

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

**ФАЗОВЫЕ  $T-P$  ДИАГРАММЫ СИСТЕМ Ni — D И Ni — H  
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 375° С И ДАВЛЕНИЯХ ДО 20 КБАР**

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 30 XII 1976)

При комнатной температуре в никеле под действием высокого давления как водорода (1), так и дейтерия (2) происходит изоморфное (3, 4) превращение  $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ , сопровождаемое резким увеличением растворимости водорода (дейтерия) в г.д.к. никеле. Ранее (5) нами была изучена  $T-P_{H_2}$  диаграмма системы Ni—H. В данной работе исследована  $T-P_{D_2}$  диаграмма системы Ni—D, а фазовая диаграмма Ni—H продолжена до 375° С и дополнена  $T-C$  сечением.

Образцы изготовляли из фольги электролитического Ni толщиной 0,1 мм. Температуру измеряли термпарой хромель — алюмель, давление — манганиновым манометром с точностью  $\pm 5^\circ$  С и  $\pm 0,5$  кбар соответственно. Термопара и манометр были изолированы от прямого воздействия водорода. Точки Кюри  $T_c$  определяли методом дифференциального трансформатора (6), давление образования и разложения фазы  $\gamma_2$  — по положениям максимумов на изотермах зависимости электросопротивления  $R$  образцов от давления соответственно при его повышении и понижении (см. в (3) рис. 3). Кривые  $T_c = T_c(P)$  и  $R = R(P)$  строили по точкам, изменяя давление ступенями через 0,5—3 кбар. Образец в каждой точке выдерживали при фиксированном давлении до насыщения временных зависимостей как точек Кюри, так и электросопротивления, которые обусловлены диффузионным характером образования твердых растворов внедрения водорода в никеле  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ . На графики наносили конечные значения  $T_c$  и  $R$ . Кинетика процессов в системах Ni—D и Ni—H близка; при температуре  $\geq 250^\circ$  С насыщение временных зависимостей  $R = R(\tau)$  при постоянных  $T$  и  $P$  происходило в однофазных областях за  $\Delta\tau \leq 5$  мин., в интервалах превращений  $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$  и  $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$  за  $\Delta\tau \leq 20$  мин. По мере приближения к комнатной температуре  $\Delta\tau$  растягивалось на многие часы.

Полученные  $T-P_{D_2}$  и  $T-P_{H_2}$  диаграммы приведены на рис. 1. Заметное понижение точек Кюри  $T_c$  с ростом давления свидетельствует о том, что при этом увеличивается растворимость водорода (дейтерия) в  $\gamma_1$ -фазе: точка Кюри никеля в инертной среде линейно растет с давлением ( $dT_c/dP = 0,3 \pm 0,1^\circ \text{С} \cdot \text{кбар}^{-1}$  (7)). Отметим (рис. 1А), что одному и тому же значению  $T_c$  в атмосфере дейтерия соответствует большее давление, чем в водороде. При одинаковой температуре давление разложения фазы  $\gamma_2$  (близкое, по-видимому, к давлению термодинамического равновесия  $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2$  (8)) также больше в дейтерии, чем в водороде, причем этот изотопический эффект возрастает от 0,6 кбар при 25° (3, 2) до ~3,5 кбар при 350° С.

В (9) показано, что на  $T-P_{H_2}$  диаграммах сплавов Ni—Fe с 5, 10 и 15 ат. % Fe кривые равновесия  $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2$  оканчиваются в критических точках; критическая температура  $T_{кр}$  расслоения на фазы  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  растет с уменьшением содержания железа, и экстраполяция на чистый никель дает  $350 < T_{кр} < 430^\circ$ . Положение критической точки в системе Ni—H уточнено в данной работе при изучении фазовой  $T-C$  диаграммы этой системы до 350° (рис. 2). Концентрацию водорода определяли на образцах, получен-

ных закалкой до температуры  $-30^{\circ}\text{C}$  при высоком давлении водорода; выделявшийся при распаде фаз  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  водород вытеснял при комнатной температуре и атмосферном давлении силикон из сосуда с мерными делениями (<sup>10</sup>). При таком способе получения образцов Ni—H потери водорода до помещения их в мерный сосуд пренебрежимо малы (<sup>5</sup>, <sup>11</sup>). Точки, обозначающие на рис. 2 минимальную концентрацию водорода в  $\gamma_2$ -фазе, соответствуют его содержанию в  $\gamma_2$ -образцах, полученных закалкой из точек на  $T$ — $P_{\text{H}_2}$  диаграмме (рис. 1А), лежащих в полосе шириною  $\approx 1,5$  кбар правее кривой  $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$ , которую мы принимаем за кривую равновесия  $\gamma_2 \rightleftharpoons \gamma_1$  (<sup>8</sup>). Максимальная при данной температуре концентрация водорода в  $\gamma_1$ -фазе определялась на  $\gamma_1$ -образцах, закаленных непосредственно из точек на линии  $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$ . Необходимое время выдержек в этих точках для насыщения образцов водородом до равновесных концентраций определя-

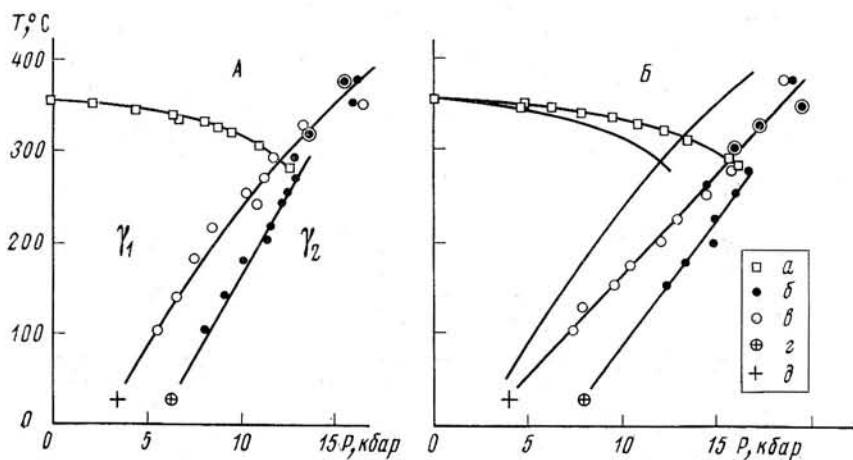


Рис. 1. Фазовые  $T$ — $P$  диаграммы. А — система Ni—H; Б — Ni—D. а — точки Кюри; б — давления переходов  $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ ; в —  $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$ ; г, д — давления этих переходов при  $25^{\circ}\text{C}$  (<sup>1</sup>, <sup>14</sup>, <sup>2</sup>). Кривые точек Кюри и перехода  $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$  в системе Ni—H показаны также на рис. 1Б сплошными линиями

лось из предварительных экспериментов по измерению временных зависимостей электросопротивления при фиксированных  $T$  и  $P_{\text{H}_2}$ .

Из рис. 2 видно, что даже при  $350^{\circ}\text{C}$  образование  $\gamma_2$ -фазы сопровождается резким скачком концентрации водорода и, следовательно, объема, т. е.  $T_{\text{кр}} > 350^{\circ}$ . В этой связи отметим, что исчезновение гистерезиса превращения  $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2$ , являющееся, возможно, удовлетворительным индикатором исчезновения скачка объема при превращении, когда  $T \sim 25^{\circ}$  (<sup>11</sup>), не является таковым при более высоких температурах: гистерезис перехода  $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2$  исчезает в системе Ni—H уже при  $T \sim 300^{\circ}$ , сразу после перехода  $\gamma_1$  в парамагнитное состояние (рис. 1).

Содержание водорода в  $\gamma_2$ -образцах, полученных (после выдержки в течение нескольких часов) закалкой с температур  $150$ — $250^{\circ}\text{C}$  при  $P_{\text{H}_2} = 21$ — $23$  кбар устойчиво превышает атомное отношение водород/металл  $n_{\text{H}} = 1,1$ , эпизодически достигая величин до  $n_{\text{H}} \sim 1,25$  (у двух образцов Ni—D после закалки с  $T = 150^{\circ}$  и  $P_{\text{D}_2} = 23$  кбар были получены  $n_{\text{D}} = 1,04$  и  $1,09 \pm 0,02$ ). В (<sup>4</sup>) показано, что водород в  $\gamma_2$ -образце Ni—H с  $n_{\text{H}} \approx 0,6$  занимает при комнатной температуре октаэдрические междуузлия (октапоры). Поскольку в г.д.к. решетке на каждый узел приходится лишь по одной октапоре, при  $n_{\text{H}} > 1$  водород в никеле обязан хотя бы частично занимать и тетраэдрические междуузлия (тетрапоры, их в г.д.к. решетке по 2 на узел). Насколько нам известно, получить образцы Ni—H с содержанием водорода  $n_{\text{H}} > 1$  до сих пор не удавалось даже при давлении 30 кбар при

комнатной температуре. Чтобы проверить, не происходит ли заполнение тетрапор путем фазового перехода при  $T > 25^\circ \text{C}$ , были промерены в режимах непрерывного нагрева и охлаждения изобары при  $P_{\text{H}_2} = 22$  кбар электросопротивления (от  $-100$  до  $400^\circ \text{C}$ , со скоростью  $5^\circ$  в 1 мин.) и сигнала д.т.а. (от  $-40$  до  $350^\circ$ , со скоростью  $30^\circ$  в 1 мин., исследовался порошок карбонильного никеля). Аномалии на этих кривых отсутствуют. Возможно, при условиях опыта химические потенциалы водорода в окта- и тетрапорах близки, и степень заполнения этих междоузлий плавно меняется с температурой.

На рис. 3 приведены результаты измерения на дифрактометре УРС-50ИМ на излучении  $\text{FeK}_\alpha$  зависимости  $\Delta V_0 = V(n_{\text{H}}) - V(0)$ , где  $\Delta V_0$  — разность объемов элементарных ячеек никеля с содержанием водорода  $n_{\text{H}}$  и без водорода при атмосферном давлении и комнатной температуре. Наши

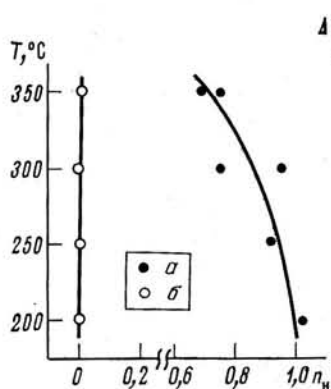


Рис. 2

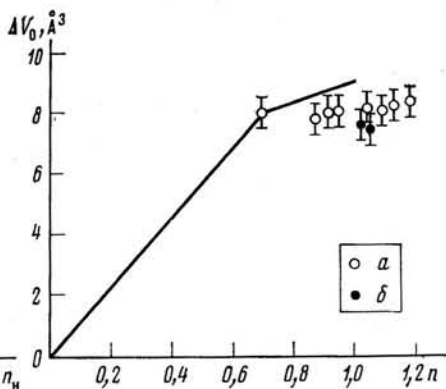


Рис. 3

Рис. 2. Фазовая  $T-C$  диаграмма системы  $\text{Ni}-\text{H}$ .  $a$  — минимальная при данной температуре концентрация водорода в  $\gamma_2$ -фазе;  $b$  — максимальная в  $\gamma_1$  (см. текст)

Рис. 3. Зависимость  $\Delta V_0 = V(n_{\text{H}}) - V(0)$ .  $a$  — наши данные для системы  $\text{Ni}-\text{H}$ ;  $b$  — для  $\text{Ni}-\text{D}$ , сплошная линия — данные <sup>(12)</sup>

результаты удовлетворительно согласуются с зависимостью, изображенной на рис. 3 сплошной линией, которая, как показано в <sup>(12)</sup>, справедлива для всех растворов водорода в г.ц.к. металлах, исследованных к моменту выхода <sup>(12)</sup>: в  $\text{Ni}$  и сплавах  $\text{Ni}-\text{Cu}$ ,  $\text{Pd}$  и его сплавах с  $\text{Ir}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Cu}$ . Значит, изменение характера зависимости  $\Delta V_0 = \Delta V_0(n_{\text{H}})$  при  $n_{\text{H}} > 0,75$  (см. рис. 3) у перечисленных растворов может быть обусловлено и общей причиной — началом заполнения водородом тетрапор.

Отметим, что внедрение в тетрапоры и в октапоры с одинаковым эффективным радиусом должно приводить к большему растяжению кристаллической решетки металла в случае заполнения тетрапор, так как их геометрические размеры существенно меньше. Наблюдаемый обратный эффект (рис. 3) обусловлен, по-видимому, тем, что водород в тетрапорах имеет значительно меньший, чем в октапорах, эффективный радиус, т. е. состояния водорода в тетра- и октапорах принципиально различны.

Из рис. 2 видно, что в исследованном интервале температур минимальная концентрация водорода в  $\gamma_2$ -фазе  $n_{\text{H}} \geq 0,75$  (при которой, по-видимому, начинается частичное заполнение тетрапор). Возможно, этим и объясняется сильная асимметрия  $T-C$  диаграммы системы  $\text{Ni}-\text{H}$  в отличие от подобной диаграммы  $\text{Pd}-\text{H}$ , где максимальное значение  $n_{\text{H}}$  вдоль линии двухфазного равновесия не превышает 0,6 <sup>(13)</sup>.

Отметим в заключение, что полученный закалкой при высоком давлении водорода  $\gamma_2$ -образец  $\text{Ni}-\text{H}$  с  $n_{\text{H}} = 1,18 \pm 0,02$  не перешел в сверхпроводящее состояние вплоть до  $T = 1,2^\circ \text{K}$ .

Авторы благодарят К. А. Пересаду и А. Н. Грачева за постоянную помощь в проведении экспериментов, Н. А. Тулину за проведение низкотемпературных измерений и В. Ш. Шехтмана за предоставление рентгеновской аппаратуры.

Институт физики твердого тела  
Академии наук СССР  
Черноголовка Московской обл.

Поступило  
29 XII 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> T. Skośkiewicz, Phys. Status Solidi (a), v. 6, 29 (1971). <sup>2</sup> A. Stroka, A. Freilich, Roczn. Chem., v. 44, 235 (1970). <sup>3</sup> A. Janko, Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. sci. chim., v. 8, 131 (1960). <sup>4</sup> E. Wollan, J. Cable, W. Koehler, J. Phys. Chem. Solids, v. 24, 1141 (1963). <sup>5</sup> Е. Г. Полятовский, В. Е. Антонов, И. Т. Белаш, ДАН, т. 229, 391 (1976). <sup>6</sup> Г. Т. Дубовка, Е. Г. Полятовский, ФММ, т. 33, 640 (1972). <sup>7</sup> Г. Т. Дубовка, Е. Г. Полятовский, ДАН, т. 206, 83 (1972). <sup>8</sup> B. Baranowski, K. Wocheńska, Zs. Phys. Chem., N. F., B. 45, 140 (1965). <sup>9</sup> Е. Г. Полятовский, В. Е. Антонов, И. Т. Белаш, ДАН, т. 230, 649 (1976). <sup>10</sup> Е. Г. Полятовский, И. Т. Белаш, ДАН, т. 229, 1171 (1976). <sup>11</sup> M. Krukowski, B. Baranowski, J. Less-Common Metals, v. 49, 385 (1976). <sup>12</sup> B. Baranowski, S. Majchrzak, T. B. Flanagan, J. Phys., Ser. F., Metal Phys., v. 1, 258 (1971). <sup>13</sup> М. М. Антонова, Свойства гидридов металлов, Киев, «Наукова думка», 1975, стр. 11. <sup>14</sup> B. Baranowski, K. Wocheńska, Roczn. Chem., v. 38, 1419 (1964).