiśniewski, Bull. Acad. Polon. Sci., v. 14, 273 (1966). ² B. Baranowski, K. Bocheńska, S. Majchrzak, Roczniki. Chem., v. 41, 2071 (1967). ³ T. Skośkiewicz, Phys. Stat. Sol. (a), v. 6, 29 (1971). ⁴ B. Baranowski, K. Bocheńska, Roczniki. Chem., v. 38, 1419 (1964). ⁵ R. Wiśniewski, A. J. Rostocki, Phys. Stat. Sol. (b), v. 51, K15 (1972). ⁶ Г. Т. Дубовка, Е. Г. Понятовский, ФММ, т. 33, 640 (1972). ⁷ Г. Т. Дубовка, Е. Г. Понятовский, ДАН, т. 206, 83. (1972). ⁸ B. Baranowski, K. Bocheńska, Zs. phys. Chem., N. F., v. 45, 140 (1965). ⁹ A. Janko, Bull. Acad. Polon. Sci., v. 8, 131 (1960). ¹⁰ E. Wollan, J. Cable, W. Koehler, J. Phys. Chem. Solids, v. 24, 1141 (1963). ¹¹ A. J. Maeland, T. R. P. Gibb, J. Phys. Chem., v. 65, 1270 (1961).