

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

ИЗМЕНЕНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ РАЗМЕРОВ ОБРАЗЦОВ НИКЕЛЯ
ПРИ ГИДРИРОВАНИИ*(Представлено академиком Ю.А. Осипьяном 17 I 1984)*

Концентрированные растворы водорода в никеле (γ_2 -фаза) термодинамически устойчивы лишь при высоких давлениях водорода (рис. 1). Образцы, синтезированные при высоких давлениях, можно, однако, сохранять и изучать и при атмосферном давлении, так как уже при температурах порядка комнатной водород выделяется из них довольно медленно, а при $T \lesssim -20^\circ\text{C}$ вообще практически перестает выделяться. В таких метастабильных (относительно распада на металл и молекулярный водород) образцах область непрерывной растворимости водорода в никеле (область существования γ_1 -фазы) ограничена атомным отношением водород/металл $n \lesssim 0,2$; при концентрациях $0,02 \lesssim n \lesssim 0,7$ образцы состоят из смеси фаз γ_1 и γ_2 , а от $n \approx 0,7$ до $n \approx 1,25$ простирается область гомогенности γ_2 -фазы [1]. Как γ_1 - так и γ_2 -фаза представляют собой твердые растворы внедрения водорода на базе ПЦК решетки никеля [1–3].

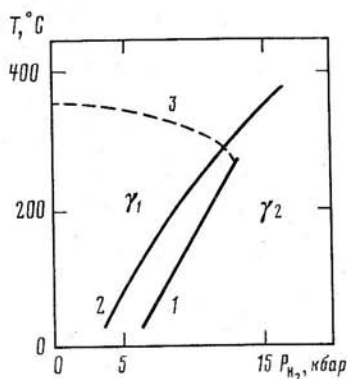
Целью данной работы было выяснение вопроса, совпадает ли реальный объем (геометрические размеры) γ_2 -образцов Ni–H с объемом, рассчитанным по величине параметра кристаллической решетки. Постановка такого вопроса была обусловлена следующим.

Одной из особенностей γ_2 -растворов Ni–H является слабая зависимость параметра решетки от состава: при комнатной температуре изменение n от 0,7 до $\approx 1,2$ приводит к изменению параметра $a(n)$ лишь в пределах 3,72–3,735 Å, т.е. $\approx 0,4\%$, в то время как образование γ_2 -фазы сопровождается скачкообразным увеличением параметра решетки от $a(0) = 3,524$ Å до $a(0,7) \approx 3,72$ Å, т.е. на $\approx 5,6\%$ [3]. В принципе возможны две различные причины понижения скорости возрастания и даже уменьшения периода решетки раствора при увеличении концентрации компонента внедрения: 1) увеличение сил межатомной связи, обусловленное особенностями электронного строения фазы внедрения; 2) возрастание числа вакансий в металлической подрешетке. В первом случае реальный объем образца $V(n)$ должен совпадать с объемом $V_p(n)$, рассчитанным по параметру решетки, а во втором – превышать его, так как при удалении атома металла из внутреннего узла и помещении его на поверхность объем, приходящийся на атом металла в образце, увеличивается, а объем, приходящийся на узел решетки, уменьшается (см., например, [4]).

В настоящее время известно уже довольно много различных растворов внедрения на базе ПЦК решетки переходного металла, в которых наблюдается слабое изменение (например, в растворах Zr–C) и даже уменьшение (Zr–N, Hf–N) параметра решетки при увеличении содержания компонента внедрения X вблизи стехиометрии MeX [5]. Измерение плотности для одной из систем растворов такого типа (Ti–O) показало наличие большого числа вакансий в подрешетке титана (от $\approx 4\%$ при составе TiO_{0,89} до $\approx 26\%$ для TiO_{1,33}, см. [6]). Представлялось вполне вероятным, что аналогичные явления могут происходить и в γ_2 -растворах Ni–H.

Исследование возможности образования значительного числа вакансий в ме-

Рис. 1. Фазовая T - P_{H_2} -диаграмма системы Ni-H [3]. 1 — линия $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ -переходов; 2 — линия $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$ -переходов; 3 — линия точек Кюри γ_1 -растворов (γ_2 -растворы парамагнитны при $T \geq 4,2$ К [1]). При $P_{H_2} = 17 \pm 1,5$ кбар и $T = 390 \pm 40$ °С линия превращения $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2$ заканчивается в критической точке типа жидкость-пар



таллической подрешетке γ_2 -растворов Ni-H приобрело особый интерес в связи с существованием растворов сверхстехиометрической концентрации $n > 1$ [3]. Дело в том, что при $n \approx 0,7$ водород занимает в решетке никеля октаэдрические междоузлия [7], число которых в ГЦК решетке равно числу узлов. Даже при заполнении

всех этих междоузлий в бездефектной решетке раствор, следовательно, будет иметь состав $n = 1$. Образование же растворов с $n > 1$ может осуществляться двумя различными способами (не исключена, впрочем, и их суперпозиция): либо путем заполнения части междоузлий второго типа — тетраэдрических, число которых в ПЦК решетке равно удвоенному числу узлов, либо путем увеличения концентрации вакансий в металлической подрешетке (водород при этом может продолжать занимать лишь октапоры, число которых возрастает по отношению к числу атомов никеля). В первом случае $V = V_p$, во втором V превышает V_p , причем весьма существенно. Например, если при $n = 1,15$ водород занимает лишь октапоры, то, как несложно подсчитать, $V(1,15) \geq 1,15 V_p(1,15) \approx 1,36 V(0)$. Таким образом, изучение реального объема γ_2 -образцов Ni-H позволило сделать выбор между двумя возможными структурами растворов с $n > 1$.

Образцы, изученные в данной работе, имели форму стерженьков диаметром $\approx 0,7$ мм, длиной ≈ 6 мм и вытачивались из поликристаллического никеля НО на токарном станке, после чего их поверхность шлифовалась и полировалась. Для снятия механических напряжений образцы отжигали в вакууме при 800 °С в течение нескольких минут и затем закаливали в воде.

Гидрирование образцов осуществлялось путем выдержки при фиксированных значениях температуры (от 250 до 300 °С) и давления водорода (до 20 кбар) в области образования γ_2 -фазы на T - P_{H_2} -диаграмме системы Ni-H (рис. 1), метод сжатия водорода описан в [8]. Время выдержки выбиралось достаточно большим (24 – 36 ч), чтобы содержание водорода в образцах успевало достичь равновесного для данных T и P_{H_2} значения (одновременно с исследуемыми образцами в камеру высокого давления помещались также образцы никеля в виде фольги толщиной $0,05$ мм, для гидрирования которых заведомо требовалось меньше времени; длительность выдержки считалась достаточной, если составы всех образцов совпадали). По завершении выдержки камеру с образцами быстро охлаждали до ≈ -20 °С, давление снижали до атмосферного, образцы извлекали из камеры и в дальнейшем хранили в жидком азоте.

Размеры образцов определяли при атмосферном давлении и комнатной температуре с помощью измерительного микроскопа. Точность определения диаметра образцов составляла $\approx 0,002$ мм, длины — около $0,004$ мм, что позволяло оценивать изменение объема при гидрировании с точностью $\approx \pm 0,3\%$. При образовании γ_2 -фазы форма образцов, однако, заметно отклонялась от цилиндрической, и точность определения объема γ_2 -образцов снижалась до $\pm 2\%$. Процедура измерения занимала 5 – 7 мин; потери водорода из γ_2 -образцов за это время не превышали $\delta n \approx 0,02$. Состав образцов определяли с точностью 3% от измеряемой величины по объему водорода, выде-

лившегося из них при атмосферном давлении и комнатной температуре (для полного выделения водорода из γ_2 -образцов требовалось 3–5 суток).

В области температур и давлений водорода, при которых производилось гидрирование образцов, равновесная концентрация γ_2 -растворов Ni–H сильно зависит от T и P_{H_2} , увеличиваясь с повышением давления и уменьшаясь с повышением температуры [3]. Выдержкой при различных значениях T и P_{H_2} получены восемь γ_2 -образцов с содержанием водорода от $n = 0,81$ до $n = 1,15$. Измерения показали, что при атмосферном давлении и комнатной температуре увеличение объема у всех этих образцов после гидрирования лежит в пределах $17 \pm 2\%$, т.е. в пределах ошибки измерения совпадает с вычисленным по изменению параметра решетки ($\approx 18\%$). Следовательно, если при гидрировании никеля в его решетке и появляются дополнительные вакансии, их концентрация C_v во всяком случае не превышает относительной погрешности определения объема образцов $\approx 2\%$. Такая концентрация вакансий явно недостаточна для того, чтобы существенно изменить зависимость параметра решетки γ_2 -растворов от состава, так как при образовании вакансий в ПЦК металлах параметр их решетки уменьшается лишь на величину $\approx (0,2/3)C_v$ [4], что в нашем случае может составить порядка 0,1%. Таким образом, наблюдаемая слабая зависимость $a(n)$ для γ_2 -растворов Ni–H обусловлена увеличением сил межатомной связи в растворах по мере повышения концентрации водорода.

Что же касается растворов Ni–H с $n > 1$, то из проведенных измерений следует, что по крайней мере в образцах с $n \geq 1,02$ водород обязан хотя бы частично заплывать тетраэдрические междоузлия. Следует признать, что этот результат оказался для нас довольно неожиданным. Простейшие кристаллохимические расчеты показывают, что при неизменном значении параметра решетки эффективный объем атома в тетраэдрическом междоузлии должен быть примерно в 6 раз меньше, чем в октаэдрическом (см., например, [5]). Следовательно, состояния атомов водорода в тетра- и октапорах решетки никеля обязаны качественно различаться. В то же время расчеты (правда, несамосогласованные) показали почти полную идентичность зонных структур для гидридов NiH, в которых водород занимал октапоры (структура типа NaCl) и половину тетрапор (структура типа ZnS) [9]. Таким образом, пока можно лишь констатировать, что вопрос о состоянии водорода в γ_2 -растворах Ni–H еще нуждается в дальнейшем серьезном исследовании.

Остановимся теперь несколько более подробно на результатах наших измерений геометрических размеров образцов Ni–H. Данные исследования γ_2 -образцов с минимальным и максимальным содержанием водорода, приведенные в табл. 1 (образцы № 1 и № 2), иллюстрируют интересную особенность поведения размеров всех измеренных образцов при гидрировании: уменьшение отношения их длины к диаметру. Это отношение продолжало уменьшаться и при удалении водорода. Здесь, однако, следует отметить, что вследствие хорошо известного явления растрескивания образцов в процессе выделения водорода из никеля при атмосферном давлении [10] объем образцов также не возвращался к исходному значению (см. табл. 1, строка 3). Избежать растрескивания можно, удалив водород из образца при достаточно высоком давлении, которое воспрепятствовало бы раскрытию трещин, что и было проделано в одном из экспериментов (см. табл. 1, строка 4). Образец № 4 предварительно насытили водородом при тех же условиях, что и образец № 2, а затем выделили из него основное количество водорода путем выдержки при $P_{H_2} = 8$ кбар и $T = 300^\circ\text{C}$, т.е. в условиях, когда в системе Ni–H устойчивой является γ_1 -фаза (см. рис. 1). Как видно из сравнения с данными для образца № 5, состав и объем образца № 4 после такой обработки вернулись к значениям, близким к характерным для γ_1 -образцов, получаемых при $P_{H_2} = 8$ кбар и $T = 300^\circ\text{C}$, но образец стал заметно короче и толще.

Касааясь причин наблюдаемого поведения размеров образцов никеля при гидрировании и дегидрировании, можно заметить следующее. При гидрировании нике-

Т а б л и ц а 1

Данные исследования образцов Ni-H при атмосферном давлении и комнатной температуре

№ обр.	Условия получения	n	d_0 , мм	l_0 , мм	$\frac{(V-V_0)}{V_0}, \%$	$\frac{(d-d_0)}{d_0}, \%$	$\frac{(l-l_0)}{l_0}, \%$	$d-d_0$, мм	$l-l_0$, мм
1	24 ч, $P_{H_2} = 17$ кбар, $T = 300^\circ C$	0,81	0,697	5,737	17,1	7,9	0,6	0,055	0,032
2	36 ч, $P_{H_2} = 20$ кбар, $T = 250^\circ C$	1,15	0,676	5,944	17,7	8,0	0,9	0,054	0,056
3	Образец № 2 после 6 сут при $P = 1$ бар, $T \approx 20^\circ C$	$\leq 0,01$	0,676	5,944	6,1	4,0	-1,9	0,027	-0,113
4	36 ч, $P_{H_2} = 20$ кбар, $T = 250^\circ C$, затем 9 ч при $P_{H_2} = 8$ кбар и $T = 300^\circ C$	0,03	0,695	6,016	1,5	1,6	-1,6	0,011	-0,096
5	24 ч, $P_{H_2} = 8$ кбар, $T = 300^\circ C$	0,02	0,743	5,991	1,2	0,5	0,1	0,004	0,006

Пр и м е ч а н и е. d — диаметр образцов; l — длина; V — объем; индексом 0 помечены величины, относящиеся к исходным образцам никеля.

ля образование γ_2 -фазы начинается с поверхности образца, и граница раздела фаз движется внутрь образца параллельно поверхности [11]. Механические напряжения, возникающие при движении этой границы вследствие большого различия молярных объемов никеля и γ_2 -фазы Ni-H, вызывают пластическую деформацию материала образца; самым легким направлением пластического течения γ_2 -фазы является направление, перпендикулярное границе раздела фаз. Если образцы, как в нашем случае, имеют цилиндрическую форму, то к тому моменту, когда фронт γ_2 -фазы дойдет с боковой поверхности до центра образца, фронт, движущийся с торца, успеет пройти примерно то же расстояние $\approx d_0/2$. Следовательно, абсолютные значения увеличения диаметра образца и его длины также должны быть одного порядка величины, что и наблюдается в эксперименте (см. две последние колонки в табл. 1 для образцов № 1 и № 2). Механизм распада γ_2 -растворов иной, чем их образования: дегидрирование образцов происходит в основном путем выделения частиц обедненной водородом фазы по всему объему образца [10, 12]. Это приводит к более однородному изменению размеров образцов, чем при гидрировании, и конечные значения отношения l/d оказываются меньше исходных. Отметим, что не так давно [13] аналогичные изменения размеров образцов были обнаружены при гидрировании и дегидрировании палладия — ближайшего аналога никеля; по всей видимости, эти изменения были вызваны теми же причинами.

Институт физики твердого тела
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
19 I 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. Тиссен В.Г., Антонов В.Е., Белаш И.Т. и др. — ДАН, 1978, т. 242, № 6, с. 1390–1392.
2. Baranowski B., Wiśniewski R. — Bull. Acad. Polon. Sic. Ser. sci. chim., 1966, vol. 14, № 4, p. 273–276.
3. Антонов В.Е., Белаш И.Т., Понятовский Е.Г. — ДАН, 1977, т. 233, № 6, с. 1114–1117.
4. Томпсон М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах. М.: Мир, 1971, с. 367.
5. Андриевский Р., Уманский Я. Фазы внедрения. М.: Наука, 1977, с. 240.
6. Гольшмидт Х.Дж.

Сплавы внедрения. М.: Мир, 1971, вып. 1. 424 с. 7. Wollan E.O., Cable J.W., Koehler W.C. — J. Phys. Chem. Solids, 1963, vol. 24, № 11, p. 1141–1143. 8. Антонов В.Е., Белаш И.Т., Понятовский Е.Г. В сб.: Физика и техника высоких давлений. Киев: Наукова думка, 1982, вып. 9, с. 65–72. 9. Kulikov N.I., Borzunov V.N., Zvonkov A.D. — Phys. status solidi (b), 1978, vol. 86, № 1, p. 83–91. 10. Boniszewski T., Smith G.C. — J. Phys. Chem. Solids, 1961, vol. 21, № 1/2, p. 115–118. 11. Bauer H.J., Jonitz D. — Z. angew. Phys., 1969, Bd. 28, H. 2, S. 40–43. 12. Jonitz D., Bauer H.J. — Z. Naturforsch., 1978, Bd. 33a, S. 1599–1600. 13. Lewis F.A. — Platinum Metals Rev., 1982, vol. 26, № 2, p. 70–78.

УДК 541.138

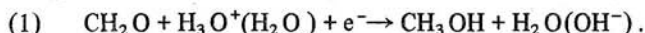
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В.А. БЕНДЕРСКИЙ, А.Г. КРИВЕНКО, В.А. КУРМАЗ

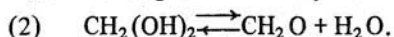
ЭЛЕКТРОДНЫЕ РЕАКЦИИ МЕТАНОЛЬНОГО РАДИКАЛА НА РТУТИ

(Представлено академиком Я.М. Колотыркиным 17 XI 1983)

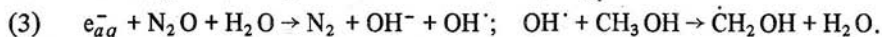
Метанольный радикал CH_2OH считается промежуточной частицей двухэлектронного восстановления формальдегида до метанола [1–3]. Предложенный в [1] механизм включает образование радикала в последовательных реакциях одноэлектронного восстановления и более медленной протонизации (рН 3–9) с последующим быстрым восстановлением радикала с участием донора протонов



Токи восстановления имеют порядок 10^{-5} – 10^{-4} А/см² (потенциал электрода $\varphi = 1,4$ – $1,6$ В*; рН 6,8), а тафелевский наклон составляет 0,05–0,06 В, что объяснено квазиобратимостью первой стадии восстановления. Трудности изучения восстановления формальдегида традиционными электрохимическими методами обусловлены тем, что его лимитирующей стадией является гомогенное образование формальдегида из электрохимически устойчивого метиленгликоля:



В [4, 5] для исследования электродных реакций метанольного радикала использован метод импульсного радиолиза. Эти радикалы получают в облученном растворе метанола содержащем N_2O в качестве акцептора e_{aq}^- :



В [4, 5] сделан вывод о существовании достаточно широкой области потенциалов (от $-1,0$ – $-1,6$ В), в которой радикал электрохимически устойчив. Причиной устойчивости радикала является то, что реакции электрон-протонного переноса типа (1), несмотря на их экзотермичность, протекают весьма медленно, а наблюдаемые токи обусловлены экзотермическим образованием ионов CH_2OH^- и CH_2OH^+ с последующим быстрым гомогенным превращением последних в метанол и формальдегид соответственно. Результаты [4, 5] трудно сопоставить с электрохимическими данными, поскольку квазиравновесное восстановление наблюдается именно в той области потенциалов, где, по [4, 5], метанольный радикал устойчив. Исследования

* Ниже все потенциалы даны относительно насыщенного каломельного электрода.