

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

---

на правах рукописи

Шолин Илья Александрович

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРИДОВ ВЫСОКОГО  
ДАВЛЕНИЯ**

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Научный руководитель:  
доктор физ.-мат. наук  
В.Е. Антонов

Черноголовка – 2020

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Введение</b>	3
<b>Глава 1. Экспериментальные методики</b>	15
1.1. Сборка с печкой из нихромовой проволоки	16
1.2. Сборка с графитовой печкой	16
1.3. Рабочая зона камеры высокого давления	17
1.4. Закалка гидридов высокого давления	18
1.5. Термодесорбционный анализ (ТДА)	20
1.6. Рентген-дифракционные исследования	22
<b>Глава 2. Термодинамический анализ фазовых диаграмм систем     Me-H с водородом, присутствующим в избытке</b>	23
2.1. Правила, определяющие топологию фазовых диаграмм	23
2.2. Фазовые диаграммы, построенные на осях давление- температура	25
2.3. Аналог уравнения Клапейрона-Клаузиуса	29
2.4. Соотношения аддитивности и вырожденные тройные точки на фазовых диаграммах, построенных на осях давление- температура	31
2.5. Проекция фазовых диаграмм на плоскость температура- концентрация	34
Заключение по главе 2	38
<b>Глава 3. NH<sub>3</sub>BN<sub>3</sub> как внутренний источник водорода для ячеек     высокого давления</b>	40
3.1. Образцы и экспериментальные методики	44
3.2. Результаты и их обсуждение	45
Заключение по главе 3	49
<b>Глава 4. Система Mo-H при высоких давлениях и температурах</b>	51
4.1. Образцы и экспериментальные методики	53
4.2. Изотерма растворимости водорода в молибдене при 600 °С	54
4.3. Исправленная <i>T-P</i> диаграмма системы Mo-H	57
4.4. Состав и параметры решетки ε и α-фаз в системе Mo-H	59

4.5.	Расхождение между результатами настоящей работы и статьи [63]	62
4.6.	Расхождение между результатами настоящей работы и статьи [20]	64
	Заключение по главе 4	69
<b>Глава 5.</b>	<b>Растворимость дейтерия и водорода в ГЦК фазе железа</b>	<b>70</b>
5.1.	Образцы и экспериментальные методики	73
5.2.	Растворимость дейтерия в ГЦК железе при давлении 6.3 ГПа	74
5.3.	Температура превращения $\epsilon' \leftrightarrow \gamma$ в системе Fe-D при давлении 6.3 ГПа	77
5.4.	Парциальный объем дейтерия и водорода в ГЦК железе	80
5.5.	Объемное расширение ГЦК и ГПУ 3d-металлов при заполнении атомами водорода октаэдрических и тетраэдрических междоузлий	81
	Заключение по главе 5	84
<b>Глава 6.</b>	<b>Гидрирование и дегидрирование сплавов палладия с золотом, медью и серебром</b>	<b>85</b>
6.1.	Образцы и экспериментальные методики	89
6.2.	Объемный эффект растворения водорода в ГЦК сплавах Pd-Au при 300 °С	89
6.3.	Объемный эффект растворения водорода в ГЦК сплавах Pd-Au при 600 °С	91
6.4.	Поверхностные выделения $\alpha$ -фазы	94
6.5.	Положение границы двухфазной области ( $\alpha + \beta$ ) в системе Pd-Au-H	102
6.6.	Объемный эффект растворения водорода в ГЦК сплавах Pd-Cu и Pd-Ag	106
6.7.	Двухфазный распад твердых растворов Pd-Cu-H	110
	Заключение по главе 6	113
	<b>Список используемой литературы</b>	<b>114</b>
	<b>Апробация</b>	<b>124</b>

## Введение

Одним из основных стимулов интенсивного изучения гидридов металлов на протяжении многих десятилетий является необычность их физических свойств, таких как аномально высокие скорости диффузии (во многих системах Me-H фазовое равновесие быстро достигается при комнатной или даже более низкой температуре) [1]; сверхпроводимость с сильным обратным изотопным эффектом (наблюдается в системах Pd-H/D [2–3], Ti-H/D [4], Mo-H/D [5]) и сверхпроводимость с очень высокой критической температурой (на сегодняшний день рекордное значение  $T_c = 250–260$  К достигнуто в системе La-H [6,7]); образование «избыточных» вакансий (с концентрациями до 10–30%) в металлической решетке гидридов d-металлов при высоких давлениях и температурах [1]; гигантский туннельный эффект водорода в  $\alpha$ -Mn (один из очень немногих квантовых эффектов, сохраняющихся при температурах выше точки кипения азота) [8,9]. Гидриды металлов также находят техническое применение в качестве материалов для хранения водорода и энергии, причем бинарные гидриды важны как часть реакций разложения других гидридов (см., например, [10]).

Высокое давление является мощным инструментом для синтеза новых соединений, содержащих водород, поскольку оно значительно увеличивает свободную энергию Гиббса газообразного водорода, тем самым увеличивая термодинамическую стабильность обогащенных водородом фаз.

В погоне за максимальной температурой сверхпроводящего перехода за последние годы с использованием алмазных наковален при давлениях до 100 ГПа и выше было синтезировано большое количество новых гидридов, в том числе, ГЦК-RhH<sub>2</sub> [11], ГЦК-CoH<sub>2</sub> [12], ГПУ-MoH<sub>1+ $\delta$</sub>  [13], ГПУ-WH<sub>1+ $\delta$</sub>  [14,15], ГПУ-Cr<sub>2</sub>H<sub>3</sub> и ГПУ-CrH<sub>2</sub> [16], ГПУ-TaH<sub>2.2</sub> [17], ГПУ-NbH<sub>2</sub> и дГПУ-NbH<sub>2.5</sub> [18]; где ГЦК – гранецентрированная кубическая структура, ГПУ – гексагональная плотноупакованная структура, дГПУ – двойная ГПУ. Следует, однако, отметить, что ни положение атомов H в металлической решетке, ни содержание водорода в этих гидридах никогда не определялись экспериментально (за исключением

содержания Н в ГПУ-TaH<sub>2.2</sub> [17]). Эти параметры получали, сравнивая экспериментально измеренные барические зависимости атомного объема с результатами расчетов *ab initio*. Итоги такого сравнения можно рассматривать только как предварительные, поскольку расчеты выполняются для стехиометрических соединений, тогда как гидриды d-металлов могут иметь нестехиометрический состав, варьирующийся в широких пределах в зависимости от давления и температуры окружающего газа H<sub>2</sub> [1].

В середине 1970-ых годов в лаборатории физики высоких давлений ИФТТ РАН был изобретен метод сжатия газообразного водорода и синтеза гидридов металлов в камерах высокого давления типа «Тороид» [19] с рабочим объемом до 1 см<sup>3</sup>. Некоторые свойства гидрируемых образцов (электросопротивление, магнитную проницаемость, тепловыделение при фазовых переходах) можно было изучать непосредственно под давлением. Наиболее продуктивным подходом оказалось, однако, насыщение водородом относительно массивных образцов (10–50 мм<sup>3</sup>), их закалка до температуры жидкого азота и последующее исследование полученных образцов в метастабильном состоянии при атмосферном давлении (так называемый метод термобарической закалки). Использовались рентгеновская и нейтронная дифракция, неупругое рассеяние нейтронов, измерения намагниченности и температуры сверхпроводящего перехода, а содержание водорода определялось методом термодесорбции. Использование метода термобарической закалки решает, по меньшей мере, две серьезные проблемы, возникающие при работе с гидридами в алмазных наковальнях:

i) невозможность экспериментального определения содержания водорода в гидридах (при использовании метода термобарической закалки это можно сделать путем термодесорбционного анализа закаленных образцов);

ii) невозможность экспериментального определения положения атомов Н в металлической решетке (при использовании метода термобарической закалки это можно сделать методом нейтронной дифракции на закаленных образцах; достаточное для этого количество образца можно накопить, проделав серию синтезов).

В отличие от алмазных наковален, камеры большого объема позволяют проводить длительные измерения при повышенных, и притом хорошо контролируемых температурах, однако их барический диапазон ограничен давлениями до 9–12 ГПа [19]. К началу 1990-х годов рабочий диапазон синтеза гидридов в нашей лаборатории в ИФТТ РАН достиг 9 ГПа и 400–450 °С.

В те же годы гидридами высокого давления занялась группа проф. Ю. Фукая из Токио. У этой группы был постоянный доступ к мощным и оснащенным хорошим оборудованием источникам синхротронного излучения, и они разработали методику сжатия водорода во многопуансонных аппаратах при давлениях до 8 ГПа и температурах до 2000 °С, позволяющую изучать гидрируемый материал с помощью рентгеновской дифракции непосредственно в камере высокого давления. Содержание водорода в образцах (и сам факт его наличия) никогда не изучались. До последнего времени большинство сведений о фазовых превращениях в системах металл-водород при высоких давлениях и температурах выше 400 °С были получены группой проф. Ю. Фукая и никем не проверялись.

### **Актуальность темы исследования и степень разработанности темы**

В диссертационной работе температурный диапазон разработанного в ИФТТ РАН метода синтеза гидридов с использованием термобарической закалки был расширен с 400–450 °С до 800 °С при давлениях до 9 ГПа. Последние наши достижения – несколько часов при 700 °С, порядка получаса при 800 °С и несколько минут при 1000 °С. Значительно расширить температурный интервал синтеза образцов в атмосфере водорода позволило нам использование нового внутреннего источника водорода – амминоборана  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ . Ранее амминоборан для этой цели не применялся, поскольку его термическое разложение – это сложный и плохо воспроизводимый многостадийный процесс, сопровождающийся образованием летучих промежуточных продуктов. Наши исследования, однако, показали, что при давлениях до 9 ГПа нагрев амминоборана до 300 °С приводит к его полному и необратимому распаду на

молекулярный водород и аморфный нитрид бора BN, отличающийся высокой химической инертностью и термической устойчивостью. В настоящее время амминоборан – лучший из внутренних источников водорода, в том числе, для *in situ* рентген-дифракционных исследований в алмазных наковальнях, так как единственный побочный продукт его распада, нитрид бора, образуется в аморфном состоянии и не дает дополнительных дифракционных линий и, притом, состоит из легких элементов, слабо рассеивающих рентгеновское излучение.

Осваивая новый температурный интервал, было важно узнать, в какой степени можно полагаться на результаты *in situ* рентген-дифракционных исследований уже упоминавшейся группы проф. Ю. Фукая, поскольку некоторые из них оказались довольно неожиданными. Один из наиболее важных результатов этой группы состоит в том, что при высоких температурах и давлениях водорода все известные гидриды переходных металлов приобретают ГЦК решетку металла. В частности, широкая область устойчивости ГЦК ( $\gamma$ ) фазы при высоких температурах была обнаружена проф. Ю. Фукаем в системах молибден-водород [20] и хром-водород [21].

Мы начали с того, что сформулировали и доказали правила, определяющие вид  $T$ - $P$  диаграмм для специфического случая бинарных систем металл-водород с водородом, присутствующем в избытке. Применение этих правил показало, что предложенная в работах японской группы форма низкотемпературной границы устойчивости ГЦК гидрида на  $T$ - $P$  диаграммах систем Cr-H [21] и Mo-H [20] противоречит термодинамике.

Чтобы выяснить, как в действительности выглядит граница области ГЦК гидрида, мы экспериментально исследовали систему Mo-H и построили ее  $T$ - $P$ - $x$  диаграмму при давлениях до 6 ГПа и температурах до 800 °С. Оказалось, что образования ГЦК гидрида молибдена, заявленного в работе [20], вообще не происходит.

Таким образом, наши теоретические оценки и эксперименты показали, что полагаться на данные японской группы исследователей нельзя ни в отношении

границ фазовых областей, ни, даже, в отношении существования заявленных высокотемпературных гидридов.

Несколько лет назад [22] другая японская группа, также с использованием многопуансонного аппарата, провела нейтрон-дифракционное исследование ГЦК дейтерида железа непосредственно в реакционной ячейке при давлении дейтерия 6.3 ГПа и температуре 715 °С. Полученная нейтронограмма с равной степенью достоверности описывалась двумя структурными моделями: *i*) с атомами дейтерия только в октапорах ГЦК решетки металла и атомным отношением D/Fe = 0.47 и *ii*) с атомами дейтерия как в окта-, так и в тетрапорах при общем содержании дейтерия D/Fe = 0.64. Наши закалочные эксперименты дали состав D/Fe = 0.65(3), подтвердив смешанную «окта+тетра» модель. Относительно важности этого результата можно отметить, что частичное заполнение тетрапор радикально меняет термодинамику системы железо-водород при высоких давлениях и температурах, что представляет значительный интерес для геофизики.

Расширение температурного диапазона синтеза гидридов также позволило нам выяснить, чем обусловлено существенно нелинейное, но приблизительно одинаковое увеличение объема ГЦК ячеек сплавов палладия с Au, Cu, Ag, Pt и Ir при растворении в них водорода [1]. Причины этого эффекта дискутировались многие десятилетия, и предлагались самые разнообразные объяснения – от завершения заполнения d-зоны сплавов электронами водорода [23] и образования «сверхобильных» вакансий в подрешетке гидрируемого сплава [24] до металлизации водородной подрешетки при  $x > 0.7-0.8$  [25]. Однако ни одно из предложенных объяснений не было экспериментально подтверждено.

## Цель работы

Расширить диапазон температур, при которых в атмосфере водорода, сжатого до давлений в несколько ГПа, методом термобарической закалки можно синтезировать массивные (десятки и сотни миллиграммов) образцы гидридов металлов, и начать исследования фазовых превращений и свойств гидридов, образующихся в ранее недоступных интервалах  $P$  и  $T$ .

## Задачи работы:

- расширение до 800 °С диапазона рабочих температур получения гидридов металлов методом термобарической закалки при давлениях до 9 ГПа с использованием амминоборана  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  в качестве внутреннего источника водорода в ячейке высокого давления;
- формулировка и доказательство правил, определяющих топологию фазовых диаграмм бинарных систем металл-водород при высоких давлениях и температурах;
- термодинамический анализ необычных экспериментальных  $T$ - $P$  диаграмм систем Cr-H [21] и Mo-H [20] в области высоких температур;
- экспериментальное исследование фазовых превращений в системе Mo-H при давлениях до 6 ГПа и температурах до 800 °С;
- построение изобары растворимости дейтерия в железе при давлении 6.3 ГПа и температурах от 100 до 800 °С для выбора между двумя равновероятными, но различающимися по общему содержанию дейтерия, интерпретациями результатов *in situ* нейтрон-дифракционного исследования нестехиометрического ГЦК дейтерида  $\text{FeD}_x$  [22] и для определения температуры его превращения в низкотемпературный дГПУ дейтерид  $\text{FeD}$ .
- построение изотермы растворимости водорода в железе при температуре 600 °С и давлениях от 4.3 до 7.4 ГПа для определения объемного эффекта внедрения водорода в ГЦК железо из сравнения с литературными данными *in situ* рентген-дифракционного исследования системы Fe-H [26] при тех же условиях.

- синтез твердых растворов водорода в палладии и его ГЦК сплавах с Au, Cu и Ag при давлениях до 7.4 ГПа и температуре 600 °С, обеспечивающей получение образцов, однородных по составу и свободных от механических напряжений;
- рентгеноструктурное исследование полученных образцов Pd-H и Pd-Me-H в закаленном состоянии и в процессе термоактивированного распада при нормальном давлении для решения проблемы нелинейной зависимости атомного объема гидридов палладия и его сплавов от содержания водорода.

### **Методология и методы исследования**

Основными методами, использованными в работе, были гидрирование образцов при высоких давлениях и температурах с последующей закалкой образцов до температуры жидкого азота с сохранением образцов при атмосферном давлении в метастабильном состоянии, термодесорбционный и рентгенофазовый анализ закаленных образцов. Подробное описание методик приводится в главе 1 настоящей работы.

**Научная новизна** заключается в следующем:

- Показано, что при давлениях от 0.6 до 9 ГПа нагрев амминоборана  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  до 300 °С приводит к его необратимому распаду на молекулярный водород и химически инертный аморфный нитрид бора, что делает амминоборан наилучшим из всех известных внутренних источников водорода для ячеек высокого давления.
- С использованием амминоборана диапазон рабочих температур получения гидридов металлов при давлениях до 9 ГПа методом термобарической закалки расширен с ~400 до 800 °С.
- Сформулированы и доказаны правила, определяющие вид  $T$ - $P$  диаграмм бинарных систем металл-водород с водородом, присутствующем в избытке. Показано, в частности, что диаграммы представляют собой сетки из тройных точек, связанных между собой линиями двухфазных равновесий, и для взаимного расположения этих линий вблизи каждой из точек всегда выполняется правило

тройных стыков, а для каждой линии справедлив аналог уравнения Клапейрона-Клаузиуса.

– С использованием доказанных правил проанализированы экспериментальные  $T$ - $P$  диаграммы систем Cr-H [21] и Mo-H [20] и показано, что поведение экспериментально полученных в этих работах линий фазовых равновесий при температурах выше 500 °С противоречит термодинамике.

– Методом термобарической закалки изучены фазовые превращения в системе Mo-H при давлениях до 6 ГПа и температурах до 800 °С, построена линия равновесия между низкотемпературным ГПУ гидридом  $\text{MoH}_{1.1}$  и разбавленным ОЦК раствором Mo-H и установлено, что образования заявленного в работе [20] высокотемпературного ГЦК гидрида не происходит.

– Методом термобарической закалки построена изобара растворимости дейтерия в железе при давлении 6.3 ГПа и температурах от 100 до 800 °С. Показано, что замена протия на дейтерий в системе железо-водород понижает с 360 до 260 °С температуру фазового превращения между низкотемпературной гексагональной и высокотемпературной кубической модификациями гидрида железа.

– Полученный в эксперименте состав  $x = 0.65(3)$  кубической фазы  $\text{FeD}_x$  при 6.3 ГПа и 715 °С подтвердил интерпретацию данных *in situ* нейтрон-дифракционного исследования [22] в модели с частичным заполнением атомами дейтерия как окта-, так и тетраэдрических междоузлий в кристаллической решетке металла.

– Построена изотерма растворимости водорода в железе при температуре 600 °С и давлениях от 4.3 до 7.4 ГПа и показано, что объемный эффект внедрения водорода в ГЦК железо составляет  $2.2 \text{ \AA}^3/\text{атом H}$ ;

– Показано, что у однородных и свободных от напряжений твердых растворов водорода в Pd и его ГЦК сплавах с Au, Cu и Ag, синтезированных при температуре 600 °С и высоких давлениях водорода, зависимость атомного объема  $V_a$  от атомного отношения водород/металл  $x$  с хорошей точностью линейна во всех изученных диапазонах составов.

– Установлено, что основной причиной сильной нелинейности зависимости  $V(x)$  у изучавшихся ранее растворов водорода в сплавах палладия были упругие

напряжения, возникавшие из-за скачка объема на границе гидрид/металл при движении этой границы внутрь образца в процессе гидрирования при комнатной температуре.

– Показано, что в отличие от гидридов палладия, термоактивированный двухфазный распад гидридов сплавов палладия с золотом и медью начинается с поверхности образцов.

### **Положения, выносимые на защиту:**

– обоснование возможности использования амминоборана  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  как внутреннего источника водорода для ячеек высокого давления.

– расширение с 400 до 800 °С диапазона температур синтеза гидридов металлов и построения фазовых диаграмм систем металл-водород методом закалки при давлениях до 9 ГПа;

– формулировка и доказательство правил, определяющих вид  $T$ - $P$  диаграмм бинарных систем металл-водород с водородом, присутствующем в избытке;

– применение доказанных правил для выявления ошибочности литературных данных о фазовых превращениях в системах Cr-H и Mo-H при температурах выше 500 °С;

– построение  $T$ - $P$  фазовой диаграммы системы Mo-H при температурах до 800 °С и давлениях до 6 ГПа методом термобарической закалки;

– построение изобары растворимости дейтерия в железе при давлении 6.3 ГПа и температурах от 100 до 800 °С и изотермы растворимости водорода в железе при температуре 600 °С и давлениях от 4.3 до 7.4 ГПа;

– подтверждение модели с частичным заполнением как окта-, так и тетрапор в ГЦК дейтериде железа при 6.3 ГПа и 715 °С для описания литературных нейтронографических данных;

– экспериментальная оценка  $2.2 \text{ \AA}^3/\text{атом H}$  для увеличения объема ГЦК железа при внедрении водорода;

– линейность зависимости объема от концентрации водорода у однородных и свободных от напряжений твердых растворов водорода в Pd и его сплавах с Au, Cu и Ag, синтезированных при температуре 600 °С и давлениях до 7.4 ГПа;

– доказательство, что основной причиной сильной нелинейности зависимости объема от концентрации водорода у изучавшихся ранее растворов Pd-Me-H были упругие напряжения порядка предела текучести, возникавшие из-за скачка объема на границе гидрид/металл при движении этой границы внутрь образца в процессе гидрирования при комнатной температуре.

**Теоретическая и практическая значимость** диссертационной работы состоит в том, что

1) Амминоборан  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  предложен как наилучший из всех использовавшихся до сих пор внутренних источников водорода для ячеек высокого давления. Показано, что при давлениях от 0.6 до 9 ГПа нагрев амминоборана до 300 °С приводит к его распаду на молекулярный водород и химически инертный аморфный нитрид бора, который не реагирует с большинством образцов и ячейкой вплоть до самых высоких температур, не поглощает выделившийся водород, а при *in situ* рентген-дифракционных исследованиях вносит минимальные искажения в получаемые рентгенограммы благодаря тому, что он аморфен и состоит из легких элементов, бора и азота. После того, как этот результат диссертационной работы был доложен на симпозиуме МН-2016 (Интерлакен, Швейцария, 2016 год), амминоборан стал активно использоваться для проведения исследований при высоких давлениях водорода (например, в недавнем нейтрон-дифракционном исследовании системы Fe-H во многопуансонном аппарате [27] и при синтезе «супергидрида»  $\text{LaH}_{10}$  с рекордно высоким значением температуры сверхпроводящего перехода  $T_c \sim 260$  К [6]).

2) Сформулированы и доказаны правила, определяющие вид  $T$ - $P$  диаграмм бинарных систем металл-водород с водородом, присутствующем в избытке. На примере систем Cr-H [21] и Mo-H [20] в диссертационной работе

продемонстрировано, как эти правила можно применять для анализа экспериментальных фазовых диаграмм на наличие ошибок. В статье [28] использование доказанных правил позволило рассчитать тепловые и объемные эффекты фазовых превращений в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ .

3) Полученное в диссертационной работе экспериментальное значение  $D/\text{Fe} = 0.65(3)$  растворимости дейтерия в ГЦК железе при давлении 6.3 ГПа и температуре 715 °С позволило из двух равновероятных интерпретаций *in situ* нейтрон-дифракционного исследования этого дейтерида [22] однозначно выбрать модель с частичным заполнением атомами D как окта-, так и тетраэдрических междуузлий. Частичное заполнение тетрапор сильно изменяет термодинамику системы железо-водород при высоких температурах и давлениях, что представляет интерес, например, для геофизики из-за ожидаемого значительного содержания водорода в железном ядре Земли [27].

4) Построена изотерма растворимости водорода  $x = \text{H}/\text{Fe}$  в ГЦК модификации железа при температуре 600 °С и давлениях водорода от 4.3 до 7.4 ГПа и из сравнения с данными *in situ* рентген-дифракционного исследования при тех же условиях [26] определен парциальный объем  $dV_a/dx = 2.20(5) \text{ \AA}^3/\text{атом H}$  для водорода в ГЦК железе. До настоящего времени, несмотря на большое число работ, посвященных изучению системы Fe-H при высоких давлениях, состав ГЦК гидридов железа по водороду экспериментально не изучался. Теперь содержание водорода в ГЦК гидридах железа, изученных методом рентгеновской дифракции *in situ* во многих предыдущих и, как ожидается, многих будущих работах, можно будет рассчитать по значению их параметра решетки.

5) Решена давняя проблема сильной нелинейности у зависимости атомного объема гидридов палладия и его сплавов от концентрации водорода. Показано, что у однородных и свободных от напряжений твердых растворов водорода в Pd и его сплавах с Au, Cu и Ag эта зависимость с высокой точностью линейна в широких диапазонах составов. Полученный результат представляет особый интерес для интенсивно ведущихся работ по синтезу новых гидридов при сверхвысоких давлениях водорода в алмазных наковальнях, когда состав образцов

по водороду нельзя определить экспериментально, и его оценивают по увеличению атомного объема металла.

б) Установлено, что в отличие от палладия, у которого механизмы гидрирования и дегидрирования качественно различаются (при гидрировании образование частиц новой фазы начинается с поверхности, а при дегидрировании – равномерно по объему), у сплавов палладия оба процесса начинаются с поверхности. Симметричность процессов впервые объяснила, почему в циклах гидрирование/дегидрирование форма мембран и других изделий из сплавов палладия меняется слабо, что обеспечивает их длительный срок службы в системах очистки водорода и т.п.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Результаты работы докладывались и обсуждались на 12-и отечественных и международных конференциях. По теме диссертационной работы опубликовано 4 работы в международных журналах, предполагающих процедуру рецензирования. Список докладов на конференциях и список публикаций представлены в конце диссертации в разделе «Апробация».

### **Структура и объём диссертации**

Диссертация состоит из введения, шести глав и списка литературы. Полный объём диссертации составляет 126 страниц с 53 рисунками. Список литературы содержит 91 наименование.

## Глава 1. Экспериментальные методики.

Гидрирование образцов проводилось в твердофазных камерах высокого давления типа «Гороид» [19]. Передающая давление среда – катлинит (литографский камень); рабочий диапазон давлений – до 9 ГПа; точность определения давления  $\pm 0.3$  ГПа; точность определения температуры  $\pm 15$  °С. Медная ячейка с образцом помещалась в центре катлинитового контейнера, сжимавшегося между двумя профилированными наковальнями из твердого сплава ВК6. Ячейка заполнялась водородом под давлением 1–1.5 ГПа путем термического разложения гидрида-источника водорода, помещавшегося в ячейку вместе с образцом. В качестве гидрида-источника водорода для экспериментов при температурах до 400–450 °С использовался тригидрид алюминия  $AlH_3$  (это стандартная методика, используемая в ИФТТ РАН), а в случае более высоких температур применялся аминоборан  $NH_3BH_3$  (подробнее об этом см. главу 3 настоящей работы). Ячейку нагревали печкой из нихромовой проволоки или графита. В экспериментах при  $T > 400$  °С печка отделялась от катлинитового контейнера втулкой из пирофиллита (рис. 1) для предотвращения перехода литографского камня из фазы кальцита в более плотную модификацию – арагонит.



Рис. 1. Контейнер из литографского камня с пирофиллитовой втулкой и медной ячейкой.

**1.1. Сборка с печкой из нихромовой проволоки (рис. 2).** Из катлинита вытачивается контейнер 9 и по диаметру контейнера просверливаются два отверстия 6 для ввода термопары хромель-алюмель. На внутренней поверхности камня пропиливаются шестнадцать бороздок, параллельных вертикальной оси камня. Две из них предназначены для термопары, остальные – для нихромовых нагревателей. Термопара вставляется так, чтобы спай был максимально близок к образцу, помещенному в медной ячейке, но электрически изолирован от нее. Сбоку медная ячейка покрывается слюдой (7 на рис. 2). Это необходимо для ее электрической изоляции от нихромовых нагревателей. С торца термопара изолирована от медной ячейки и от нихромовых нагревателей двумя катлинитовыми дисками 5. Затем устанавливаются нагреватели 4 из нихрома, зажатые с каждой стороны между двумя медными прокладками. Окончательно, вся эта конструкция закрывается двумя катлинитовыми дисками 2 с токовводами 1 из нихрома.

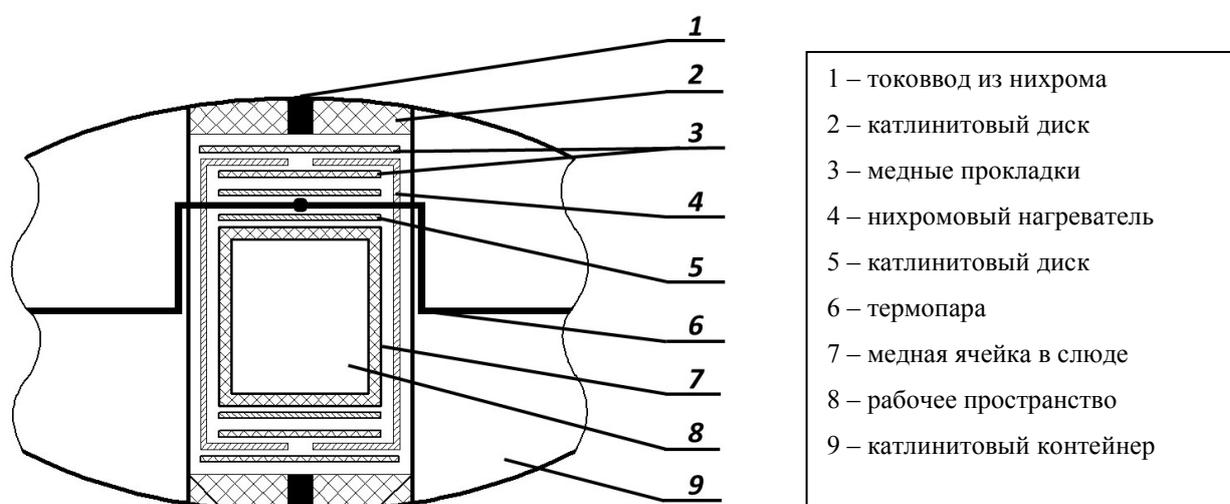


Рис. 2. Схема внутреннего устройства камеры высокого давления с нихромовой печкой.

**1.2. Сборка с графитовой печкой (рис. 3).** Использование графитовой печки позволяет достичь более высоких температур, вплоть до 1000 °С. Графитовая печка, однако, занимает больший объем по сравнению с нагревателями из

нихрома, что уменьшает количество образца, которое можно получить в эксперименте. Процедура подготовки эксперимента описана ниже.

Сначала в катлинитовый контейнер 9 клеивается пирофиллитовая втулка 2 на половину высоты контейнера. По диаметру и на внутренней стороне контейнера просверливаются отверстия для ввода термопары. Термопара 4 электрически изолирована от графитовой печи и медной ячейки двумя кварцевыми капиллярами 3 и двумя катлинитовыми дисками. После размещения термопары клеивается вторая пирофиллитовая втулка 10, и внутрь втулок помещается графитовая печь. Медная ячейка оборачивается в слюду для электроизоляции от токопроводящего графита, вдвигается в печь до упора о катлинитовый диск, защищающий термопару, и закрывается снизу еще одним катлинитовым диском. Токовводы прессуются из смеси порошков графита и катлинита в пропорции 1:1 для повышения их электросопротивления и закрывают сборку с обоих торцов.

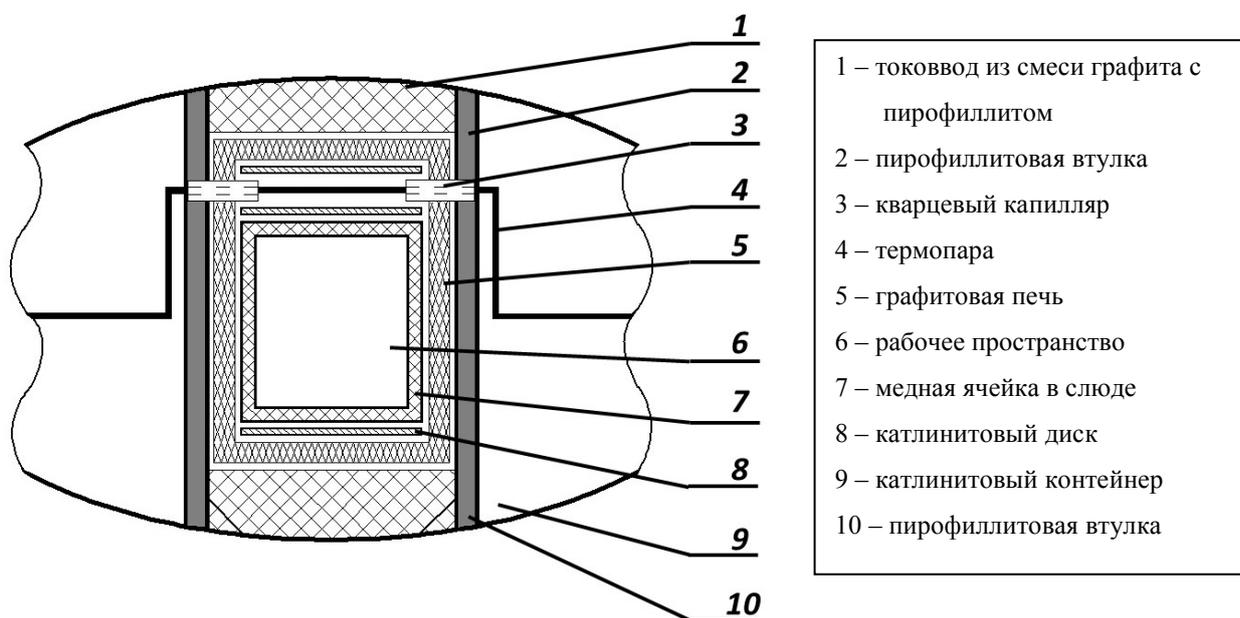


Рис. 3. Схема внутреннего устройства камеры высокого давления с графитовой печкой.

**1.3. Рабочая зона камеры высокого давления.** Основное назначение медной ампулы состоит в удержании газообразного водорода в течение всего времени эксперимента. Проведенные в нашей лаборатории исследования показали, что

материалом, наименее проницаемым для водорода при давлениях до 9 ГПа и температурах до 800 °С, является обескислороженная медь марок МООБ или МОБ.

Схематическое изображение медных ячеек, применявшихся в экспериментах при температурах до 400–450 °С, приведено на рис. 4. В качестве гидрида-источника водорода в таких экспериментах стандартно использовался тригидрид алюминия  $AlH_3$  [29]. При использовании нихромовой печи диаметр и высота ячейки были около 9 мм, а в случае графитовой печи – около 6 мм. Для экспериментов при более высоких температурах в качестве источника водорода применялся амминоборан  $NH_3BH_3$ . Схема сборки медной ампулы при использовании амминоборана представлена и описана в разделе 3.1 настоящей работы.

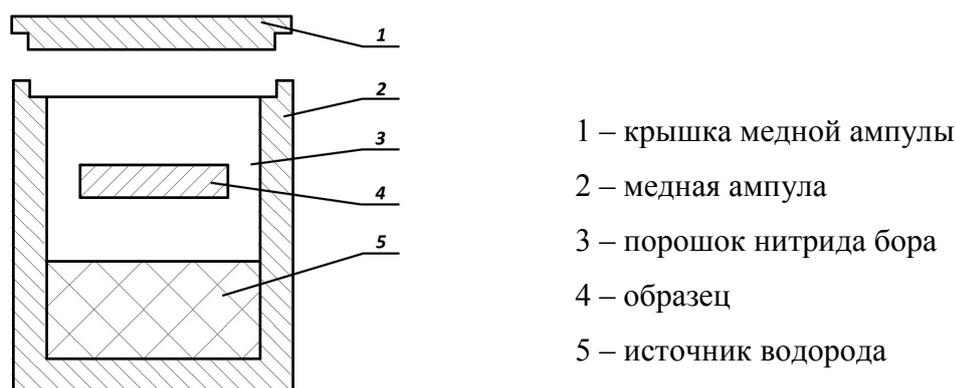


Рис. 4. Медная ячейка для капсуляции водорода при высоких давлениях.

**1.4. Закалка гидридов высокого давления.** Для сохранения при атмосферном давлении состава по водороду и, по возможности, кристаллической структуры фаз, которые образовались при высоких давлениях водорода и повышенных температурах, мы применяли метод закалки под давлением или термобарической закалки (рис. 5).

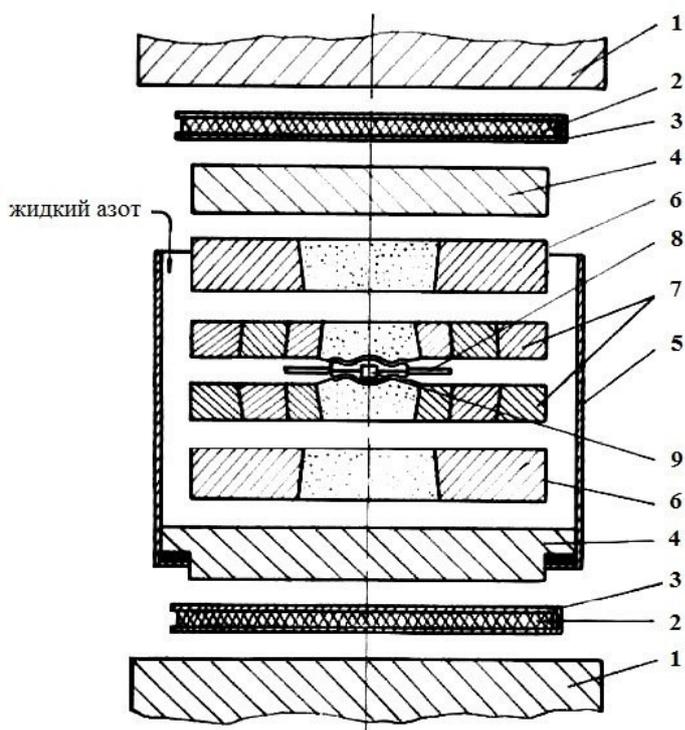


Рис. 5. Схема установки высокого давления для проведения закалки под давлением. 1 – опорные плиты гидравлического пресса ДО 137А усилием 500 тс; 2 – текстолитовый теплоизолятор; 3 – электроввод (два медных диска с перемычкой); 4 – стальная подкладная плита; 5 – корпус ванны для заливки жидкого азота; 6 – твердосплавная подкладная плита; 7 – камера высокого давления типа «Тороид»; 8 – керамическая изоляция термодарных проводов; 9 – катлинитовый контейнер с ячейкой высокого давления

«Закалка» заключалась в том, что после завершения гидрирования при выбранных значениях температуры и давления водорода образец, не меняя давления, быстро охлаждали до комнатной температуры, а затем медленнее до  $T \approx 80\text{--}100$  К. Для этого, поддерживая температуру образца постоянной, камеру высокого давления сначала охлаждали жидким азотом в течение 15–20 мин до температуры порядка  $0^\circ\text{C}$ , а затем выключали нагрев. Скорость охлаждения образца до комнатной температуры составляла  $20\text{--}40^\circ\text{C}/\text{сек}$ . При комнатной температуре и высоком давлении водорода образец практически не обменивался водородом с окружающим его газом. Камеру высокого давления продолжали заливать жидким азотом, примерно, еще 20 мин, чтобы температура образца опустилась до  $80\text{--}100$  К. После разгрузки пресса образцы извлекали из ячейки высокого давления и в дальнейшем хранили в жидком азоте.

**1.5. Термодесорбционный анализ (ТДА).** Эта методика позволяет определять концентрацию водорода в изучаемом образце и оценивать кинетику его выделения при нагреве образца от температуры жидкого азота до 650 °С со скоростью 10–20 °С/мин. Применявшаяся термодесорбционная установка изображена на рис. 6.

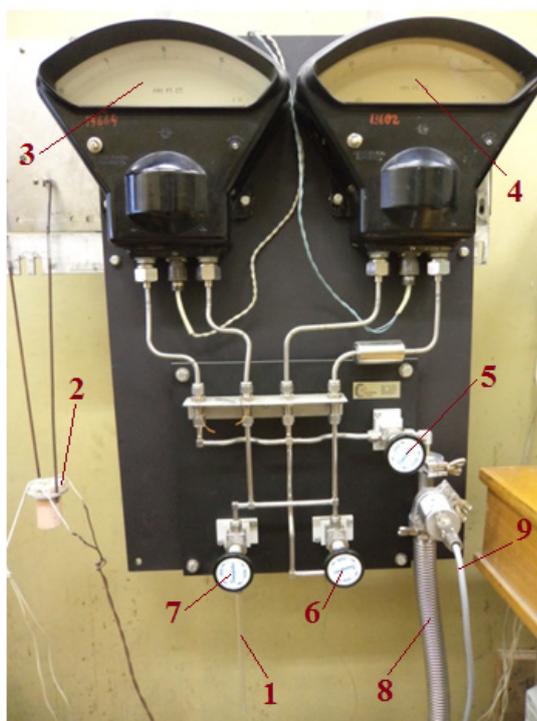


Рис. 6. Термодесорбционная установка. 1– кварцевая ампула; 2 – съемная печь с термопарой; 3, 4 – дифференциальные мембранные манометры; 5, 6, 7 – вакуумные вентили; 8 – шланг форвакуумного насоса; 9 – датчик вакуумметра Пирани.

В измерительной системе используются два манометра (3, 4 на рис. 6) со шкалами 20 и 100 мм Hg, что достаточно для измерения состава образцов, содержащих 0.01–0.5 мг водорода с чувствительностью 0.3 мкг. Кран 5 используется для изоляции вакуумной системы от внешней среды при загрузке образца. Кран 6 соединяет систему с ротационным форвакуумным насосом.

Работа на установке проводится следующим образом:

1. Образец помещается в предварительно взвешенную негерметичную медную капсулу, которая опускается на дно кварцевой ампулы (1 на рис. 6), частично погруженной в ванну с жидким азотом.

2. Ампула подключается к вакуумной системе через фланец, все вентили (5, 6, 7 на рис. 6) открываются, и в течение 3–5 мин производится откачка остаточных газов форвакуумным насосом, пока давление в системе не упадет ниже  $2 \times 10^{-3}$  Торр.
3. Затем перекрывается кран 6, разделяющий плечи дифференциальных манометров, и начинается отогрев кварцевой ампулы с образцом.
4. Показания манометра 3 или 4 (в зависимости от абсолютного значения давления) и термопары записываются при отогреве образца со скоростью  $\sim 20$  °С/мин.
5. При достижении комнатной температуры на кварцевую ампулу надевается печь (2 на рис. 6). Продолжается запись показаний манометров и значений температуры при нагреве со скоростью 10–20 °С/мин до  $T = 650$  °С.
6. По окончании измерений печь снимается, записываются показания манометра при комнатной (для контроля) и азотной температурах. Это необходимо в связи с тем, что из образца наряду с водородом может выделяться водяной пар, образующийся из льда, осевшего на образец в процессе манипуляций в жидком азоте. Поэтому количество выделившегося водорода определяется по давлению газа при охлаждении кварцевой ампулы жидким азотом, что приводит к вымораживанию в измерительной системе всех газов, кроме водорода.
7. Медная ампула с образцом извлекается и взвешивается. Масса образца находится как разность масс медной ампулы с образцом и пустой ампулы. По массе образца вычисляется содержание в нём водорода.

При известной массе образца количество растворенного в нём водорода определяют по давлению выделившегося газа. Калибровка измерительной системы была проведена термическим разложением гидрида  $\text{AlD}_3$  с абсолютной точностью 3%. Относительная точность и воспроизводимость результатов измерений была лучше 1%.

**1.6. Рентген-дифракционные исследования.** Изучавшиеся в диссертационной работе образцы представляли собой либо поликристаллические фольги, либо порошки. Исследование их фазового состава и кристаллической структуры фаз проводилось на порошковом рентгеновском дифрактометре Siemens D500 в геометрии Брэгга-Брентано ( $\theta-2\theta$ ) с азотным криостатом и монохроматором дифрагированного пучка (рис. 7). Использовалось излучение Cu K $\alpha$  со средней длиной волны  $\lambda_{\text{ср}} = 1.54178 \text{ \AA}$ .



Рис.7. Гониометр порошкового дифрактометра Siemens D500 со снятым криостатом.  
Ось вращения образца горизонтальна.

Заливной азотный криостат проточного типа конструкции ИФТТ РАН позволял проводить загрузку закаленных образцов при температуре 85 К с последующим исследованием при температурах от 85 до 250 К. Измерения при пониженных температурах позволяли сохранить состав образцов по водороду и избежать их реакции с кислородом и влагой воздуха. В процессе измерения температура поддерживалась постоянной с точностью  $\pm 2 \text{ K}$ . Держатель образца был изготовлен из монокристалла кремния с лункой диаметром 7 мм под образец.

Полученные дифракционные картины анализировались с помощью программы POWDERCELL2.4.

## Глава 2. Термодинамический анализ фазовых диаграмм систем Me-H с водородом, присутствующим в избытке.

**2.1. Правила, определяющие топологию фазовых диаграмм.** Существует всего несколько правил, определяющих топологию фазовых диаграмм. Это следующие правила:

- 1) Теорема Палатника-Ландау о контакте фазовых областей [30].
- 2) Правило «креста» для стыка четырех фазовых границ, являющееся следствием теоремы Палатника-Ландау [30].
- 3) Правило фаз Райнза [31] для контакта фазовых областей по границе с размерностью, на единицу меньше размерности диаграммы – еще одно следствие теоремы Палатника-Ландау [30].
- 4) Правило тройных стыков.

Стык трех границ фазовых областей – самый распространенный элемент двумерных фазовых диаграмм одно- и двухкомпонентных систем, нередко встречающийся также на двумерных сечениях и проекциях диаграмм систем с тремя и большим числом компонентов. Правило тройных стыков активно используется при построении равновесных фазовых диаграмм и для проверки известных диаграмм на наличие ошибок. Обычно это правило формулируется следующим образом:

*Продолжение линии границы между двумя фазовыми областями за точку стыка с границами третьей области должно лежать внутри третьей области.*

Это правило, однако, выполняется не всегда, и в течение долгого времени было доказано только для  $T-P$  диаграмм однокомпонентных систем [32]. Лишь недавно правило было доказано для более широкого круга систем и диаграмм, но в более строгой формулировке [33]:

*Пусть на двумерной диаграмме фазовых равновесий или на двумерном сечении диаграммы имеется точка стыка трех граничных линий. Если не менее двух из этих линий допускают метастабильное продолжение за точку стыка, то*

продолжение каждой из трех линий должно лежать в фазовой области, границами которой являются две другие линии.

Такую обновленную формулировку иллюстрирует рис. 8.

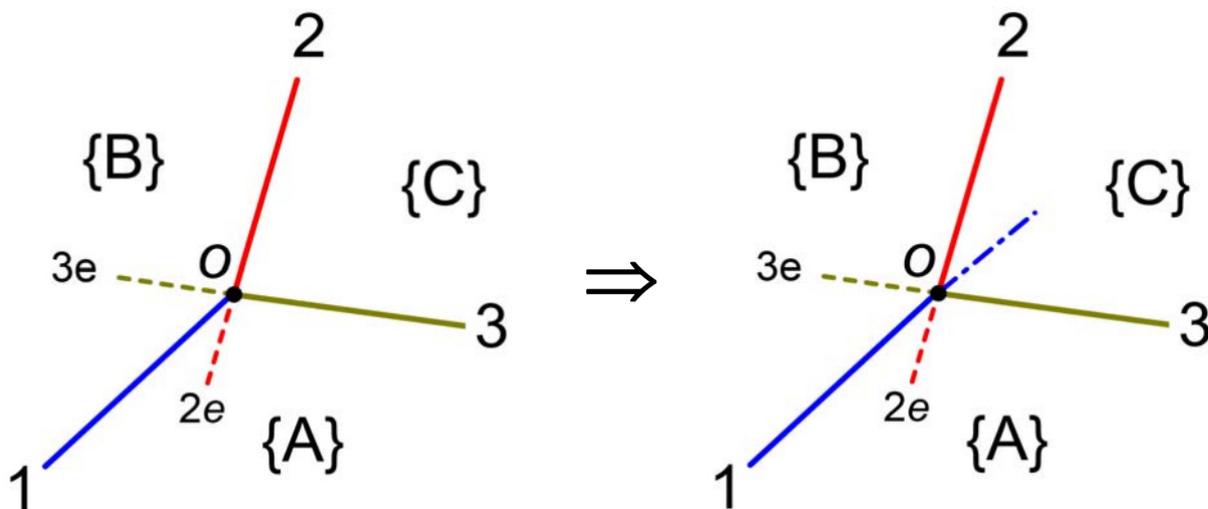


Рис. 8. Границы между фазовыми областями (сплошные линии) и метастабильные продолжения этих границ (пунктирные линии) вблизи тройной точки  $O$ . Пунктирная линия синего цвета на правой части рисунка представляет собой формальное продолжение границы 1, которая обязана подчиняться правилу тройных стыков, хотя может не иметь метастабильного продолжения. Фазовые области  $\{A\}$ ,  $\{B\}$  и  $\{C\}$  могут различаться как по полному числу, так и по набору фаз.

Как видно, обновленная формулировка правила тройных стыков не накладывает никаких ограничений на то, в каких осях построена фазовая диаграмма – это может быть давление, температура, объем, концентрация, электрическое поле и т.д.; нет ограничений также на количество компонентов в системе, тип и сочетание фазовых равновесий на диаграмме. С одной стороны, это максимально расширяет область применимости правила. С другой стороны, такая формулировка требует более строгого использования понятия «метастабильное продолжение линии фазового равновесия». Этот вопрос будет рассмотрен ниже, при анализе фазовых равновесий в системе Mn-H (разделы 2.2 и 2.5).

Другое важное условие применимости правила тройных стыков состоит в том, что диаграмма должна однозначно представлять составы фазовых областей, примыкающих к тройной точке. Такое условие автоматически выполняется для двумерных сечений  $T$ - $P$ - $x$  и  $T$ - $V$ - $x$  диаграмм гетерогенных систем, для которых выполняется правило фаз Гиббса [34]. Это системы, в которых каждая фаза содержит все компоненты; температура и давление одинаковы во всех фазах, при этом давление изотропно; эффекты, связанные с наличием межфазных границ и внешними полями, пренебрежимо малы. Прежде, чем применять правило тройных стыков к диаграммам другого типа и, особенно, к двумерным проекциям диаграмм, необходимо убедиться, что три фазовые области смыкаются только в одной точке и не перекрываются между собой.

Особенности применения правила тройных стыков к различным диаграммам и проекциям диаграмм обсуждаются в [33]. В диссертационной работе проанализирован специальный, ранее не рассмотренный случай фазовых диаграмм бинарных систем металл-водород, в которых металлический образец находится в термодинамическом равновесии с окружающим его газообразным водородом.

**2.2. Фазовые диаграммы, построенные на осях давление-температура.** В системах металл-водород реализуются два основных типа фазового равновесия.

Многие металлы (редкоземельные, титан, цирконий и др.) легко абсорбируют водород при низких давлениях и сохраняют его в инертной атмосфере, даже при повышенных температурах. Суммарная концентрация водорода в этих соединениях может меняться независимо от остальных параметров, которые также влияют на фазовое состояние системы (температура, давление, концентрация других металлических компонентов). Фазовые диаграммы металл-водородных систем такого типа не отличаются от диаграмм, рассмотренных в [33].

Фазовые диаграммы другого типа наблюдаются в случае, когда металлический образец (одно- или многокомпонентный) погружен в атмосферу

молекулярного водорода, и температура достаточно высока для достижения термодинамического равновесия между водородом внутри и вне образца. В таком случае концентрация водорода в металле не может изменяться произвольным образом. Концентрация водорода в каждой из  $p_{\text{cond}}$  конденсированных фаз, составляющих образец, определяется дополнительным соотношением  $\mu_{\text{H}}^{(i)} = 1/2 \cdot \mu_{\text{H}_2}$ , где  $\mu_{\text{H}}^{(i)}(T, P)$  – химический потенциал водорода в  $i$ -ой металлической фазе ( $i = 1, 2, \dots, p_{\text{cond}}$ ), а  $\mu_{\text{H}_2}$  – химический потенциал молекулярного водорода.

Линия равновесия жидкость-газ молекулярного водорода заканчивается в критической точке при  $T_{\text{cr}} \approx 33$  К и  $P_{\text{cr}} \approx 13$  атм. [35], а линия его плавления достигает комнатной температуры при давлении около 5 ГПа и поднимается до  $T = 150$  °С при  $P \approx 10$  ГПа [36]. В широком диапазоне давлений и температур над критической точкой и линией плавления молекулярный водород ведет себя как однородный флюид (газ или жидкость). Он служит передающей давление средой, окружая погруженные в него металлические фазы, и обеспечивает достижение равновесных концентраций растворенного в них водорода. Когда водород взят в избытке (присутствует в системе как самостоятельная фаза  $\text{H}_2$ ), эти равновесные концентрации определяются значениями давления и температуры и не могут быть изменены произвольным образом.

Очень распространенный и практически важный случай – взаимодействие газообразного водорода, взятого в избытке, с однокомпонентным металлом или другим конденсированным веществом – твердым или жидким (например, с водой или кварцевым стеклом). Полное количество фаз в таких системах с  $n = 2$  компонентами (металл и водород) будет  $p = p_{\text{cond}} + 1$ , где единица – это фаза газообразного водорода. Из правила фаз Гиббса количество степеней свободы равно

$$f = n - p + 2 = 2 - (p_{\text{cond}} + 1) + 2 = 1 - p_{\text{cond}} + 2,$$

что совпадает с числом степеней свободы обычной однокомпонентной системы.

Следовательно, топология  $T$ - $P$  фазовых диаграмм, описывающих фазовое равновесие в однокомпонентных твердых телах, окруженных газообразным водородом должно быть таким же, как для однокомпонентных систем: равновесие

между двумя конденсированными фазами достигается на линиях, а три конденсированные фазы могут быть в равновесии только в отдельных точках. Единственное отличие состоит в том, что содержание водорода в каждой из этих фаз меняется при изменении давления и температуры.

На  $T$ - $P$  фазовой диаграмме системы Mn-H (см. рис. 9) наблюдается довольно большое количество различных фазовых переходов в исследованном на данный момент диапазоне температур и давлений водорода. При атмосферном давлении известно четыре модификации марганца:  $\alpha$ -Mn и  $\beta$ -Mn со сложной кубической структурой, ГЦК  $\gamma$ -Mn и ОЦК  $\delta$ -Mn. Максимальная растворимость водорода в  $\alpha$ -Mn и  $\beta$ -Mn достигает нескольких атомных процентов [37]. При повышении давления атомное отношение  $x = \text{H/Mn}$  в твердом растворе  $\gamma$ -Mn монотонно возрастает от  $x = 0.36$  при  $P = 0.8$  ГПа и  $T = 1000$  °С [37], проходит значение  $x = 0.41$  при  $P = 2$  ГПа и  $T = 800$  °С [38] и достигает величины не менее  $x = 0.72$  при  $P = 5$  ГПа и  $T = 900$  °С [39]. Содержание водорода в ГПУ  $\epsilon$ -гидриде при  $T \approx 350$  °С изменяется от  $x \approx 0.8$  при 1 ГПа до  $x \approx 0.95$  при 4 ГПа [37]. Ожидается, что состав  $\epsilon'$ -гидрида с двойной ГПУ решеткой металла будет близок к составу  $\epsilon$ -гидрида [39]. Содержание водорода в жидкости Mn-H никем не определялось. Взаимодействие водорода с  $\delta$ -Mn под давлением также не изучалось. Сплошные линии на рис. 9 показывают условия разложения изученных гидридов. Эти условия должны быть близки к соответствующим линиям равновесия (см. работу [40]).

Существенные различия в содержании водорода в фазах системы Mn-H никак не влияют на применимость правила тройных стыков для  $T$ - $P$  фазовых диаграмм, т.к. температуры и давления для этих фаз совпадают. Более того, правило должно выполняться для каждой тройной точки на  $T$ - $P$  диаграмме, т.к. каждая из указанных линий двухфазного равновесия может иметь метастабильное продолжение (т.е., остается термодинамически возможной) за точкой ее пересечения с линиями равновесия, ограничивающими третью область. Возможность метастабильного продолжения линий на  $T$ - $P$  диаграмме системы

Mn-H можно продемонстрировать аналогично тому, как это делалось для обычных однокомпонентных систем [33].

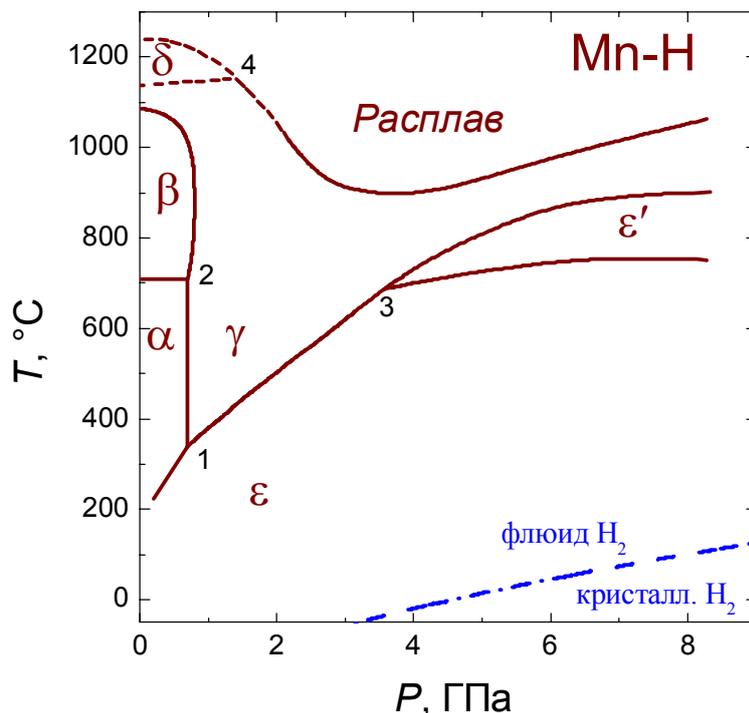


Рис. 9. Фазовая  $T$ - $P$  диаграмма системы Mn-H, построенная по экспериментальным данным. Линии равновесий  $\alpha \leftrightarrow \epsilon$ ,  $\alpha \leftrightarrow \gamma$ ,  $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ ,  $\alpha \leftrightarrow \beta$  и  $\beta \leftrightarrow \gamma$  получены в работе [36]. Линии равновесий  $\epsilon \leftrightarrow \epsilon'$  и  $\epsilon' \leftrightarrow \gamma$ , линия плавления  $\gamma$ -фазы и гипотетические границы области фазы  $\delta$  взяты из работы [39]. Штрих-пунктирной линией в нижней части рисунка обозначена линия плавления молекулярного водорода [36].

Действительно, рассмотрим для примера тройную точку 1 на рис. 9. Представим, что мы поднимаем давление и температуру, перемещаясь по линии равновесия  $\alpha \leftrightarrow \epsilon$ . В какой-то момент мы попадаем в тройную точку 1. Пересекая эту точку, мы попадаем в область устойчивости фазы  $\gamma$ . Пусть по каким-либо причинам  $\gamma$ -фаза не образуется (например, по кинетическим). В отсутствие этой фазы образец будет состоять из  $\alpha$  и  $\epsilon$  фаз, которые могут существовать в области устойчивости  $\gamma$ -фазы и быть в равновесии между собой. Именно это равновесие и описывается метастабильным продолжением линии равновесия  $\alpha \leftrightarrow \epsilon$ . Аналогично, отсутствие  $\epsilon$ -фазы допускает продолжение линии равновесия  $\alpha \leftrightarrow \gamma$  в область устойчивости  $\epsilon$ -фазы, а линия равновесия  $\epsilon \leftrightarrow \gamma$  может иметь метастабильное

продолжение в область устойчивости  $\alpha$ -фазы, если эта фаза по каким-либо причинам не образуется.

**2.3. Аналог уравнения Клапейрона-Клаузиуса.** Несложно показать, что для бинарных систем Me-H при избытке водорода существует аналог уравнения Клапейрона-Клаузиуса, справедливого для обычных однокомпонентных систем. В наиболее общем виде двухфазное равновесие в системе Me-H может быть записано как  $\text{MeH}_x + \frac{y-x}{2}\text{H}_2 = \text{MeH}_y$  для составов фаз и  $G_{\text{MeH}_x} + \frac{y-x}{2}G_{\text{H}_2} = G_{\text{MeH}_y}$  для их энергий Гиббса. Дифференцируя уравнение для энергий Гиббса вдоль линии равновесия между фазами  $\text{MeH}_x$  и  $\text{MeH}_y$  на  $T$ - $P$  фазовой диаграмме и учитывая, что  $(\partial G/\partial P)_T = V$  и  $(\partial G/\partial T)_P = -S$ , получаем:

$$dT/dP = \Delta V/\Delta S, \quad (1)$$

где  $\Delta V$  и  $\Delta S$  – это скачки объема и энтропии всей системы «конденсированный образец + газообразный  $\text{H}_2$ » при фазовом превращении.

Если применить этот аналог уравнения Клапейрона-Клаузиуса к  $T$ - $P$  диаграмме системы Mn-H, приведенной на рис. 9, то, в частности, можно заметить, что для точки минимума на кривой плавления фазы  $\gamma$  при давлении  $\sim 3.5$  ГПа и для неярко выраженного максимума на кривой равновесия фаз  $\epsilon \leftrightarrow \epsilon'$  при давлении  $\sim 7.5$  ГПа изменение объема  $\Delta V = 0$ , поскольку в каждом из этих случаев  $dT/dP = 0$ .

Результаты рентгеновских *in situ* измерений [39] позволяют оценить максимально возможную разность между объемами фаз  $\epsilon'$  и  $\epsilon$  вблизи максимума на линии  $\epsilon' \leftrightarrow \epsilon$  как  $\Delta V_{\epsilon' \rightarrow \epsilon} = |V_{\epsilon'} - V_{\epsilon}| \leq 0.1 \text{ \AA}^3/\text{атом Mn} \approx 0.06 \text{ см}^3/\text{моль Mn}$ . Для того, чтобы суммарный объемный эффект перехода  $\epsilon' \rightarrow \epsilon$  был равен нулю, этот переход должен сопровождаться изменением  $\Delta V_{\text{gas}} = \Delta V_{\epsilon' \rightarrow \epsilon}$  объема молекулярного водорода, окружающего образец. Газообразный  $\text{H}_2$ , сжатый до 7 ГПа при 750 °С, имеет  $V_{\text{gas}} = 8.85 \text{ см}^3/\text{моль H}_2$  [41], поэтому разность между содержанием водорода в фазах  $\epsilon'$  и  $\epsilon$  не должна превышать  $\Delta(\text{H/Mn}) = 2 \Delta V_{\epsilon \rightarrow \epsilon'} / \Delta V_{\text{gas}} \leq 0.015$ . Поскольку при давлении 7 ГПа состав  $\epsilon$ -гидрида близок к

MnH [37], то состав  $\epsilon'$ -гидрида, следовательно, также близок к MnH. Отметим, что содержание водорода в  $\epsilon'$ -гидриде марганца было бы очень сложно определить экспериментально, так как эту фазу нельзя сохранить и исследовать при атмосферном давлении [39].

Полезность аналога уравнения Клапейрона-Клаузиуса (1) для анализа на наличие ошибок у  $T$ - $P$  фазовых диаграмм можно проиллюстрировать, рассмотрев объемные эффекты, сопровождающие фазовый переход  $\alpha \rightarrow \gamma$  в системе Cr-H, изученный ранее *in situ* методом рентгеновской дифракции [21]. Как видно из рис. 10, построенная в [21] линия перехода  $\alpha \rightarrow \gamma$  проходит через минимум при  $P = 2.3$  ГПа и  $T = 755$  °С. Концентрация разбавленного раствора водорода в ОЦК хрома вблизи этой точки имеет значение  $x_\alpha = \text{H/Cr} \approx 0.03$ , а  $V_\alpha \approx 12.23$  Å<sup>3</sup>/атом Cr, в то время как  $\gamma$ -фаза с ГЦК решеткой металла имеет  $V_\gamma \approx 15.05$  Å<sup>3</sup>/атом Cr [21]. Авторы работы [21] предположили, что во всем диапазоне давлений и температур, обозначенном символом « $\gamma$ » на рис. 10,  $\gamma$ -фаза представляет собой гидрид с составом, близким к CrH. Однако в точке минимума должно выполняться условие  $\Delta V_{\alpha \rightarrow \gamma} + \Delta V_{gas} = 0$ , где  $\Delta V_{\alpha \rightarrow \gamma} = \Delta V_\alpha - \Delta V_\gamma \approx 2.82$  Å<sup>3</sup>/атом Cr = 1.70 см<sup>3</sup>/моль Cr, а  $\Delta V_{gas} = 13.87$  см<sup>3</sup>/моль H<sub>2</sub> [41]. Из этих данных следует, что в точке минимума на линии перехода  $\alpha \rightarrow \gamma$  содержание водорода в  $\gamma$ -фазе должно быть  $x_\gamma = x_\alpha + 2\Delta V_{\alpha \rightarrow \gamma} / \Delta V_{gas} \approx 0.03 + 0.41 = 0.44$ .

Наиболее вероятное объяснение получающегося расхождения заключается в том, что линия  $\alpha \rightarrow \gamma$ , представленная на рис. 10, построена неверно, потому что, если  $\gamma$ -фаза с объемом  $V_\gamma \approx 15.05$  Å<sup>3</sup>/атом Cr состоит только из хрома и водорода, то  $x_\gamma$  не может равняться 0.44. Во-первых, гидрид хрома с ГЦК решеткой металла и  $\text{H/Cr} \approx 1$  может быть получен путем катодного электроосаждения хрома, и атомный объем такого гидрида составляет 14.31 Å<sup>3</sup>/атом Cr при  $T = 8$  К и атмосферном давлении (см. [42] и приведенные в ней ссылки). Существование другого ГЦК-гидрида хрома с таким же (и даже большим) атомным объемом и примерно в два раза меньшим содержанием водорода маловероятно, поскольку высокое давление стабилизирует более плотную фазу. Во-вторых, известно, что гидрирование 3d-металлов увеличивает их атомный объем с коэффициентом  $\beta$ ,

изменяющимся от  $2.0 \text{ \AA}^3/\text{атом Н}$  для кобальта [43] до  $2.2 \text{ \AA}^3/\text{атом Н}$  для никеля [1]. Предполагая, что увеличение  $\Delta V_{\alpha \rightarrow \gamma}$  атомного объема хрома связано только с поглощением водорода в количестве  $\Delta x = 2\Delta V_{\alpha \rightarrow \gamma}/\Delta V_{gas}$ , следовало бы ожидать невероятно высокого значения  $\beta = \Delta V_{\alpha \rightarrow \gamma}/\Delta x = 2.82/0.41 \approx 6.9 \text{ \AA}^3/\text{атом Н}$ .

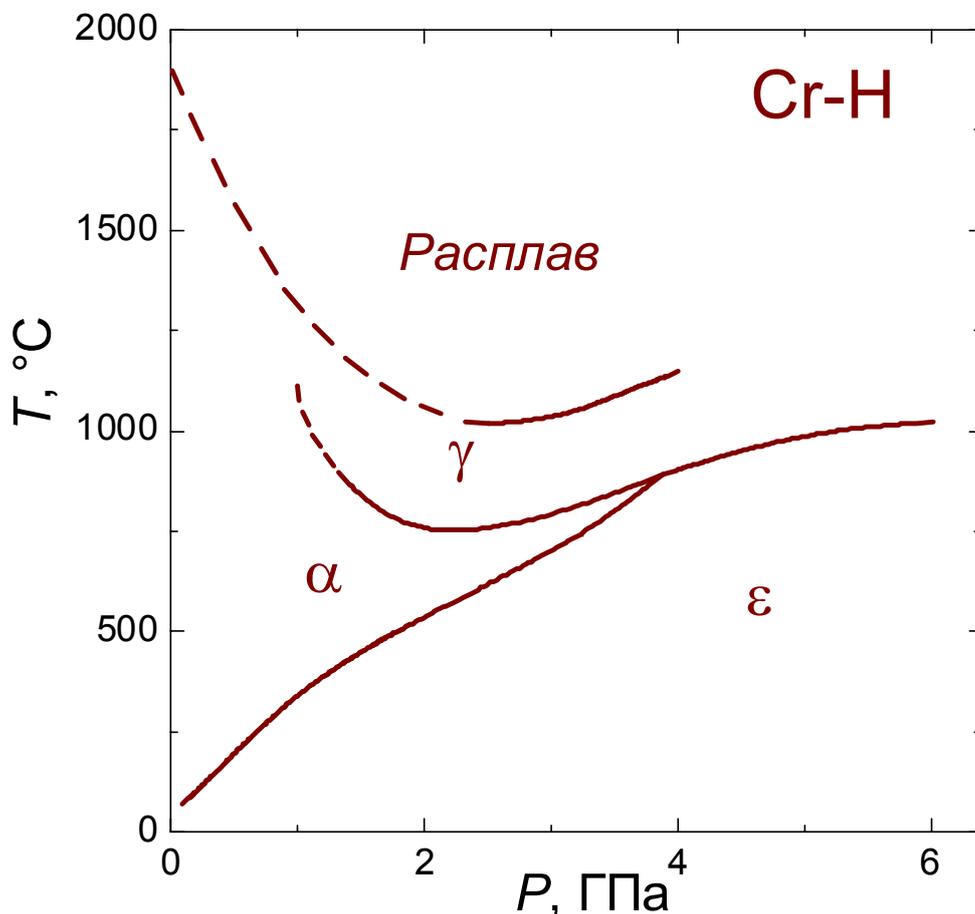


Рис. 10. Экспериментальная фазовая  $T$ - $P$  диаграмма системы Cr-H [21]. Фаза  $\alpha$  представляет собой разбавленный твердый раствор водорода в ОЦК-Cr; фаза  $\epsilon$  – гидрид хрома с ГПУ решеткой металла и составом, близким к CrH. Предполагается, что  $\gamma$ -фаза с ГЦК решеткой металла также представляет собой стехиометрический гидрид CrH. Концентрации водорода в фазе  $\gamma$  и жидкости Cr-H никогда не измерялись.

**2.4. Соотношения аддитивности и вырожденные тройные точки на фазовых диаграммах, построенных на осях давление-температура.** В полной аналогии с обычной однокомпонентной системой, при обходе вокруг тройной точки можно воспользоваться двумя соотношениями между тремя скачками объема  $\Delta V_i$  и тремя

скачками энтропии  $\Delta S_i$  при трех фазовых переходах (в англоязычной литературе эти соотношения называются additive relations):

$$\Delta V_1 + \Delta V_2 + \Delta V_3 = 0 \text{ и } \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 0. \quad (2)$$

Используя уравнения (1) и (2) можно показать, что тройная точка не может существовать в области, где одна гладкая линия фазового равновесия пересекает другую линию под конечным углом, что часто встречается на экспериментальных диаграммах. Например, на рис. 11а показана в увеличенном масштабе окрестность тройной точки 3 в системе Mn-H. Линии равновесия  $\gamma/\varepsilon$  и  $\gamma/\varepsilon'$  пересекаясь между собой, образуют общую линию без излома, а линия  $\varepsilon/\varepsilon'$  пересекает ее.

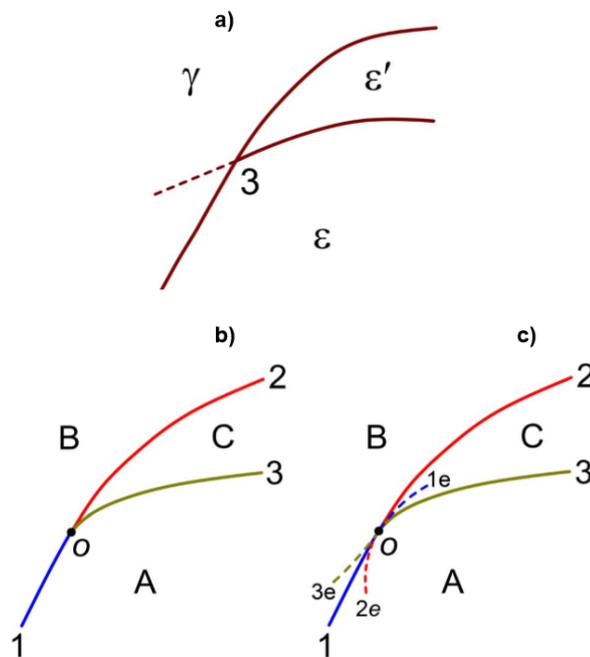


Рис. 11. (а)  $T$ - $P$  диаграмма системы Mn-H в окрестности тройной точки 3 (см. рис. 9). Пунктирная линия является продолжением границы  $\varepsilon \leftrightarrow \varepsilon'$  за тройную точку. (b и c) Тройная точка O стыка  $T$ - $P$  областей устойчивости фаз A, B и C в случае, когда граничные линии 1 и 2 образуют общую линию без излома. Границы 1, 2 и 3 устойчивого равновесия показаны сплошными линиями, а пунктиром показаны их метастабильные продолжения 1e, 2e и 3e за тройную точку.

Рассмотрим тройную точку, показанную на рис. 11b, в которой линии 1 и 2 имеют одинаковый наклон  $(dT/dP)_1 = (dT/dP)_2$  в точке O их пересечения с линией 3. Из уравнения (1) следует, что в точке O должно выполняться условие  $\Delta V_1/\Delta S_1 = \Delta V_2/\Delta S_2$ . Решая это уравнение совместно с уравнением (2) в

предположении, что  $\Delta S_3 \neq 0$ , получим, что  $\Delta V_3/\Delta S_3 = \Delta V_1/\Delta S_1 = \Delta V_2/\Delta S_2$ . Следовательно,

$$(dT/dP)_3 = (dT/dP)_1 = (dT/dP)_2 \quad (3)$$

Из этого соотношения следует, что касательные ко всем трем линиям равновесия совпадают в точке  $O$ .

Отметим, что метастабильные продолжения линий 1, 2 и 3 могут только пересекаться в точке  $O$ , но не могут совпадать друг с другом за этой точкой. Например, если бы линия 1, описывающая равновесие между фазами  $A$  и  $B$ , имела другую общую точку с линией 2, описывающей равновесие между фазами  $B$  и  $C$ , то это бы значило, что существует еще одна точка фазового равновесия  $A+B+C$ . Но правило фаз Гиббса допускает существование только одной такой точки. Аналогичные рассуждения можно провести для пересечения любой пары линий стабильного или метастабильного равновесия в окрестностях точки  $O$ . Так как все линии фазового равновесия имеют одну и только одну точку пересечения (точка  $O$ ), то в этом случае применимо правило тройных стыков. Возможный вариант метастабильных продолжений линий фазового равновесия за тройную точку представлен на рис. 11с.

В вырожденном случае  $\Delta S_3 = 0$  совместное решение уравнения  $(dT/dP)_1 = (dT/dP)_2$  и уравнений (1) и (2) дает  $\Delta V_3 = 0$ . Случай, когда  $\Delta S_3$  и  $\Delta V_3$  одновременно равны нулю, соответствует тому, что линия 3 заканчивается в критической точке, совпадающей с тройной точкой  $O$  на  $T$ - $P$  диаграмме. Если так происходит, то значение  $(dT/dP)_3$  в точке  $O$  не определено, а линия 3 не может иметь метастабильного продолжения за эту точку. Однако, мы можем рассмотреть ситуацию, когда линия 3 проходит через точку  $O$  так, что критическая точка оказывается за этой точкой. В таком случае, даже если критическая точка находится бесконечно близко к тройной, все три линии должны подчиняться уравнению (3), и их касательные должны совпадать в точке пересечения. Стык линий будет выглядеть так, как это показано на рис. 11b, независимо от того, заканчивается линия 3 критической точкой, или нет. Если линии 1 и 2 допускают существование метастабильного продолжения за точку  $O$ ,

то продолжения всех трех линий будут подчиняться правилу тройных стыков, хотя продолжение линии 3 не будет соответствовать какому-либо фазовому равновесию.

## 2.5. Проекция фазовых диаграмм на плоскость температура-концентрация.

Если к  $T$ - $P$  фазовой диаграмме бинарной системы Ме-Н добавить перпендикулярную к ней ось суммарной концентрации водорода в металле, то получившаяся  $T$ - $P$ - $x$  диаграмма будет состоять из искривленных поверхностей, расположенных над областями однофазного равновесия  $T$ - $P$  диаграммы. Эти поверхности соединены между собой линейчатыми двухфазными поверхностями, которые перпендикулярны плоскости  $T$ - $P$  и проецируются на линии равновесия в этой плоскости. Большинство  $T$ - $x$  и  $P$ - $x$  сечений такой трехмерной фазовой диаграммы не очень информативны, поэтому в публикациях обычно приводят  $T$ - $x$  и  $P$ - $x$  проекции криволинейных и линейчатых поверхностей, построенных в некоторых интервалах давления и температуры водорода, соответственно. При небольших и умеренных давлениях водорода проекции различных поверхностей перекрываются не часто, так как увеличение объема  $\Delta V_{\text{cond}}$  металлического образца вследствие растворения в нем водорода намного меньше, чем суммарное уменьшение объема  $\Delta V_{\text{gas}}$  газообразного водорода.

Действительно, рассмотрим реакцию  $\text{MeH}_x + \frac{y-x}{2} \text{H}_2 = \text{MeH}_y$ . При постоянной температуре добавка к энергии Гиббса системы, обусловленная изменением давления, равна  $\Delta G = \int_{P_0}^P \Delta V dP$ , и, следовательно, она полностью определяется уменьшением объема системы в ходе реакции  $\Delta V = (V_{\text{MeH}_y} - V_{\text{MeH}_x}) - \frac{y-x}{2} V_{\text{H}_2} = \Delta V_{\text{cond}} + \Delta V_{\text{gas}} \approx \Delta V_{\text{gas}} < 0$ . Значит, увеличение давления водорода приводит к увеличению его растворимости в металлических фазах и к образованию новых фаз системы Ме-Н с большим содержанием водорода. Это обеспечивает взаимно-однозначное соответствие между шкалой давления и концентрации.

Например, на  $T$ - $x$  проекции  $T$ - $P$ - $x$  диаграммы системы Mn-H (рис. 12) не наблюдается никакого перекрытия фазовых областей в окрестностях тройных точек. Следовательно, правило тройных стыков должно выполняться для каждой из тройных точек, если хотя бы две из трех линий фазового равновесия могут иметь метастабильные продолжения.

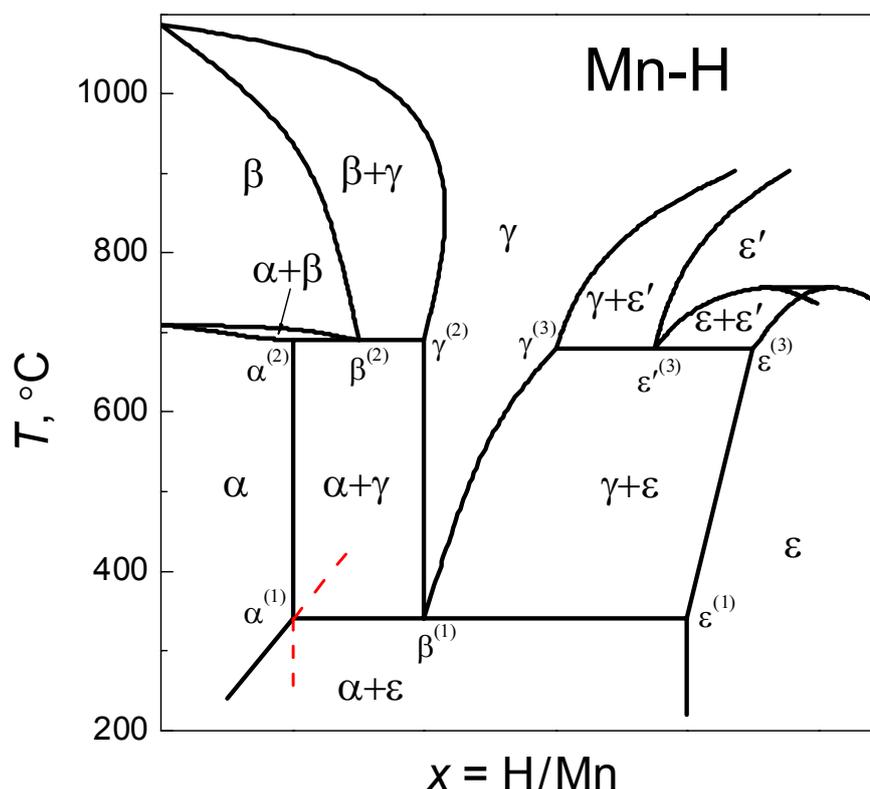


Рис. 12. Примерный вид  $T$ - $x$  проекции  $T$ - $P$ - $x$  диаграммы системы Mn-H. Символы с верхними индексами обозначают фазы, участвующие в инвариантных равновесиях в соответствующих тройных точках на рис. 9. Пропорции вдоль оси H/Mn не соблюдены, чтобы нагляднее продемонстрировать типы равновесий, наблюдаемых в узких диапазонах состава. Равновесие с жидкостью не показано, т.к. неизвестны молярный объем и содержание водорода в расплаве Mn-H.

Для анализа фазовых равновесий мы предлагаем использовать формулировку правила тройных стыков, расширенную по сравнению с приведенной в работе [33]. На наш взгляд, расширенная формулировка более удобна, хотя и более громоздка:

*Пусть на двумерной диаграмме фазовых равновесий или на двумерном сечении диаграммы имеется точка стыка трех граничных линий. Если граница между двумя фазовыми областями допускает метастабильное продолжение за точку стыка с границами третьей области, то это продолжение лежит между границами третьей области. Если метастабильные продолжения возможны для двух границ, то продолжение каждой из трех границ лежит в области между двумя другими границами.*

Используя расширенную формулировку правила тройных стыков, рассмотрим на рис. 12 тройную точку  $\alpha^{(1)}$ , в которой сходятся области равновесия фаз  $\{\alpha\}$ ,  $\{\alpha+\epsilon\}$  и  $\{\alpha+\gamma\}$ . Аналогично тому, как поступали в работе [33] при анализе фазовых равновесий в окрестностях тройных точек на  $T-V$  диаграммах однокомпонентных систем, предположим, что фаза  $\gamma$  не образуется. В таком случае фазы  $\alpha$  и  $\epsilon$  могут сосуществовать в области  $\{\alpha+\gamma\}$ , и следовательно, линия равновесия между областями  $\{\alpha\}$  и  $\{\alpha+\epsilon\}$  может быть метастабильно продолжена за точку  $\alpha^{(1)}$ . В соответствии с расширенной версией правила тройных стыков, это продолжение будет лежать в области  $\{\alpha+\gamma\}$ , как показано пунктиром на рис. 12. Если же, по каким-либо причинам, не образуется фаза  $\epsilon$ , то линия равновесия между областями  $\{\alpha\}$  и  $\{\alpha+\gamma\}$  может иметь метастабильное продолжение за тройную точку  $\alpha^{(1)}$ , и это продолжение будет лежать в области устойчивости фаз  $\{\alpha+\epsilon\}$ , что также показано на рис. 12 пунктирной линией.

Граница между областями  $\{\alpha+\epsilon\}$  и  $\{\alpha+\gamma\}$  образована двумя налагающимися друг на друга конодами  $\alpha^{(1)}-\gamma^{(1)}$  и  $\alpha^{(1)}-\epsilon^{(1)}$ . Положение точек  $\alpha^{(1)}$ ,  $\gamma^{(1)}$  и  $\epsilon^{(1)}$  однозначно определяется условиями инвариантного равновесия  $\alpha-\gamma-\epsilon$ . Следовательно, граница между областями  $\{\alpha+\epsilon\}$  и  $\{\alpha+\gamma\}$  не может иметь метастабильного продолжения за точку  $\alpha^{(1)}$ . Однако формальное продолжение линии  $\{\alpha+\epsilon\}/\{\alpha+\gamma\}$  за точку  $\alpha^{(1)}$  должно попадать в область устойчивости  $\{\alpha\}$  в соответствии с правилом тройных стыков, т.к. возможность метастабильного продолжения для двух линий, пересекающихся в точке  $\alpha^{(1)}$ , достаточна для выполнения этого правила для всех трех линий. Аналогичные рассуждения можно

использовать для того, чтобы показать применимость правила тройных стыков для остальных пяти тройных точек (точки  $\varepsilon^{(1)}$ ,  $\alpha^{(2)}$ ,  $\gamma^{(2)}$ ,  $\gamma^{(3)}$  и  $\varepsilon^{(3)}$  на рис. 12).

Необходимо, однако, отметить, что увеличение концентрации водорода во всех Me-H фазах при росте давления не является достаточным условием отсутствия перекрытия областей фазового равновесия на  $T$ - $x$  проекциях  $T$ - $P$ - $x$  фазовых диаграмм. В частности, фазовые области должны налагаться друг на друга в интервале давлений около точки максимума или минимума на граничной кривой  $T$ - $P$  диаграммы (см. появление области  $\{\varepsilon+\varepsilon'\}$  на рис. 12).

Фазовые области будут перекрываться также на  $T$ - $x$  проекциях фазовых диаграмм систем, в которых гидриды высокого давления с различной кристаллической структурой имеют одинаковое отношение H/Me. Примером может служить система Mg-H, в которой дигидрид  $MgH_2$  претерпевает несколько фазовых переходов при повышении давления (см. [44] и ссылки в ней).

Кроме того, взаимно-однозначное соответствие между шкалами давления и концентрации водорода в конденсированных фазах, которое обычно наблюдается при низких и умеренных давлениях, не может сохраняться при более высоких давлениях. Это происходит, когда отрицательный  $\Delta V_{\text{cond}}$  перехода в фазу с меньшим содержанием водорода перевешивает положительный  $\Delta V_{\text{gas}}$  выделяющегося при этом избыточного газа, поскольку  $\Delta V_{\text{gas}}$  быстро уменьшается с давлением из-за большой сжимаемости молекулярного водорода. Такой эффект уже наблюдался в бинарной системе  $H_2O - H_2$ , в которой sII фаза (водородный гидрат) с очень рыхлой кристаллической структурой и молярным отношением  $H_2/H_2O \sim 0.4$  превращается при  $P=0.35$  ГПа в  $C_0$  фазу с примерно таким же содержанием водорода, а при  $P=0.8$  ГПа эта  $C_0$  фаза распадается на смесь более плотной  $C_1$  фазы с меньшим соотношением  $H_2/H_2O \approx 0.17$  и газообразного  $H_2$  [45,46]. Из-за перекрытия различных фазовых областей на  $T$ - $x$  проекции  $T$ - $P$ - $x$  фазовой диаграммы системы  $H_2O-H_2$  некоторые тройные точки на этой проекции не подчиняются правилу тройных стыков, хотя правило и остается применимым к каждой из тройных точек на  $T$ - $P$  диаграмме.

**Заключение по главе 2.** Доказательство правила тройных стыков в работе [33] позволило определить достаточные условия для его применения ко многим типам фазовых диаграмм различных систем. Наша работа посвящена особому, ранее не рассмотренному случаю фазовых диаграмм бинарных систем металл-водород с молекулярным водородом, взятым в избытке. Показано, что пока водород, окружающий образец, остается в гомогенном газообразном или жидком состоянии и не испытывает фазовых переходов,  $T$ - $P$  диаграммы таких систем состоят из тройных точек, соединенных линиями двухфазного равновесия. Поведение этих линий в окрестностях тройных точек всегда подчиняется правилу тройных стыков. Следует отметить, что правило также применимо в широком диапазоне давлений и температур ниже кривой плавления молекулярного водорода. Это связано с тем, что в твердом водороде при давлениях до 300 ГПа и даже более не происходит никаких фазовых переходов (см. работы [36, 47] и ссылки в них). Таким образом, кристаллический водород одновременно является передающей давление средой и источником водорода при гидрировании металлических образцов до равновесных концентраций, по аналогии с газообразным водородом при низких давлениях.

Что касается области применимости правила тройных стыков и уравнений, обсуждаемых в разделах 2.2–2.4, то необходимо отметить, что однокомпонентный металл (или другое вещество) необязательно состоит из одного химического элемента. Это может быть соединение – скажем,  $\text{LaNi}_5$  – и до тех пор, пока составы его водородсодержащих фаз можно записать как  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$ , «молекулу»  $\text{LaNi}_5$  следует рассматривать как один компонент, а систему  $\text{LaNi}_5$ -H – как бинарную систему.

Более того, даже нестехиометрические сплавы могут реагировать с водородом как однокомпонентные вещества, хотя линии фазовых превращений в таких системах можно интерпретировать только как метастабильные, а равновесные фазовые состояния гидрированных сплавов могут быть совершенно другими. Например, при высоких давлениях водорода и температурах выше 250 °C гидриды неупорядоченных ГЦК сплавов Pd–Cu оказываются

метастабильными, поскольку образуют сверхструктуры, состоящие из чередующихся слоев Cu и PdH [48,49], а метастабильные гидриды неупорядоченных ГЦК-сплавов Pd–Ni необратимо разлагаются до гидроксида почти чистого Ni и гидроксида Pd с несколькими атомными процентами Ni [50]. Тем не менее, если две или более фазы гидридов имеют одинаковый состав металлической подрешетки, то равновесие между ними и окружающим газообразным водородом должно подчиняться каждому из правил для бинарных систем металл-водород независимо от того, является равновесие устойчивым или метастабильным.

Результаты главы 2 опубликованы в работе [A1] (см. стр. 126).

### ГЛАВА 3. $\text{NH}_3\text{BH}_3$ как внутренний источник водорода для ячеек высокого давления.

Основные достижения в синтезе и исследовании новых гидридов в последние годы связаны с развитием и распространением техники сжатия водорода до мегабарных давлений в камерах с алмазными наковальнями. Размеры изучаемых образцов редко превышают сотые доли кубического миллиметра. Для определения количества поглощенного водорода, кристаллографических позиций атомов водорода в металлической решетке гидридов, изучения их магнитных свойств, динамики решетки и т.п. необходимы образцы значительно больших размеров – порядка единиц  $\text{мм}^3$ , а, лучше, десятков  $\text{мм}^3$ .

При давлениях до нескольких ГПа и температурах до нескольких сотен градусов Цельсия образцы гидридов с размерами порядка десятков  $\text{мм}^3$  можно синтезировать в твердосплавных камерах высокого давления. Это либо многопуансонные аппараты (используемые, в основном, японскими исследовательскими группами [1,20,22]), либо камеры типа «Тороид» (которые применяются в наших исследованиях [51]). В таких камерах, сделанных из твердых сплавов на основе карбида вольфрама WC, водород получают *in situ* под давлением из веществ-источников, загружаемых в реакционную ячейку вместе с образцами. Обычно, выделение водорода из веществ-источников происходит при нагреве до нескольких сотен градусов Цельсия под давлением порядка 1-3 ГПа, так что выделившийся водород сразу оказывается сжатым до высокой плотности. Ячейка изготавливается из материалов, которые в значительной степени непроницаемы для водорода (тефлон [51], Cu [51], NaCl [1,20,22], и некоторые другие). Во избежание контакта между образцом и источником водорода их обычно разделяют слоем коалиновой ваты [51] или гексагонального BN [20].

На протяжении многих лет для получения водорода наша лаборатория использовала  $\text{AlH}_3$ . Подробнее с этой методикой можно ознакомиться в работе [29]. После термического разложения  $\text{AlH}_3$ , полученного химическим путем, образуются только алюминий и чистый водород. Применение  $\text{AlH}_3$  в камерах типа

«Тороид» позволило нашей лаборатории впервые получить гидриды Fe, Co, Mo, Rh и Re [51]. Наиболее впечатляющим результатом применения дейтерида алюминия  $\text{AlD}_3$  во многопуансонных аппаратах стало *in situ* определение полной кристаллической структуры ГЦК дейтерида железа при давлении 6.3 ГПа и 715 °С методом нейтронной дифракции [22].

Использование  $\text{AlH}_3$  как внутреннего источника водорода имеет, однако, определенные ограничения. После разложения  $\text{AlH}_3$  при температурах выше малиновой кривой на рис. 13 [52] образуются частицы алюминия и чистый водород. Если в дальнейшем, в ходе эксперимента, реакционная ячейка оказывается при давлениях и температурах ниже линии равновесия  $\text{Al} + (3/2)\text{H}_2 = \text{AlH}_3$ , показанной на рис. 13 красной кривой [52], то начинается обратный процесс поглощения водорода алюминием и образования  $\text{AlH}_3$ . Количество поглощенного таким образом водорода становится значимым при давлениях выше 5 ГПа и температурах выше ~100 °С. При давлении 9 ГПа алюминий поглощает от 30 до 80% первоначально выделившегося водорода.

Другим ограничением на работу с  $\text{AlH}_3$  является высокая химическая активность алюминия, который остается в реакционной ячейке после разложения тригидрида алюминия. В связи с этим, исходный  $\text{AlH}_3$  необходимо тщательно изолировать как от образца, так и от стенок реакционной ячейки, если она сделана из металла. В частности, хотя температура плавления алюминия возрастает от 660 °С при атмосферном давлении до 1050 °С при давлении 6 ГПа [54], но в системе Al-Cu имеется эвтектика при температуре около 550 °С, которая слабо меняется под давлением. Поскольку мы используем ячейки из меди, то уже при этой температуре отсутствие прямого контакта частиц алюминия с ее стенками становится критичным.

Во многопуансонных аппаратах, используемых японскими группами исследователей, водород обычно получают термическим разложением алюмогидридов или термоактивируемой химической реакцией между боргидридами и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Продукты этих реакций (которые, к сожалению, до сих пор не изучались) вполне могут оказаться химически активными. В частности,

атомный объем и магнитные свойства образцов высокотемпературной ГЦК фазы марганца, полученных под высоким давлением с использованием  $\text{LiAlH}_4$  в качестве источника водорода [55], не могут соответствовать ГЦК гидридам марганца [56]. Высокотемпературная ГЦК фаза молибдена, синтезированная при давлениях в несколько ГПа в ячейке с водородом, полученным химической реакцией между  $\text{NaBH}_4$  и  $\text{Ca(OH)}_2$  [20], также не может быть бинарным гидридом Mo-H (этот вопрос подробно обсуждается в главе 4 настоящей работы).

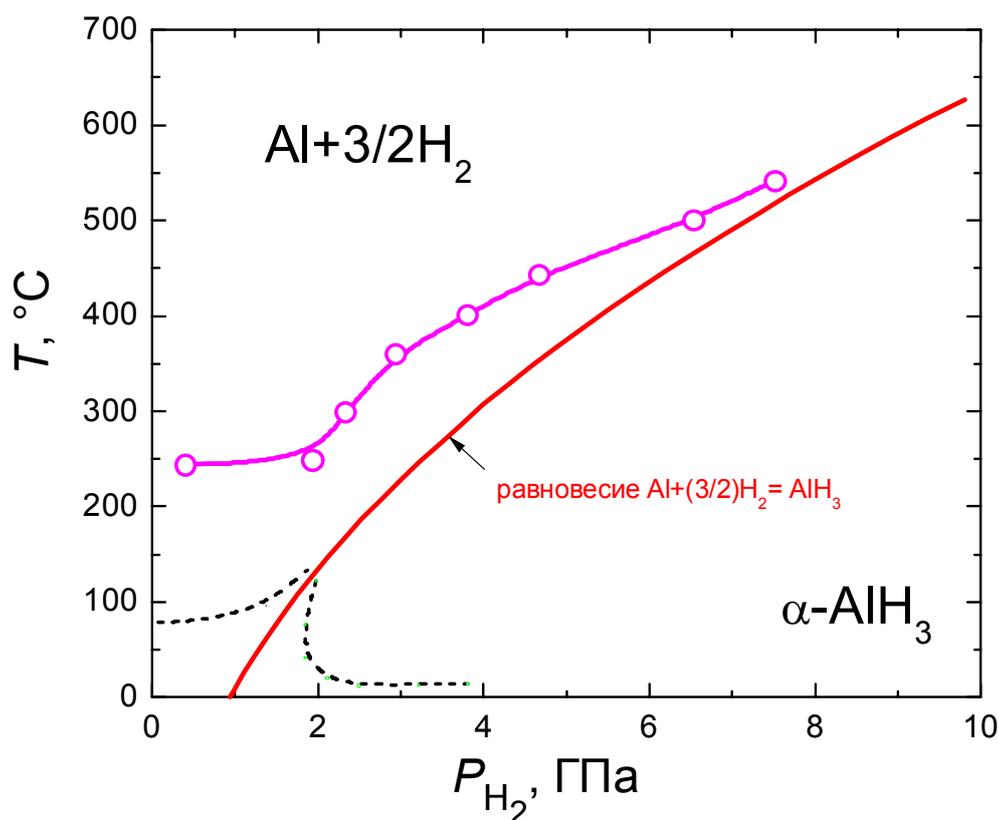


Рис. 13. Экспериментальная барическая зависимость температуры разложения порошка  $\text{AlH}_3$ , полученного химическим путем и стабилизированного поверхностным оксидным слоем [52] (открытые кружки, соединенные пурпурной кривой), и равновесная линия превращения  $\text{Al} + (3/2) \text{H}_2 = \text{AlH}_3$  [53] (сплошная красная кривая). Пунктирные черные кривые показывают, как у этого превращения появляется и начинает быстро расти гистерезис при температурах ниже  $150^\circ\text{C}$ .

В качестве более удобного и надежного источника водорода для экспериментов под высоким давлением и при высоких температурах мы предлагаем использовать амминоборан  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ .

Вообще говоря, выбор амминоборана для этой цели был не слишком очевиден, поскольку известно, что термическое разложение (пиролиз)  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  является сложным многоступенчатым процессом и сопровождается образованием большого числа плохо идентифицируемых промежуточных соединений, в том числе, летучих, см. работу [57]. Нас вдохновил вывод работы [57] о том, что при нагреве  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  до  $200\text{ }^\circ\text{C}$  в замкнутом объеме при низких давлениях все эти промежуточные соединения распадаются, и единственными продуктами пиролиза амминоборана остаются твердый, химически инертный нитрид бора  $\text{BN}$  и газообразный водород.

Чтобы оценить возможности применения  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  в качестве источника водорода в опытах под высоким давлением и при высоких температурах, мы решили проверить, будет ли происходить распад амминоборана на  $\text{BN}$  и  $\text{H}_2$  при давлениях порядка нескольких ГПа, и не останутся ли в газообразном водороде примеси с высоким суммарным парциальным давлением, выходящим за пределы нашей точности  $\pm 0.3$  ГПа определения давления в реакционной ячейке. С этой целью мы построили две изотермы растворимости водорода в родии при температуре  $600\text{ }^\circ\text{C}$  и давлениях до 9 ГПа. В одном случае в качестве источника водорода применялся  $\text{AlH}_3$ , в другом –  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ .

Известно, что родий образует гидрид  $\text{RhH}$  путем изоморфного фазового перехода при давлениях порядка 4–5 ГПа [58]. Тригидрид алюминия давно применяется в качестве источника водорода в различных устройствах, и высокая чистота водорода, выделяющегося при его термическом разложении, была неоднократно подтверждена [53]. Наша идея заключалась в том, чтобы проверить, совпадут ли давления образования гидрида родия в водороде, полученном из  $\text{AlH}_3$  и  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , или в случае  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  давление будет выше из-за наличия примесей в газовой фазе. Примесь должна повышать это давление потому, что в эксперименте измеряется сумма парциальных давлений  $\text{H}_2$  и примеси, тогда как условием равновесия  $\text{Rh} + (1/2)\text{H}_2 = \text{RhH}$  является равенство химпотенциалов водорода  $\mu_{\text{H}}^{\text{металл}} = (1/2)\mu_{\text{H}_2}^{\text{газ}}$  внутри и вне образца, и  $\mu_{\text{H}_2}^{\text{газ}}$  определяется парциальным давлением водорода в газе.

Изотермы растворимости водорода в родии были построены методом термобарической закалки. Фазовый состав закаленных образцов Rh-H и продуктов распада амминоборана был изучен методом рентгеновской дифракции при атмосферном давлении и  $T = 85$  К, а содержание водорода определено методом термодесорбции в вакуум.

**3.1. Образцы и экспериментальные методики.** Амминоборан  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  чистотой 99 % был получен методом, описанным в работе [59], с последующей рекристаллизацией из раствора дегидратированного спирта. Тригидрид алюминия  $\text{AlH}_3$  чистотой 99.2 % получили способом, описанным в работе [60]. Исходные образцы родия представляли собой пластинки размером  $3.5 \times 3.5 \times 0.1$  мм<sup>3</sup>, вырезанные из поликристаллической фольги родия чистотой 99.99%.

Пластинки родия гидрировали в медных ячейках высокого давления с наружным диаметром 8.5 мм, см. рис. 14. В экспериментах при 600 °С толщина стенок ячейки была 1 мм. В тех экспериментах, где в качестве источника водорода применялся  $\text{AlH}_3$ , его изолировали от стенок ячейки слоем слюды для предотвращения реакции между стенками и частицами алюминия, образующимися при термическом разложении тригидрида алюминия.

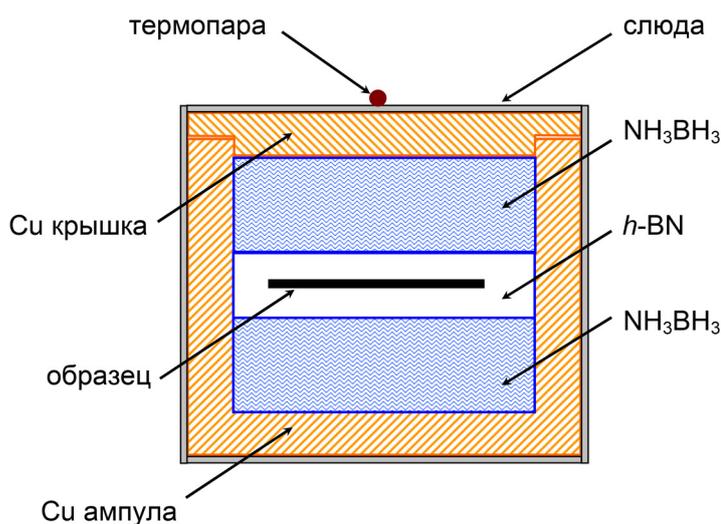


Рис. 14. Схематическое изображение ячейки высокого давления с амминобораном  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  в качестве источника водорода. Наружный диаметр ячейки составляет 8.5 мм, толщина ее стенок меняется от 0.7 мм в экспериментах при 400 °С до 1.5 мм при 800 °С.

В каждом из экспериментов ячейку высокого давления первоначально сжимали до давления порядка 1.5 ГПа при комнатной температуре, затем нагревали до 300 °С и выдерживали при этой температуре в течение 10 минут для разложения  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  или  $\text{AlH}_3$ , используемых в качестве внутреннего источника водорода. Гидрирование образцов проводилось путем выдержки при давлениях водорода от 3.2 до 9.0 ГПа и температуре 300 или 600 °С в течение 0.5 часа с последующей закалкой до температуры жидкого азота. Методика гидрирования описана в главе 1 настоящей работы.

**3.2. Результаты и их обсуждение.** Наши предварительные эксперименты показали, что содержание водорода в образцах Rh-H перестает заметно меняться после 10 минут выдержки при  $T = 600$  °С и давлениях от 3.2 до 9 ГПа. С другой стороны, несмотря на высокую скорость диффузии водорода при 600 °С, толщина медной стенки ячейки высокого давления в 1 мм гарантировала сохранение водородной атмосферы вокруг образца в течение нескольких часов при давлении около 6 ГПа и один час при давлении в 9 ГПа. Мы выбрали время гидрирования 30 минут, достаточное для того, чтобы образцы достигли равновесия с газообразным водородом, взятом в избытке.

Переход  $\gamma_1 \leftrightarrow \gamma_2$  между обедненной водородом  $\gamma_1$  фазой и обогащенной водородом  $\gamma_2$  фазой (гидридом) ГЦК родия ранее изучался при температурах до 400 °С методом измерения электрического сопротивления [58]. Давление перехода слабо зависело от температуры и лежало между 4 и 5 ГПа при  $50 \leq T \leq 400$  °С. Барический гистерезис перехода исчезал при температуре около 250 °С. Можно было ожидать, что при температуре 600 °С, выбранной для нашего исследования, переход будет происходить приблизительно в том же интервале давлений 4–5 ГПа и иметь небольшой барический гистерезис, не выходящий за пределы погрешности определения давления  $\pm 0.3$  ГПа.

Как видно из рис. 15, переход  $\gamma_1 \leftrightarrow \gamma_2$  в системе Rh-H действительно произошел в ожидаемом интервале давлений и сопровождался ступенчатым повышением растворимости водорода от нескольких атомных процентов в фазе  $\gamma_1$

до атомного отношения  $x = \text{H/Rh} \approx 1$  в гидриде  $\gamma_2$ . Барические зависимости  $x(P)$  содержания водорода в образцах, синтезированных с использованием  $\text{AlH}_3$  и  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  в качестве источника водорода, совпадают между собой с точностью до погрешности измерения и могут быть описаны общей кривой со ступенькой, середина которой соответствует давлению перехода  $P = 4.4(3)$  ГПа.

Это основной результат настоящей главы. Учитывая то, что из  $\text{AlH}_3$  получается водород высокой частоты [53], совпадение давлений перехода говорит о том, что парциальное давление примесных газов в водороде, полученном из  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , также незначительно. Таким образом,  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  может служить источником водорода, достаточно чистого для построения фазовых диаграмм систем металл-водород при давлениях в несколько ГПа и при температурах порядка  $600^\circ\text{C}$ .

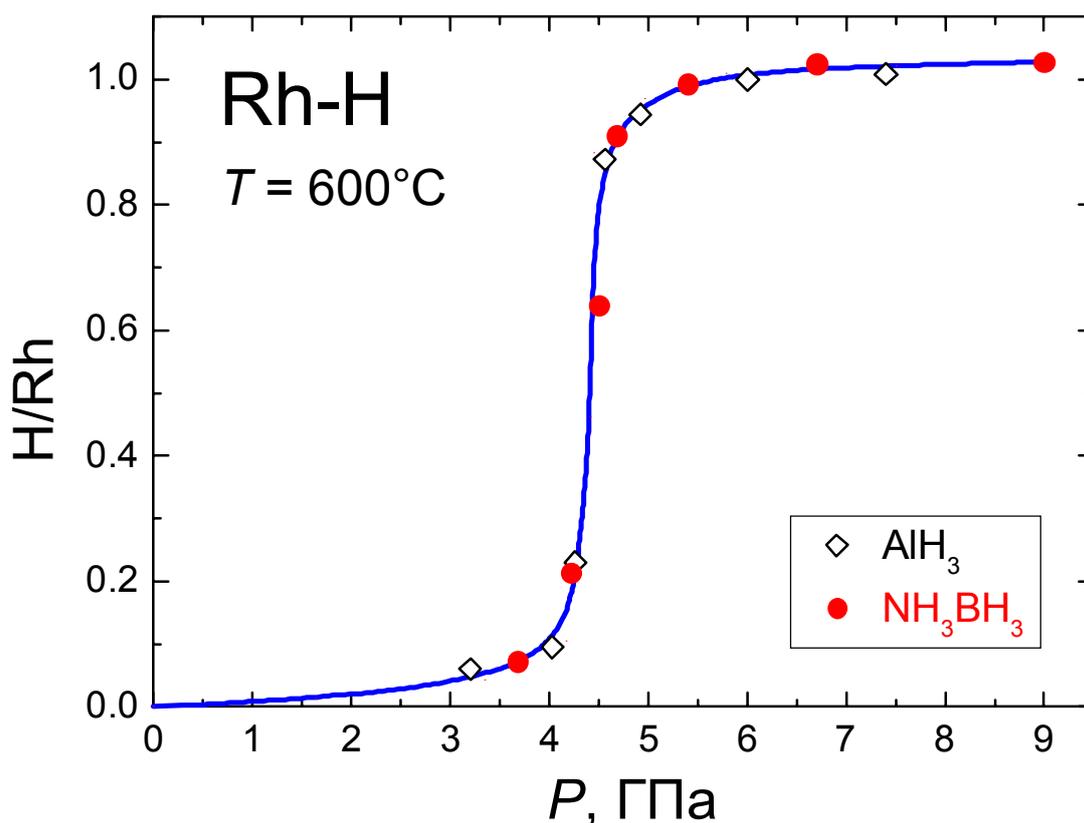


Рис. 15. Изотерма растворимости водорода в родии при  $600^\circ\text{C}$ . Образцы Rh-H были синтезированы в ячейке высокого давления, показанной на рис. 4 для случая использования  $\text{AlH}_3$  (пустые квадратики) и на рис. 14 для  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  (закрашенные кружки) в качестве внутреннего источника водорода.

Представляют интерес и некоторые другие новые результаты. В то время, как содержание водорода  $x \approx 1$  и параметр решетки  $a = 4.021(2)$  Å однофазных  $\gamma_2$  образцов были такими же, как и у образцов, полученных при температурах ниже 400 °С [58], измеримой растворимости водорода в фазе  $\gamma_1$  в экспериментах при  $T \leq 400$  °С ранее не наблюдалось.

Наше рентген-дифракционное исследование закаленных образцов при атмосферном давлении показало, что образцы Rh-H с  $x \leq 0.1$ , полученные при 600 °С и давлениях до 4 ГПа (что ниже давления перехода  $\gamma_1 \leftrightarrow \gamma_2$ , см. рис. 15), в основном состоят из  $\gamma_1$ -фазы с параметром решетки  $a = 3.804(2)$  Å. Это заметно выше, чем  $a = 3.792(2)$  Å у исходной фольги родия при той же температуре 85 К. Исходя из значения параметра решетки, содержание водорода в  $\gamma_1$ -фазе, сохранившейся в закаленных образцах Rh-H, можно грубо оценить как  $x \sim 0.05$  в предположении о линейной зависимости  $a(x)$  параметра решетки твердых растворов водорода в ГЦК родии во всем интервале концентраций  $0 < x \leq 1$ . (Отметим, что наличие таких линейных зависимостей  $a(x)$  было установлено в диссертационной работе для однородных и свободных от механических напряжений растворов водорода в ГЦК палладии и его ГЦК сплавах с Au, Cu и Ag, являющихся ближайшими аналогами растворов Rh-H, см. главу 6).

Полученные нами экспериментальные данные не позволяют, к сожалению, оценить содержание водорода в  $\gamma_1$ -фазе Rh-H более точно, поскольку в изученных образцах содержалось также определенное количество  $\gamma_2$ -фазы. Значительный вклад  $\gamma_2$ -фазы в среднее содержание водорода в образце Rh-H, полученном при  $P = 3.7$  ГПа, можно также увидеть из наличия большой ступеньки на кривой его разложения в температурном интервале от  $-50$  до  $-20$  °С, характерном для интенсивного выделения водорода из  $\gamma_2$  фазы (рис. 16).

Несколько лет назад было обнаружено, что родий образует дигидрид  $RhH_2$  при давлении водорода 8 ГПа и комнатной температуре [11]. Эта новая фаза оказалась термически устойчивой при нормальном давлении и  $T = 77$  К и начинала активно выделять водород лишь после нагрева до 150 К. Эксперименты в работе [11] проводились на образцах из порошка Rh в камере с алмазными

наковальнями методом рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения. Наши усилия по получению массивного образца  $\text{RhH}_2$  при давлении водорода 9 ГПа и температурах от 25 до 600 °С методом термобарической закалки, однако, не дали положительного результата. Скорее всего, давление образования объемных образцов  $\text{RhH}_2$  выше, чем 9 ГПа из-за большого гистерезиса по давлению, вызванного упругими напряжениями. Например, как показали недавние рентген-дифракционные исследования в камере с алмазными наковальнями, для образования  $\text{RhH}_2$  при комнатной температуре в случае фольги из Rh с «макроскопической» толщиной 10 мкм требуется давление водорода 10.5 ГПа [61].

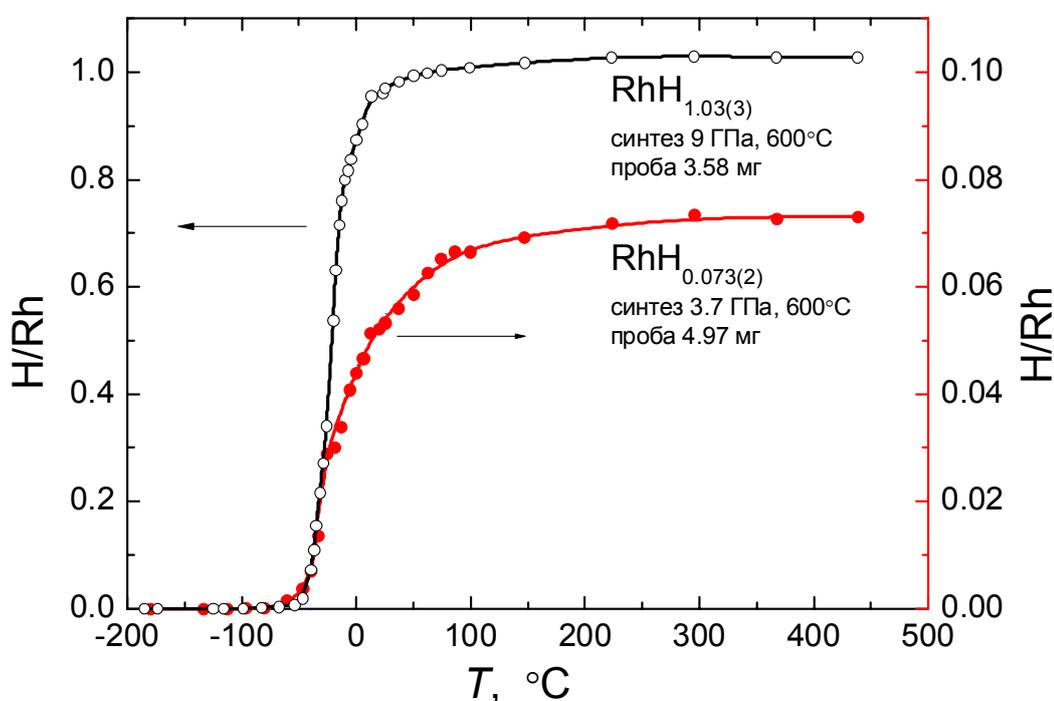


Рис. 16. Температурные зависимости количества водорода, выделившегося из закаленных образцов Rh-H при нагреве со скоростью около 10 °С/мин в замкнутом и предварительно вакууммированном объеме.

Эксперименты с Rh при давлении 9 ГПа мы проводили также для того, чтобы больше узнать о термической стабильности  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  при высоких давлениях. В частности, мы сравнили результаты двух разных экспериментов по 24-часовому гидрированию Rh при 9 ГПа и 300 °С с последующей закалкой до температуры жидкого азота. В обоих экспериментах источником водорода в

ячейке высокого давления был  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ . В первом эксперименте водород из  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  выделили с помощью стандартной для наших экспериментов процедуры нагрева до  $300\text{ }^\circ\text{C}$  при давлении 1.5 ГПа. В другом эксперименте в ячейке сначала создали давление 9 ГПа при комнатной температуре, а затем нагрели ее до  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Оба эксперимента дали одинаковые результаты, а именно: металлический Rh образовал  $\gamma_2$ -гидрид с  $x \approx 1$ , а  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  распался на водород и аморфный нитрид бора с рентгенограммой, близкой к представленной на рис. 7 в работе [62].

Разложение  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  при давлении 9 ГПа показывает, что, как минимум, до этого давления аминоборан остается термодинамически неустойчивым. Такая неустойчивость является важным преимуществом  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  по сравнению с  $\text{AlH}_3$ , который легко выделяет водород при нагревании выше  $250\text{ }^\circ\text{C}$  при давлениях до 2 ГПа, но начинает поглощать его в значительных количествах при давлениях выше 5 ГПа и температурах  $250\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$  (ниже линии равновесия реакции  $\text{Al} + (3/2)\text{H}_2 = \text{AlH}_3$  [53], показанной на рис. 13 красной кривой).

Отметим в заключение, что во всех наших экспериментах под давлением аморфный BN, образовавшийся из необратимо разложившегося  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  и закаленный до температуры жидкого азота, всегда содержал водород на уровне молярного отношения  $\text{H}_2/\text{BN} \approx 0.08\text{--}0.1$ . Это относительно небольшое количество остаточного водорода (по сравнению с  $\text{H}_2/\text{BN} = 3$  в исходном соединении  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ), по-видимому, сохранялось за счет адсорбции водорода на поверхности частиц BN. Весь этот водород полностью выделялся из аморфного BN при нагреве в вакууме до  $20\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Заключение по главе 3.** Показано, что аминоборан  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  является хорошим внутренним источником водорода в камерах высокого давления большого объема для исследований при повышенных температурах в диапазоне давлений до нескольких ГПа. По сравнению с  $\text{AlH}_3$ , предложенным для этой цели несколько десятков лет назад [29], а затем успешно применявшимся для синтеза и изучения ряда новых гидридов высокого давления (см., например, [22,51]), аминоборан имеет следующие преимущества:

i)  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  необратимо разлагается на  $\text{H}_2$  и  $\text{BN}$  при нагревании до  $300\text{ }^\circ\text{C}$  при давлениях до  $9\text{ ГПа}$  и не абсорбирует выделившийся водород при  $P \leq 9\text{ ГПа}$  и  $T \leq 600\text{ }^\circ\text{C}$ ;

ii) остаточный  $\text{BN}$  является одним из наиболее химически инертных материалов в отличие от очень активного  $\text{Al}$ , который получается при разложении  $\text{AlH}_3$ .

Несмотря на сложный путь реакции термического разложения амминоборана, парциальное давление примесей в газе  $\text{H}_2$ , образующемся при нагревании  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  выше  $300\text{ }^\circ\text{C}$  при давлениях в несколько  $\text{ГПа}$ , исчезающе мало, что позволяет применять его для исследования фазовых диаграмм систем металл-водород.

Результаты главы 3 опубликованы в работе [A2] (см. стр. 126).

## ГЛАВА 4. Система Мо-Н при высоких давлениях и температурах.

За исключением системы Mn-H, изученной в ИФТТ РАН [37], все известные фазовые диаграммы систем металл-водород при давлениях порядка единиц ГПа и температурах выше 400–500 °С были исследованы группой профессора Ю. Фукая с применением *in situ* рентгеновской дифракции (см. [1] и ссылки в ней). Как уже отмечалось во Введении, один из наиболее важных результатов этой группы состоит в том, что при высоких температурах и давлениях водорода все известные гидриды переходных металлов приобретают ГЦК решетку металла. В частности, широкая  $T$ - $P$  область устойчивости была обнаружена у высокотемпературных ГЦК ( $\gamma$ ) гидридов CrH [21] и MoH [20].

Выполненный в диссертационной работе анализ  $T$ - $P$  диаграммы системы Cr-H, однако, показал, что низкотемпературная граница  $\alpha/\gamma$  области устойчивости гидрида  $\gamma$ -CrH (рис. 10) была определена в работе [21] неверно, поскольку наличие минимума на этой границе противоречит термодинамике (см. главу 2). Согласно [20], фазовая  $T$ - $P$  диаграмма системы Mo-H похожа на диаграмму системы Cr-H, и на нижней границе  $\alpha/\gamma$  устойчивости гидрида  $\gamma$ -MoH также имеется минимум (см. рис 17). В полной аналогии с оценками для системы Cr-H, наш анализ скачков объема фаз, сопровождающий переход  $\alpha \rightarrow \gamma$  в системе Mo-H, показал, что граница  $\alpha/\gamma$  не может иметь минимума, если она представляет собой равновесие между разбавленным  $\alpha$ -раствором водорода в ОЦК молибдене и стехиометрическим гидридом  $\gamma$ -MoH. В частности, содержание водорода в  $\gamma$ -фазе не может превышать  $H/Mo \approx 0.3$ , что в три раза меньше, чем значение  $H/Mo \approx 1$ , предложенное в [20]. Образование  $\gamma$ -MoH<sub>0.3</sub> из разбавленного  $\alpha$ -раствора представляется, однако, крайне маловероятным, поскольку это соответствовало бы увеличению объема образца, примерно, на  $9 \text{ \AA}^3/\text{атом H}$ , тогда как у всех изученных гидридов переходных металлов объемный эффект поглощения водорода составляет порядка  $2\text{--}3 \text{ \AA}^3/\text{атом H}$  [1].

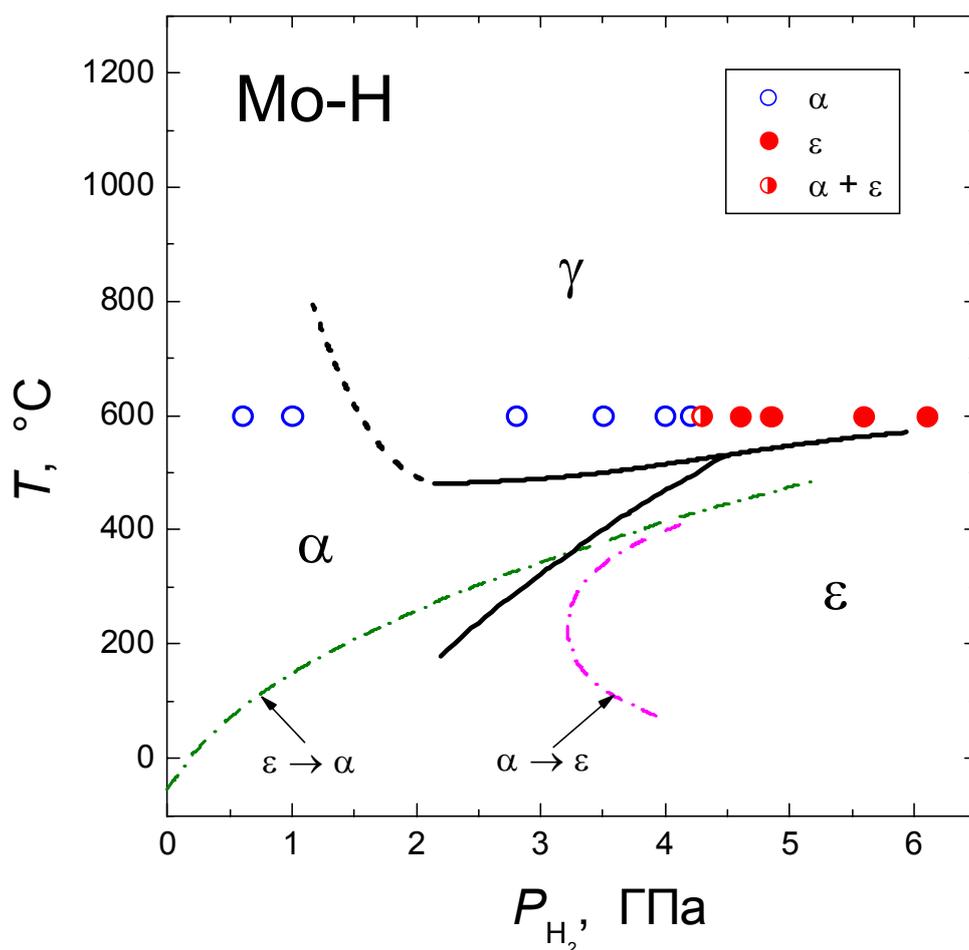


Рис. 17. Экспериментальная  $T$ - $P$  фазовая диаграмма системы Mo-H. Черные сплошные линии построены в работе [20] методом *in situ* рентгеновской дифракции. Они делят фазовую диаграмму на области устойчивости  $\alpha$ -фазы (разбавленного твердого раствора водорода в ОЦК Mo),  $\epsilon$ -фазы (гидрид молибдена с ГПУ решеткой металла и составом  $\text{MoH}_{1.1}$ ) и  $\gamma$ -фазы с ГЦК решеткой металла и, согласно [20], с составом, близким к MoH. Пунктирная черная линия показывает предложенную в работе [20] гипотетическую (не проверявшуюся экспериментально) линию перехода между фазами  $\alpha$  и  $\gamma$ . Штрих-пунктирные кривые показывают условия образования ( $\alpha \rightarrow \epsilon$ ) и распада ( $\epsilon \rightarrow \alpha$ )  $\epsilon$ -гидрида молибдена, определенные в работе [63] методом измерения электрического сопротивления. Кружками отмечены давления синтеза и фазовый состав образцов Mo-H полученных при высоких давлениях водорода и  $600^\circ\text{C}$  в диссертационной работе.

Нас заинтриговало поведение границы  $\alpha/\gamma$  в системах Cr-H [21] (см. рис. 10) и Mo-H [20] (см. рис. 17), несовместимое с выведенными нами термодинамическими правилами для систем металл-водород (глава 2), и мы решили начать использование разработанной нами высокотемпературной методики (глава 1) с изучения этой границы. Система Mo-H лучше, чем система

Cr-N, подходила для такого рода исследований, так как граница, которую мы хотели уточнить, находится в ней при более низких температурах порядка 480–570 °C [20]. Кроме того, гидрид  $\gamma$ -CrH уже давно известен и достаточно подробно изучен (см. работу [42] и ссылки в ней), в то время как гидрид  $\gamma$ -MoH наблюдался только в работе [20] и только с помощью *in situ* рентгеновской дифракции. Таким образом, синтез и детальное изучение  $\gamma$ -гидрида молибдена выглядело более привлекательной задачей.

Наши эксперименты, однако, показали, что  $\gamma$ -MoH вообще не образуется при температурах до 800 °C и давлениях водорода до 6 ГПа. Вместо этого было обнаружено, что область устойчивости низкотемпературного ГПУ ( $\epsilon$ ) гидрида молибдена [64] с атомным отношением H/Mo  $x \approx 1.1$  расширяется с увеличением давления, и температура  $\epsilon \leftrightarrow \alpha$  превращения приблизительно линейно возрастает от 400 °C при 3 ГПа до 800 °C при 5.5 ГПа.

**4.1. Образцы и экспериментальные методики.** Образцы для гидрирования представляли собой пластинки толщиной 0.25 мм и диаметром около 5 мм, вырезанные из поликристаллической фольги молибдена чистотой 99.98 масс. %. Гидрирование образцов проводилось путем выдержки при давлениях водорода от 0.6 до 7.4 ГПа и температурах от 400 до 800 °C с последующей закалкой до температуры жидкого азота. Время синтеза изменялось от 4 часов при 400 °C до 20 мин при 800 °C. При температурах до 450 °C в качестве источника водорода использовался  $AlH_3$ , при более высоких температурах –  $NH_3BN_3$ . Кристаллическую структуру закаленных образцов Mo-H исследовали методом рентгеновской дифракции при атмосферном давлении и  $T = 85$  К. Содержание водорода в образцах определяли методом термодесорбционного анализа в режиме нагрева от температуры жидкого азота до 650 °C со скоростью около 10 °C/мин.

Фазовая  $T$ - $P$  диаграмма системы Mo-H, построенная в работе [20], изображена на рис. 17 черными линиями. В нижней части этого рисунка штрихпунктирными линиями изображены кривые образования и разложения  $\epsilon$ -гидрида молибдена, которые были определены в работе [63] по положению середины

скачков на изотермах и изобарах электрического сопротивления. Ввиду большого гистерезиса превращения  $\alpha \leftrightarrow \epsilon$  следует упомянуть, что давление равновесия между разбавленным раствором водорода в металле и соответствующим гидридом всегда ближе к давлению разложения гидрида, чем к давлению его образования. Обоснование этого утверждения приведено в работе [40].

**4.2. Изотерма растворимости водорода в молибдене при 600 °С.** Мы начали с построения изотермы растворимости водорода в молибдене при температуре 600 °С. Как видно из рис. 17, эта изотерма лежит в области устойчивости  $\gamma$ -МоН, определенной в [20]. Образцы находились в атмосфере  $H_2$  в течение 30 мин при условиях, отмеченных кружками на рис. 17, после чего их закачивали до 80 К. Исследование методом рентгеновской дифракции показало, что ни один из закаленных образцов при атмосферном давлении и 85 К не содержал фазы  $\gamma$ -МоН. Сплошными кружками на рис. 17 обозначены однофазные образцы, состоявшие только из  $\epsilon$ -гидрида (по данным рентгеновской дифракции) и имевшие состав  $H/Mo \approx 1.1$  (по данным термодесорбции). Незакрашенными кружками обозначены однофазные образцы твердых растворов водорода в ОЦК молибдене ( $\alpha$ -фаза) с содержанием водорода, достигавшим  $H/Mo \sim 0.01$  при 4.2 ГПа. Образец, отмеченный наполовину закрашенным кружком, состоял из смеси ОЦК Мо и  $\epsilon$ -МоН<sub>1.1</sub>.

Полученная изотерма растворимости водорода в молибдене при 600 °С представлена на рис. 18. Типичные кривые десорбции водорода из образцов Мо-Н показаны на рис. 19.

Из-за явления гистерезиса, сопровождающего фазовые превращения в системе Мо-Н, интерпретация фазового состава образцов зависит от пути их синтеза. В частности, три образца Мо-Н, синтезированные при 600 °С и давлениях водорода до 2.8 ГПа (см. рис. 17), сначала сжимали до выбранного давления при комнатной температуре, а затем примерно за час нагревали до 600 °С. При  $P \geq 3.5$  ГПа однофазные образцы гидрида  $\epsilon$ -МоН<sub>1.1</sub> были получены путем выдержки в течение суток при заданных значениях давления  $H_2$  и температуры 300–350 °С

(синтез  $\epsilon$ -MoH<sub>1.1</sub> проводился в области давлений и температур правее линии перехода  $\alpha \rightarrow \epsilon$ , определенной в [63] и изображенной штрих-пунктиром на рис. 17; образование  $\epsilon$ -гидрида в этих условиях было доказано в ходе отдельных экспериментов). Образцы сформировавшегося гидрида  $\epsilon$ -MoH<sub>1.1</sub> затем нагревали до 600 °С без изменения давления, примерно, за полчаса.

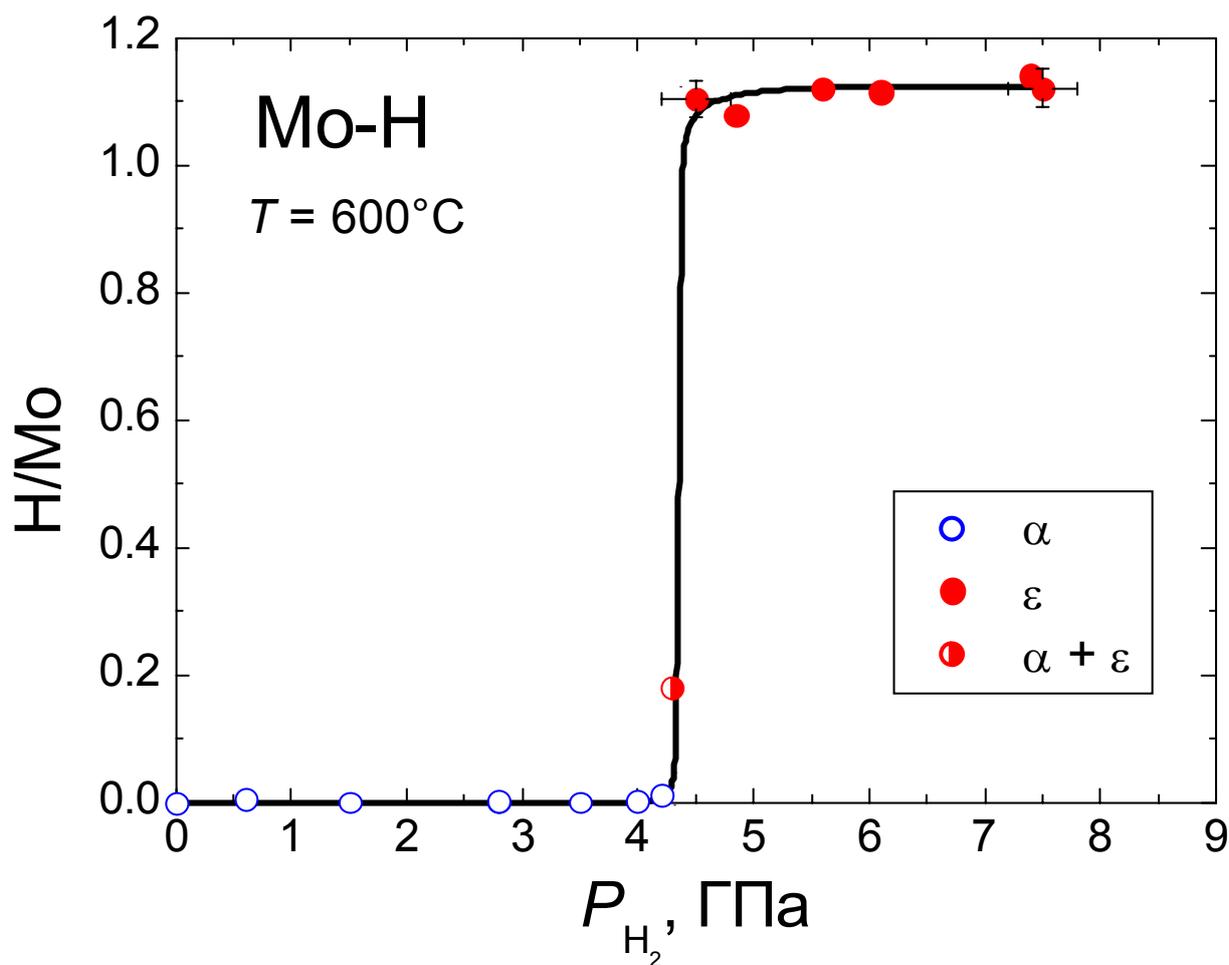


Рис. 18. Изотерма растворимости водорода в молибдене при 600 °С.

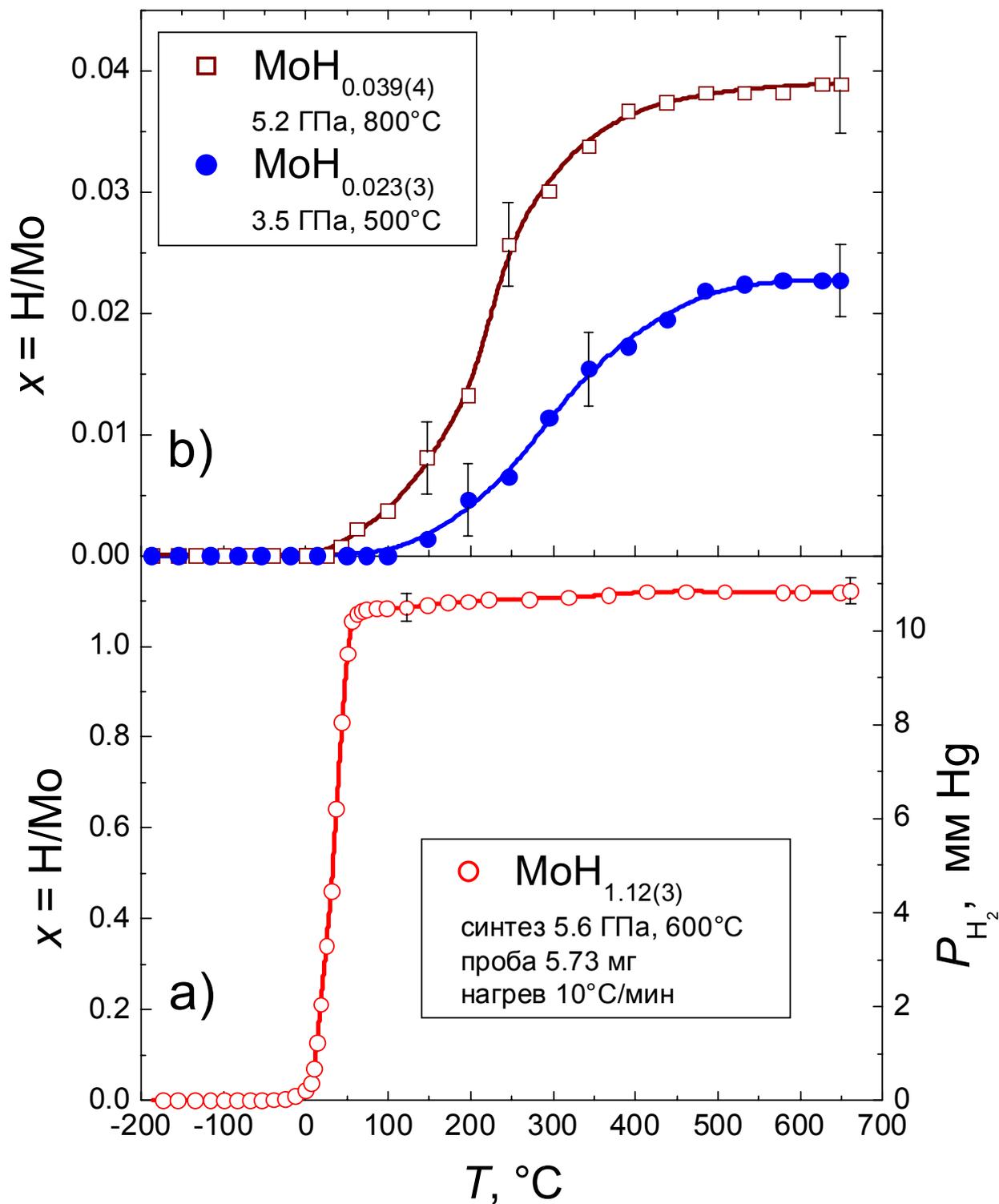


Рис. 19. Температурная зависимость количества водорода, выделившегося из образцов Мо-Н при нагреве со скоростью 10 °С/мин в термодесорбционной установке. а) Однофазный образец ГПУ ( $\epsilon$ ) гидрида молибдена; правая шкала показывает давление газа в измерительной системе. б) Два образца, полученных при давлениях и температурах, соответствующих области устойчивости разбавленного  $\alpha$ -раствора водорода в ОЦК молибдене.

Присутствие  $\epsilon$ -MoH<sub>1.1</sub> в образцах, закаленных с 600 °С и  $P \geq 4.3$  ГПа, противоречит результатам работы [63], согласно которой этот гидрид должен разлагаться после нагрева выше линии перехода  $\epsilon \rightarrow \alpha$ , расположенной при значительно более низких температурах (штрих-пунктирная кривая на рис. 17).

Отсутствие следов  $\gamma$ -MoH в наших закаленных образцах не обязательно противоречит  $T$ - $P$  диаграмме системы Mo-H, построенной в работе [20] и изображенной на рис. 17, поскольку нельзя исключить, что:

i) образцы, синтезированные при давлениях до 4.2 ГПа, потеряли почти весь водород в процессе закалки при пересечении области устойчивости  $\alpha$ -фазы;

ii) при  $T = 600$  °С и  $P \geq 4.3$  ГПа наши образцы были однофазными  $\gamma$ -гидридами с  $H/Me \approx 1.1$ , однако в процессе закалки эти гидриды переходили в фазу  $\epsilon$ -MoH<sub>1.1</sub>, которая более термодинамически устойчива при низких температурах.

**4.3. Исправленная  $T$ - $P$  диаграмма системы Mo-H.** Чтобы больше узнать о фазовых превращениях в системе Mo-H, мы дополнительно синтезировали образцы при давлениях водорода от 3.3 до 5.7 ГПа и температурах от 400 до 800 °С. Время синтеза изменялось от 4 часов при 400 °С до 20 мин при 800 °С. Перед выдержкой при таких условиях каждый образец переводили в однофазное состояние гидрида  $\epsilon$ -MoH<sub>1.1</sub> путем выдержки при выбранном давлении H<sub>2</sub> и температуре 250–350 °С в течение суток с последующим нагревом до выбранной температуры в течение 20–40 мин.

Фазовый состав полученных образцов, определенный методом рентгеновской дифракции, показан на рис. 20. Как видно из рисунка, следов фазы  $\gamma$ -MoH нет ни в одном из образцов. Точки, соответствующие разложившемуся  $\epsilon$ -MoH<sub>1.1</sub> (пустые кружки) лежат прямо над точками, соответствующими однофазным образцам  $\epsilon$ -MoH<sub>1.1</sub> (закрашенные кружки). Это говорит о том, что  $\gamma$ -MoH или любой другой гидрид, если бы он образовался при условиях, указанных пустыми кружками, в процессе закалки немедленно попадал бы в область устойчивости  $\epsilon$ -гидрида и не пересекал область устойчивости  $\alpha$ -фазы с низкой

концентрацией водорода. Закалка гипотетического высокотемпературного гидрида высокого давления могла привести к его переходу в  $\epsilon$ -MoH<sub>1.1</sub> с близким содержанием водорода, но нет никаких термодинамических причин, по которым в ходе закалки образец мог бы потерять водород. Таким образом, можно с уверенностью утверждать, что образцы  $\epsilon$ -MoH<sub>1.1</sub>, синтезированные при пониженных температурах, а затем нагретые и выдержанные при условиях, отмеченных пустыми кружками, потеряли почти весь водород и перешли в  $\alpha$ -фазу.

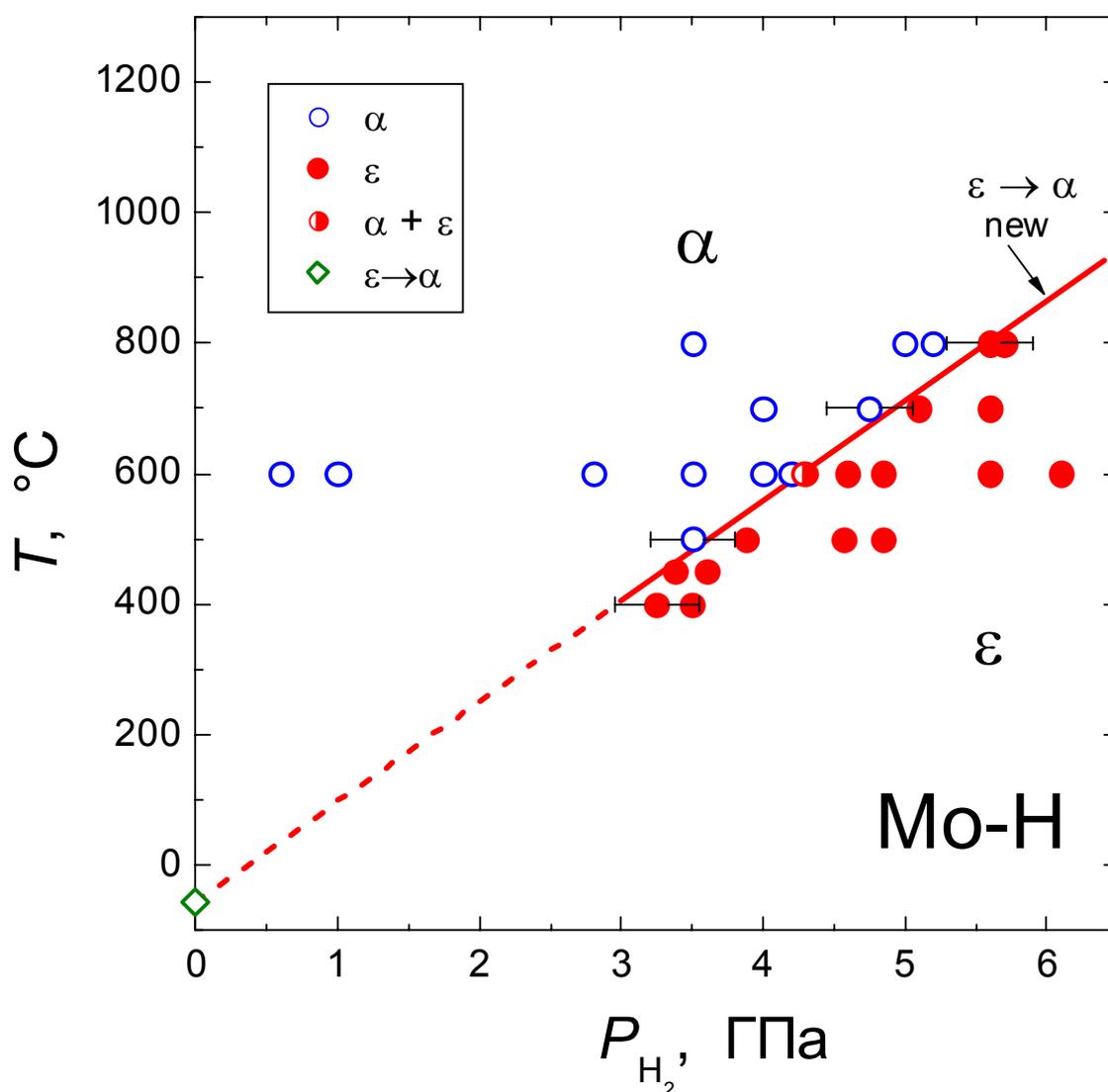


Рис. 20.  $T$ - $P$  фазовая диаграмма системы Mo-H, построенная в диссертационной работе.

На  $T$ - $P$  диаграмме системы Мо-Н линия перехода  $\epsilon \rightarrow \alpha$  должна лежать выше экспериментальных точек, соответствующих  $\epsilon$ -гидриду (закрашенные кружки на рис. 20) и ниже точек, соответствующих  $\alpha$ -фазе (пустые кружки). В пределах нашей точности определения давления водорода  $\pm 0.3$  ГПа и температуры  $\pm 20$  °С эту границу можно представить прямой линией, проходящей через точку разложения  $\epsilon$ - $\text{MoH}_{1.1}$  при атмосферном давлении (пустой ромб при  $T = -55$  °С, данные работы [64]). Наклон линии составляет  $dT/dP = 155(5)$  °С/ГПа.

Тот факт, что  $\gamma$ -фаза не образуется в  $T$ - $P$  области выше границы  $\epsilon/\gamma$ , построенной в [20], предполагает, что эта фаза не образуется ни при каких условиях, включая область над границей  $\alpha/\gamma$  при более низких давлениях водорода. Поэтому  $\epsilon$ -фаза является единственным гидридом, который существует в системе Мо-Н при давлениях до 6 ГПа.

**4.4. Состав и параметры решетки  $\epsilon$  и  $\alpha$ -фаз в системе Мо-Н.** Результаты наших исследований содержания водорода и кристаллической структуры закаленных однофазных образцов  $\epsilon$ -гидрида молибдена представлены на рис. 21 и 22.

Как видно на нижней части рис. 21, в пределах экспериментальной погрешности содержание водорода в  $\epsilon$ -гидриде молибдена не зависит от температуры и давления синтеза, и его среднее значение равно  $x = 1.10(3)$ .

Кристаллографические позиции «избыточных» атомов водорода в сверхстехиометрическом моногидриде  $\epsilon$ - $\text{MoH}_x$  с  $x > 1$  пока неизвестны. Нейтронографическое исследование порошкового образца  $\text{MoH}_{1.19(5)}$  ранее показало [65], что атомы Н занимают октаэдрические междоузлия в его ГПУ решетке из атомов Мо, но число таких междоузлий в ГПУ решетке равно числу узлов, поэтому их заполнение не может дать состав выше  $x = 1$ . Согласно оценкам, сделанным в недавнем исследовании системы Мо-Н методом *in situ* рентгеновской дифракции в алмазных наковальнях [13], содержание водорода в ГПУ гидриде  $\epsilon$ - $\text{MoH}_x$  плавно возрастает от  $x \approx 1.1$  при  $P = 4$  ГПа до  $x \approx 1.35$  при  $P = 15$  ГПа и не меняется при дальнейшем повышении давления водорода до 30 ГПа. Наиболее вероятно, что в ГПУ решетке  $\epsilon$ -гидрида молибдена атомами

водорода заняты как октаэдрические, так и (частично) тетраэдрические междуузлия.

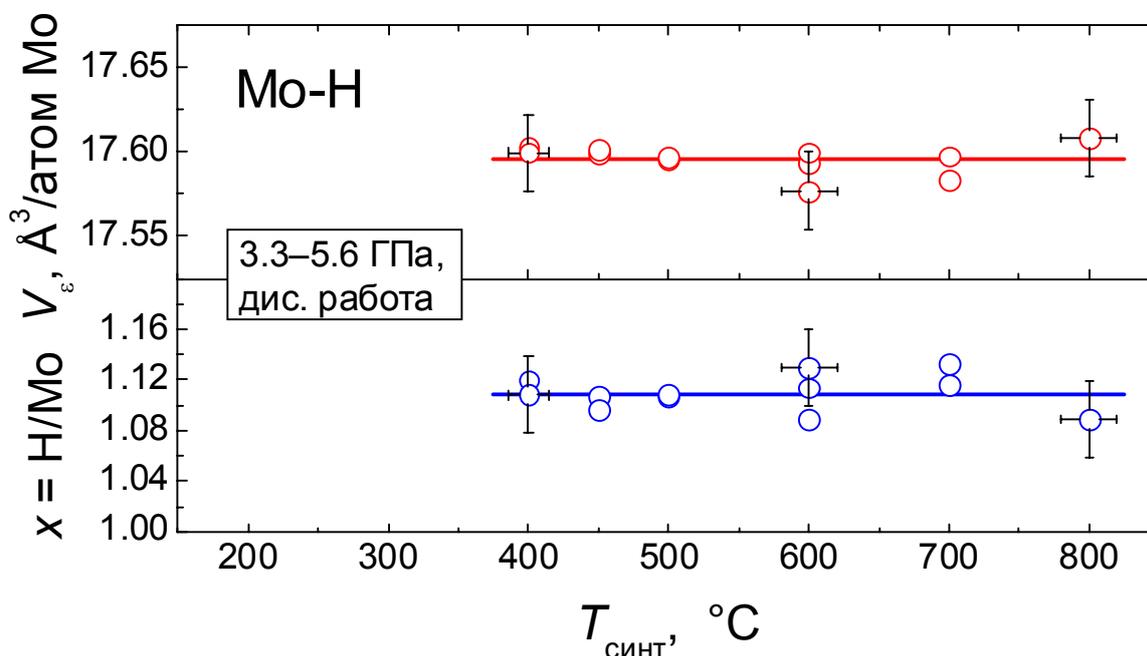


Рис. 21. Содержание водорода  $x = \text{H}/\text{Mo}$  и атомный объем  $V_\varepsilon = (\sqrt{3}/4)a^2c$  у закаленных образцов ГПУ ( $\varepsilon$ ) гидрида молибдена в зависимости от температуры синтеза при давлениях водорода от 3.3 до 5.6 ГПа.

Объем  $V_\varepsilon = (\sqrt{3}/4)a^2c$ , приходящийся на атом молибдена в закаленных образцах  $\varepsilon$ -гидрида молибдена, в пределах экспериментальной погрешности не зависел – как и содержание водорода – от температуры и давления синтеза. Как видно из верхней части рис. 21, среднее значение этого объема составляет  $V_\varepsilon = 17.60(2) \text{ \AA}^3/\text{атом Mo}$ , что больше атомного объема ОЦК молибдена на  $\Delta V_{\alpha \rightarrow \varepsilon} = 2.08(2) \text{ \AA}^3/\text{атом Mo}$ . Это согласуется со значением  $\Delta V_{\alpha \rightarrow \varepsilon} = 2.1 \text{ \AA}^3/\text{атом Mo}$ , определенному при температурах 200–600 °С и давлениях 2.5–4.5 ГПа при *in situ* измерениях в работе [20].

Параметры  $a$  и  $c$  ГПУ металлической решетки закаленных образцов  $\varepsilon$ - $\text{MoH}_{1.1}$  также не зависят от давления синтеза, но они заметно меняются в зависимости от температуры синтеза  $T_{\text{синт}}$ . Как видно из рис. 22, параметр  $c$  уменьшается, а параметр  $a$  увеличивается с увеличением  $T_{\text{синт}}$ , что приводит к

постепенному уменьшению отношения  $c/a$  от 1.620(1) при  $T_{\text{синт}} = 400$  °С до 1.615(1) при  $T_{\text{синт}} = 800$  °С. Отношение  $c/a$ , измеренное в равновесных условиях при высоких давлениях водорода [20], также убывает с повышением температуры, причем значительно быстрее (треугольники на рис. 22). Таким образом, зависимость  $c/a$  от  $T_{\text{синт}}$  для наших закаленных образцов частично наследует поведение этой равновесной зависимости.

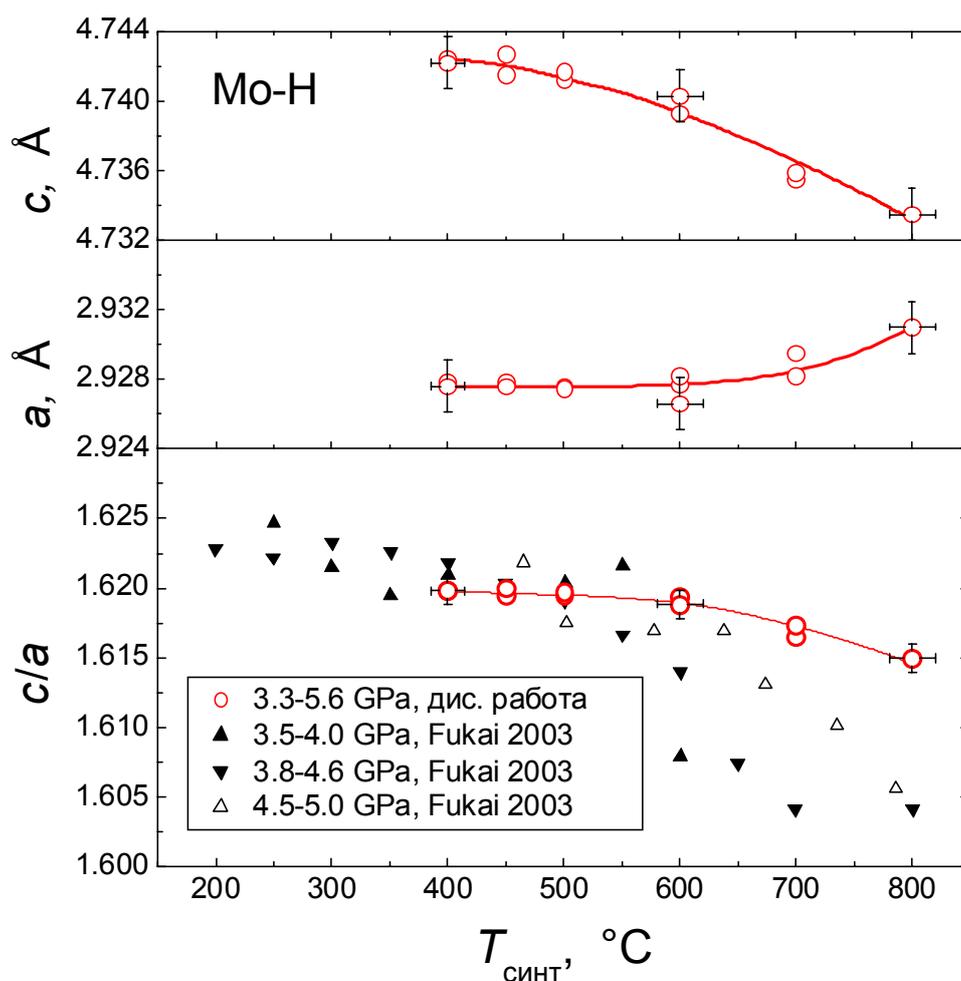


Рис. 22. Параметры решетки  $a$  и  $c$  и отношение  $c/a$  для образцов  $\epsilon$ -гидрида молибдена в зависимости от температуры синтеза при давлениях водорода от 3.3 до 5.6 ГПа. Треугольники показывают результаты измерений *in situ* в работе [20]. Кружками показаны результаты для закаленных образцов Мо-Н, исследованных нами при атмосферном давлении и  $T = 85$  К.

Концентрация водорода в разбавленных  $\alpha$ -растворах максимальна вблизи границы  $\epsilon \rightarrow \alpha$  (сплошная линия на рис. 20) и монотонно возрастает вдоль этой границы от  $x \sim 0.01$ – $0.02$  при 500 °С до  $x \sim 0.04$  при 800 °С. Согласно данным

рентгеновского исследования при атмосферном давлении и  $T=85$  К, закаленные образцы, обозначенные открытыми кружками на рис. 20, были однофазными  $\alpha$ -растворами. Параметр решетки их ОЦК подрешетки молибдена увеличивался с ростом концентрации водорода и достигал  $a = 3.148(2)$  Å при  $x = 0.039(3)$ . По сравнению с  $a_0 = 3.143(1)$  Å молибдена при  $T = 85$  К, такое изменение соответствует вызванному растворением водорода возрастанию объема металла со скоростью порядка  $[a^3/2 - a_0^3/2]/x \sim 2$  Å/атом Н, что вполне характерно для растворов водорода в d-металлах [1].

Большинство образцов, состоявших из  $\alpha$ -фазы и исследованных методом рентгеновской дифракции, синтезировали следующим методом. Сначала получали гидрид  $\epsilon$ -MoH<sub>1.1</sub>, а затем, не меняя давления водорода, переводили его в  $\alpha$ -раствор путем нагрева выше температуры  $\epsilon \rightarrow \alpha$  перехода. Однофазный состав полученных  $\alpha$  образцов свидетельствует о том, что этот переход происходил полностью. Полнота  $\epsilon \rightarrow \alpha$  перехода также подтверждается нашими экспериментами по термодесорбции. Как видно из рис. 19, кривые десорбции водорода из образцов, состоявших из  $\alpha$  и  $\epsilon$  фаз, значительно различаются. В частности, на кривых для образцов  $\alpha$ -фазы (рис. 19а) отсутствует ступенька в интервале температур 0–60 °С, характерная для разложения образцов  $\epsilon$ -гидрида (рис. 19b).

#### **4.5. Расхождение между результатами настоящей работы и статьи [63].**

Поскольку линия разложения гидрида должна быть близка к линии равновесия [40], то можно было ожидать, что кривые  $\epsilon \rightarrow \alpha$  перехода в системе Мо-Н, построенные различными методами, будут хорошо согласоваться между собой. Как видно из рис. 23, при температурах до 325 °С экспериментальные точки этого перехода, определенные по измерениям электрического сопротивления [63], согласуются с линией « $\epsilon \rightarrow \alpha$  new», полученной нами методом закалки. Однако при более высоких температурах точки из статьи [63] начинают отклоняться от нашей линии  $\epsilon \rightarrow \alpha$  в сторону более высоких давлений, и при 500 °С различие достигает около 1.7 ГПа.

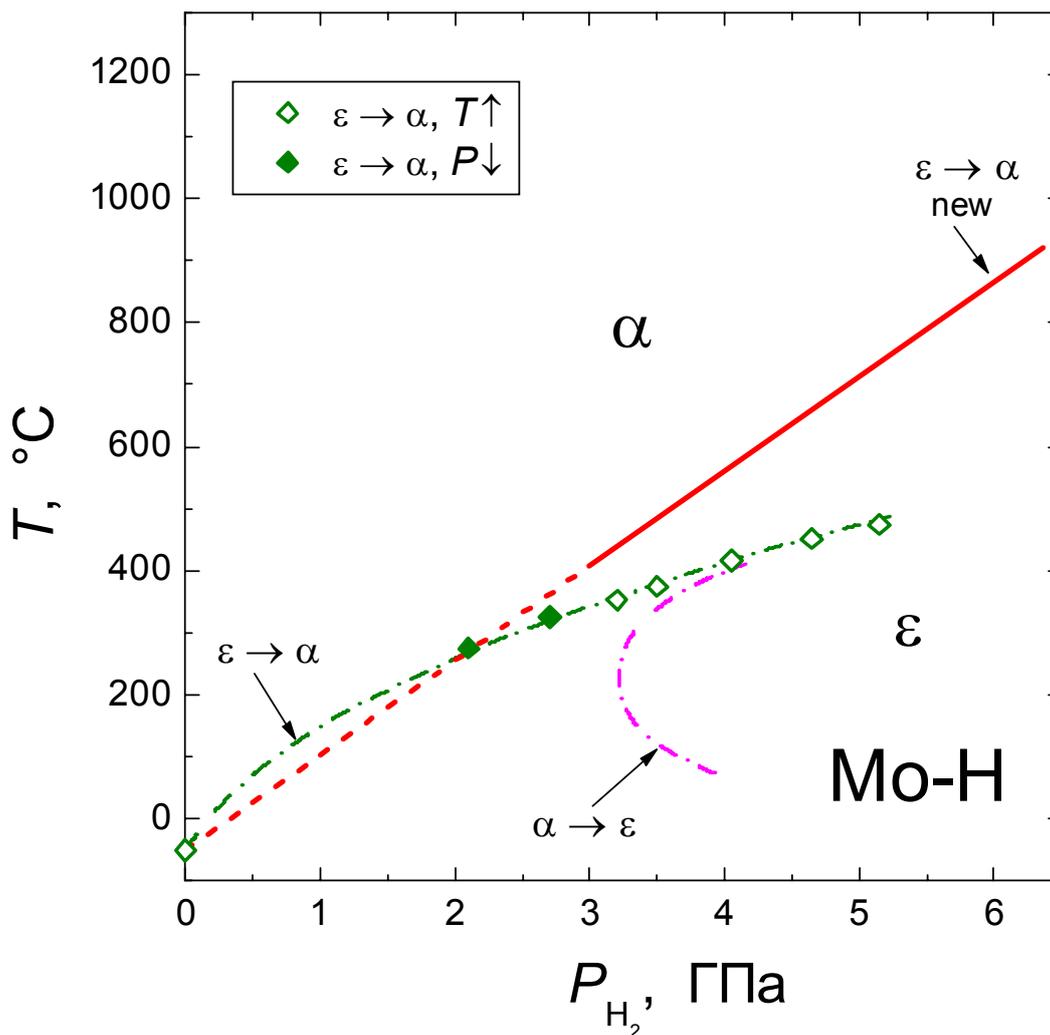


Рис. 23. Линия перехода  $\epsilon \rightarrow \alpha$  в системе Mo-H, построенная в настоящей работе (красная прямая, помеченная « $\epsilon \rightarrow \alpha$  new») и линии переходов  $\epsilon \rightarrow \alpha$  и  $\alpha \rightarrow \epsilon$  из работы [63] (штрих-пунктирные кривые). Точки перехода  $\epsilon \rightarrow \alpha$ , определенные в [63], обозначены закрашенными ромбами для экспериментов с уменьшением давления при постоянной температуре и не закрашенными ромбами, если эксперимент проводился с повышением температуры при постоянном давлении.

Возможное объяснение этого несоответствия заключается в следующем. В отличие от настоящей работы, газообразный водород в работе [63] находился в контакте с силиконовым маслом, использовавшимся в качестве «гидравлического затвора» и предотвращавшим уход водорода из ячейки высокого давления, изготовленной из тефлона. Более ранние эксперименты, проведенные в нашей лаборатории, показали [66], что парциальное давление паров силиконового масла

в молекулярном водороде ниже погрешности эксперимента 0.3 ГПа при температурах до 300 °С и давлениях до 6 ГПа. Не исключено, однако, что парциальное давление силиконового масла быстро растет при температурах выше 300 °С. Если оно достигает 1.7 ГПа при 500 °С при общем давлении газа 5 ГПа, это объяснит различие в давлениях перехода  $\epsilon \rightarrow \alpha$  в системе Мо-Н, определенных нами и в работе [63].

#### **4.6. Расхождение между результатами настоящей работы и статьи [20].**

Анализ экспериментальных данных работы [20] показывает, что обнаруженная в ней высокотемпературная  $\gamma$ -фаза не могла являться бинарным соединением Мо-Н. Вместо этого фаза, названная в работе  $\gamma$ , была продуктом химической реакции молибдена с содержимым ячейки высокого давления в присутствии молекулярного водорода. Чтобы обосновать этот вывод, необходимо рассмотреть результаты работы [20] более подробно.

Значками на рис. 24 показаны экспериментальные точки, использованные в работе [20] для построения границ фазовых областей, обозначенных  $\alpha/\gamma$ ,  $\alpha/\epsilon$  и  $\epsilon/\gamma$ . Эти точки были получены в нескольких рентген-дифракционных экспериментах в режиме ступенчатого нагрева образца в атмосфере молекулярного водорода при постоянном усилии прессы. При каждой температуре образец выдерживали в течение 10–30 мин, после чего снимали порошковую рентгенограмму с использованием синхротронного излучения.

Переход  $\alpha$ -фазы (не закрашенные квадраты) в  $\gamma$ -фазу (закрашенные квадраты) происходил довольно быстро, а его температурный интервал не превышал 50–100 °С. У границы  $\alpha/\gamma$  практически отсутствовала барическая зависимость в изученном диапазоне давлений выше 2 ГПа, а при более низких давлениях авторы работы [20] произвольно загнули эту границу вверх, чтобы избежать её пересечения с осью  $P = 0$ , соответствующей молибдену без водорода. Как уже отмечалось, наличие минимума на границе  $\alpha/\gamma$  противоречит термодинамике, если предположить, что  $\gamma$ -фаза представляет собой бинарный гидрид Мо-Н. Если же допустить, что  $\gamma$ -фаза является продуктом химической

реакции молибдена с каким-то другим веществом, присутствовавшим в ячейке высокого давления, то это устраняет ограничения на поведение границы  $\alpha/\gamma$  при давлениях ниже 2 ГПа.

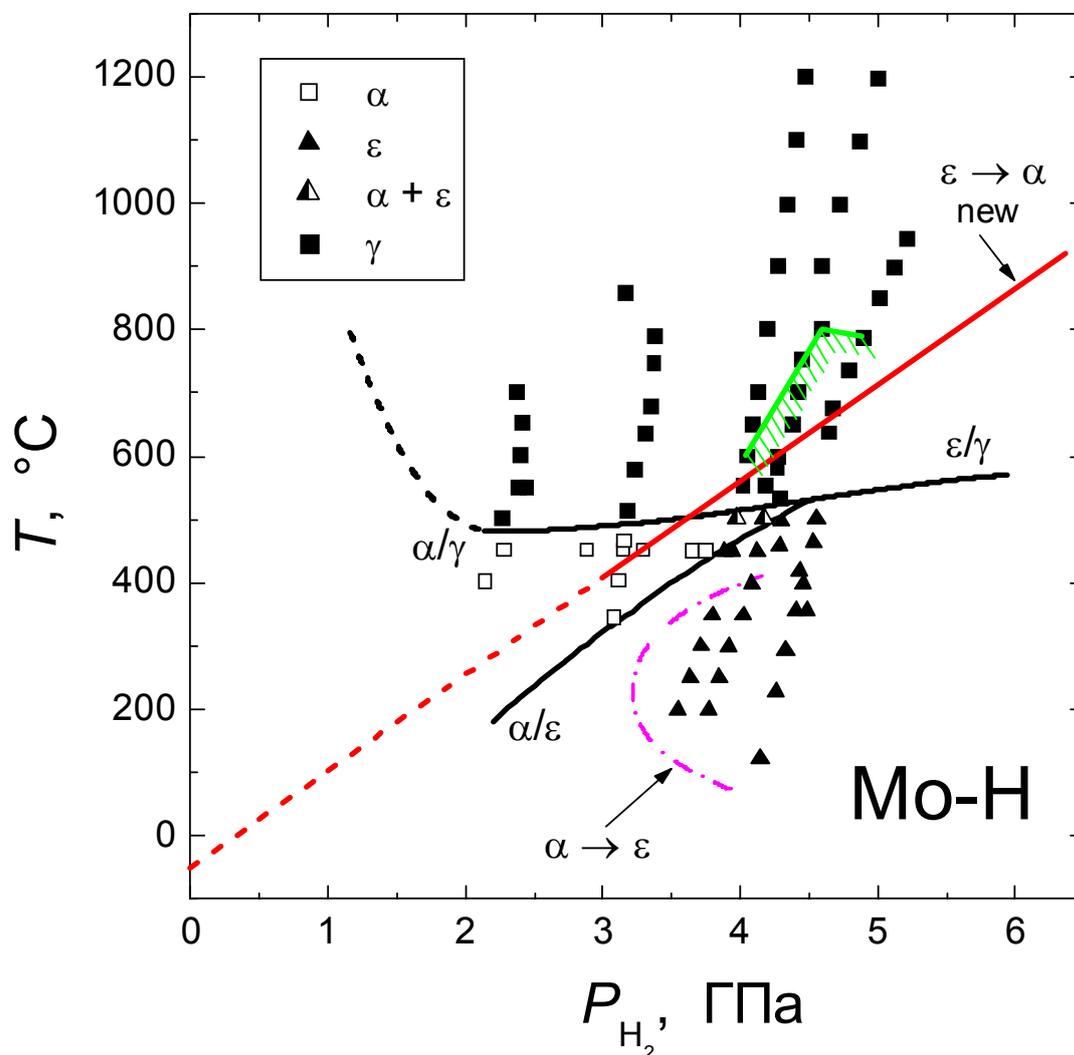


Рис. 24. Линия перехода  $\epsilon \rightarrow \alpha$ , построенная в настоящей работе (прямая с пометкой « $\epsilon \rightarrow \alpha$  new») и линия перехода  $\alpha \rightarrow \epsilon$  из работы [63] (штрих-пунктир), наложенные на  $T$ - $P$  диаграмму системы Mo-H, предложенную в работе [20] и представленную границами  $\alpha/\gamma$ ,  $\alpha/\epsilon$  и  $\epsilon/\gamma$ . Эти границы получены в работе [20] на основании результатов *in situ* рентген-дифракционных измерений при условиях, указанных квадратами и треугольниками. Рентгеновские измерения проводились в нескольких сериях нагрева при постоянном усилии в прессе. Не закрашенные квадраты и закрашенные треугольники обозначают однофазные образцы, состоящие из разбавленного  $\alpha$  раствора и  $\epsilon$  гидрида, соответственно. Закрашенные квадраты обозначают образцы, содержавшие  $\gamma$ -фазу. Зеленая линия со штриховкой указывает предельную температуру, при которой  $\epsilon$ -гидрид еще сохранялся в образцах  $\gamma$ -фазы, изученных в [20].

Однофазные образцы  $\epsilon$ -гидрида (закрашенные треугольники на рис. 24) были получены в работе [20] в трех экспериментах, каждый из которых начинался в  $T$ - $P$  области справа от линии перехода  $\alpha \rightarrow \epsilon$ , построенной в работе [63] (штрихпунктир на рис. 24). Слившиеся границы  $\alpha/\gamma$  и  $\epsilon/\gamma$  при 520–530 °С определяют начало перехода в  $\gamma$ -фазу при нагреве образца [20]. Переход  $\epsilon \rightarrow \gamma$  происходил довольно медленно, и закрашенные квадраты на рис. 24 указывают только на появление  $\gamma$ -фазы в образцах, ничего не говоря о степени завершенности перехода. Тем не менее, максимальные температуры, при которых  $\epsilon$ -гидрид все еще сохранялся в образцах, можно грубо оценить по температурным зависимостям отношения  $c/a$  параметров ГПУ решетки, которые были измерены в [20] для образцов, нагретых примерно до 600 °С при 4.0 ГПа и примерно до 800 °С при 4.6 и 5.0 ГПа (треугольники в нижней части рис. 22). Эти три точки соединены на рис. 24 отрезками зеленой линии со штриховкой.

Таким образом, из данных работы [20] следует, что  $\epsilon$ -гидрид не исчезал при нагревании образцов выше линии переходов  $\alpha/\gamma$  и  $\epsilon/\gamma$  при 520–530 °С. Напротив, согласно этим данным, он сохранялся до значительно более высоких температур, указанных зеленой линией со штриховкой на рис. 24.

Температурный интервал двухфазной области перехода  $\epsilon \rightarrow \gamma$  (расстояние между границей  $\alpha/\gamma$ ,  $\epsilon/\gamma$  и зеленой линией) резко увеличивался от ~100 °С при 4.0 ГПа до более чем 250 °С при 4.6–5.0 ГПа. Это можно объяснить, если предположить, что кинетика химической реакции  $\alpha \rightarrow \gamma$  была намного быстрее, чем кинетика реакции  $\epsilon \rightarrow \gamma$ , и потому образцы полностью переходили в  $\gamma$ -фазу вскоре после нагрева до температур выше линии перехода « $\epsilon \rightarrow \alpha$  new», полученной в нашей работе.

$T$ - $P$  область образования разбавленных растворов Mo-H (не закрашенные квадраты на рис. 24) согласуется со штрихпунктирной кривой перехода  $\alpha/\epsilon$ , определенной ранее в работе [63]. Следовательно, граница  $\alpha/\epsilon$ , построенная в [20] между этими точками и точками образования фазы  $\epsilon$  (закрашенные треугольники) представляет собой линию перехода  $\alpha \rightarrow \epsilon$ . Ввиду большого барического

гистерезиса перехода  $\alpha \rightarrow \epsilon$ , сдвиг границы  $\alpha/\epsilon$  на более высокие давления относительно линии перехода « $\epsilon \rightarrow \alpha$  new» представляется вполне разумным.

Один экспериментальный результат работы [20], тем не менее, не согласуется с линией « $\epsilon \rightarrow \alpha$  new» и не может быть объяснен в предположении, что  $\gamma$ -фаза не является бинарным гидридом Mo-H. Это появление фазы  $\alpha$  в образцах, состоявших из  $\epsilon$ -фазы, после их и нагрева до 500 °С при давлениях 3.9 и 4.1 ГПа (наполовину закрашенные треугольники на рис. 24). Этот результат, однако, не воспроизвелся в наших экспериментах. Как видно из рис. 25, образец, синтезированный при 500 °С и 3.9 ГПа, целиком состоял из гидрида  $\epsilon$ -MoH<sub>1.11(3)</sub> и не содержал следов фаз  $\alpha$  и  $\gamma$ .

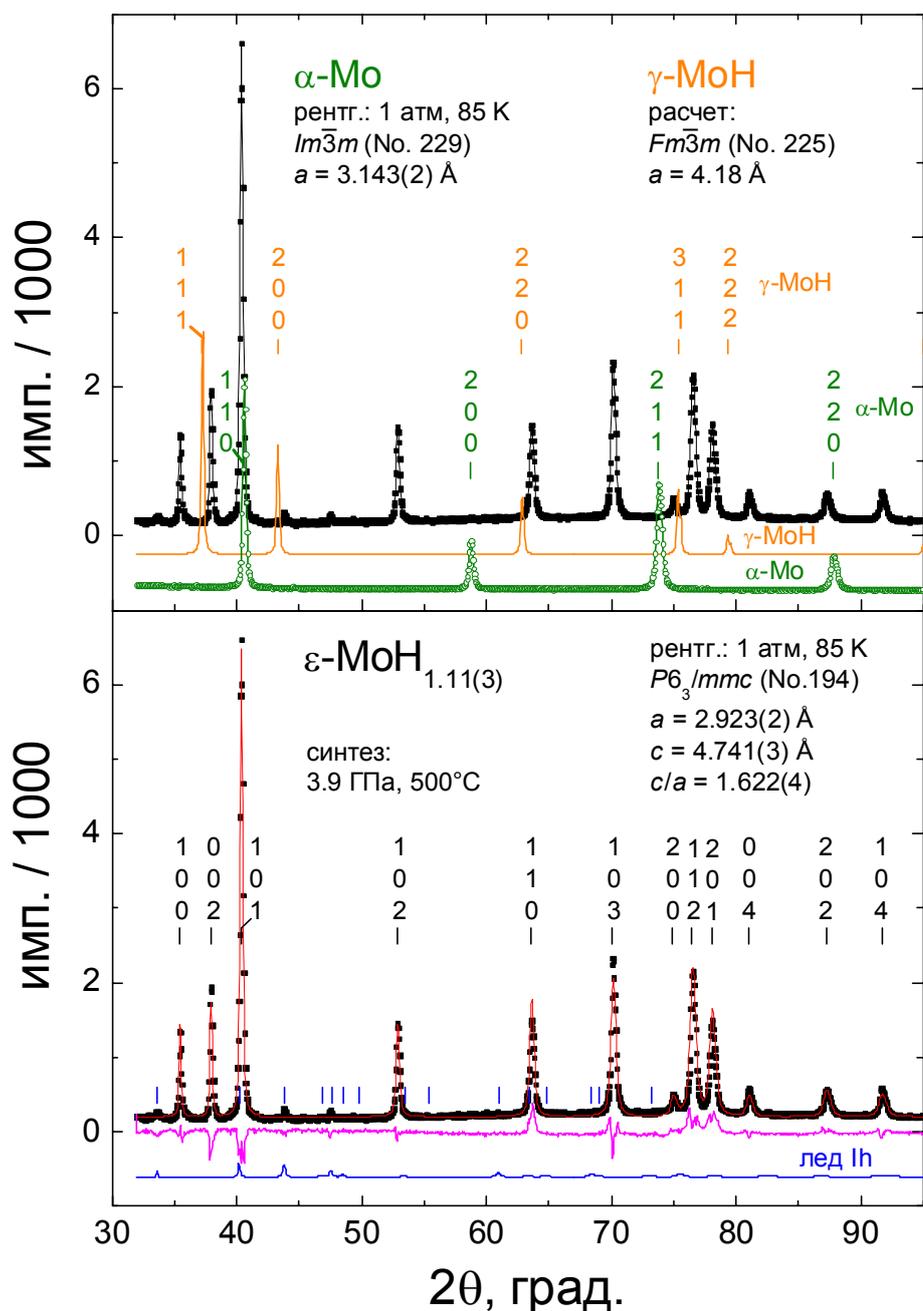


Рис. 25. Нижняя часть рисунка: рентгеновская дифрактограмма образца  $\epsilon$ -MoH<sub>1.11</sub>, закаленного с 3.9 ГПа и 500 °С (точки), и результаты её профильного анализа (кривая подгонки, разностная кривая и вклад льда, осевшего на образец во время его загрузки в криостат рентгеновского дифрактометра). Верхняя часть рисунка: экспериментальная дифракционная картина MoH<sub>1.11</sub> в сравнении с экспериментальной кривой для исходного ОЦК ( $\alpha$ ) молибдена и расчетной дифрактограммой гипотетического ГЦК ( $\gamma$ ) MoH гидроида с параметром решетки  $a = 4.18$  Å, оцененным по разности  $\Delta V_{\alpha \rightarrow \gamma} = 2.7$  Å<sup>3</sup>/атом Мо между атомными объемами  $\gamma$ -MoH и  $\alpha$ -Mo, указанными в [20]. Образец  $\epsilon$ -MoH<sub>1.11</sub> представлял из себя порошок, растертый в агатовой ступке в жидком N<sub>2</sub>; образец  $\alpha$ -Mo получили путем дегазации этого порошка в вакууме при 650 °С.

**Заключение по главе 4.** Показано, что при давлениях водорода до 6 ГПа и температурах до 800 °С молибден и водород образуют лишь две фазы,  $\alpha$  разбавленный раствор водорода в ОЦК Мо и  $\epsilon$  гидрид ГПУ решеткой металла. Температура перехода  $\epsilon \rightarrow \alpha$  возрастает от 400 °С при давлении 3 ГПа до 800 °С при 5.5 ГПа. Максимальная концентрация водорода в твердом  $\alpha$ -растворе вблизи линии перехода  $\epsilon \rightarrow \alpha$  увеличивается от атомного отношения водород/молибден  $x \sim 0.01-0.02$  при 500 °С до  $x \sim 0.04$  при 800 °С. Состав  $\epsilon$ -гидрида близок к  $\text{MoH}_{1.10}$  и не зависит от давления и температуры синтеза с точностью до ошибки измерения  $\delta x \sim \pm 0.03$ . Закаленные образцы  $\epsilon$ -гидрида исследованы при нормальном давлении и температуре 85 К методом порошковой рентгеновской дифракции. Установлено, что отношение параметров ГПУ решетки металла уменьшается от  $c/a = 1.620(1)$  до  $1.615(1)$  при росте температуры синтеза от 400 до 800 °С, а атомный объем  $V_\epsilon = (\sqrt{3}/4)a^2c = 17.60(2) \text{ \AA}^3/\text{атом Мо}$  не зависит от условий синтеза.

По сравнению с более ранними исследованиями системы Мо-Н в данной работе показано, что:

i) при температурах выше 480–570 °С и давлениях выше 2 ГПа не происходит образования ГЦК ( $\gamma$ ) гидрида МоН, о котором сообщалось в работе [20];

ii) в работе [63] существенно завышены давления перехода  $\epsilon \rightarrow \alpha$  при температурах выше 300 °С.

Предложены и обсуждены возможные причины этих расхождений наших результатов с литературными данными.

Результаты главы 4 опубликованы в работе [А3] (см. стр. 126).

## Глава 5. Растворимость дейтерия и водорода в ГЦК фазе железа.

В ГЦК элементарной ячейке, характерной для многих гидридов d-металлов (Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Pd), атомы металла находятся в вершинах куба и в центрах шести его граней. В такой кристаллической решетке имеются два типа междоузлий, расположенных в центре октаэдров и тетраэдров из атомов металла. Эти междоузлия называют также октапорами и тетрапорами, соответственно. Все эти гидриды, за исключением ГЦК гидроксида железа, были изучены к настоящему времени методом нейтронной дифракции при комнатной и более низких температурах, и во всех них атомы водорода оказались расположенными в центрах октаэдрических междоузлий, а тетрапоры оставались пустыми (см. [1,51]).

Результаты *in situ* нейтрон-дифракционных исследований австралийских [67,68] и японских [22] исследователей дают, однако, основание полагать, что в нестехиометрических ГЦК дейтеридов PdD<sub>x</sub> [67] и FeD<sub>x</sub> [22] с  $x \sim 0.6$  при температурах, соответственно, 310 и 715 °С происходит частичное заполнение тетрапор. Наиболее вероятное объяснение – больцмановское распределение атомов дейтерия между окта- и тетрапорами, в которых энергия основного состояния атомов дейтерия (согласно оценкам [67,68,22]) лишь на  $\Delta_{\text{ТО}} \sim 0.1\text{--}0.2$  эВ выше, чем в октапорах. Из-за недостаточной статистической точности нейтрон-дифракционных картин и ряда других причин, количество атомов дейтерия в тетрапорах образцов Pd-D и Fe-D, изученных в работах [67,22], однако, не выходило за пределы экспериментальной погрешности. Тем не менее, эти работы привлекли наше внимание, поскольку частичная и, вдобавок, зависящая от температуры заселенность тетрапор может оказаться важным фактором, определяющим состав гидридов, их термодинамические свойства и *T-P* условия образования.

В работе [22] ГЦК дейтерид железа был исследован методом *in situ* нейтронной дифракции при давлении дейтерия 6.3 ГПа и температуре 715 °С. Полученная порошковая дифракционная картина была проанализирована в модели с атомами дейтерия только в октаэдрических междоузлиях (рис. 26, сверху)

и в модели с частичным заполнением как окта-, так и тетраэдрических междоузлий (рис. 26, снизу). Частичное заполнение тетраэдрических междоузлий слабо изменяло расчетную дифракционную картину, и заметные на глаз изменения приходили, по сути, лишь у одного пика 220 (сравните рисунки с и d). По этой причине качество нейтронограммы было недостаточно высоким для надежного определения кристаллографических позиций атомов дейтерия, и различие в факторах достоверности  $R_{wp}$  и  $\chi^2$  для двух моделей не выходило за статистическую погрешность. В то же время, для состава дейтерида октаэдрическая модель дала  $D/Fe = 0.47$ , а смешанная модель – сильно отличающееся значение  $D/Fe = 0.64$ .

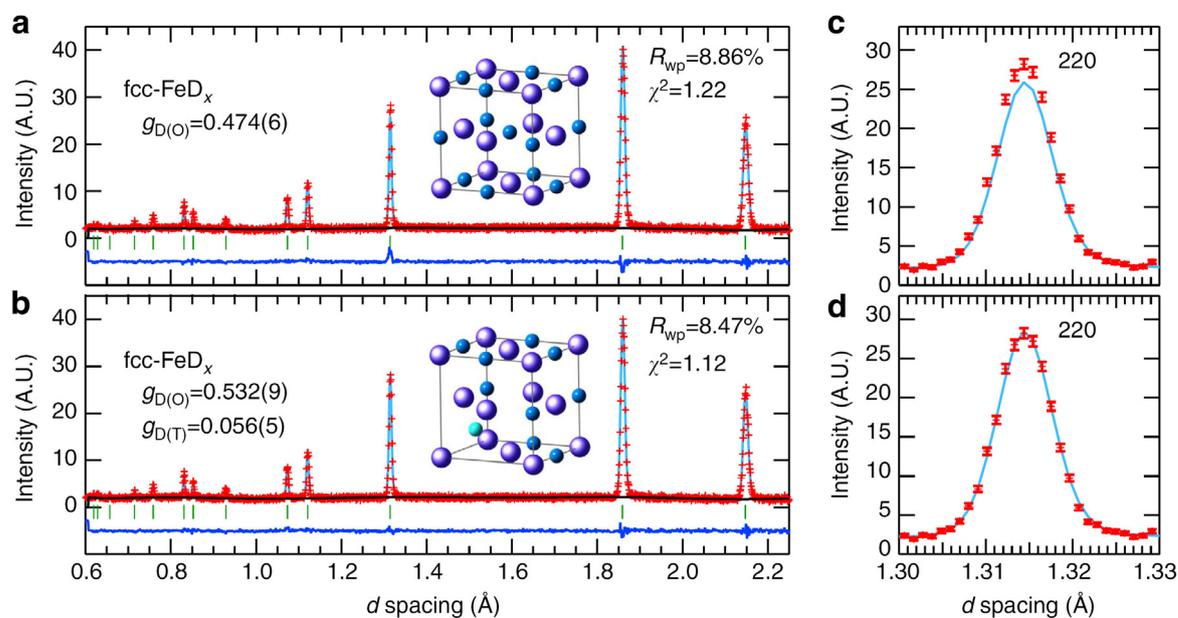


Рис. 26. Нейтрон-дифракционная картина дейтерида железа [22]. Модель с атомами дейтерия только в октаэдрических междоузлиях – сверху (рисунки а и с). Модель с частичным заполнением как окта-, так и тетраэдрических междоузлий – снизу (рисунки b и d).

На основании моделирования дифракционной картины японские исследователи сделали вывод о том, что модель с частичным заполнением как окта-, так и тетраэдрических междоузлий лучше подходит для описания эксперимента, и даже оценили доли атомов дейтерия,  $5/6$  и  $1/6$ , соответственно, разместившихся в этих междоузлиях. Исходя из состава  $x = D/Fe = 0.64$  дейтерида

железа в модели со смешанным заполнением междоузлий, авторы [22] сделали также оценку  $dV_a/dx = 2.21(4) \text{ \AA}^3/\text{ атом D}$  для парциального объема дейтерия в железе, сравнив параметры ГЦК решетки железа в атмосфере дейтерия и в инертной среде.

Нужно сказать, что полученное относительно высокое значение  $\beta_H = dV_a/dx$  для ГЦК железа было довольно неожиданным результатом. В ряду ГЦК гидридов 3d-металлов (справа налево в таблице Менделеева) значение  $\beta_H$  меняется в последовательности 2.2, 1.90 и  $1.85 \text{ \AA}^3/\text{ атом H}$ , соответственно, для Ni, Co и Mn, см. покрашенные синие ромбики на рис. 27. Предложенное в [22] значение  $\beta_H = 2.21(4) \text{ \AA}^3/\text{ атом D}$  для ГЦК дейтерида железа (открытая красная звездочка на рис. 27) делает эту последовательность существенно немонотонной.

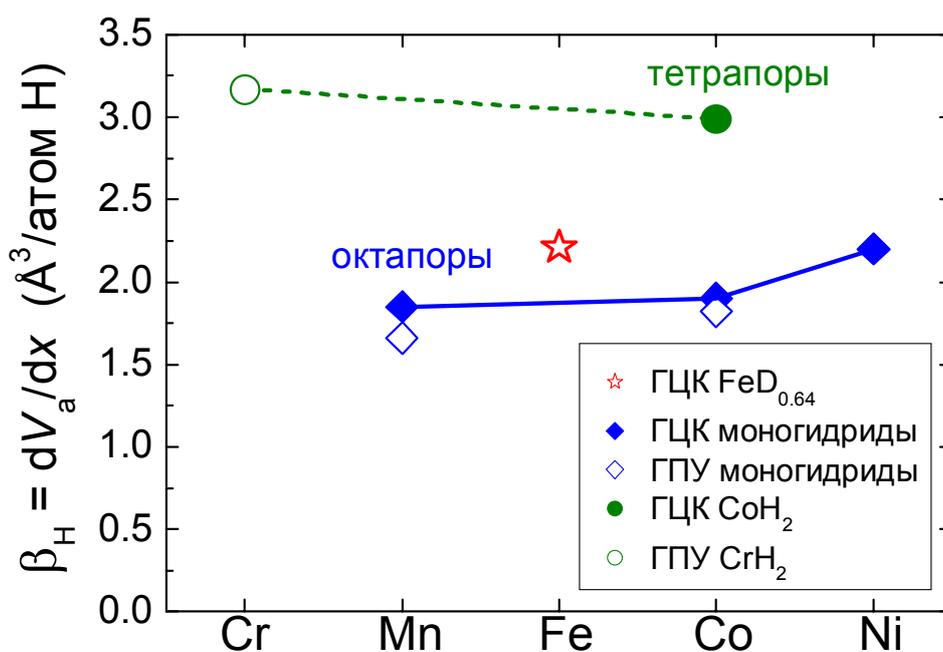


Рис. 27. Парциальный объем водорода  $\beta_H = dV_a/dx$  при атмосферном давлении и комнатной или более низкой температуре в октапорах ГЦК гидридов  $\text{MnH}_{0.41}$ ,  $\text{CoH}$ , и  $\text{NiH}$  [1] (закрашенные синие ромбики); в октапорах ГПУ гидридов  $\text{MnH}_{0.65-0.96}$  и  $\text{CoH}_{0-0.5}$  [1] (открытые синие ромбики); в тетрапорах ГЦК дигирида  $\text{CoH}_2$  [12] (закрашенный зеленый кружок) и в тетрапорах ГПУ дигирида  $\text{CrH}_2$  [16]. Открытая красная звездочка указывает экспериментальное значение  $\beta_H$  при повышенных температурах для ГЦК- $\text{FeD}_{0.64}$  [22] и для ГЦК гидридов железа (результат диссертационной работы).

Методом термобарической закалки мы построили изобару растворимости дейтерия  $x = \text{D/Fe}$  в железе при давлении 6.3 ГПа и температурах от 100 до 800 °С. Полученное нами значение  $x = 0.65(3)$  при 715 °С в пределах экспериментальной погрешности совпало с  $x = 0.64$  для смешанной «окта+тетра» модели из работы [22], подтвердив, таким образом, выводы этой работы как о частичном заполнении дейтерием тетрапор, так и об увеличении  $\beta_{\text{H}} \approx 2.2 \text{ \AA}^3/\text{атом D}$  атомного объема ГЦК железа, вызванного растворенным дейтерием. Продлив изобару  $x(T)$  до как можно более низкой температуры 100 °С, мы также определили температуру перехода высокотемпературной ГЦК модификации дейтерида железа в низкотемпературную стехиометрическую фазу FeD с дГПУ решеткой металла.

До последнего времени, несмотря на большое число работ, посвященных изучению системы железо-водород при высоких давлениях, состав по водороду высокотемпературных ГЦК ( $\gamma$ ) гидридов железа экспериментально не изучался. Мы построили изотерму растворимости водорода  $x = \text{H/Fe}$  в ГЦК модификации железа при температуре 600 °С и давлениях водорода от 4.3 до 7.4 ГПа и из сравнения с данными *in situ* рентген-дифракционного исследования при тех же условиях [26] независимо определили парциальный объем  $\beta_{\text{H}} = 2.20(5) \text{ \AA}^3/\text{атом H}$  для водорода в ГЦК железе.

**5.1. Образцы и экспериментальные методики.** Исходным материалом служила поликристаллическая фольга из карбонильного железа, переплавленного в атмосфере Ar, слиток которого прокатали до толщины 0.12 мм, отожгли в вакууме при 800 °С в течение 15 мин для снятия напряжений и закалили в воде. Образцы для гидрирования и дейтерирования диаметром 5 мм вырезали из этой фольги. В качестве внутреннего источника дейтерия в ячейке высокого давления использовался  $\text{AlD}_3$ , который отделяли от образца слоем гексагонального нитрида бора, а от стенок медной ячейки – слоем слюды. Для получения водорода применяли  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ . По завершении дейтерирования или гидрирования, синтезированный образец вместе с камерой высокого давления закаливали до

температуры жидкого азота, снижали давление до атмосферного, извлекали образец и определяли его состав, соответственно, по дейтерию или водороду методом термодесорбции.

**5.2. Растворимость дейтерия в ГЦК железе при давлении 6.3 ГПа.** На рис. 28 показана фазовая  $T$ - $P$  диаграмма системы Fe-H из работы [69] (тонкие черные линии), слегка подправленная для лучшего представления положения точки  $P = 5$  ГПа и  $T = 280$  °С инвариантного фазового равновесия  $\alpha+\epsilon+\gamma$  в низкотемпературной части диаграммы, которая была определена в работе [70], а затем более аккуратно перерисована в обзорной статье [71] (толстые черные линии).  $T$ - $P$  диаграмма системы Fe-D пока не известна, но она, скорее всего, будет выглядеть аналогично, поскольку фазовые диаграммы большинства систем металл-водород мало меняются при замене протия на дейтерий [1].

Как видно из рис. 28, изобара при  $P = 6.3$  ГПа лежит в  $T$ - $P$  области, где охлаждение  $\gamma$ -фазы с  $x < 1$  должно превратить ее в  $\epsilon'$ -фазу с более высоким значением  $x = 1$ . Это превращение очень быстрое;  $\gamma$ -фаза не может быть переохлаждена много ниже линии равновесия  $\gamma \leftrightarrow \epsilon$  и превращается в смесь  $\epsilon'$ -фазы с  $x = 1$  и  $\alpha$ -фазы с  $x < 0.01$  [70]. Этот распад на две фазы, однако, не может привести к потере водорода из образца, потому что равновесное содержание водорода выше. В наших экспериментах с дейтеридами поглощение  $\gamma$ -образцами в процессе закалки заметного дополнительного количества дейтерия также было маловероятным. Проведенные нами вспомогательные эксперименты показали, что для достижения равновесного содержания дейтерия в образцах Fe-D при  $P_{D_2} = 6.3$  ГПа при  $T = 400$  °С требуется несколько часов, а выдержка образцов при комнатной температуре в течение нескольких часов не изменяет их состав. Исходя из этих результатов, мы полагаем, что наша процедура закалки, обеспечивала сохранение в образцах содержание дейтерия, достигавшееся при температуре синтеза.

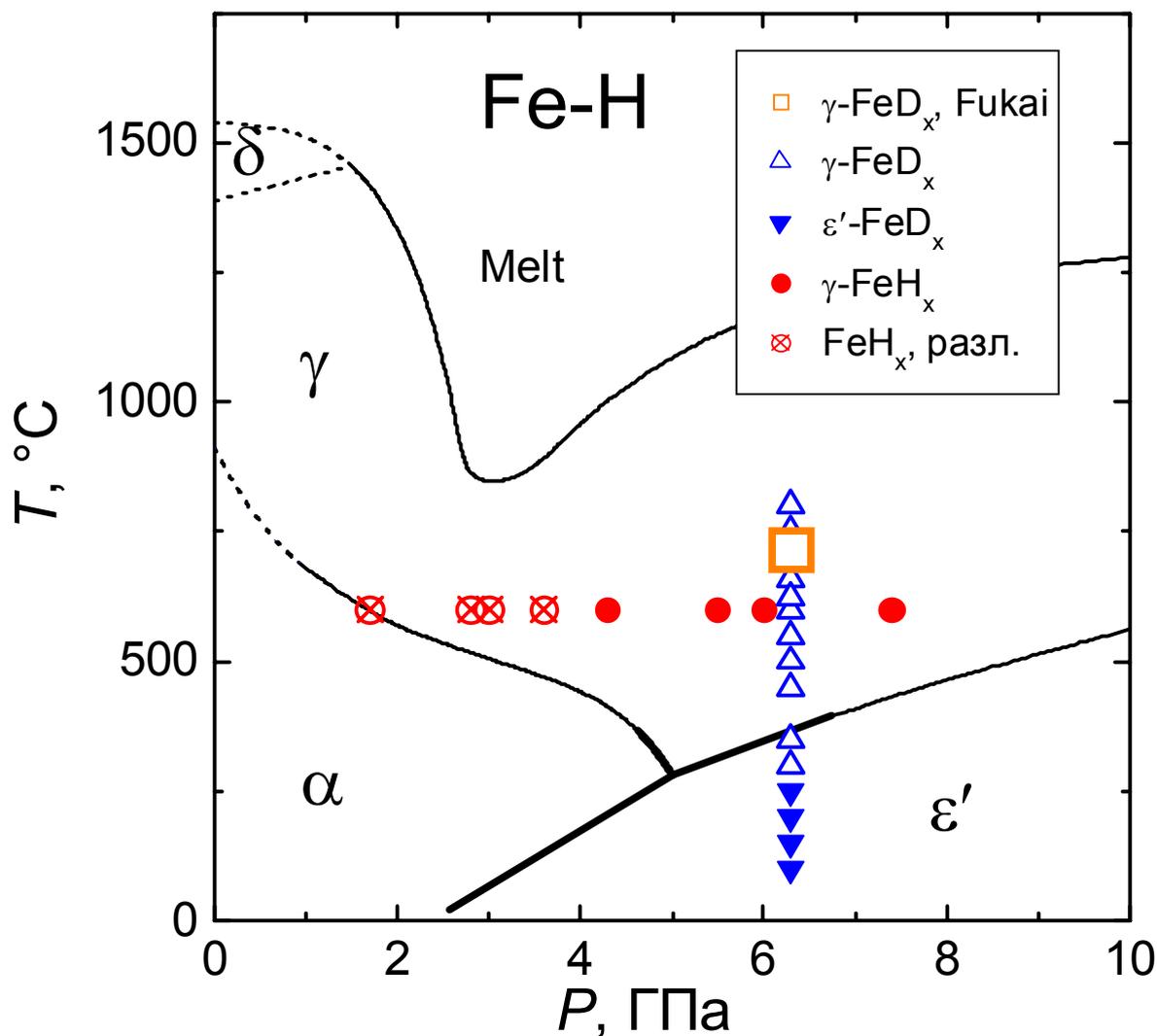


Рис. 28. Фазовая  $T$ - $P$  диаграмма системы Fe-H [69] (черные линии). Символ  $\alpha$  обозначает разбавленные твердые растворы водорода в ОЦК  $\alpha$ -Fe с атомным отношением  $x = \text{H}/\text{Fe}$  менее 0.01 [70];  $\epsilon'$  – стехиометрический гидрид FeH с двойной ГПУ решеткой металла;  $\gamma$  – гидрид с ГЦК решеткой металла и переменной концентрацией водорода. Открытый оранжевый квадрат указывает точку ( $P_{\text{D}_2} = 6.3$  ГПа,  $T = 715$  °C), выбранную для *in situ* нейтрон-дифракционного эксперимента в работе [22]. Синие треугольники указывают температуры синтеза образцов Fe-D вдоль изобары  $P_{\text{D}_2} = 6.3$  ГПа, при этом открытые треугольники относятся к  $\gamma$ -дейтеридам, а сплошные – означают получение однофазных  $\epsilon'$ -образцов. Красные кружки указывают давление газообразного  $\text{H}_2$  при синтезе образцов Fe-H вдоль изотермы  $T = 600$  °C. Сплошные кружки относятся к образцам, которые сохраняли водород при закалке до температуры жидкого  $\text{N}_2$ . Перечеркнутые кружки указывают условия синтеза образцов, терявших в процессе закалки почти весь растворившийся в них водород при пересечении области разбавленных  $\alpha$ -растворов водорода при высоких температурах.

Типичная кривая десорбции дейтерия в вакуум из однофазного образца  $\epsilon'$ -FeD показана на рис. 29. При нагреве образца в вакууме со скоростью  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  почти весь дейтерий скачкообразно выделялся из него в узком температурном интервале вблизи  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ . Скачкообразное выделение дейтерия из двухфазных ( $\alpha+\epsilon'$ ) образцов с  $x < 1$  происходило при той же температуре. Гидриды железа, также исследованные в диссертационной работе, разлагались при немного более низкой температуре около  $-65\text{ }^\circ\text{C}$ . Следовательно, охлаждение синтезированных в наших экспериментах образцов Fe-D и Fe-H до приблизительно  $-190\text{ }^\circ\text{C}$  перед понижением давления должно было гарантировать отсутствие потерь как D, так и H.

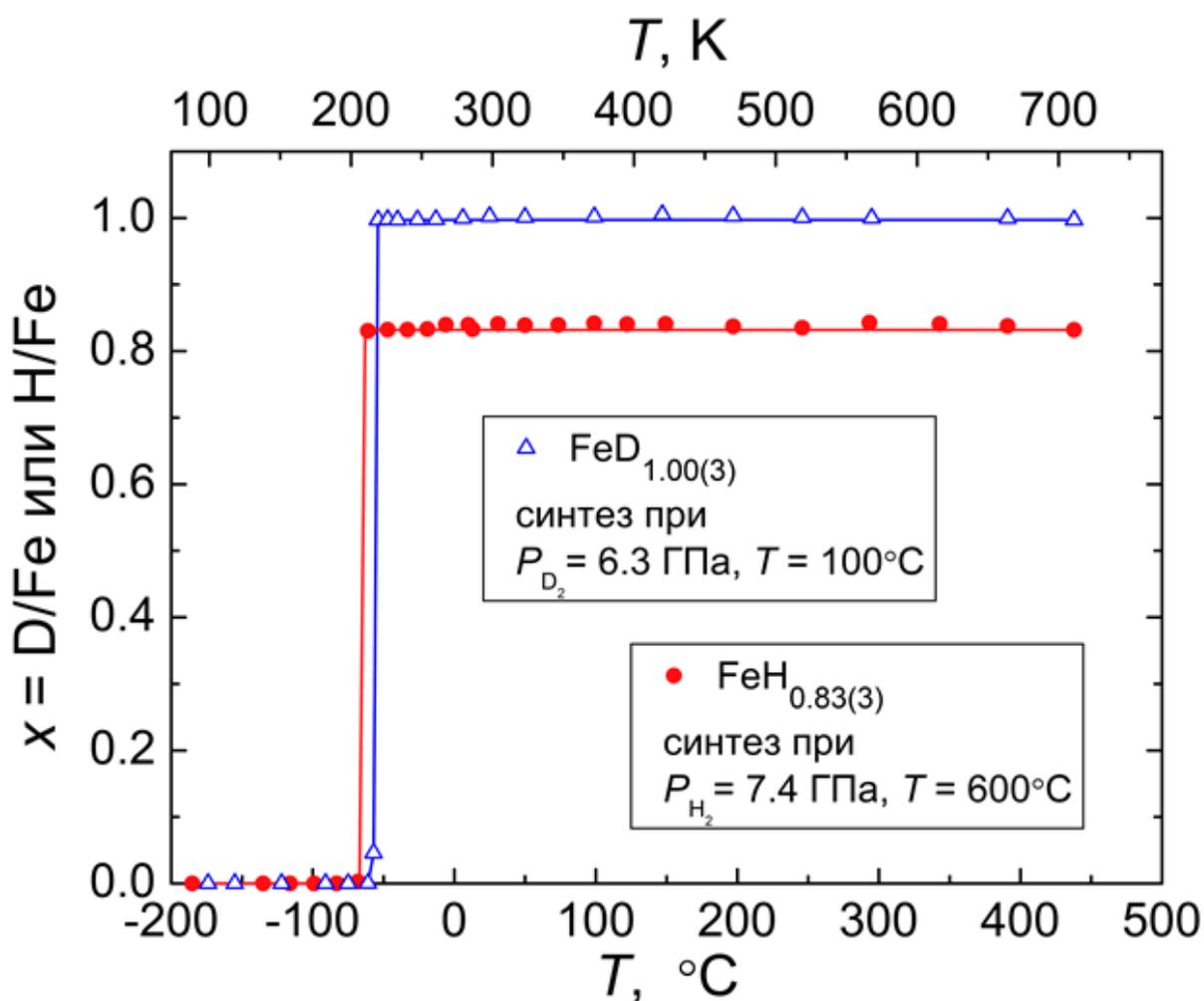


Рис. 29. Выделение водорода из закаленных образцов  $\text{FeD}_{1.00(3)}$  и  $\text{FeH}_{0.83(3)}$  при нагреве в вакууме со скоростью  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Полученная изобара  $x(T)$  при  $P_{D_2} = 6.3$  ГПа показана на рис. 30. Видно, что наши экспериментальные результаты (открытые синие треугольники) согласуются с точкой  $x = 0.64$  при  $T = 715$  °С (открытый оранжевый квадрат), полученной в работе [22] в модели «окта+тетра», и находятся далеко от точки  $x = 0.47$  (сплошной оранжевый квадрат), которая следовала из модели «окта». Это однозначно подтверждает оценку  $x = 0.64$  работы [22] для содержания дейтерия в  $\gamma$ -FeD<sub>x</sub> при  $P_{D_2} = 6.3$  ГПа и  $T = 715$  °С.

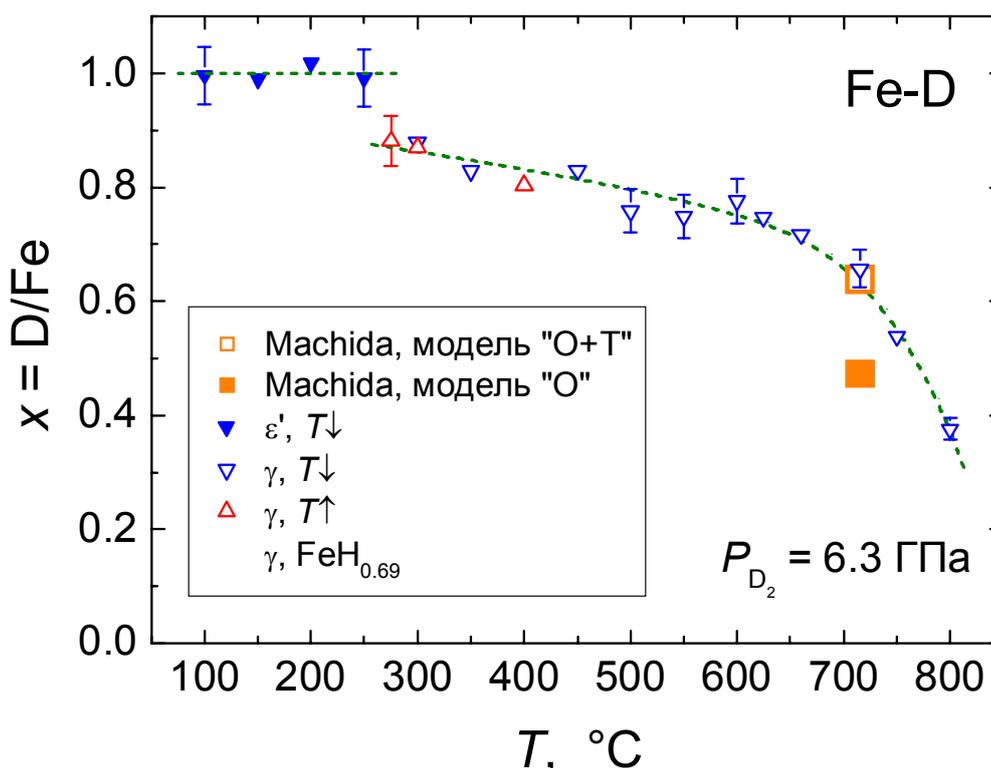


Рис. 30. Экспериментальная изобара растворимости дейтерия в железе при давлении дейтерия 6.3 ГПа. Сплошные треугольники – монодейтерид железа с двойной ГПУ решеткой металла ( $\epsilon'$ -фаза); пустые треугольники – ГЦК дейтериды железа переменного состава ( $\gamma$ -фаза).

Оранжевые квадратики – результаты выполненного в работе [22] профильного анализа нейтрон-дифракционных данных в модели «O+T» с атомами дейтерия как в окта-, так и тетрапорах ГЦК решетки железа (пустой квадратик) и в модели «O» с дейтерием только в октапорах (сплошной квадратик).

**5.3. Температура превращения  $\epsilon' \leftrightarrow \gamma$  в системе Fe-D при давлении 6.3 ГПа.** На экспериментальной изобаре  $x(T)$ , приведенной на рис. 30, хорошо видно скачкообразное увеличение растворимости дейтерия в железе от  $x \approx 0.9$  до  $x = 1$

при понижении температуры до  $T \approx 260$  °С. Этот скачок обусловлен переходом высокотемпературной ГЦК фазы  $\gamma\text{-FeD}_x$  переменного состава в низкотемпературную стехиометрическую фазу  $\varepsilon'\text{-FeD}$  с двойной гексагональной плотноупакованной (дГПУ) решеткой металла. Поскольку прямой синтез однофазных образцов  $\varepsilon'\text{-FeD}$  из  $\alpha\text{-Fe}$  при давлении 6.3 ГПа невозможен по кинетическим причинам [72], экспериментальные точки, показанные сплошными синими треугольниками, были получены на образцах, сначала переведенных в фазу  $\gamma\text{-FeD}_x$  выдержкой в течение 2 часов при  $T = 500$  °С. Чтобы определить температурный гистерезис  $\varepsilon' \leftrightarrow \gamma$  превращения, три однофазных образца  $\varepsilon'\text{-FeD}$ , полученных при 6.3 ГПа и 200 °С, были вновь нагреты и выдержаны при более высокой температуре в течение 24 часов. Содержание водорода в этих образцах показано на рис. 30 красными открытыми треугольниками. Из рисунка видно, что гистерезис  $\varepsilon' \leftrightarrow \gamma$  превращения в системе Fe-D не превышает погрешности определения температуры  $\pm 15$  °С.

Полученная точка превращения  $\varepsilon' \leftrightarrow \gamma$  в системе Fe-D показана большим закрашенным синим кружком на  $T$ - $P$  диаграмме системы Fe-H, приведенной на рис. 31. Как видно из рисунка, эта точка лежит примерно на 100 °С ниже линии превращения  $\varepsilon' \leftrightarrow \gamma$  в системе Fe-H. Из рисунка также видно, что экспериментальные точки переходов  $\varepsilon' \rightarrow \gamma$  и  $\gamma \rightarrow \varepsilon'$  в системе Fe-H (сплошные и открытые ромбики, соответственно; данные работы [70]) имеют довольно большой разброс, но не демонстрируют систематического температурного гистерезиса. Таким образом, как в системе Fe-D, так и в системе Fe-H гистерезис превращения  $\varepsilon' \leftrightarrow \gamma$  не выходит за пределы погрешности эксперимента.

Как это ни удивительно, но в недавних *in situ* исследованиях японских экспериментаторов у фазовых переходов в системе Fe-H наблюдался очень большой температурный гистерезис. В рентгенографической работе [73] гистерезис превращения  $\varepsilon' \leftrightarrow \gamma$  при  $P_{\text{H}_2} = 5$  ГПа достигал около 300 °С, причем был очень несимметричен: температура перехода  $\gamma \rightarrow \varepsilon'$  практически совпадала с полученным ранее равновесным значением [70,71], тогда как переход  $\varepsilon' \rightarrow \gamma$  происходил при температуре на 300 °С выше (на рис. 31 положения этих

переходов указаны открытыми оранжевыми треугольниками). Причины столь неравновесного поведения перехода  $\varepsilon' \rightarrow \gamma$  в работе [73] неясны. Фазовые переходы  $\varepsilon' \rightarrow \gamma$  и  $\alpha \rightarrow \gamma$  в системе Fe-H при температурах, превышающих равновесные значения на 250–300 °С, наблюдались также в нейтронографической работе [27].

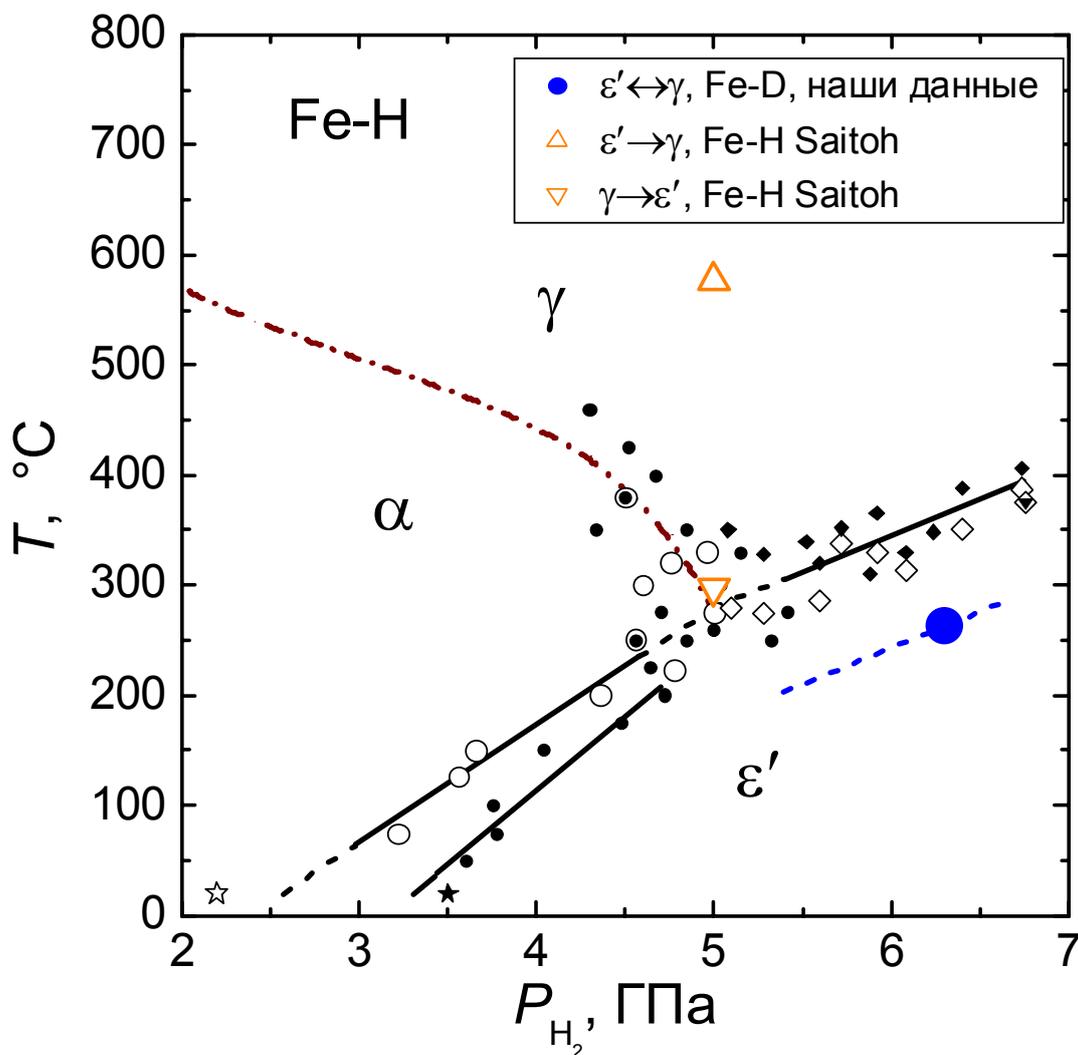


Рис. 31. Фазовая  $T$ - $P$  диаграмма системы Fe-H [71] с линией  $\alpha \leftrightarrow \gamma$  превращения (коричневый штрих-пунктир), взятой из работы [69]. Маленькие сплошные черные значки указывают точки переходов  $\alpha \rightarrow \varepsilon'$ ,  $\alpha \rightarrow \gamma$  и  $\varepsilon' \rightarrow \gamma$ , а маленькие открытые черные значки обозначают соответствующие обратные переходы. Большие открытые оранжевые треугольники показывают положения переходов  $\varepsilon' \rightarrow \gamma$  и  $\gamma \rightarrow \varepsilon'$ , наблюдавшихся в работе [73]. Большой сплошной синий кружок представляет точку равновесия  $\varepsilon' \leftrightarrow \gamma$  в системе Fe-D, определенную в диссертационной работе. Пунктирная синяя линия, пересекающая этот кружок, показывает ожидаемое положение фазовой границы  $\varepsilon' \leftrightarrow \gamma$  в системе Fe-D.

**5.4. Парциальный объем дейтерия и водорода в ГЦК железе.** Значение  $x = 0.64(3)$  при  $P_{D_2} = 6.3$  ГПа и  $T = 715$  °С, предложенное в [22] и подтвержденное в нашей работе, соответствует, согласно [22], объемному расширению ГЦК ( $\gamma$ ) железа при внедрении дейтерия, равному  $dV_a/dx = 2.21(4) \text{ \AA}^3/\text{атом D}$ . Это значение  $dV_a/dx$  (также называемое парциальным объемом дейтерия и далее обозначаемое как  $\beta_D$ ) было получено в работе [22] как  $[V_a(x) - V_a(0)]/x$ , где  $V_a(x)$  и  $V_a(0)$  – экспериментальные значения атомного объема  $V_a = a^3/4$  для ГЦК дейтерида железа и ГЦК железа без дейтерия при давлении 6.3 ГПа и температуре 715 °С в атмосфере дейтерия и в инертной среде, соответственно.

Чтобы проверить, имеет ли парциальный объем  $\beta_H$  водорода в ГЦК железе то же значение, что и объем  $\beta_D$ , мы синтезировали несколько образцов  $FeH_x$  при  $T = 600$  °С и давлениях водорода от 1.7 до 7.4 ГПа (красные кружки на рис. 28), определили их составы по водороду методом термодесорбции, и сопоставили эти составы со значениями  $x(P_{H_2}, T)$ , полученными из данных рентген-дифракционных *in situ* исследований [73,74] в предположении, что  $\beta_H = 2.2 \text{ \AA}^3/\text{атом H}$ . Результаты представлены на рис. 32.

Как видно из рис. 32, при давлениях выше 4.5 ГПа наши экспериментальные точки и расчетные точки работ [73,74] удовлетворительно согласуются с пунктирной синей кривой, интерполирующей точки [73]. С учетом разброса точек, парциальный объем водорода в ГЦК гидридах железа при  $T = 600$  °С и  $4.5 \leq P_{H_2} \leq 7.4$  ГПа можно грубо оценить как  $\beta_H = 2.20(5) \text{ \AA}^3/\text{атом H}$ .

При давлениях ниже 4.5 ГПа изотерма  $x(P_{H_2})$  должна быть сильно нелинейна из-за близости к критической точке с  $P_{cr} = 4.0\text{--}4.5$  ГПа [73,74] и  $T_{cr} = 400 \pm 100$  °С [74] изоморфного фазового превращения  $\gamma_1 \leftrightarrow \gamma_2$ , происходящего в системе Fe-H при более низких температурах ( $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  – фазы ГЦК гидридов железа, соответственно, с низким и высоким содержанием водорода). К сожалению, метод закалки не позволил нам изучить этот интервал давлений, поскольку образцы Fe-H, синтезированные при 600 °С, в процессе охлаждения теряли почти весь водород при пересечении области стабильности разбавленных  $\alpha$ -растворов при высоких температурах (см. рис. 28). Низкое, неравновесное содержание

остаточного водорода в этих разложенных образцах Fe-H показано на рис. 32 перечеркнутыми красными кружками.

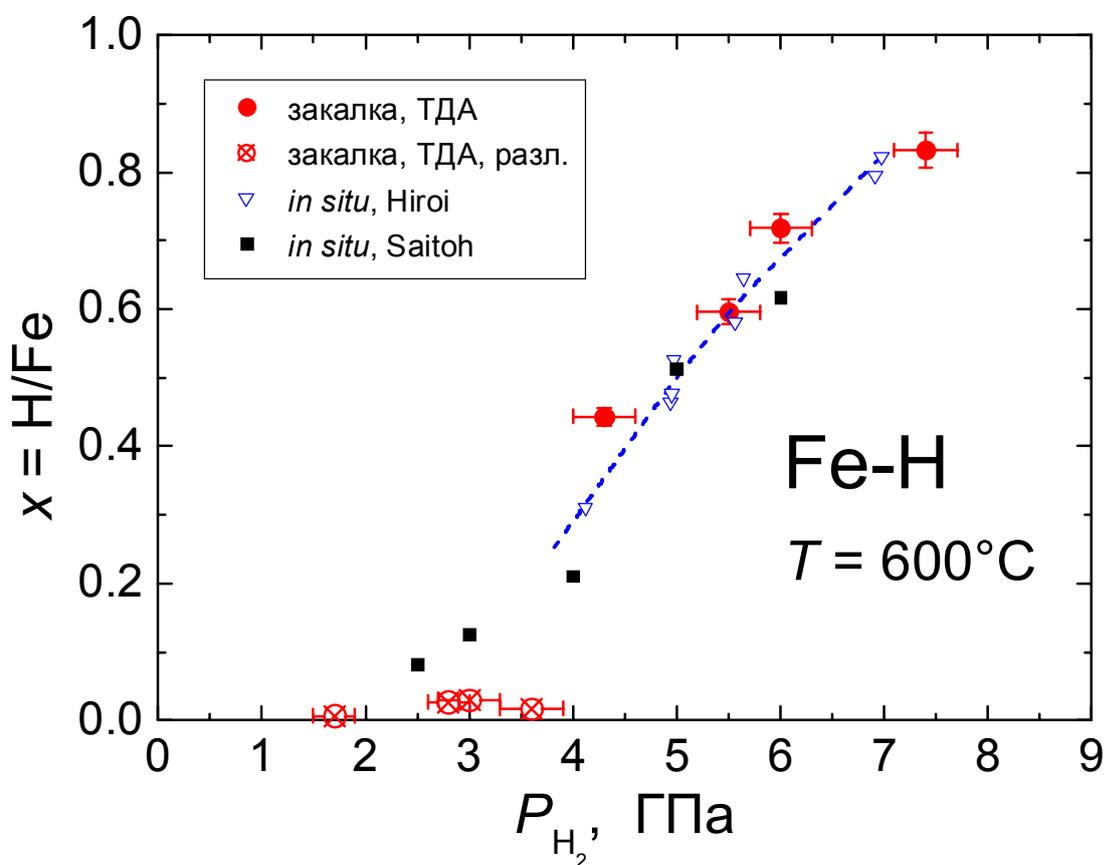


Рис. 32. Атомные отношения  $x = H/Fe$  образцов Fe-H, насыщенных водородом при 600 °C и давлениях, указанных на горизонтальной оси. Значения  $x$ , представленные красными кружками, определены с помощью термодесорбционного анализа (ТДА) в диссертационной работе; условия синтеза этих образцов указаны на рис. 28 с использованием таких же символов. Остальные точки получены из результатов *in situ* рентген-дифракционных исследований [73,74].

**5.5. Объемное расширение ГЦК и ГПУ 3d-металлов при заполнении атомами водорода октаэдрических и тетраэдрических междуузлий.** В результате выполнения наших исследований можно считать надежно установленным, что водород и дейтерий, растворяясь в ГЦК железе, примерно одинаково увеличивают его объем на величину  $\beta_H \approx \beta_D \approx 2.2 \text{ \AA}^3/\text{атом H(D)}$ . Что же касается происходящего, согласно работе [22], частичного заполнения тетрапор в твердом растворе внедрения Fe-D, образующемся при  $P_{D_2} = 6.3 \text{ ГПа}$  и  $T = 715 \text{ °C}$ , то в этом

у нас не было твердой уверенности, несмотря на прекрасное согласие определенного нами содержания дейтерия  $x = 0.65(3)$  со значением  $x = 0.64$ , предсказанным в [22] в рамках смешанной «О+Т» структурной модели, и сильное отличавшееся от него значение  $x = 0.47$ , которое давала «О» модель.

Дело в том, что оценка достоверности профильного анализа нейтронограммы на уровне факторов  $R_{wp}$  и  $\chi^2$  (они приведены на рис. 26, панели а и б) не давала решающего преимущества «О+Т» модели, а погрешность определения содержания дейтерия нельзя было установить по приведенным в [22] данным. В частности, исходный образец представлял собой монолитный поликристаллический стержень из  $\alpha$ -Fe диаметром 3 мм и высотой 2.5 мм. Даже небольшая текстура в синтезированном из него и исследованном ГЦК дейтериде могла значительно исказить интенсивности дифракционных пиков. Кроме того, авторы [22] не проверяли изотопный состав  $AlD_3$ , использовавшегося в качестве внутреннего источника дейтерия при синтезе ГЦК- $FeD_x$ . Вместе с тем, дейтериды металлов часто бывают заметно, до нескольких атомных процентов, загрязнены протием (атомами H). Поскольку сечение когерентного рассеяния нейтронов ядрами дейтерия положительно, а ядрами протия отрицательно, примесь протия приводит к занижению общего содержания D в дейтериде при анализе нейтронограммы. Таким образом, вполне могло случиться так, что в образце  $FeD_x$  в работе [22] весь дейтерий был в октапорах, но «О» модель давала сильно заниженное значение  $x = 0.47$  из-за примеси протия.

Чтобы получить дополнительное (пусть косвенное, но независимое) подтверждение частичного заполнения тетрапор в ГЦК- $FeD_{0.64}$ , мы решили оценить, какая доля атомов D должна занимать в нем тетрапоры, если предположить, что именно благодаря заполнению тетрапор экспериментальное значение  $\beta_D = 2.2 \text{ \AA}^3/\text{атом D}$  этого дейтерида заметно превышает  $\beta_D \approx 1.9 \text{ \AA}^3/\text{атом D}$ , которого следовало ожидать, исходя из высокой вероятности монотонного изменения  $\beta$  в ряду ГЦК гидридов 3d-металлов с водородом в октапорах (см. рис. 27). Для этого, однако, необходимо знать объемный эффект  $\beta_H^T$  внедрения водорода в тетрапоры ГЦК железа. Ввиду отсутствия экспериментальных данных

для ГЦК гидридов железа, оценить этот эффект можно только путем сравнения с результатами, полученными для гидридов других 3d-металлов.

Атомный номер гидрируемого металла, используемый в качестве координаты  $X$  на рис. 27, должен быть хорошим параметром для сравнения значений  $\beta_{\text{H}}^{\text{O}}$  и  $\beta_{\text{H}}^{\text{T}}$  для ГЦК и ГПУ гидридов различных 3d-металлов. Во-первых, эти значения в основном определяются взаимодействием атомов Н с соседними атомами металла [1] и поэтому не должны сильно различаться для ГЦК и ГПУ модификаций одного и того же металла, поскольку О и Т междоузлия в этих структурах сформированы одинаковым образом. Во-вторых, сила взаимодействия металл-водород монотонно увеличивается справа налево вдоль рядов переходных металлов в периодической таблице из-за менее эффективного экранирования зарядов ионного ядра с уменьшением числа валентных электронов (этот эффект был теоретически предсказан в работах [75,76] и позднее экспериментально подтвержден в [38,42]).

Как видно из рис. 27, линейная аппроксимация зависимости парциального объема атомов Н в Т-междоузлиях (пунктирная зеленая линия, соединяющая точки для Cr и Co) дает  $\beta_{\text{H}}^{\text{T}} \approx 3.1 \text{ \AA}^3/\text{атом Н}$  для гипотетических ГЦК гидридов железа, в которых атомы водорода располагаются только в тетрапорах. Если увеличение экспериментального значения  $\beta_{\text{H}}^{\text{exp}} = 2.2 \text{ \AA}^3/\text{атом Н}$  по сравнению с предсказанным  $\beta_{\text{H}}^{\text{O}} \approx 1.9 \text{ \AA}^3/\text{атом Н}$  вызвано частичным заполнением тетрапор, то долю  $y^{\text{T}} = \text{H}(\text{тетра})/\{\text{H}(\text{окта}) + \text{H}(\text{тетра})\}$  атомов Н, занимающих тетрапоры в изученных ГЦК гидридах железа, можно оценить как  $y^{\text{T}} = (\beta_{\text{H}}^{\text{exp}} - \beta_{\text{H}}^{\text{O}})/(\beta_{\text{H}}^{\text{T}} - \beta_{\text{H}}^{\text{O}}) \sim 0.25$ . Эта величина вполне хорошо согласуется со значением  $y^{\text{T}} \sim 1/6 \approx 0.18$ , предложенным для ГЦК-FeD<sub>0.64</sub> в работе [22].

Получение разумной величины  $y^{\text{T}} \sim 0.25$ , исходя из экспериментальных значений объемных эффектов при внедрении водорода в 3d-металлы, можно рассматривать как независимое свидетельство в пользу заметной заселенности тетраэдрических междоузлий в ГЦК гидридах железа при высоких давлениях и температурах.

**Заключение по главе 5.** Построение изобары  $x(T)$  растворимости дейтерия в железе при  $P_{D_2} = 6.3$  ГПа и  $100 \leq T \leq 800$  °С позволило сделать выбор между значениями  $x = 0.64$  и  $x = 0.47$  у двух разных структурных моделей, использованных для интерпретации результатов нейтронографического *in situ* исследования образца  $\gamma\text{-FeD}_x$  при  $P_{D_2} = 6.3$  ГПа и  $T = 715$  °С [22]. Наш эксперимент однозначно подтвердил оценку  $x = 0.64$  той модели, в которой 5/6 атомов D заполняли октапоры в ГЦК решетке дейтерида железа, а 1/6 атомов D находилась в тетрапорах. Возможность частичного заполнения тетрапор при высоких температурах важна для многих гидридов с плотноупакованными металлическими решетками, поскольку это должно сильно изменять их термодинамические и физические свойства.

Сопоставление значений  $x(P,T)$  для ГЦК дейтеридов и гидридов железа, полученных в диссертационной работе, с результатами исследований кристаллической структуры этих фаз переменного состава *in situ* методами дифракции нейтронов [22] и рентгеновской дифракции [73,74] позволило впервые экспериментально определить значение  $dV_a/dx = 2.20(5) \text{ \AA}^3$  на атом D или H для парциального объема водорода в высокотемпературной ГЦК фазе железа. Этот результат полезен сам по себе, вне зависимости от типа кристаллографических позиций, занимаемых атомами водорода, поскольку позволяет рассчитать содержание водорода в ГЦК гидридах железа, изучавшихся и изучаемых *in situ* с помощью дифракционных методов.

Результаты главы 5 опубликованы в работе [A4] (см. стр. 126).

## Глава 6. Гидрирование и дегидрирование сплавов палладия с золотом, медью и серебром.

Водород образует широкие области твердых растворов внедрения в палладии и его ГЦК сплавах с Au, Cu, Ag, Pt и Ir. Большое число рентгенодифракционных исследований однофазных образцов различных растворов показало [1], что внедренный водород вызывает приблизительно одинаковое увеличение атомного объема металла  $\Delta V_a(x) = [a^3(x) - a^3(0)]/4$ , при этом зависимость  $\Delta V_a(x)$  существенно нелинейна – ее наклон сильно уменьшается при атомном отношении водород/металл  $x > 0.6-0.8$  (рис. 33). Причины этого явления дискутировались многие десятилетия, но ни одно из предложенных объяснений не было подтверждено экспериментально.

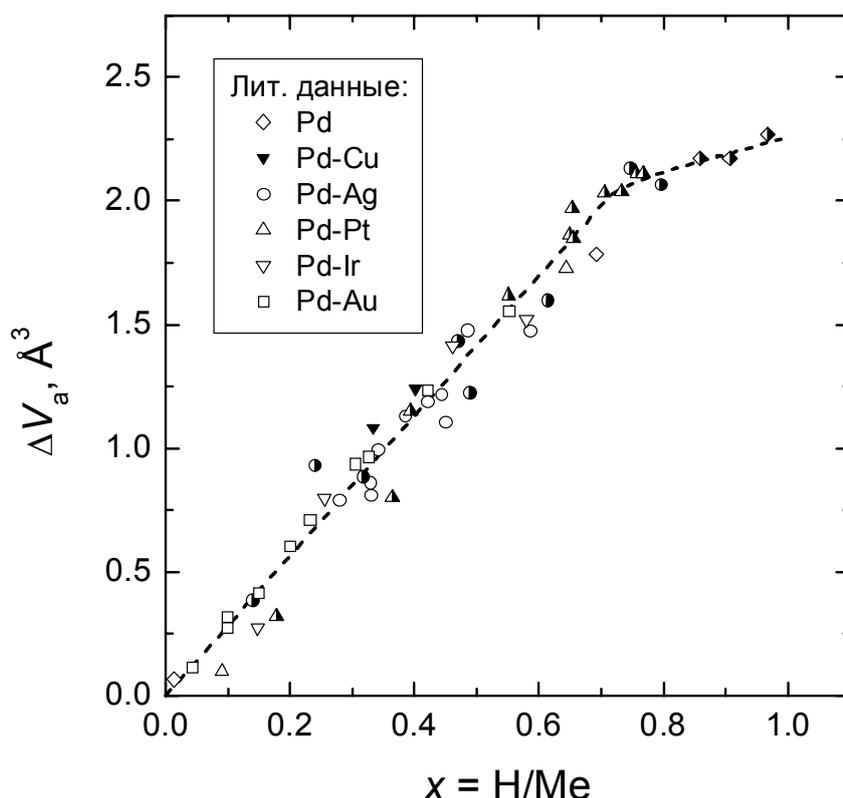


Рис. 33. Увеличение  $\Delta V_a$  атомного объема ГЦК палладия и его сплавов с Cu, Ag, Au, Pt и Ir как функция атомного отношения  $x = H/Me$  в однофазных образцах  $\alpha$  и  $\beta$  твердых растворов внедрения водорода [25]. Под “Me” понимается общее число атомов Pd и легирующих металлов.

Похожие зависимости  $\Delta V_a(x)$  с наклоном, резко уменьшающимся при  $x > 0.7-0.8$ , наблюдались также у твердых растворов водорода в никеле и его ГЦК сплавах [77]. При исследовании твердых растворов  $Ni_{80}Fe_{20}-H$  было обнаружено [71], что образцы с  $0.6 < x < 0.8$ , насыщавшиеся водородом при  $T = 250$  °С, очень неоднородны. Концентрация водорода в поверхностном слое изучавшихся пластинок толщиной 0.25 мм оказалась значительно выше, чем внутри них. Рентгеновское излучение, проникавшее в пластинки лишь на несколько микронов, давало дифракционную картину для поверхностного слоя с большим значением  $\Delta V_a$ , а относили это значение к среднему содержанию водорода. Образцы с  $x < 0.4$  и с  $x \approx 1$  были намного более однородны, и значения  $\Delta V_a$  в их поверхностном слое соответствовали средним по объему. В совокупности, это приводило к выпуклости зависимости  $\Delta V_a(x)$ . Рентген-дифракционное исследование образцов  $Ni_{80}Fe_{20}-H$ , растертых в порошок, дало линейную зависимость  $\Delta V_a(x)$  во всем диапазоне составов по водороду, от  $x = 0$  до  $x \approx 1$ . Такую же линейную зависимость  $\Delta V_a(x)$  дало и проведенное в той же работе [71] нейтрон-дифракционное исследование, при котором также происходило усреднение по объему образцов.

Неоднородность образцов  $Ni_{80}Fe_{20}-H$  с  $0.6 < x < 0.8$  в работе [71] была объяснена резким замедлением скорости диффузии водорода в закритической области изоморфного фазового перехода ГЦК→ГЦК (расслоения на ГЦК фазы с низкой и высокой концентрацией водорода), закончившегося в критической точке с  $x \sim 0.5$  при  $T < 20$  °С. Повышение температуры гидрирования до 325 °С позволило синтезировать однородные образцы  $Ni_{80}Fe_{20}-H$  во всем диапазоне концентраций  $0 < x < 1$ , и для них была получена та же линейная зависимость  $\Delta V_a(x)$ , что и для растертых образцов, насыщенных водородом при 250 °С.

У твердых ГЦК растворов  $Pd-H$  критическая температура  $T_c$  составляет 292 °С, а при комнатной температуре область расслоения на изоморфные фазы  $\alpha$  и  $\beta$  простирается от  $H/Pd \approx 0.01$  (верхняя граница для обедненной водородом фазы  $\alpha$ ) до  $H/Pd \approx 0.6$  (нижняя граница растворов  $\beta$ , обогащенных водородом, которые называют также гидридами). По мере увеличения концентрации легирующих

металлов Au, Cu, Ag, Pt и Ir область ( $\alpha+\beta$ ) сужается и полностью исчезает при концентрациях порядка 7–30 ат.%, когда  $T_c$  опускается ниже 25 °С. Как видно из рис. 34, в системе Pd-Au-H эта концентрация близка к 17 ат.% Au [78].

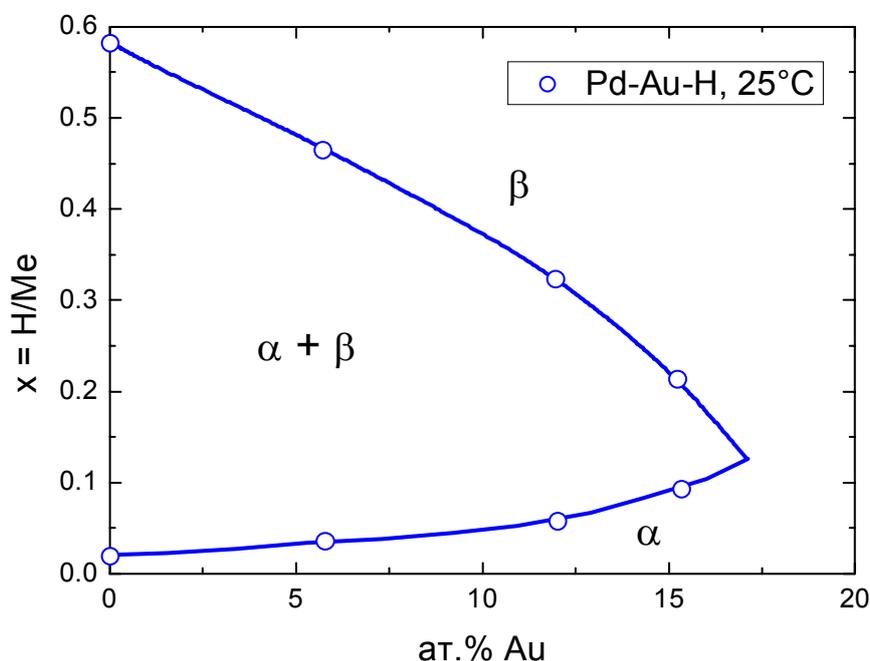


Рис. 34. Границы двухфазной области ( $\alpha+\beta$ ) в системе Pd-Au-H при  $T = 25^\circ\text{C}$  [78]. Концентрация водорода дана в единицах атомного отношения  $x = H/Me$ , где Me – общее количество атомов металла (палладия и золота).

В отличие от хрупких образцов  $\text{Ni}_{180}\text{Fe}_{20}\text{-H}$ , гидриды палладия и его сплавов пластичны, изготовить из них порошки сложно, и все зависимости  $\Delta V_a(x)$ , приведенные на рис. 33, были получены при рентген-дифракционном исследовании образцов в виде проволочек или пластинок. Представлялось вполне вероятным, что нелинейность зависимости  $\Delta V_a(x)$  у этих сплавов, как и у сплава  $\text{Ni}_{180}\text{Fe}_{20}$ , была вызвана неоднородным распределением водорода по толщине у образцов промежуточных составов.

Исследованные ранее сплавы палладия насыщались водородом при комнатной температуре [25]. Развитые нами методики позволяли насыщать образцы водородом при температурах до 800 °С и давлениях до 7.5 ГПа с последующей закалкой до температуры жидкого азота для сохранения содержания водорода в образовавшихся гидридах. В диссертационной работе мы начали с изучения твердых растворов водорода в неупорядоченных ГЦК сплавах

Pd-Au, используя эти методики для получения более однородных образцов за счет ускорения диффузии атомов водорода и металла при повышенных температурах. Полученные образцы Pd-Au-H были исследованы в закаленном состоянии методом рентгеновской дифракции при атмосферном давлении и  $T = 85$  К, а их состав по водороду был определен методом термодесорбции. Это позволило нам построить зависимости параметра ГЦК решетки образцов от концентрации водорода и сравнить их с литературными данными.

Система Pd-Au-H была первоначально выбрана для исследования потому, что в ней при высоких давлениях водорода и температурах выше комнатной образуются только неупорядоченные растворы с ГЦК решеткой металла [79]. Собственно, выбор был невелик, поскольку в системах Pd-Cu-H [80] и Pd-Ag-H [81] при температурах выше 150–200 °С образуются сверхструктуры с тетрагонально искаженной решеткой металла. В системе Pd-Pt-H при температурах выше 250 °С происходит распад на гидрид почти чистого палладия и сплав Pd<sub>60</sub>Pt<sub>40</sub> без водорода [82]. Система Pd-Ir-H при повышенных температурах ранее не изучалась, и что в ней будет происходить – заранее сказать невозможно.

Наше исследование, однако, показало, что в отличие от твердых растворов Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>-H [71], основной причиной нелинейности зависимостей  $\Delta V_a(x)$  у исследованных ранее растворов Pd-Au-H была не их неоднородность по содержанию водорода, а наличие неоднородных упругих напряжений порядка предела текучести, возникавших при гидрировании. Вызванные этими напряжениями большие упругие деформации приводили как к систематическому искажению зависимостей  $\Delta V_a(x)$ , так и к хаотическому разбросу результатов измерений (см. рис. 33), который ранее также не находил объяснения. Чтобы избежать появления напряжений, нам потребовалось гидрировать образцы при температуре 600 °С, близкой к температуре начала рекристаллизации палладия. Температура 600 °С значительно превышает температуру атомного упорядочения в твердых растворах Pd-Cu-H [80] и Pd-Ag-H [81], что в дальнейшем позволило

нам синтезировать и исследовать образцы этих растворов с неупорядоченной ГЦК решеткой металла.

Для исследования были взяты Pd и неупорядоченные ГЦК сплавы Pd-Au с 6 и 20 ат.% Au, сплавы Pd-Cu с 10 и 25 ат.% Cu, и эквиатомный сплав Pd<sub>50</sub>Ag<sub>50</sub>. Гидрирование этих металлов в интервале давлений водорода от 0.6 до 7.4 ГПа, наиболее удобном для наших камер высокого давления, дало возможность синтезировать однофазные образцы с составами по водороду в диапазоне  $0.5 < x < 1$ , где у растворов водорода в палладии и его сплавах ранее наблюдались наиболее сильные отклонения зависимости  $\Delta V_a(x)$  от линейной (см. рис. 33).

**6.1. Образцы и экспериментальные методики.** Слитки Pd и сплавов: Pd-Au, содержащих 6 и 20 ат.% Au; сплавов Pd-Cu, содержащих 10 и 25 ат.% Cu, и сплава Pd-Ag с 50 ат.% Ag были выплавлены из Pd чистотой 99.99% и Au, Cu и Ag чистотой 99.999% в индукционной печи во взвешенном состоянии в вакууме. После гомогенизационного отжига в вакууме при 1000 °С в течение 10 часов и закалки в воде слитки были прокатаны в полосы толщиной 0.15 мм, отожжены в вакууме при 1000 °С в течение 5 мин для снятия напряжений и вновь закалены в воду. Образцы для гидрирования размером около 4×4 мм<sup>2</sup> вырезали из этих полос.

Гидрирование образцов проводилось путем выдержки при давлениях водорода от 0.6 до 7.4 ГПа и температуре 600 °С в течение 30 мин с последующей закалкой до температуры жидкого азота. Закаленные образцы затем исследовались методом рентгеновской дифракции при атмосферном давлении и  $T = 85$  К, а содержание водорода определялось методом термодесорбции в вакуум. Указанные методики описаны в главе 1 настоящей работы.

**6.2. Объемный эффект растворения водорода в ГЦК сплавах Pd-Au при 300 °С.** Мы начали с определения температуры гидрирования, минимально необходимой для получения однородных образцов Pd-Au-H. В системе Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>-H однородные образцы с линейной зависимостью  $\Delta V_a(x)$  получались после насыщения водородом при 325 °С. В трёх экспериментах мы синтезировали

образцы  $\text{Pd}_{80}\text{Au}_{20}\text{-H}$  при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении водорода  $7.4\text{ ГПа}$ . В каждом эксперименте в ячейку закладывалась стопка из 6 пластинок сплава  $\text{Pd}_{0.8}\text{Au}_{0.2}\text{-H}$ , разделенных тонкими прослойками каолиновой ваты.

Исследование прогидрированных пластинок  $\text{Pd}_{80}\text{Au}_{20}\text{-H}$ , взятых из разных опытов и разных слоев стопки, показало хорошее совпадение их составов по водороду, но сильный разброс в значениях  $\Delta V_a$ , см. рис. 35.

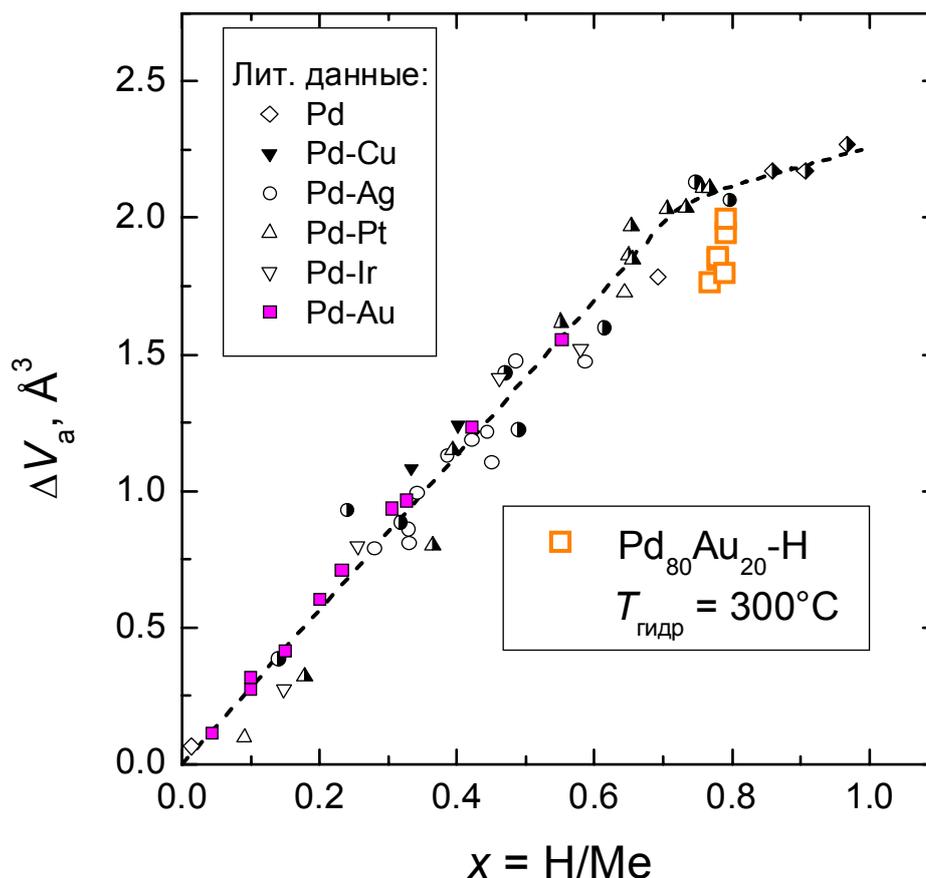


Рис. 35. Оранжевые пустые квадратики – значения  $\Delta V_a(x)$  для однофазных образцов  $\text{Pd}_{80}\text{Au}_{20}\text{-H}$ , полученных выдержкой сплава при давлении водорода  $7.4\text{ ГПа}$  и температуре  $300\text{ }^\circ\text{C}$  в течение  $24\text{ час}$ . Остальные обозначения – как на рис. 33. Взятые из литературы [25,78] значения  $\Delta V_a(x)$  для образцов  $\text{Pd-Au-H}$  выделены малиновым цветом.

Бликие составы по водороду у пластинок из наружных и внутренних слоев стопки показывают, что гидрирование было однородным. Следовательно, в отличие от изучавшихся ранее образцов  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}\text{-H}$ , разброс в значениях  $\Delta V_a(x)$  у

пластинок  $\text{Pd}_{80}\text{Au}_{20}\text{-H}$  с одинаковым значением  $x$  был вызван не их неоднородностью, а какой-то другой причиной.

Мы полагаем, что этот разброс был вызван упругими напряжениями, близкими к пределу текучести, возникшими в процессе гидрирования. Дело в том, что, несмотря на очень большое увеличение объема образца (до 16–17% при  $x = 1$ ), палладий и его сплавы не растрескиваются при гидрировании, и это достигается за счет их пластического течения. У гидридов палладия предел текучести составляет величину  $\sigma_{\text{yield}} \sim 0.2$  ГПа [83,84], модуль Юнга  $E \approx 130$  ГПа [85], и атомный объем  $V_a = a^3/4 \sim 17 \text{ \AA}^3$ . Упругие напряжения могут, следовательно, изменять объем гидроида на величину порядка  $\delta V_a \sim \pm 3\sigma_{\text{yield}}V_a/E \sim \pm 0.1 \text{ \AA}^3$ . Как видно из рис. 35, разброс экспериментальных значений  $\Delta V_a(x)$  для наших образцов  $\text{Pd}_{0.8}\text{Au}_{0.2}\text{-H}$ , наводороженных при  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , имеет примерно такой порядок величины (более аккуратные оценки  $\delta V_a$  будут сделаны в разделе 6.4).

**6.3. Объемный эффект растворения водорода в ГЦК сплавах Pd-Au при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ .** Чтобы устранить влияние остаточных напряжений на значения  $\Delta V_a(x)$ , мы прогидрировали пластинки Pd и сплавов Pd-Au-H при давлениях водорода от 0.6 до 7.4 ГПа при температуре  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Полученные изотермы растворимости водорода в Pd и сплавах  $\text{Pd}_{94}\text{Au}_6$  и  $\text{Pd}_{80}\text{Au}_{20}$  при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  показаны на рис. 36, а значения  $\Delta V_a(x)$  для синтезированных образцов на рис. 37. Как видно из рис. 37, значения  $\Delta V_a(x)$  для всех трех систем растворов легли на общую прямую линию с наклоном  $dV_a/dx = 2.51 \text{ \AA}^3/\text{атом H}$ .

Отсутствие больших упругих напряжений в наших образцах Pd-Au-H, гидрировавшихся при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , могло быть обусловлено, например, одной из следующих причин (или их совместным действием):

- i) Скорость гидрирования образцов контролировалась процессами на их поверхности (как это происходит у большинства изученных металлов и сплавов), а скорость диффузии водорода внутри образцов была столь велика, что поглощенный водород успевал однородно распределиться по их объему, не создавая областей с градиентами концентрации и, соответственно, удельного

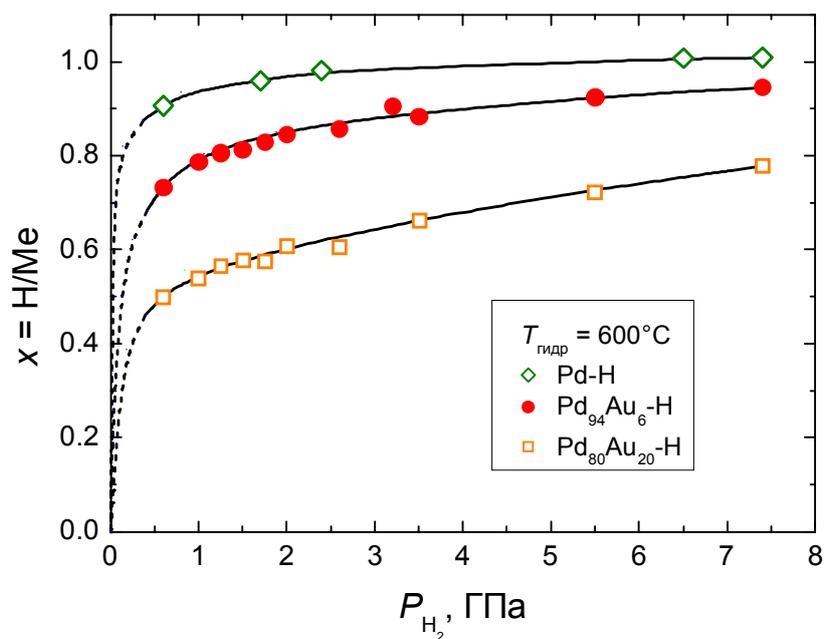


Рис. 36. Изотермы растворимости водорода в Pd и сплавах Pd-Au-H при 600 °С.

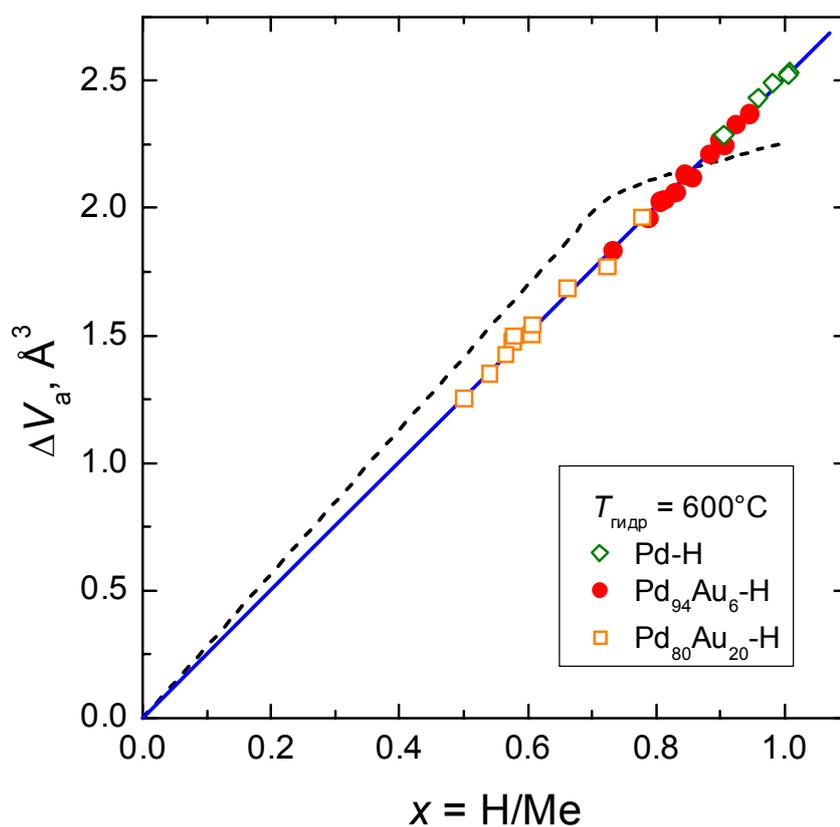


Рис. 37. Значения  $\Delta V_a(x)$  при атмосферном давлении и  $T = 85$  К для однофазных образцов твердых растворов Pd-H и Pd-Au-H, синтезированных при  $T = 600$  °С и давлениях водорода 0.6–7.4 ГПа в настоящей работе. Сплошная линия – результат линейной аппроксимации экспериментальных данных методом наименьших квадратов. Пунктирная кривая – аппроксимация приведенных на рис. 33 литературных данных [25] для растворов водорода в различных ГЦК сплавах палладия.

объема, вызывающими напряжения выше предела упругости. Образец однородно расширялся до равновесного значения без образования дефектов, замораживающих напряжения.

- ii) Температура гидрирования 600 °С оказалась достаточно высока для отжига возникающих при этом напряжений. Такой сценарий представляется вполне вероятным, поскольку, например, у чистого палладия при 600 °С уже начинается рекристаллизация [86].

При измерении содержания водорода в закаленных образцах методом термодесорбции мы обнаружили, что при постоянной скорости нагрева 10 °С/мин выделение H<sub>2</sub> имеет двухстадийный характер, замедляясь в интервале температур 20–60 °С (рис. 38).

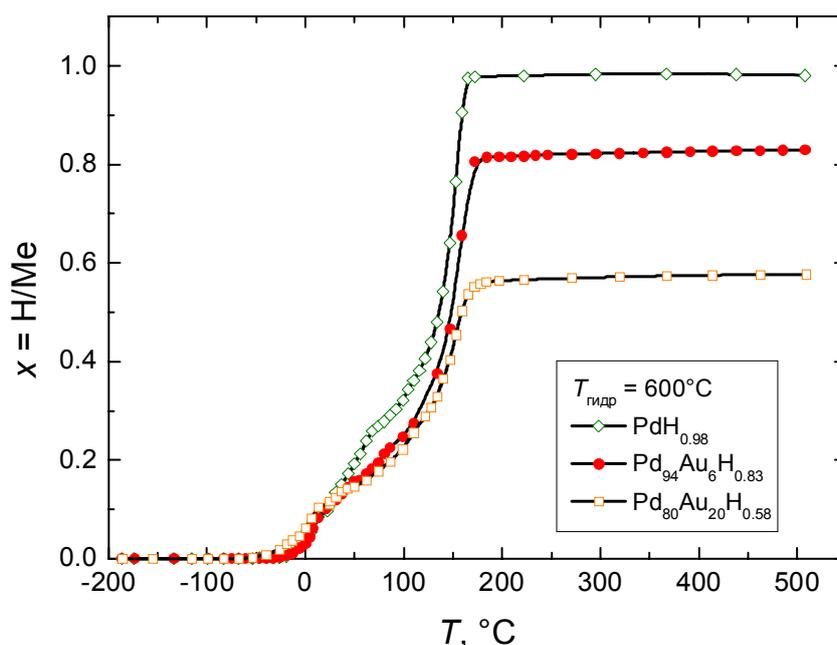


Рис. 38. Результаты термодесорбционного анализа образцов Pd-H и Pd-Au-H, насыщенных водородом при 600 °С.

Наличие стадий термоактивированного распада часто связывают с десорбцией водорода из различных кристаллографических позиций в структуре гидроида. В нашем случае оказалось, что меняется тип распада гидроида при нагреве. Как видно из рис. 39, однородное обеднение водородом по объему

образца при температурах до  $\sim 50$  °C сменялось двухфазным распадом, при котором выделялась новая фаза почти без водорода, а концентрация водорода в гидридной фазе уменьшались слабо, о чем мы могли судить по параметру её ГЦК решетки (см. значки, закрашенные наполовину). Как видно из рис. 39, значения  $\Delta V_a(x)$  для однофазных образцов, нагревавшихся до  $T \leq 50$  °C, согласуются с линейной зависимостью с наклоном  $dV_a/dx = 2.51 \text{ \AA}^3/\text{атом H}$  (синяя линия), построенной для закаленных образцов.

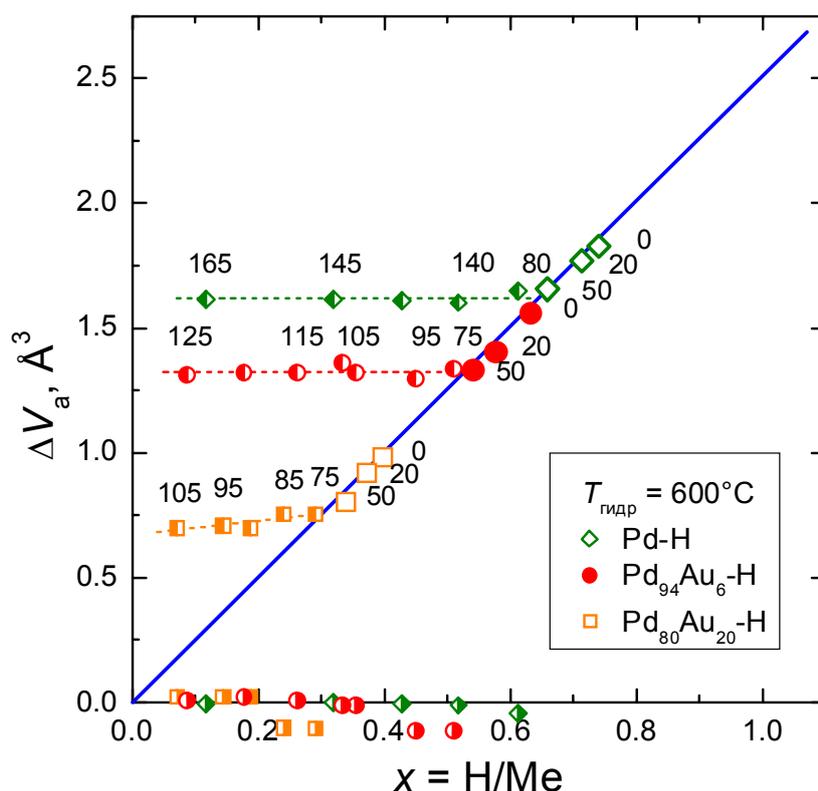


Рис. 39. Результаты частичного выделения водорода из закаленных образцов Pd-H и Pd-Au-H путем нагрева до температур, указанных цифрами (в градусах Цельсия). Для однофазных образцов использованы те же обозначения, что на рис. 37. Значки, закрашенные наполовину, относятся к двухфазным образцам. Сплошная синяя линия с наклоном  $dV_a/dx = 2.51 \text{ \AA}^3/\text{атом H}$  взята из рис. 37 и является результатом линейной аппроксимации наших экспериментальных данных для закаленных однофазных образцов.

**6.4. Поверхностные выделения  $\alpha$ -фазы.** ГЦК сплавы на основе бинарных систем Pd-Cu, Pd-Ag и Pd-Au давно и широко применяются для диффузионной очистки водорода, разделения его изотопов и других практических целей, поэтому процессы образования и распада твердых растворов водорода в этих

сплавах изучались на протяжении многих десятилетий. Установлено, что при температурах вблизи комнатной образование концентрированных твердых  $\beta$ -растворов (гидридов) при повышении давления водорода происходит путем движения плоского фронта  $\beta$ -фазы с поверхности внутрь образца и сопровождается возникновением упругих напряжений порядка предела текучести. Распад гидридов при понижении давления происходит совсем иначе. Сначала  $\beta$ -фаза обедняется водородом однородно по объему вплоть до некоторой граничной концентрации, а затем начинается двухфазный распад: из  $\beta$ -фазы с почти неизменной концентрацией водорода выделяются частицы металла ( $\alpha$ -фазы) практически без водорода, причем выделение этих частиц идет однородно по объему образца и не создает макроскопических упругих напряжений. Из-за большого объемного эффекта гидрирования  $\Delta V_a \sim 5\text{--}15\%$ , различие в механизмах образования и распада гидроксида должно приводить к сильной асимметрии барического гистерезиса этого фазового превращения (что невозможно определить экспериментально) и к сильному необратимому изменению формы образцов (что наблюдалось в циклах гидрирование/дегидрирование у чистого палладия).

При изучении процесса дегидрирования сплавов Pd-Au мы обнаружили эффект, не наблюдавшийся ранее и состоящий в том, что на первых стадиях двухфазного распада закаленных образцов твердых растворов Pd-Au-H выделения  $\alpha$ -фазы имеют меньший параметр решетки, чем он был у сплава до насыщения водородом (на рис. 39 этим фазам соответствуют точки, выпадающие ниже оси абсцисс).

Отрицательные значения  $\Delta V_a$  у фазы  $\alpha$  на начальных стадиях ее выделения из образцов с 6 и 20 ат.% Au, показанные на рис. 39, были рассчитаны, исходя из параметра ГЦК решетки, определенного методом рентгеновской дифракции. Значения этого параметра, таким образом, оказались заметно ниже, чем у исходных сплавов до гидрирования.

Типичные рентгенограммы образца Pd<sub>80</sub>Au<sub>20</sub>-H до и после начала двухфазного распада представлены на рис. 40.

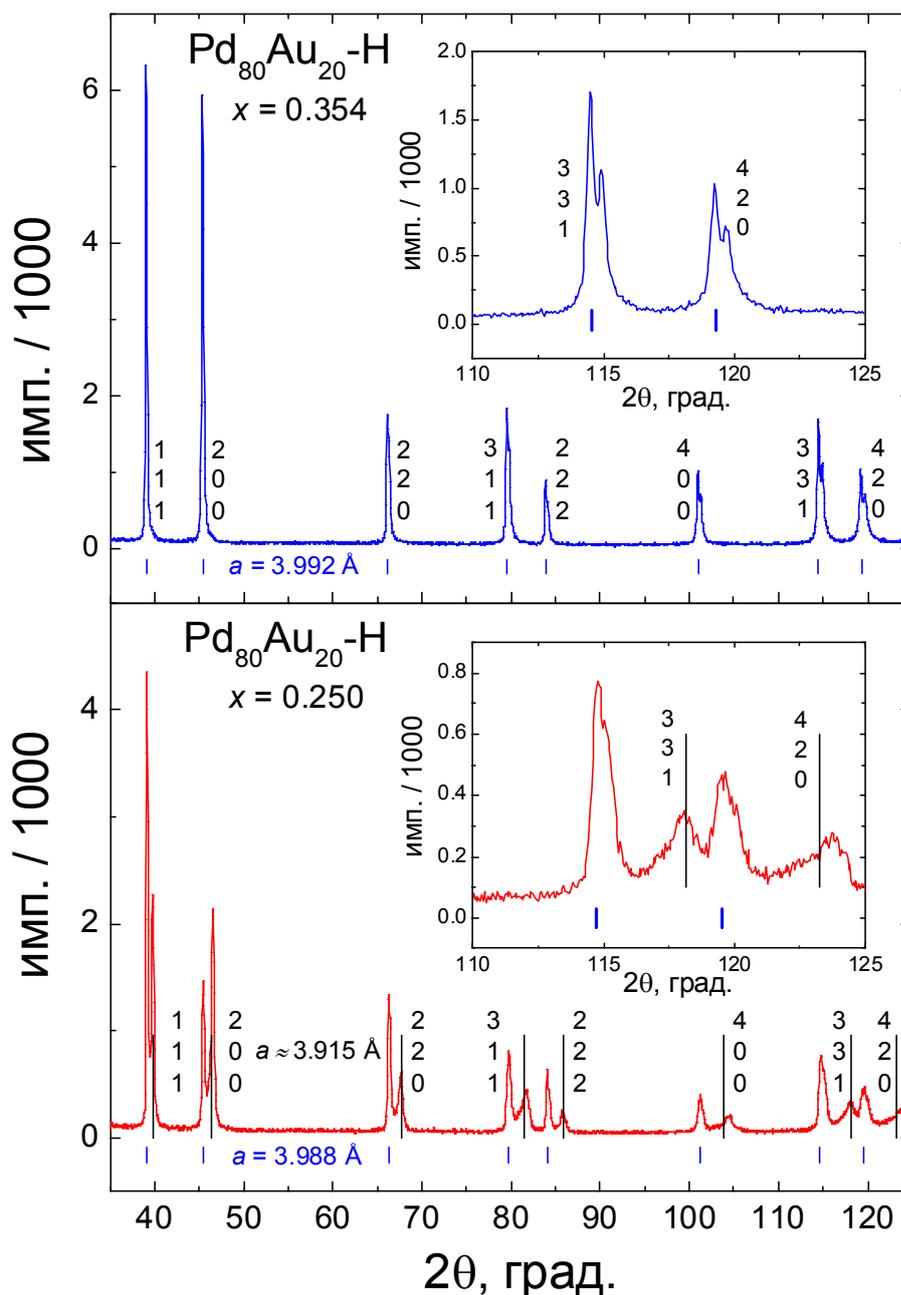


Рис. 40. Рентгеновские дифракционные картины (85 К,  $\text{Cu K}\alpha$  излучение, вторичный монохроматор) для частично разложенных образцов  $\text{Pd}_{80}\text{Au}_{20}\text{-H}$  в однофазном состоянии (верхний рисунок) и в двухфазном состоянии (нижний рисунок). Вертикальные линии указывают позиции  $\text{Cu K}\alpha_1$  компонент дифракционных линий.

Верхняя рентгенограмма на рис. 40 соответствует образцу в частично разложенном, но пока еще однофазном состоянии. Дифракционные пики  $\beta$ -фазы на этой рентгенограмме расщеплены на  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  компоненты, что свидетельствует об однородном распределении водорода по образцу и об отсутствии в нем значительных механических напряжений.

На нижней панели рис. 40 показана рентгенограмма, полученная с того же образца  $\text{Pd}_{80}\text{Au}_{20}\text{-H}$  после его дальнейшего разложения до двухфазного состояния. Видно, что дифракционные пики  $\beta$ -фазы не сместились (параметр ее ГЦК решетки не изменился), но заметно уширились, скрыв расщепление на отдельные  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  компоненты. Поскольку возникновение в  $\beta$ -фазе значительных неоднородностей по концентрации водорода маловероятно (параметр ее решетки не уменьшился), уширение дифракционных пиков свидетельствует о появлении сильных неоднородных напряжений.

Дифракционные пики выделений  $\alpha$ -фазы размыты намного больше, чем пики  $\beta$ -фазы, а их центры тяжести смещены относительно расчетных для идеальной ГЦК решетки (верхний ряд вертикальный штрихов на рис. 40, нижняя панель). Наблюдаемые искажения пиков нельзя отнести на счет большой неоднородности  $\alpha$ -фазы по водороду, поскольку водорода в ней практически нет – внедренный водород вызывает сильное расширение решетки, а у этой фазы параметр решетки даже меньше, чем у исходного сплава  $\text{Pd}_{80}\text{Au}_{20}$  без водорода. Таким образом, основной причиной обнаруженных эффектов должны быть неоднородные упругие напряжения, возникшие в процессе образования выделений  $\alpha$ -фазы.

На рис. 41 доля  $\alpha_{\text{X-ray}}$  фазы  $\alpha$  в двухфазных образцах  $\text{Pd-H}$  и  $\text{Pd-Au-H}$ , оцененная по данным рентгеновской дифракции, показана как функция доли  $\alpha$ -фазы, рассчитанной по среднему содержанию водорода в образце, определенному методом термодесорбционного анализа. Из рисунка видно, что когда  $\alpha$ -фаза только начинает появляться, её доля в образце, получаемая из рентгенографических данных, сильно завышена. Поскольку глубина проникновения рентгеновского излучения в палладий составляет величину порядка нескольких микронов, то на основе рис. 41 можно сделать вывод о том, что образование  $\alpha$ -фазы начинается с поверхности образца.

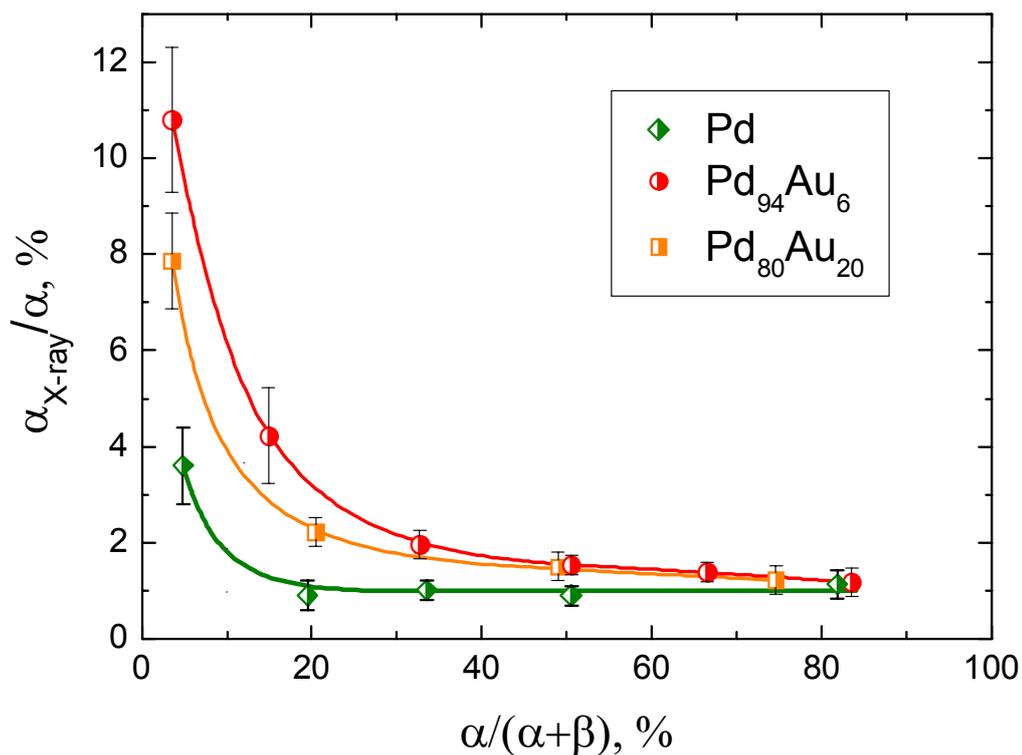


Рис. 41. Отношение  $\alpha_{X\text{-ray}}/\alpha$  доли выделившейся  $\alpha$ -фазы, определенной методом рентгеновской дифракции ( $\alpha_{X\text{-ray}}$ ), и исходя из среднего содержания водорода в двухфазных ( $\alpha+\beta$ ) образцах.

Следует отметить, что обнаруженное нами образование тонких поверхностных слоев  $\alpha$ -фазы не согласуется с широко распространенным убеждением, что распад гидридов палладия и его сплавов происходит равномерно по всему объему. В литературе мы также не нашли ни одного упоминания о выделении из гидридов палладия или его сплавов частиц металла с параметром решетки ниже исходного. Возможно, это связано с тем, что никто не изучал начальных стадий распада – как видно из рис. 41, при содержании  $\alpha$ -фазы более 20% оценки ее содержания по рентген-дифракционным данным и по среднему составу образцов сближаются, что указывает на равномерное распределение  $\alpha$ -фазы по объему образцов в согласии с литературными данными.

Как палладий и его сплавы с золотом, так и их гидриды являются пластичными материалами, и потому при гидрировании и дегидрировании в образцах не возникает значительных нарушений сплошности. Если бы выделение частиц  $\alpha$ -фазы с уменьшенным атомным объемом происходило внутри матрицы

из  $\beta$ -гидрида с более высоким атомным объемом, то выделившиеся частицы были бы растянуты во всех направлениях. При выделении  $\alpha$ -фазы на поверхности образца ее тонкий слой оказывается растянут вдоль поверхности напряжениями порядка предела текучести материала  $\sigma_{\text{yield}}$  и сжат в направлении, перпендикулярном к поверхности, поскольку у палладия, как и у подавляющего большинства других материалов, коэффициент Пуассона положителен.

Структурное исследование образцов Pd-Au-H мы проводили с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра SIEMENS D500 в конфигурации  $\theta-2\theta$  (Брэгга-Брентано), поэтому дифракционная картина создавалась только атомными плоскостями, параллельными поверхности образца (см. рис. 42), то есть, как раз теми плоскостями, расстояние между которыми было уменьшено упругими напряжениями. Величину этих напряжений можно приблизительно оценить в изотропном приближении.

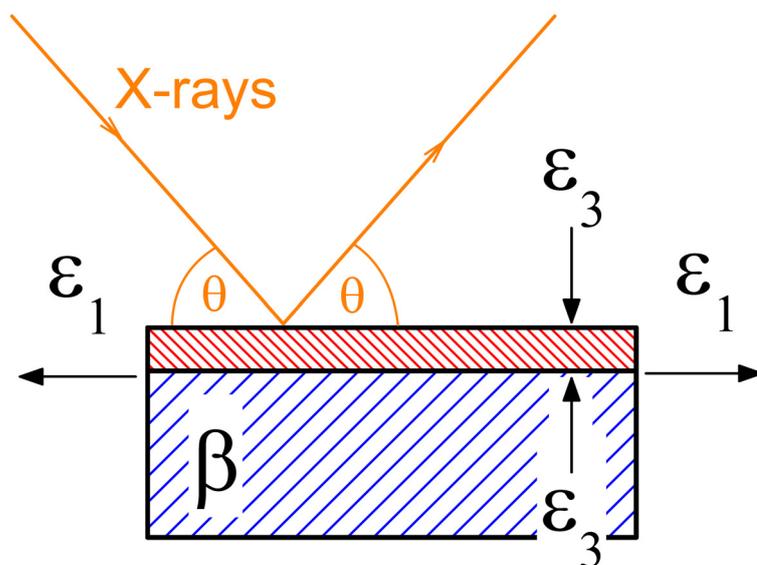


Рис. 42. Схема деформации тонкого слоя  $\alpha$ -фазы (красная штриховка) на плоской поверхности массивного образца  $\beta$ -фазы (синяя штриховка) твердых растворов Pd-Au-H.

Пусть растягивающие напряжения  $\sigma_1 \approx \sigma_2 \approx \sigma_{\text{yield}}$  действуют в плоскости слоя  $\alpha$ -фазы, тогда как в направлении, нормальном к слою,  $\sigma_3 = 0$ . Для деформаций  $\epsilon$  мы можем записать:

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 \approx \varepsilon_2 &= (1/E)[\sigma_1 - \nu(\sigma_2 + \sigma_3)] \approx \sigma_1(1-\nu)/E \sim \sigma_{\text{yield}}(1-\nu)/E; \\ \varepsilon_3 &\approx -\nu(\sigma_1 + \sigma_2)/E \sim -2\nu\sigma_{\text{yield}}/E.\end{aligned}\quad (4)$$

Из этих двух уравнений, используя модуль Юнга  $E = 121$  ГПа и коэффициент Пуассона  $\nu = 0.39$  для палладия и подставив  $\varepsilon_3 = (a - a_0)/a_0 \approx -2.2 \cdot 10^{-3}$  для частично разложенного образца  $\text{Pd}_{80}\text{Au}_{20}\text{-H}$  с  $x = 0.25$ , мы получим:

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{yield}} &\approx 0.34 \text{ ГПа}; \\ \varepsilon_1 \approx \sigma_{\text{yield}}(1-\nu)/E &= +1.1 \cdot 10^{-3}.\end{aligned}$$

При гидрировании плоских образцов выделяющаяся на их поверхности  $\beta$ -фаза имеет больший атомный объем, чем  $\alpha$ -фаза, поэтому распределение возникающих упругих напряжений должно быть обратным наблюдавшемуся нами при распаде  $\beta$ -фазы. Напряжения должны быть сжимающими вдоль поверхности и растягивающими перпендикулярно к ней. При рентгенографическом исследовании это обязано приводить к систематическому завышению расчетного атомного объема поверхностного слоя  $\beta$ -фазы на величину порядка  $-\Delta V_a^\alpha \cdot (V_a^\beta / V_a^\alpha) \approx 0.1 \cdot (17/14.7) \approx 0.12 \text{ \AA}^3/\text{атом Me}$ , где  $\Delta V_a^\alpha \approx -0.1 \text{ \AA}^3/\text{атом Me}$  – уменьшение атомного объема первых  $\alpha$  выделений из  $\beta$ -образцов  $\text{Pd}_{94}\text{Au}_6\text{-H}$  и  $\text{Pd}_{80}\text{Au}_{20}\text{-H}$ , показанное на рис. 39 наполовину закрашенными значками. Как видно из рис. 43, завышенные литературные значения  $\Delta V_a$  для твердых растворов Pd-Au-H [25,78] (малиновые квадратики) по сравнению с нашими данными вполне можно отнести за счет неоднородных упругих напряжений, возникавших в процессе гидрирования при комнатной температуре.

В случае твердых растворов  $\text{Pd}_{80}\text{Au}_{20}\text{-H}$  сравнить нашу оценку  $\sigma_{\text{yield}} \approx 0.34$  ГПа не с чем. Для чистого палладия есть оценка  $\sigma_{\text{yield}} \approx 0.2$  ГПа, сделанная в работах [83,84] при изучении образцов, полученных путем разложения гидроксида палладия через  $\beta \rightarrow \alpha$  переход при температурах 170–260 °С. Подстановка этого значения  $\sigma_{\text{yield}}$  в формулу (4) дает  $\varepsilon_3 \approx -1.3 \cdot 10^{-3}$ , откуда получаем  $\Delta V_a \approx 3\varepsilon_3 V_a \approx -3 \cdot 1.3 \cdot 10^{-3} \cdot 14.7 \approx -0.06 \text{ \AA}^3/\text{атом Pd}$ , что согласуется с экспериментальной величиной  $\Delta V_a \approx -0.04 \text{ \AA}^3/\text{атом Pd}$  для первых выделений  $\alpha$ -фазы в образце Pd-H с  $x = 0.61$  (закрашенный наполовину зеленый ромбик на рис. 39).

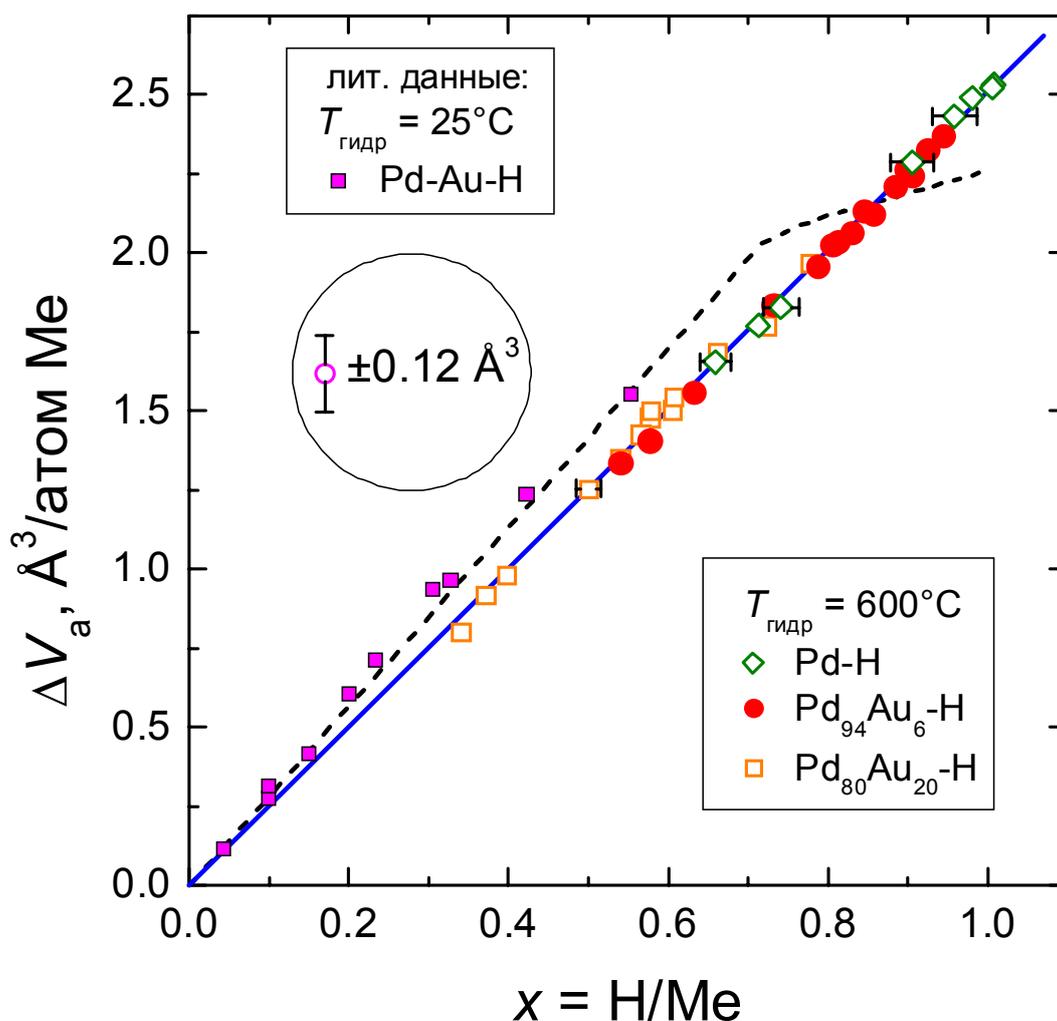


Рис. 43. Значения  $\Delta V_a(x)$  при атмосферном давлении и  $T = 85$  К для всех (как закаленных, так и частично отожженных в вакууме) однофазных образцов твердых растворов Pd-H и Pd-Au-H, синтезированных при  $T = 600$  °C и давлениях водорода 0.6–7.4 ГПа в настоящей работе.

Сплошная синяя линия с наклоном  $dV_a/dx = 2.51 \text{ \AA}^3/\text{атом H}$  – результат линейной аппроксимации экспериментальных данных для закаленных образцов методом наименьших квадратов. Пунктирная кривая – аппроксимация приведенных на рис. 33 литературных данных [25] для растворов водорода в различных ГЦК сплавах палладия. Малиновые квадратики – данные работ [25,78] для образцов Pd-Au-H, гидрировавшихся при комнатной температуре.

Следует, однако, отметить, что преимущественное выделение  $\alpha$ -фазы на поверхности образца Pd-H происходило только на самой начальной стадии двухфазного распада, когда количество выделившейся фазы было менее 4% (см. рис. 41), да и отличие величины  $\Delta V_a \approx -0.04 \text{ \AA}^3/\text{атом H}$  от нуля (рис. 39) почти не выходило за пределы возможной экспериментальной погрешности наших

измерений. Таким образом, выделение частиц металла без водорода из  $\beta$ -гидрида палладия происходило однородно по объему на протяжении практически всего процесса двухфазного распада в согласии с литературными данными.

Двухфазный распад гидридов обоих сплавов Pd-Au, напротив, начинался с поверхности и лишь после уменьшения среднего содержания водорода в образце на 20–30% становился более или менее однородным по объему. Тонкие поверхностные слои металла, выделившегося на начальных стадиях двухфазного распада, были растянуты вдоль поверхности образца более высокими напряжениями, чем в случае гидрида чистого палладия, что позволило надежно обнаружить этот эффект. Величина упругих напряжений, возникающих в пластичном материале, ограничена напряжением течения, и потому наиболее вероятной причиной более высоких напряжений, наблюдавшихся в сплавах Pd-Au, была их более высокая прочность по сравнению с чистым палладием, что типично для неупорядоченных сплавов.

Таким образом, дегидрирование сплавов Pd-Au происходит в значительной степени по тому же механизму, что и гидрирование – путем движения фронта новой фазы с поверхности внутрь образца. Симметричность процессов объясняет, почему, в отличие от чистого палладия, у сплавов Pd-Au не происходит сильного необратимого изменения формы в циклах гидрирование/дегидрирование (что является одной из основных причин использования сплавов, а не чистого палладия, для практических приложений). Это также предполагает, что барический гистерезис гидридного превращения в сплавах должен быть симметричным (равновесное давление должно лежать примерно посередине между давлениями образования и распада гидрида).

#### **6.5. Положение границы двухфазной области $(\alpha+\beta)$ в системе Pd-Au-H.**

Вернемся еще раз к рис. 39 и теперь посмотрим на поведение гидридной  $\beta$ -фазы в процессе распада закаленных образцов Pd-H и Pd-Au-H при нагреве в вакууме. Однородное обеднение водородом по объему образца при температурах до примерно +50 °C затем сменяется двухфазным распадом, при котором выделяется

новая фаза ( $\alpha$ ) почти без водорода, а концентрация водорода в гидридной фазе ( $\beta$ ) и параметр ее решетки либо не изменяются в пределах экспериментальной погрешности (образцы Pd-H и Pd<sub>94</sub>Au<sub>6</sub>-H), либо слабо уменьшаются (образцы Pd<sub>80</sub>Au<sub>20</sub>-H).

Точки на рис. 39 строились выдержкой порядка часа при температуре, указанной рядом с точками. Независимость значения параметра решетки у гидридных фаз от среднего содержания  $x$  водорода в образцах свидетельствует о том, что концентрация водорода в гидридной фазе не меняется с увеличением температуры отжига при  $T \geq 50$  °C. В то же время известно [87], что значение минимальной концентрации водорода в гидридах Pd и его сплавов значительно уменьшается с ростом температуры.

Например, как видно из рис. 44, выделение обедненной водородом  $\alpha$ -фазы из  $\beta$ -гидрида палладия при 160 °C начинается при составе H/Pd  $\approx 0.5$ . Содержанию водорода  $x = 0.5$  соответствует значение  $\Delta V_a \approx 1.24 \text{ \AA}^3/\text{атом Pd}$ , которое заметно ниже  $\Delta V_a \approx 1.60 \text{ \AA}^3/\text{атом Pd}$ , наблюдаемого для гидрида палладия в двухфазных образцах (рис. 39). Если бы концентрация водорода в гидридной фазе наших двухфазных образцов Pd-H менялась с температурой отжига как на рис. 44, то зависимость  $\Delta V_a(x)$  для  $\beta$ -фазы должна была следовать зеленой кривой, показанной на рис. 45. Такое отклонение от эксперимента выходит далеко за пределы возможных экспериментальных ошибок.

Обнаруженный сильный эффект допускает следующее объяснение. Из литературных данных следует, что при комнатной температуре границы двухфазной области в системе Pd-H составляют  $x_{\min} \approx 0.01$  для  $\alpha$ -фазы и  $x_{\max} \approx 0.58\text{--}0.63$  для  $\beta$ -фазы. Подвижность водорода в палладии достаточно велика, чтобы после охлаждения образца, однофазного при температуре отжига (скажем, образца  $\beta$ -раствора Pd-H с  $x = 0.5$  при 165 °C), до комнатной температуры этот раствор распался на равновесные фазы с  $x_{\min}$  и  $x_{\max}$ . Фазу с  $x_{\max} \approx 0.64$  мы наблюдаем в эксперименте, а  $x_{\min} \approx 0.01$  в  $\alpha$ -фазе настолько мало, что на рентгеновской дифракции мы не отличаем ее от фазы без водорода, образовавшейся в процессе отжига.

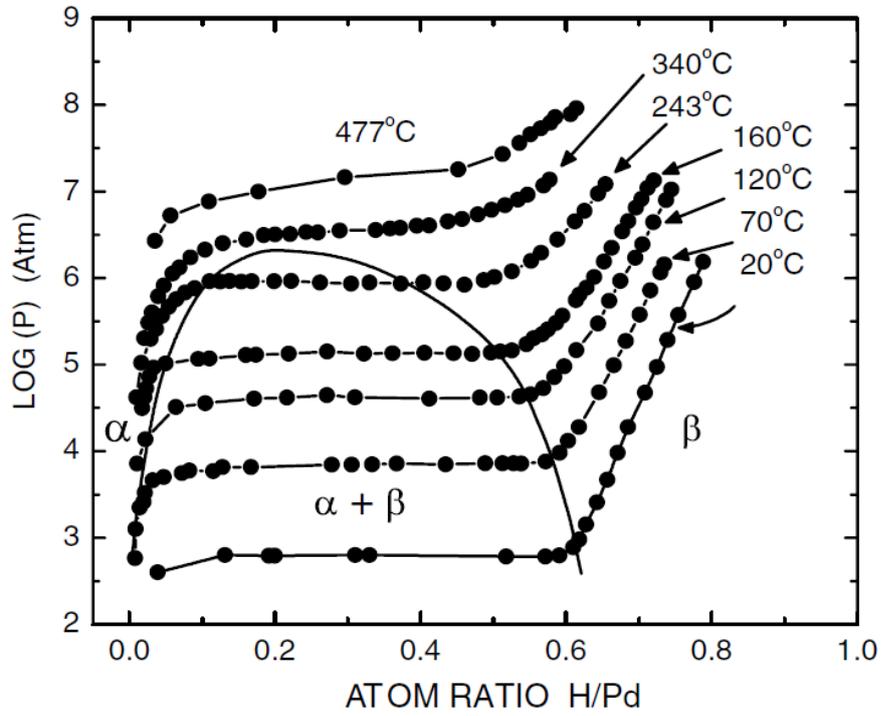


Рис. 44. Изотермы распада гидрида палладия [87].

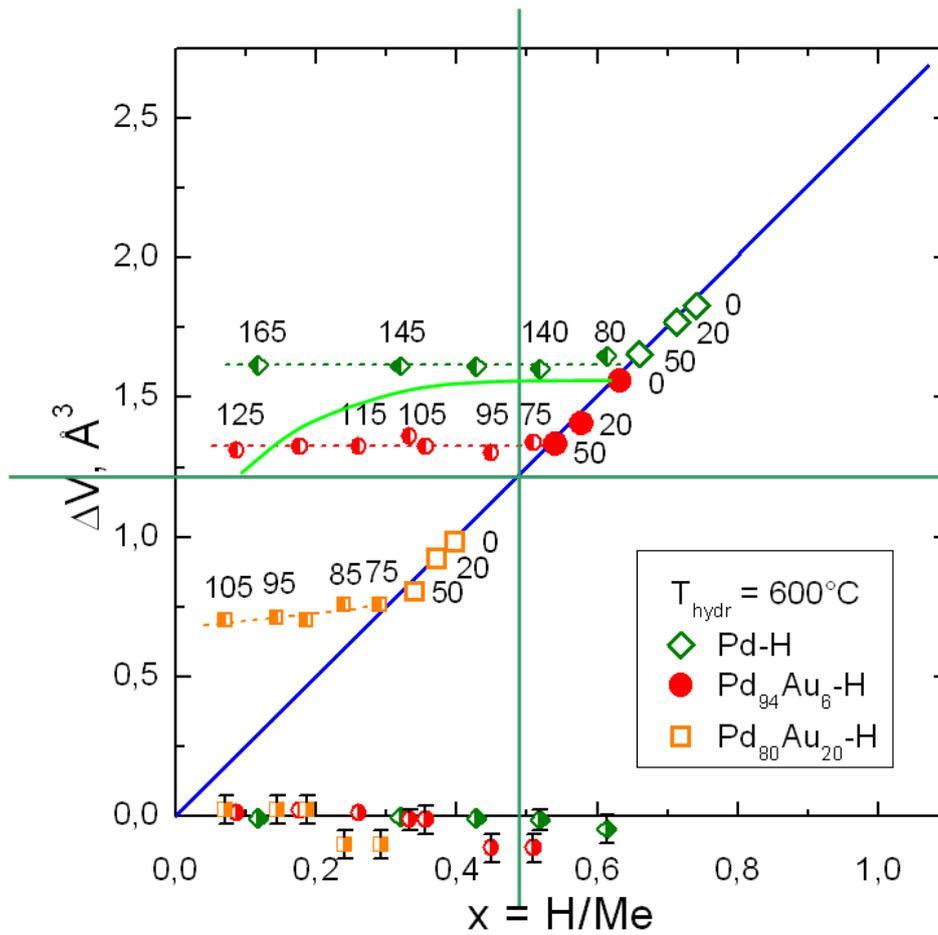


Рис. 45. Результаты частичного выделения водорода из закаленных образцов Pd-H и Pd-Au-H путем нагрева до температур, указанных цифрами (в градусах Цельсия).

Возник также вопрос, как соотносятся наши «стационарные» значения содержания водорода в  $\beta$ -фазе двухфазных образцов Pd-H и Pd-Au-H с литературными данными о концентрационных границах двухфазной области при комнатной температуре (рис. 46).

Как видно из рис. 46, полученная нами граница между двухфазной областью ( $\alpha+\beta$ ) и однофазной областью  $\beta$  на  $T$ - $x$  диаграмме системы Pd-Au-H при комнатной температуре проходит выше значения  $x = 0.58$ , принятого в настоящее время для бинарных растворов Pd-H, и выше граничных значений для растворов Pd-Au-H, установленных много лет назад в работе [78] (зеленые точки и зеленая пунктирная кривая).

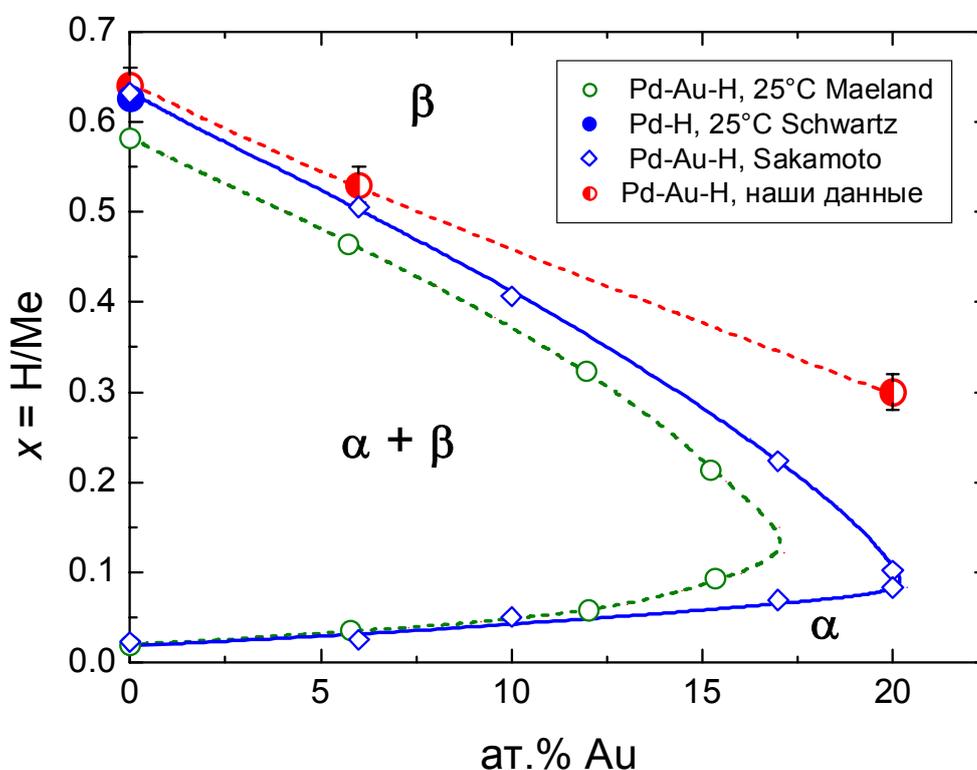


Рис. 46.  $T$ - $x$  сечение диаграммы системы Pd-Au-H при 25°C. Полученные нами стационарные значения концентрации водорода в  $\beta$ -фазе двухфазных образцов Pd-Au-H (красные кружки и красная линия) и установленные ранее в работах [78,87,88] границы двухфазной ( $\alpha+\beta$ ) области.

Проведенный литературный поиск, однако, показал, что более надежное значение границы ( $\alpha+\beta$ ) области в системе Pd-H было получено при магнитных измерениях в работе [89] и составило  $x_{\min} = 0.626$ , что значительно ближе к

нашему «стационарному» значению  $x = 0.64$ , приведенному на рис. 46. Выяснилось также, что и на результаты [78] для растворов Pd-Au-H нельзя полагаться безоглядно, поскольку в более поздней работе [88] было показано, что расслоение в этих растворах при комнатной температуре исчезает при содержании золота более 21 ат.%, а не при 17 ат.% Au, как утверждалось в [88].

Наши данные, показанные красными значками, не противоречат результатам работ [78,88], т.к. экспериментальные точки строились нами при температуре жидкого азота, а не при комнатной температуре, как в указанных работах.

### **6.6. Объемный эффект растворения водорода в ГЦК сплавах Pd-Cu и Pd-Ag.**

Нас удивило, что наклон линейной зависимости  $\Delta V_a(x)$  оказался одинаковым для растворов водорода в Pd и сплавах Pd-Au (см. рис. 37), хотя атомный объем исходных сплавов сильно зависел от концентрации золота, см. рис. 47. Чтобы проверить, является ли это совпадение случайным, или наклон одинаков для любых ГЦК сплавов палладия, мы провели исследования, аналогичные выполненным на сплавах Pd-Au, также на сплавах Pd-Cu и Pd-Ag. Как видно из рис. 47, замещение Pd на Ag, как и замещение на Au, приводит к сильному увеличению параметра ГЦК решетки, а замещение на Cu – к его сильному уменьшению.

Для исследования мы выбрали сплавы Pd-Cu, содержащие 10 и 25 ат.% Cu, и сплав Pd-Ag с 50 ат.% Ag. Гидрирование эквиатомного сплава Pd<sub>50</sub>Ag<sub>50</sub> при 600 °С и высоких давлениях обеспечивало получение однофазных и однородных неупорядоченных растворов водорода на базе ГЦК решетки металла, поскольку этот сплав образует с водородом тетрагональную слоистую сверхструктуру только при температурах ниже 300–400 °С [81].

Как и в случае сплавов Pd-Au, гидрирование сплавов Pd-Cu и Pd-Ag при температуре 600 °С и давлениях от 0.6 до 7.4 ГПа с последующей закалкой до температуры жидкого азота дало однофазные однородные образцы твердых растворов водорода с ГЦК решеткой металла. Каждый образец был исследован в закаленном состоянии методом рентгеновской дифракции при  $T = 85$  К, и его

состав по водороду был определен методом термодесорбции в вакуум. Полученные изотермы растворимости водорода в изучавшихся сплавах приведены на рис. 48.

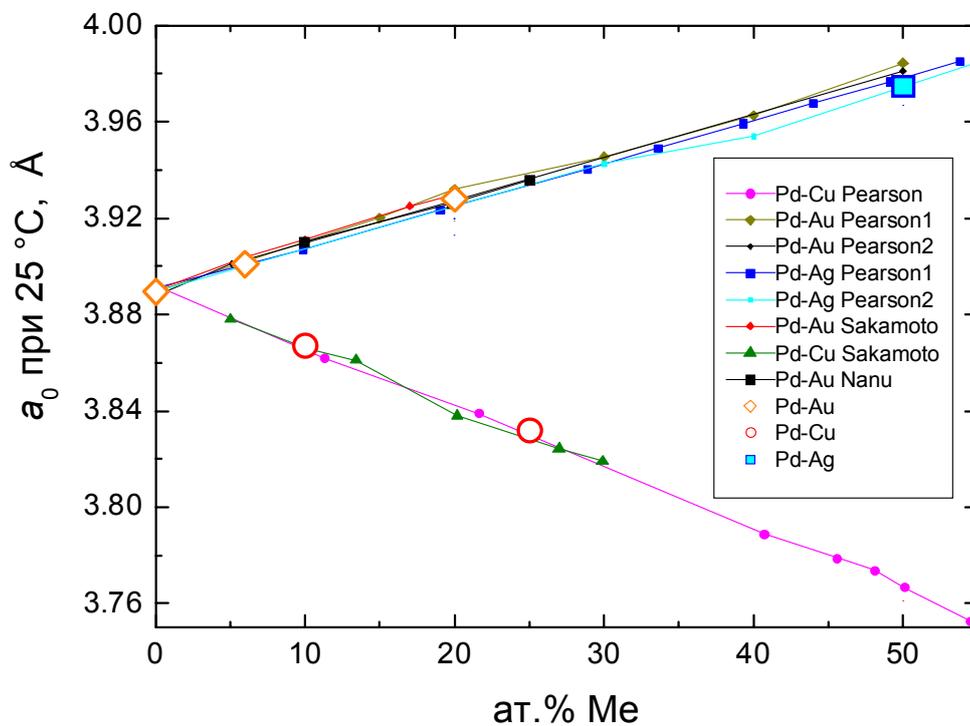


Рис. 47. Зависимости параметра решетки  $a_0$  для ГЦК сплавов Pd-Cu, Pd-Au и Pd-Ag при комнатной температуре [88,90,91]. Данные для наших исходных сплавов выделены крупными значками.

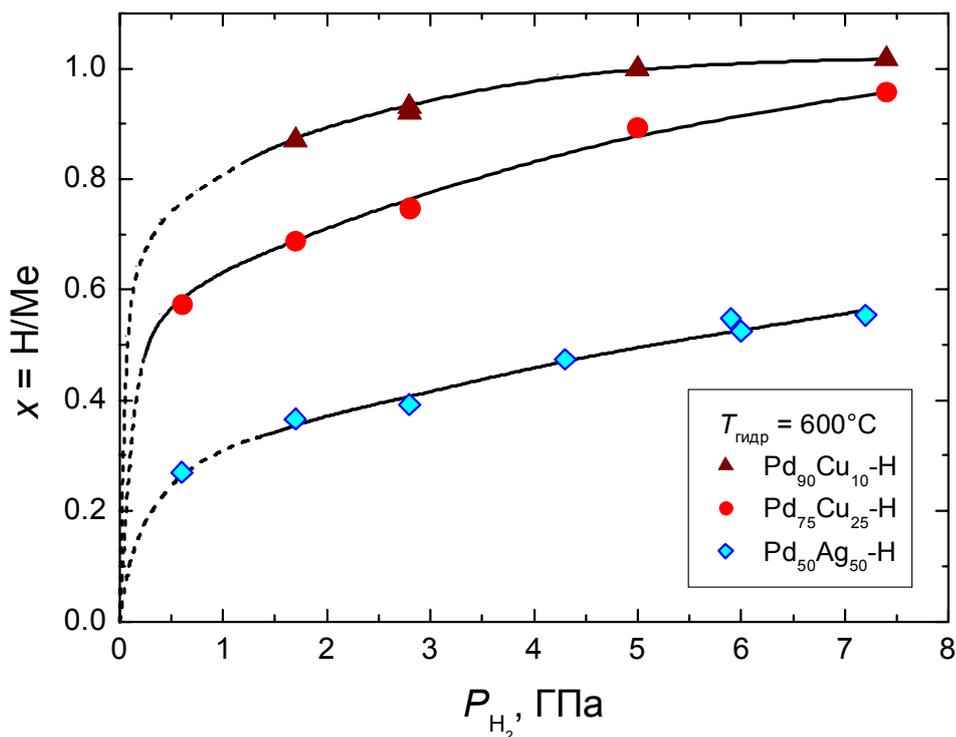


Рис. 48. Изотермы растворимости водорода в сплавах Pd-Cu и PdAg при 600 °C.

Зависимости  $\Delta V_a(x)$  увеличения атомного объема ГЦК сплавов Pd-Cu и PdAg от содержания водорода  $x = \text{H/Me}$  показаны, соответственно, на рис. 49 и 50. Сплошные значки – это экспериментальные точки для закаленных образцов, составы которых представлены на рис. 48. Пустые значки – точки для образцов, оставшихся однофазными после частичной потери водорода при нагреве в вакууме до температур, указанных цифрами на рис. 49 и 50.

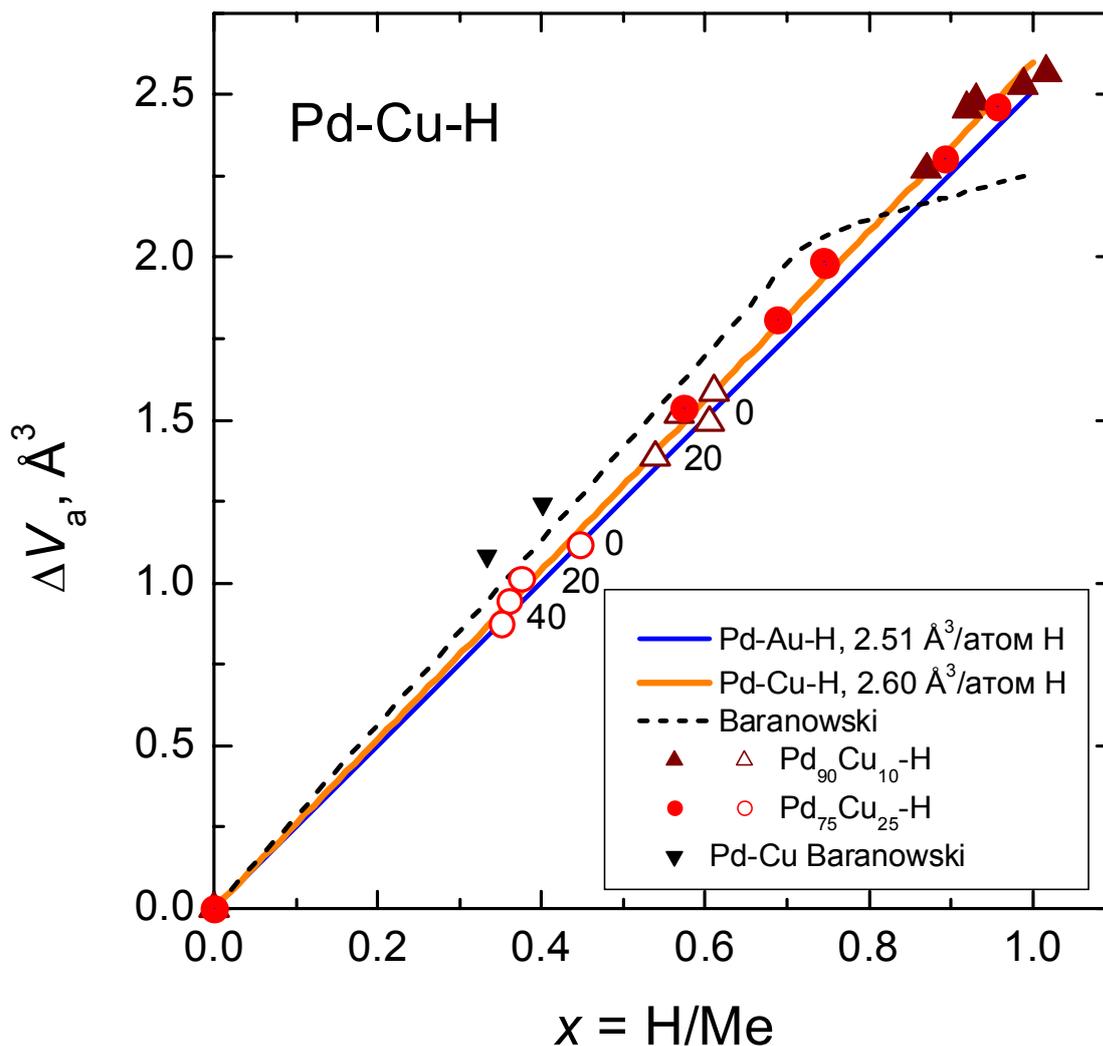


Рис. 49. Значения  $\Delta V_a(x)$  при атмосферном давлении и  $T = 85 \text{ K}$  для однофазных ГЦК растворов Pd-Cu-H, синтезированных при  $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$  и давлениях водорода 0.6–7.4 ГПа (сплошные значки) и однофазных образцов с составами по водороду, уменьшенными в результате отогрева в вакууме до температур, указанных цифрами (в градусах Цельсия).

Пунктир – аппроксимация данных работы [25], приведенных на рис. 33.

Сплошные прямые линии (оранжевая на рис. 49 и зеленая на рис. 50) проведены из начала координат через экспериментальные точки для закаленных образцов (сплошные значки) методом наименьших квадратов. Как видно из рисунков, точки для частично разложенных, но еще однофазных образцов (открытые значки) согласуются с этими прямыми линиями.

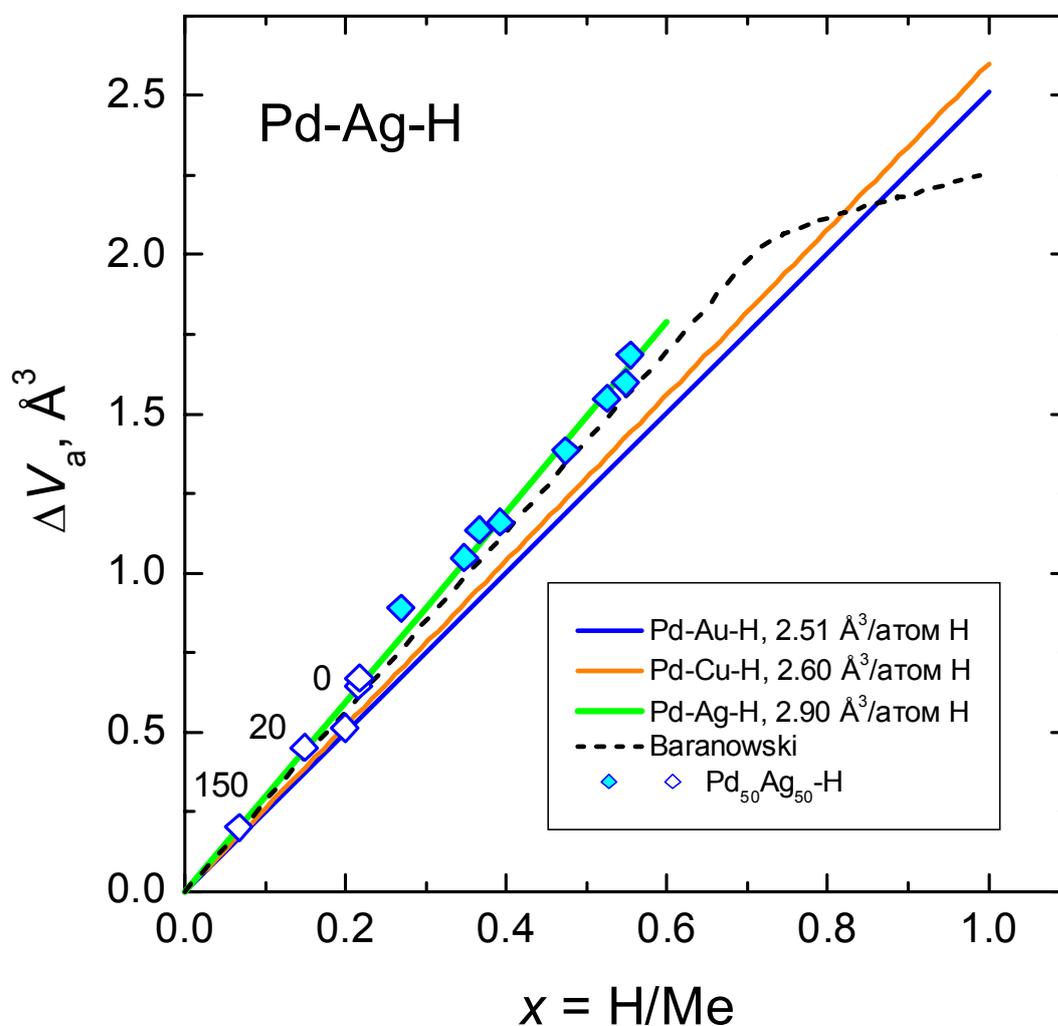


Рис. 50. Значения  $\Delta V_a(x)$  при атмосферном давлении и  $T = 85$  К для однофазных ГЦК растворов Pd-Ag-H, синтезированных при  $T = 600$  °С и давлениях водорода 0.6–7.4 ГПа (сплошные значки) и однофазных образцов с составами по водороду, уменьшенными в результате отогрева в вакууме до температур, указанных цифрами (в градусах Цельсия).

Пунктир – аппроксимация данных работы [25], приведенных на рис. 33.

Наклоны полученных линейных зависимостей  $\Delta V_a(x)$  составляют 2.51(3), 2.60(3) и 2.90(3) Å<sup>3</sup>/атом Н. Точность  $\pm 0.03$  Å<sup>3</sup>/атом Н оценки этих наклонов, в

основном, определялась точностью калибровки установки термодесорбционного анализа. Относительная точность результатов измерений была, по меньшей мере, втрое лучше, и потому обнаруженные различия в наклонах зависимостей  $\Delta V_a(x)$  являются физически значимыми.

Из рис. 49 и 50 видно, что наклоны зависимостей  $\Delta V_a(x)$  для твердых растворов Pd-Cu-H и Pd-Au-H мало отличаются друг от друга, тогда как у растворов PdAg-H этот наклон значительно больше и, даже, превышает наклон усредненных зависимостей  $\Delta V_a(x)$  из работы [1], изображенных пунктирной линией. Отсюда следует, что:

- зависимости  $\Delta V_a(x)$  для однородных и свободных от напряжений образцов палладия и трех его различных сплавов близки к линейным в широких диапазонах значений составов по водороду, что, скорее всего, является общим свойством для ГЦК сплавов палладия;

- значение наклона  $2.51(3) \text{ \AA}^3/\text{атом H}$  линейной зависимости  $\Delta V_a(x)$ , полученное нами ранее для однофазных растворов Pd-H и Pd-Au-H, не является универсальной постоянной для любых сплавов палладия;

- разброс литературных значений  $\Delta V_a(x)$  для различных сплавов палладия, насыщенных водородом при комнатной температуре, был вызван не только возникавшими при гидрировании большими и неоднородными упругими деформациями, но и различиями в равновесных значениях  $\Delta V_a(x)$ ;

- значение наклона линейной зависимости  $\Delta V_a(x)$  не связано (во всяком случае, прямо не связано) с атомным объемом исходного сплава, поскольку оно мало различается для палладия и для сплавов Pd-Au и Pd-Cu с, соответственно, значительно более высоким и более низким значением объема.

**6.7. Двухфазный распад твердых растворов Pd-Cu-H.** Как видно из рис. 51, отжиг в вакууме при более высоких температурах, чем на рис. 49, приводил к двухфазному распаду образцов Pd-Cu-H. Значения  $\Delta V_a$  для гидридной  $\beta$ -фазы в двухфазных образцах соответствует  $x = 0.51$  для системы Pd<sub>90</sub>Cu<sub>10</sub>-H и  $x = 0.34$  для системы Pd<sub>75</sub>Cu<sub>25</sub>-H. Эти значения  $x$  хорошо согласуются с определенным ранее

[88] положением границы двухфазной области ( $\alpha+\beta$ ) в системе Pd-Cu-H, см. рис. 52.

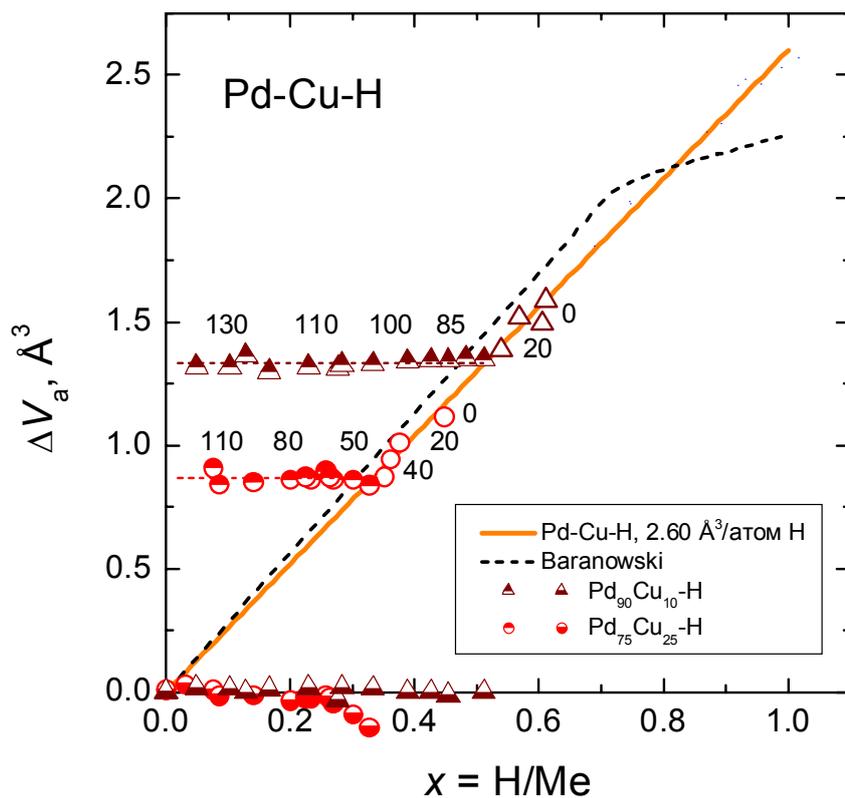


Рис. 51. Результаты частичного выделения водорода из закаленных образцов Pd-Cu-H путем нагрева до температур, указанных цифрами (в градусах Цельсия).

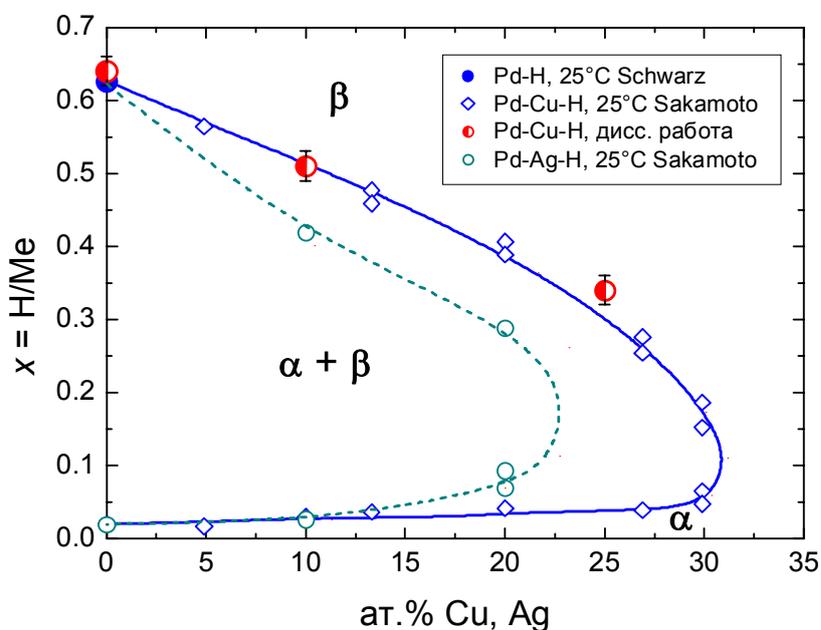


Рис. 52.  $T$ - $x$  сечение фазовых диаграмм систем Pd-Cu-H и Pd-Ag-H при 25°C. Полученные нами стационарные значения концентрации водорода в  $\beta$ -фазе двухфазных образцов Pd-Cu-H показаны красными кружками. Границы двухфазных ( $\alpha+\beta$ ) областей установлены ранее в работе [88].

Однофазный характер распада образцов  $\text{Pd}_{50}\text{Ag}_{50}\text{-H}$  при отжиге в вакууме вплоть до почти полного удаления водорода (см. рис. 50) согласуется с отсутствием двухфазной области в системе  $\text{Pd-Ag-H}$  при концентрациях серебра выше  $\sim 25$  ат.%. (на рис. 52 граница этой области показана зеленым пунктиром).

Как видно из рис. 53, на начальных стадиях выделения  $\alpha$ -фазы её доля в образце, получаемая из рентгенографических данных, сильно завышена. Поскольку глубина проникновения рентгеновского излучения в палладий составляет величину порядка нескольких микронов, из этого следует, что образование  $\alpha$  фазы начинается с поверхности образца. Эффект, однако, не так велик, как в случае начальных выделений  $\alpha$ -фазы из  $\beta$ -растворов водорода в сплавах  $\text{Pd-Au}$  с 6 и 20 ат.%  $\text{Au}$  (см. рис. 41). Тем не менее, для сплава  $\text{Pd}_{75}\text{Cu}_{25}$ , как и для сплавов  $\text{Pd-Au}$ , отчетливо наблюдается уменьшение параметра решетки у первых выделений  $\alpha$ -фазы из-за их растяжения вдоль поверхности образца (см. рис. 51).

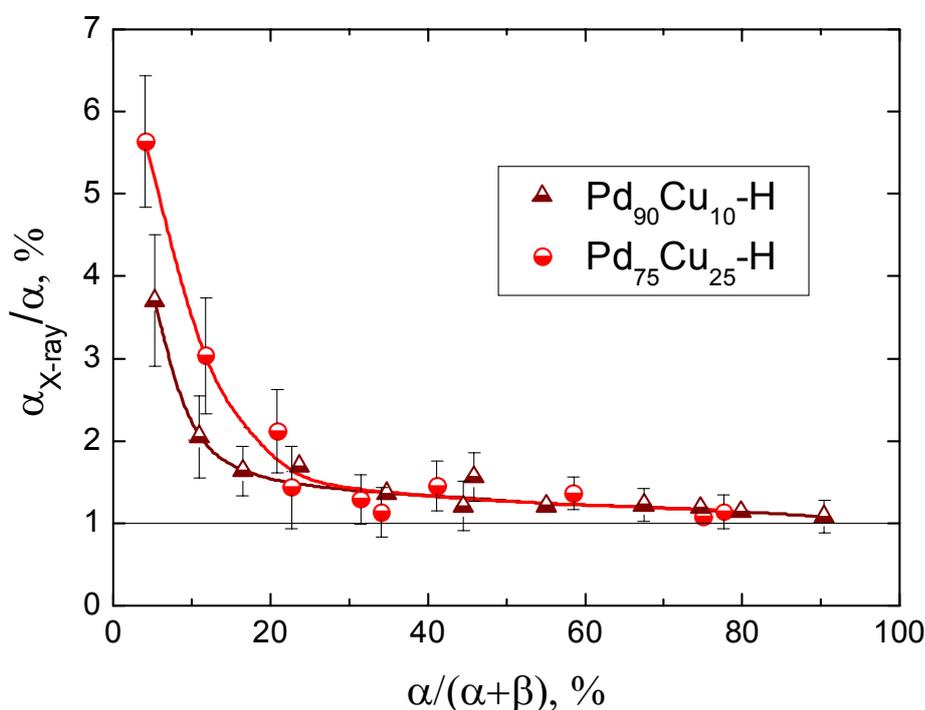


Рис. 53. Отношение  $\alpha_{\text{X-ray}}/\alpha$  доли выделившейся  $\alpha$  фазы, определенной методом рентгеновской дифракции ( $\alpha_{\text{X-ray}}$ ) и из среднего содержания водорода в двухфазных ( $\alpha+\beta$ ) образцах  $\text{Pd-Cu-H}$ .

## **Заключение по главе 6.**

- При давлениях водорода до 7.4 ГПа и температуре 600 °С синтезированы однофазные и однородные, свободные от механических напряжений образцы твердых растворов водорода в палладии и ГЦК сплавах Pd-Au, Pd-Cu и PdAg. Образцы закалены под давлением водорода до температуры жидкого азота, что позволило сохранить их в метастабильном состоянии при атмосферном давлении.
- Методом термодесорбции определено содержание водорода во всех закаленных образцах и изучена кинетика его выделения при отжиге в вакууме.
- Установлено, что на начальной стадии двухфазного распада  $\beta$ -гидридов ГЦК сплавов Pd-Au и Pd-Cu выделение  $\alpha$ -фазы, почти не содержащей водорода, начинается с поверхности образца. При содержании  $\alpha$ -фазы более 20% ее распределение по объему образцов становится более равномерным.
- Показано, что более низкие, чем у исходных сплавов Pd-Au и Pd-Cu, значения параметра решетки у поверхностных выделений  $\alpha$ -фазы, обнаруженные при рентгенографическом исследовании, обусловлены их растяжением вдоль поверхности образца напряжениями, близкими к пределу текучести. Оценена величина этих напряжений.
- Показано, что у однородных и свободных от напряжений твердых растворов водорода в Pd и его сплавах с Au, Cu и Ag зависимость объема от концентрации водорода с хорошей точностью линейна в широких диапазонах составов. Основной причиной сильной нелинейности этой зависимости у изучавшихся ранее растворов Pd-Me-H были упругие напряжения, возникавшие из-за скачка объема на границе гидрид/металл при движении этой границы внутрь образца в процессе гидрирования при комнатной температуре.

## Список используемой литературы.

- [1] Fukai Y. The Metal-Hydrogen System // Springer, Berlin, 2005.
- [2] Buckel W., Stritzker B., Superconductivity in the palladium-silver-deuterium system // Phys. Lett. A. – 1973. – Vol.43(5), P.403.
- [3] Schirber J.E., Northrup C.J.M., Concentration dependence of the superconducting transition temperature in PdH<sub>x</sub> and PdD<sub>x</sub> // Phys. Rev. B. – 1974. – Vol.10(9), P.3818.
- [4] Bashkin I.O., High pressure phase transformations and superconductivity in the Ti-H system // Z. Phys. Chem. N. F. – 1989. – Vol.163(2), P.469.
- [5] Antonov V.E., Belash I.T., Zharikov O.V., Latynin A.I., Pal'nichenko A.V., Superconductivity of molybdenum hydride and deuteride // Sov. Phys. Solid State. – 1988. – Vol.30(2), P.344.
- [6] Somayazulu M., Ahart M., Mishra A.K., Geballe Z.M., Baldini M., Meng Y., Struzhkin V.V., Hemley R.J., Evidence for superconductivity above 260 k in lanthanum superhydride at megabar pressures // Phys. Rev. Lett. – 2019. – Vol.122, P.027001.
- [7] Drozdov A.P., Kong P.P., Minkov V.S., Besedin S.P., Kuzovnikov M.A., Mozaffari S., Balicas L., Balakirev F., Graf D., Prakapenka V.B., Greenberg E., Knyazev D.A., Tkacz M., Eremets M.I., Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures // Nature. – 2019. – Vol.569, P.528.
- [8] Fedotov V.K., Antonov V.E., Cornell K., Grosse G., Kolesnikov A.I., Sikolenko V.V., Sumin V.V., Wagner F.E., Wipf H., Neutron scattering studies of the structure and lattice dynamics of a solid solution of hydrogen in  $\alpha$  manganese // J. Phys.: Condens. Matter. – 1998. – Vol.10, P.5255.
- [9] Kolesnikov A.I., Podlesnyak A., Sadykov R.A., Antonov V.E., Kuzovnikov M.A., Ehlers G., Granrot G.E., Pressure effect on hydrogen tunneling and vibrational spectrum in  $\alpha$ -Mn // Phys. Rev. B. – 2016. – Vol.94, P.134301.

- [10] Herbst J.F., Hector L.G., Electronic structure and energetics of the quaternary hydride  $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$  // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol.88, P.231904.
- [11] Li B., Ding Y., Kim D.Y., Ahuja R., Zou G., Mao H.-K., Rhodium dihydride ( $\text{RhH}_2$ ) with high volumetric hydrogen density // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* – 2011. – Vol.108, P.18618.
- [12] Wang M., Binns J., Donnelly M.-E., Pena-Alvarez M., Dalladay-Simpson P., Howie R.T., High pressure synthesis and stability of cobalt hydrides // *J. Chem. Phys.* – 2018. – Vol.148, P.144310.
- [13] Kuzovnikov M.A., Meng H., Tkacz M., Nonstoichiometric molybdenum hydride // *J. Alloys Compd.* – 2017. – Vol.694, P.51.
- [14] Kawamura H.H., Moriwaki T., Akahama Y., Takemura K., Formation of tungsten hydride at high pressure and room temperature // *Proceedings of Joint 20th AIRAPT - 43rd EHPRG International Conference on High Pressure Science and Technology.* – 2005. – P.277.
- [15] Scheler T., Peng F., Guillaume C.L., Howie R.T., Ma Y., Gregoryanz E., Nanocrystalline tungsten hydrides at high pressures // *Phys. Rev. B.* – 2013. – Vol.87, P.184117.
- [16] Marizy A., Geneste G., Loubeyre P., Guigue B., Garbarino G., Synthesis of bulk chromium hydrides under pressure of up to 120 GPa // *Phys. Rev. B.* – 2018. – Vol.97, P.184103.
- [17] Kuzovnikov M.A., Tkacz M., Meng H., Kapustin D.I., Kulakov V.I., High-pressure synthesis of tantalum dihydride // *Phys. Rev. B.* – 2017. – Vol.96, P.134120.
- [18] Liu G., Besedin S., Irodova A., Liu H., Gao G., Eremets M., Wang X., Ma Y., Nb-H system at high pressures and temperatures // *Phys. Rev. B.* – 2017. – Vol.95, P.104110.

- [19] Khvostantsev L.G., Slesarev V.N., Brazhkin V.V., Toroid type high-pressure device: history and prospects // High Pressure Res. – 2004. – Vol.24(3), P.371.
- [20] Fukai Y., Mizutani M., The phase diagram of Mo-H alloys under high hydrogen pressures // Mater. Trans. – 2003. – Vol.44(7),P.1359.
- [21] Fukai Y., Mizutani M., Phase diagram and superabundant vacancy formation in Cr-H alloys // Mater. Trans. – 2002. – Vol.43(5), P.1079.
- [22] Machida A., Saitoh H., Sugimoto H., Hattori T., Sano-Furukawa A., Endo N., Katayama Y., Iizuka R., Sato T., Matsuo M., Orimo S.-i., Aoki K., Site occupancy of interstitial deuterium atoms in face-centred cubic iron // Nature Commun. – 2014. – Vol.5, P.5063.
- [23] Tsuchida T., Role of hydrogen atoms in palladium // J. Phys. Soc. Japan. – 1963. – Vol.18(7), P.1016.
- [24] Fukai Y., Ōkuma N., Evidence of copious vacancy formation in Ni and Pd under high hydrogen pressure // Jpn. J. Appl. Phys. – 1993. – Vol.32, P.L1256.
- [25] Baranowski B., Skośkiewicz T., Szafranski A.W., The metallic behaviour of hydrogen in palladium // ФHT. – 1975. – Vol.1(5), P.616.
- [26] Saitoh H., Machida A., Sugimoto H., Yagi T., Aoki K.,  $P$ - $V$ - $T$  relation of the Fe-H system under hydrogen pressure of several gigapascals // J. Alloys Compd. – 2017. – Vol.706, P.520.
- [27] Ikuta D., Ohtani E., Sano-Furukawa A., Shibazaki Y., Terasaki H., Yuan L., Hattori T., Interstitial hydrogen atoms in face-centered cubic iron in the Earth's core // Sci. Reports – 2019. – Vol.9, P.7108.
- [28] Kuzovnikov M.A., Tkacz M.,  $T$ - $P$ - $X$  phase diagram of the water-hydrogen system at pressures up to 10 kbar // J. Phys. Chem. C. – 2019. – Vol.123, P.3696.
- [29] Wakamori K., Filipek S.M., Sawaoka A., Convenient method for the synthesis of rare-earth hydrides by the use of a conventional very high pressure apparatus // Rev. Sci. Instrum. – 1983. – Vol.54(10), P.1410.

- [30] Palatnik L.S., Landau A.I. Phase Equilibria in Multicomponent Systems // Holt, Rinehart and Winston, New York, 1964.
- [31] Rhines F.N. Phase Diagrams in Metallurgy // McGraw-Hill, New York, 1956.
- [32] Schreinemakers F.A.H., In-, mono- and divariant equilibria I // K. Ned. Akad. Wet. Proc. – 1915. – Vol.18(1), P.116.
- [33] Антонов В.Е., Правило стыка трёх граничных линий на фазовых диаграммах // УФН. – 2013. – выпуск 183, стр.417.
- [34] Gibbs J.W., On the equilibrium of heterogeneous substances // Trans. Connect. Acad. – 1876. – Vol.3, P.108.
- [35] The Air Liquide Gas Encyclopedia // Текст: Электронный // Интернет-портал. – URL:<http://encyclopedia.airliquide.com/Encyclopedia.asp?GasID=36> (Дата обращения: 25.02.2020).
- [36] Datchi F., Loubeyre P., LeToullec R., Extended and accurate determination of the melting curves of argon, helium, ice (H<sub>2</sub>O), and hydrogen (H<sub>2</sub>) // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol.61, P.6535.
- [37] Antonov V.E., Antonova T.E., Chirin N.A., Ponyatovsky E.G., Baier M., Wagner F.E., *T–P* phase diagram of the Mn–H system at pressures to 4.4 GPa and temperatures to 1000 °C // Scr. Mater. – 1996. – Vol.34(8), P.1331.
- [38] Antonov V.E., Cornell K., Dorner B., Fedotov V.K., Grosse G., Kolesnikov A.I., Wagner F.E., Wipf H., Neutron spectroscopy of  $\gamma$  manganese hydride // Solid State Commun. – 2000. – Vol.113(10), P.569.
- [39] Fukai Y., Haraguchi T., Shinomiya H., Mori K., Constitution of the Mn–H system at high hydrogen pressures // Scr. Mater. – 2002. – Vol.46, P.679.
- [40] Antonov V.E., Latynin A.I., Tkacz M., *T–P* phase diagrams and isotope effects in the Mo–H/D systems // J. Phys.: Condens. Matter. – 2004. – Vol.16(46), P.8387.
- [41] Tkacz M., Litwiniuk A., Useful equations of state of hydrogen and deuterium // J. Alloys Comp. – 2002. – Vol.330-332, P.89.

- [42] Antonov V.E., Beskrovnyy A.I., Fedotov V.K., Ivanov A.S., Khasanov S.S., Kolesnikov A.I., Sakharov M.K., Sashin I.L., Tkacz M., Crystal structure and lattice dynamics of chromium hydrides // *J. Alloys Compd.* – 2007. – Vol.430, P.22.
- [43] Fedotov V.K., Antonov V.E., Antonova T.E., Bokhenkov E.L., Dorner B., Grosse G., Wagner F.E., Atomic ordering in the hcp cobalt hydrides and deuterides // *J. Alloys Compd.* – 1999. – Vol.291, P.1.
- [44] Vajeeston P., Ravindran P., Hauback B.C., Fjellvåg H., Kjekshus A., Furuseth S., Hanfland M., Structural stability and pressure-induced phase transitions in MgH<sub>2</sub> // *Phys. Rev. B.* – 2006. – Vol.73, P.224102.
- [45] Efimchenko V.S., Kuzovnikov M.A., Fedotov V.K., Sakharov M.K., Simonov S.V., Tkacz M., New phase in the water–hydrogen system // *J. Alloys Compd.* – 2011. – Vol.509S, P.S860.
- [46] Strobel T.A., Somayazulu M., Hemley R.J., Phase behavior of H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O at high pressures and low temperatures // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – Vol.115, P.4898.
- [47] Eremets M.I., Trojan I.A., Evidence of maximum in the melting curve of hydrogen at megabar pressures // *JETP Lett.* – 2009. – Vol.89(4), P.174.
- [48] Degtyareva V.F., Antonov V.E., Belash I.T., Ponyatovskii E.G., Distortions of the F.C.C. crystal lattice of Pd<sub>60</sub>Cu<sub>40</sub> alloy hydrogenated under high pressure // *Phys. Stat. Sol. (a).* – 1981. – Vol.66(1), P.77.
- [49] Kolesnikov A.I., Antonov V.E., Balagurov A.M., Bennington S., Prager M., Neutron scattering studies of the structure and dynamics of the PdCu–H ordered phase produced under a high hydrogen pressure // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1994. – Vol.6(43), P.9001.
- [50] Antonov V.E., Antonova T.E., Belash I.T., Ponyatovskii E.G., Rashupkin V.I., Thiessen V.G., The Pd–Ni–H system at high pressure // *Phys. Stat. Sol. (a).* – 1983. – Vol.77(1), P.71.

- [51] Antonov V.E., Phase transformations, crystal and magnetic structures of high-pressure hydrides of d-metals // *J. Alloys Compd.* – 2002. – Vol.330-332, P.110.
- [52] Белаш И.Т. Устойчивость некоторых промежуточных соединений под высоким давлением. Кандидатская диссертация. // Москва, 1976.
- [53] Graets J., Reilly J.J., Yartys V.A., Maehlen J.P., Bulychev B.M., Antonov V.E., Tarasov B.P., Gabis I.E., Aluminum hydride as a hydrogen and energy storage material: past, present and future // *J. Alloys Compd.* – 2011. – Vol.509S, P.S517.
- [54] Тонков Е.Ю., Фазовые превращения соединений при высоком давлении. справочник в 2 кн. // Москва: Металлургия, 1988.
- [55] Fukai Y., Ishikawa H., Goto T., Susaki J., Yagi T., Soubeyroux J.L., Fruchart D., High-pressure synthesis and magnetic properties of cubic manganese hydride // *Z. Phys. Chem. N. F.* – 1989. – Vol.163, P.479.
- [56] Fedotov V.K., Antonov V.E., Kolesnikov A.I., Beskrovnyi A.I., Grosse G., Wagner F.E., Neutron diffraction investigation of  $\gamma$  manganese hydride // *Solid State Commun.* – 1998. – Vol.107, P.787.
- [57] Стороженко П.А., Свицын Р.А., Кецко В.А., Буряк А.К., Ульянов А.В., Синтез и физико-химические свойства амминоборана // *ЖНХ.* – 2005. – выпуск 50(7), стр.1066.
- [58] Antonov V.E., Belash I.T., Malyshev V.Y., Ponyatovsky E.G., The solubility of hydrogen in the platinum metals under high pressure // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 1986. – Vol.11(3), P.193.
- [59] Shore S.G., Parry R.W., Chemical evidence for the structure of the “Diammoniate of Diborane.” II. The preparation of ammonia-borane // *J. Am. Chem. Soc.* – 1958. – Vol.80(1), P.8.
- [60] Brower F.M., Matzek N.E., Reigler P.F., Rinn H.W., Roberts C.B., Schmidt D.L., Snover J.A., Terada K., Preparation and properties of aluminum hydride // *J. Am. Chem. Soc.* – 1976. – Vol.98(9), P.2450.

- [61] Kuzovnikov M.A., Tkacz M., Dihydride formation in the palladium–rhodium alloys under high hydrogen pressure // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol.42, P.340.
- [62] Salles V., Bernard S., A review on the preparation of borazine-derived boron nitride nanoparticles and nanopolyhedrons by spray-pyrolysis and annealing process // *Nanomaterials and Nanotechnology*. – 2016. – Vol.6, P.1.
- [63] Антонов В.Е., Белаш И.Т., Понятовский Е.Г., Фазовая *T-P* диаграмма системы Мо-Н при температурах до 500°C и давлениях до 50 кбар // *ДАН СССР*. – 1979. – выпуск 248(3), стр.635.
- [64] Белаш И.Т., Антонов В.Е., Понятовский Е.Г., Получение гидрида молибдена при высоком давлении водорода // *ДАН СССР*. – 1977. – выпуск 235(2), стр.379.
- [65] Иродова А.В., Глазков В.П., Соменков В.А., Шильштейн С.Ш., Антонов В.Е., Понятовский Е.Г., Нейтронографическое исследование структуры гидридов молибдена, родия и никеля // *Кристаллография*. – 1988. – выпуск 33(3) стр.769.
- [66] Антонов В.Е., Белаш И.Т., Понятовский Е.Г., Способ получения высокого давления водорода // В сб.: *Физика и техника высоких давлений*. Киев: Наукова думка. – 1982. – выпуск 9, стр.65.
- [67] McLennan K.G., Gray E.MacA., Dobson J.F., Deuterium occupation of tetrahedral sites in palladium // *Phys. Rev. B*. – 2008. – Vol.78, P.014104.
- [68] Syed H.M., Gould T.J., Webb C.J., Gray E.MacA. Superconductivity in palladium hydride and deuteride at 52–61 kelvin // Текст: Электронный // Интернет-портал. – URL: <https://arxiv.org/abs/1608.01774> (Дата обращения: 25.02.2020).
- [69] Fukai Y., Mori K., Shinomiya H., The phase diagram and superabundant vacancy formation in Fe-H alloys under high hydrogen pressures // *J. Alloys Compd.* – 2003. – Vol.348, P.105.

- [70] Antonov V.E., Belash I.T., Ponyatovsky E.G., *T-P* phase diagram of the Fe-H system at temperatures to 450 °C and pressures to 6.7 GPa // *Scripta Metal.* – 1982. – Vol.16(2), P.203.
- [71] Antonov V.E., Baier M., Dorner B., Fedotov V.K., Grosse G., Kolesnikov A.I., Ponyatovsky E.G., Schneider G., Wagner F.E., High-pressure hydrides of iron and its alloys // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2002. – Vol.14, P.6427.
- [72] Antonov V.E., Cornell K., Fedotov V.K., Kolesnikov A.I., Ponyatovsky E.G., Shiryayev V.I., Wipf H., Neutron diffraction investigation of the dhcp and hcp iron hydrides and deuterides // *J. Alloys Compd.* – 1998. – Vol.264, P.214.
- [73] Saitoh H., Machida A., Sugimoto H., Yagi T., Aoki K., *P-V-T* relation of the Fe-H system under hydrogen pressure of several gigapascals // *J. Alloys Compd.* – 2017. – Vol.706, P.520.
- [74] Hiroi T., Fukai Y., Mori K., The phase diagram and superabundant vacancy formation in Fe–H alloys revisited // *J. Alloys Compd.* – 2005. – Vol.404-406, P.252.
- [75] Elsässer C., Krimmel H., Fähnle M., Louiez S.G., Chan C.T., Ab initio study of iron and iron hydride: III. Vibrational states of H isotopes in Fe, Cr and Ni // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1998. – Vol.10, P.5131.
- [76] Elsässer C., Ab-initio-Elektronentheorie für Übergangsmetall-Wasserstoff-Verbindungen, Habilitationsschrift // Universität Stuttgart, 1994.
- [77] Понятовский Е.Г., Антонов В.Е., Белаш И.Т., Свойства фаз высокого давления в системах металл-водород // *УФН.* – 1982. – выпуск 137, стр.663.
- [78] Maeland A., Flanagan T.B., X-ray and thermodynamic studies of the absorption of hydrogen by gold-palladium alloys // *J. Phys. Chem.* – 1965. – Vol.69(10), P.3575.
- [79] Antonov V.E., Antonova T.E., Belash I.T., Ponyatovskii E.G., Rashupkin V.I., Superconductivity of Pd-Au-H solid solutions // *Phys. Stat. Sol. (a).* – 1983. – Vol.77, P.K23.

- [80] Antonov V.E., Antonova T.E., Belash I.T., Malyshev V.Yu., Rashupkin V.I., Superconductivity and atomic ordering of Pd-Cu-H solid solutions // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 1984. – Vol.81, P.К185.
- [81] Антонов В.Е., Антонова Т.Е., Белаш И.Т., Понятовский Е.Г., Структура и электрические свойства сплавов системы Pd-Ag-H, синтезированных при высоких давлениях водорода // *ФММ*. – 1984. – выпуск 57(4), стр.671.
- [82] Antonov V.E., Antonova T.E., Belash I.T., Ponyatovskii E.G., Rashupkin V.I., The Pd-Pt-H system: Phase transformations at high pressure and superconductivity // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 1983. – Vol.78, P.137.
- [83] Жиров Г.И., Водородофазовый наклеп палладия в результате обратного  $\alpha \rightarrow \beta$  гидридного фазового превращения // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2014. – выпуск 1, стр.85.
- [84] Жиров Г.И., Гольцов В.А., Шаталова Г.Е., Гляков Д.А., Механические свойства и тонкая структура отожженного и водородофазонаклепанного палладия // *ФММ*. – 2006. – выпуск 101, стр.103.
- [85] Tkacz M., Majchrzak S., Baranowski B., High pressure X-ray studies of palladium hydride and deuteride // *High Pressure Research*. – 1990. – Vol.4, P.387.
- [86] Меркулова Г.А., *Металловедение и термическая обработка цветных сплавов*. // Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2008.
- [87] Schwarz R.B., Bach H.T., Harms U., Tuggle D., Elastic properties of Pd-hydrogen, Pd-deuterium, and Pd-tritium single crystals // *Acta Mater.* – 2005. – Vol.53(3), P.569.
- [88] Sakamoto Y., Yuwasa K., Hirayama K., X-ray investigation of the absorption of hydrogen by several palladium and nickel solid solution alloys // *J. Less-Common Metals*. – 1982. – Vol.88, P.115.
- [89] Miller R.J., Brun T.O., Satterthwaite C.B., Magnetic susceptibility of Pd-H and Pd-D at temperatures between 6 and 150 K // *Phys. Rev. B*. – 1978. – Vol.18, P.5054.

- [90] Pearson W.B. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys // Pergamon Press, New York, 1958.
- [91] Nanu D.E., Legerstee W.J., Eijt S.W.H., Haije W.G., Vente J.F., Tucker M.G., Böttger A.J., Insights into the relation between crystal structure and deuterium desorption characteristics of Pd-Au-D alloys // *Acta Mater.* – 2008. – Vol.56(20), P.6132.

## Апробация.

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

1. V.E. Antonov, I.A. Sholin “Proving the contact rules for phase regions: implications to phase diagrams of metal-hydrogen systems” – 14th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems: Fundamentals and Applications (МН 2014), Manchester, Великобритания, 20–25 июля 2014 г.;
2. И.А. Шолин “ Фазовые превращения в системе Мо-Н при высоких давлениях и высоких температурах ” – XIV Конференция молодых ученых “Проблемы физики твердого тела и высоких давлений”, Сочи, 11–20 сентября 2015 г.;
3. И.А. Шолин, Д.И. Капустин «Изотопические эффекты в системе Rh-H/D», 50-я Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния, г. Санкт-Петербург, Зеленогорск, 14–19 марта 2016 г.;
4. V.E. Antonov, B.M. Bulychev, D.I. Kapustin, V.I. Kulakov, I.A. Sholin “NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> as an internal hydrogen source for high pressure experiments”, The 15th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (МН2016), Interlaken, Швейцария, 7–12 августа 2016 г.;
5. V.E. Antonov, N. Armanet, B.M. Bulychev, V.K. Fedotov, V.I. Kulakov, D.V. Matveev, I.A. Sholin, V.Y. Zuykova “Vegard’s Law for the solid hydrogen solutions in Pd and Pd-Au alloys resulting from high-temperature high-pressure hydrogenation”, The 15th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (МН2016), Interlaken, Швейцария, 7–12 августа 2016 г.;
6. S.N. Abramov, V.E. Antonov, B.M. Bulychev, V.K. Fedotov, V.I. Kulakov, D.V. Matveev, I.A. Sholin, M. Tkacz “*T-P* phase diagram of the Mo-H system by quenching technique”, The 15th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (МН2016), Interlaken, Швейцария, 7–12 августа 2016 г.;

7. В.Ю. Зуйкова, И.А. Шолин «Объемный эффект растворения водорода в сплавах палладия», XV Конференция молодых ученых «Проблемы физики твердого тела и высоких давлений», г. Сочи, пансионат «Буревестник» 15–25 сентября 2016 г.;
8. Д.И. Капустин, И.А. Шолин « $\text{NH}_3\text{BH}_3$  как внутренний источник водорода для исследований при высоких давлениях», XV Конференция молодых ученых “Проблемы физики твердого тела и высоких давлений”, г. Сочи, пансионат "Буревестник", 15–25 сентября 2016 г.;
9. И.А. Шолин «Топология фазовых диаграмм систем металл-водород», XVI Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Проблемы физики твёрдого тела и высоких давлений», г. Сочи, пансионат «Буревестник», 15–25 сентября 2017 г.;
10. V.E. Antonov, N. Armanet, B.M. Bulychev, V.K. Fedotov, V.I. Kulakov, M.A. Kuzovnikov, I.A. Sholin, V.Y. Zuykova “Hydrogen-induced volume expansion of fcc Pd-Cu alloys”, 16th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Guangzhou, Китай, 28 октября – 2 ноября 2018 г.  
(<http://www.mh2018.cn/dct/page/65580>, MH2018 Abstracts 11-7 corrected.pdf, Abstract ID: 108);
11. V.E. Antonov, V.M. Gurev, V.I. Kulakov, M.A. Kuzovnikov, I.A. Sholin, V.Y. Zuykova “Solubility of deuterium in fcc iron at high pressures and temperatures”, 16th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Guangzhou, Китай, 28.10–2.11.2018 г. (<http://www.mh2018.cn/dct/page/65580>, MH2018 Abstracts 11-7 corrected.pdf, Abstract ID: 064).
12. I.A. Sholin, V.E. Antonov, V.M. Gurev, V.I. Kulakov, M.A. Kuzovnikov and V.Y. Zuykova. “Deuterium Interaction with fcc Iron at High Pressures and Temperatures”, European High Pressure Research Group Meeting on High Pressure Science and Technology, Прага, Чешская республика, 1.09–6.09.2019 г.

По теме диссертационной работы в журналах, индексируемых в базе данных Web of Science, опубликовано 4 работы:

- [A1] V.E. Antonov, I.A. Sholin “Proving the contact rules for phase regions: Implications to phase diagrams of metal-hydrogen systems” *J. Alloys Compd.* 645 (2015) S160–S165  
DOI: [10.1016/j.jallcom.2015.01.086](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.086), квартиль Q1.
- [A2] V.E. Antonov, B.M. Bulychev, V.K. Fedotov, D.I. Kapustin, V.I. Kulakov, I.A. Sholin “NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> as an internal hydrogen source for high pressure experiments” *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 22454–22459  
DOI: [10.1016/j.ijhydene.2017.03.121](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.121), квартиль Q2.
- [A3] S.N. Abramov, V.E. Antonov, B.M. Bulychev; V.K. Fedotov; V.I. Kulakov, D.V. Matveev, I.A. Sholin, M. Tkacz “*T-P* phase diagram of the Mo-H system revisited” *J. Alloys Compd.* 672 (2016) 623–629  
DOI: [10.1016/j.jallcom.2016.02.209](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.209), квартиль Q1.
- [A4] V.E. Antonov, V.M. Gurev, V.I. Kulakov, M.A. Kuzovnikov, I.A. Sholin, V.Y. Zuykova “Solubility of deuterium and hydrogen in fcc iron at high pressures and temperatures” *Phys. Rev. Materials* 3 (2019) 113604(1–11)  
DOI: [10.1103/PhysRevMaterials.00.003600](https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.00.003600), квартиль Q2.