

Фазовые превращения в системе Mo-N при высоких давлениях и высоких температурах

Шолин Илья Александрович
ИФТТ РАН
г.Черноголовка

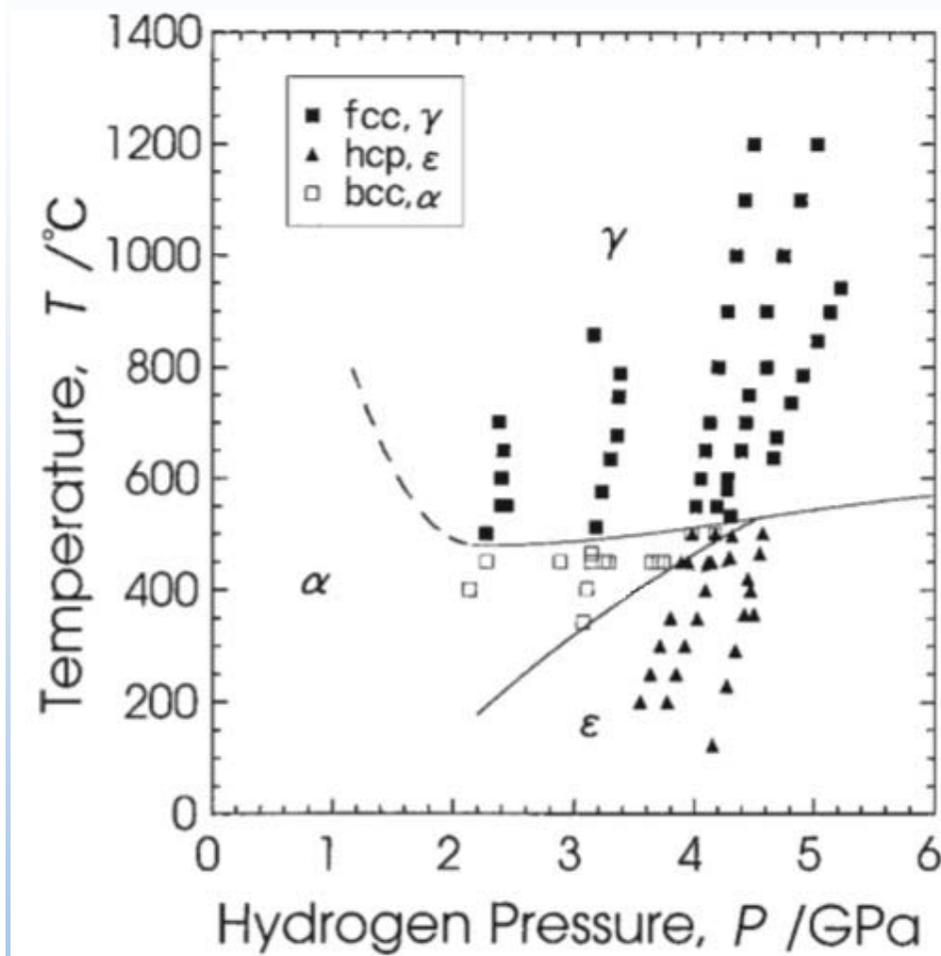
Предыстория вопроса:

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 с рабочим объемом до 1 см³. Наиболее продуктивным подходом оказалась насыщение водородом относительно массивных образцов, их закалка до температуры жидкого азота и последующее исследование полученных образцов в метастабильном состоянии при атмосферном давлении. К началу 1990-х годов рабочий диапазон синтеза гидридов достиг 9 ГПа и 400°C.

В те же годы гидридами высокого давления занялась группа проф. Ю. Фукая из Токио. В отличие от российских исследователей, у этой группы был постоянный доступ к источникам синхротронного излучения, и они разработали методику сжатия водорода при давлениях до 8 ГПа и температурах до 2000°C, позволявшую 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 практически все сведения о фазовых превращениях в системах металл-водород при высоких давлениях и температурах выше 400°C были получены группой проф. Ю. Фукая и никем не проверялись.

Один из наиболее важных и неожиданных результатов этой японской группы состоит в том, что при высоких температурах и давлениях все известные гидриды переходных металлов приобретают ГЦК решетку металла.

В частности, широкая область устойчивости ГЦК (γ) фазы при высоких температурах была обнаружена проф. Ю. Фукаем в системе молибден-водород.



Прозрачные квадратики на построенной японскими учеными фазовой диаграмме показывают условия образования α -фазы – первичного раствора водорода в ОЦК молибдене с атомным отношением $H/Mo < 0.02$. Сплошные треугольники – это ГПУ (ϵ) гидрид молибдена с $H/Mo \approx 1$ (впервые синтезированный в ИФТТ в 1977 году). Сплошные квадратики – это ранее неизвестная ГЦК (γ) фаза с атомным объемом, превышающим объем α -фазы на $\Delta V(\alpha \rightarrow \gamma) = 2.9 \text{ \AA}^3/\text{atom Mo}$, что соответствует гидриду с $H/Mo \approx 1$.

Фазовая T-P диаграмма системы Mo-H.
Y. Fukai, M. Mizutani. Mater. Trans. 44 (2003) 1359–1362.

Образование ГЦК (γ) гидрида молибдена другими авторами не наблюдалось, но его существование группа проф. Ю. Фукая подтвердила вполне убедительной рентгенограммой и построением температурной зависимости атомного объема.

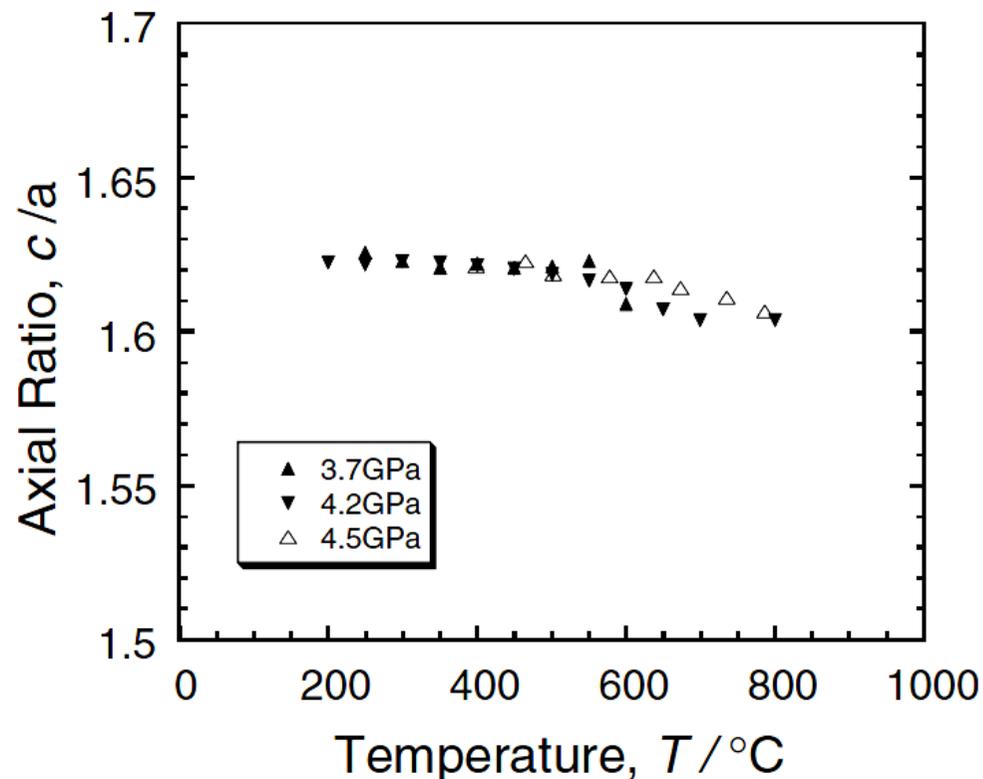
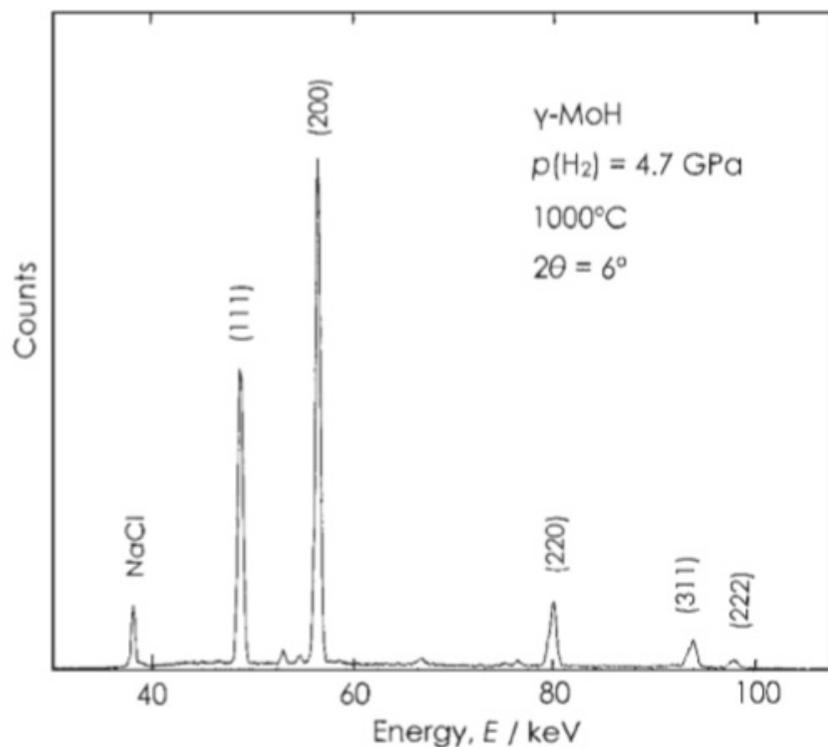


Fig. 4 Temperature dependence of the axial ratio of the hcp phase (ϵ) measured in three different runs ($p(\text{H}_2) = 3.5\text{--}4.0 \text{ GPa}$, $3.8\text{--}4.6 \text{ GPa}$ and $4.5\text{--}5.0 \text{ GPa}$).

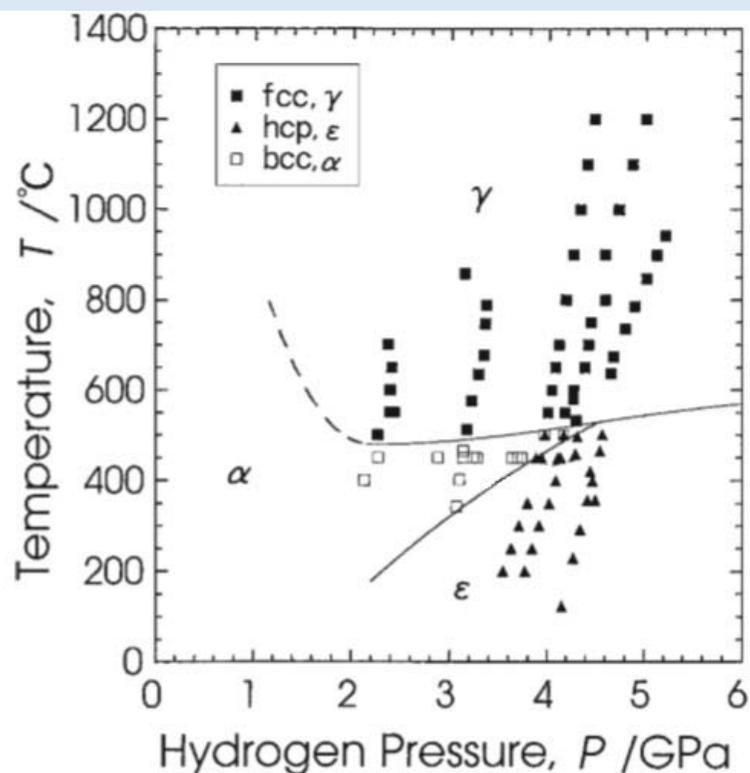
XRD спектр ГЦК гидрида молибдена при давлении водорода 4.7 ГПа и температуре 1000°C.

Y. Fukai, M. Mizutani. Mater. Trans. 44 (2003) 1359–1362.

Нас заинтересовало наличие минимума при $P \approx 2.3$ ГПа и $T \approx 480^\circ\text{C}$ на линии $\alpha \rightarrow \gamma$ перехода.

Из уравнения Клапейрона-Клаузиуса $dT/dP = \Delta V/\Delta S$ следует, что в точке минимума с $dT/dP = 0$ скачок объема системы $\Delta V = \Delta V(\alpha \rightarrow \gamma) - \Delta V(\text{H}_2) = 0$, где $\Delta V(\text{H}_2)$ – объем поглощенного образцом молекулярного водорода. При данных T и P молекулярный водород имеет объем $V = 12.84 \text{ см}^3/\text{моль H}_2$. Условие $\Delta V(\text{H}_2) = \Delta V(\alpha \rightarrow \gamma)$ дает для γ -фазы атомному отношению $\text{H/Cr} \approx 2 \cdot \Delta V(\alpha \rightarrow \gamma) / V \approx 0.27$. **Это примерно в 4 раза меньше, чем должен иметь ГЦК гидрид исходя из величины $\Delta V(\alpha \rightarrow \gamma)$.**

Значит, либо линия $\alpha \rightarrow \gamma$ перехода была определена японской группой неправильно, либо γ -фаза не являлась гидридом.

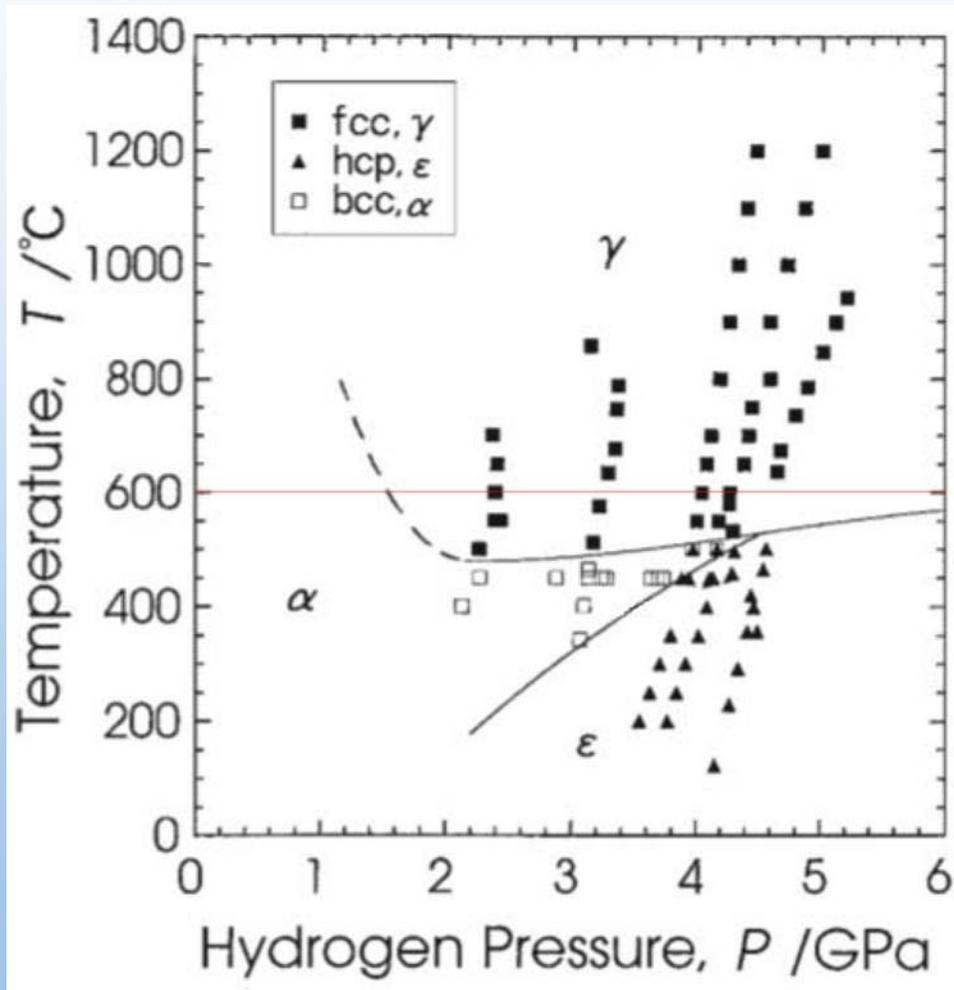


Рабочий интервал температур гидрирования образцов в нашей лаборатории недавно был расширен до 800°C .

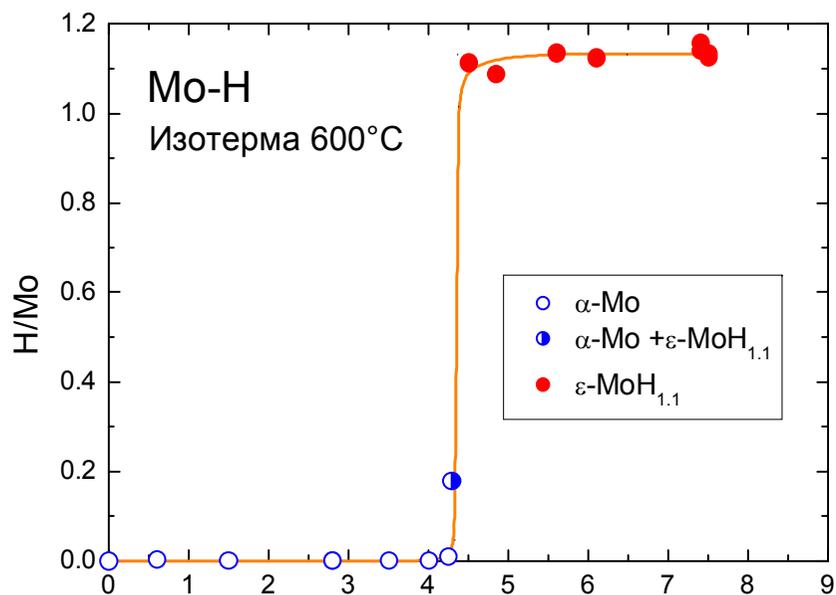
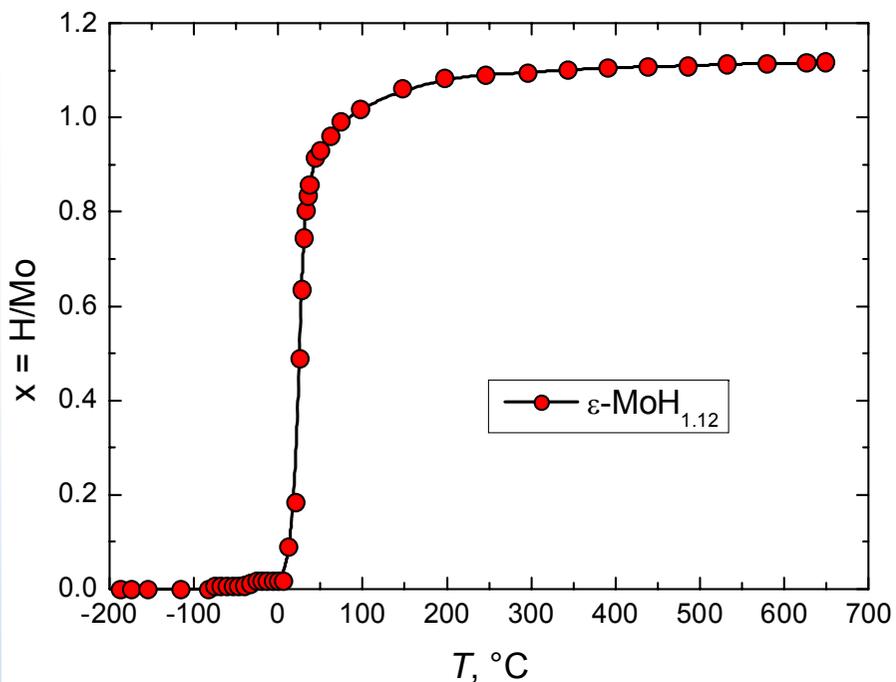
Задача работы состояла в том, чтобы:

Изучить состав и кристаллическую структуру фаз, образующихся в системе Mo-H при температурах до 800°C и давлениях до 6 ГПа, и построить линии фазовых превращений на T-P диаграмме.

Изучение высокотемпературных превращений в системе Mo-H мы начали с построения изотермы растворимости водорода в молибдене при 600°C.



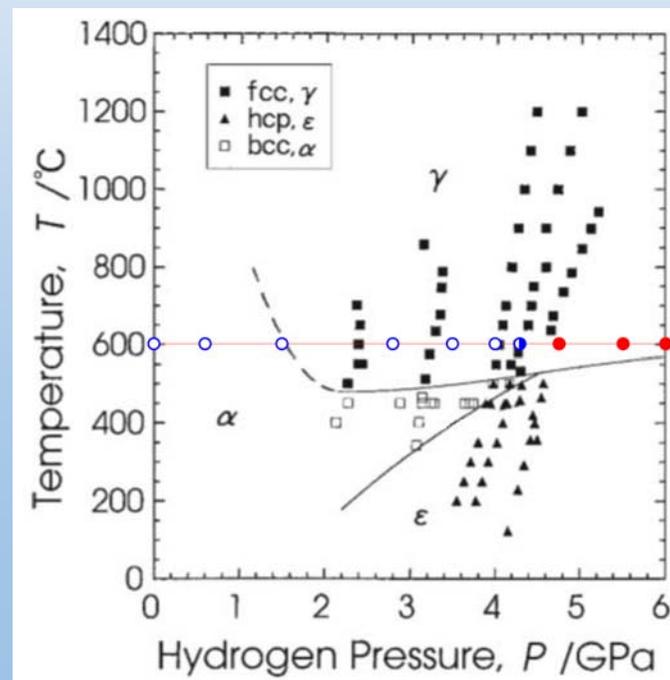
После выдержки в атмосфере водорода при этой температуре и выбранном давлении в течение 2 часов образец быстро охлаждали (закачивали) до температуры жидкого азота, снижали давление до атмосферного, извлекали образец из камеры и впредь до измерений хранили в жидком азоте для предотвращения потерь водорода.

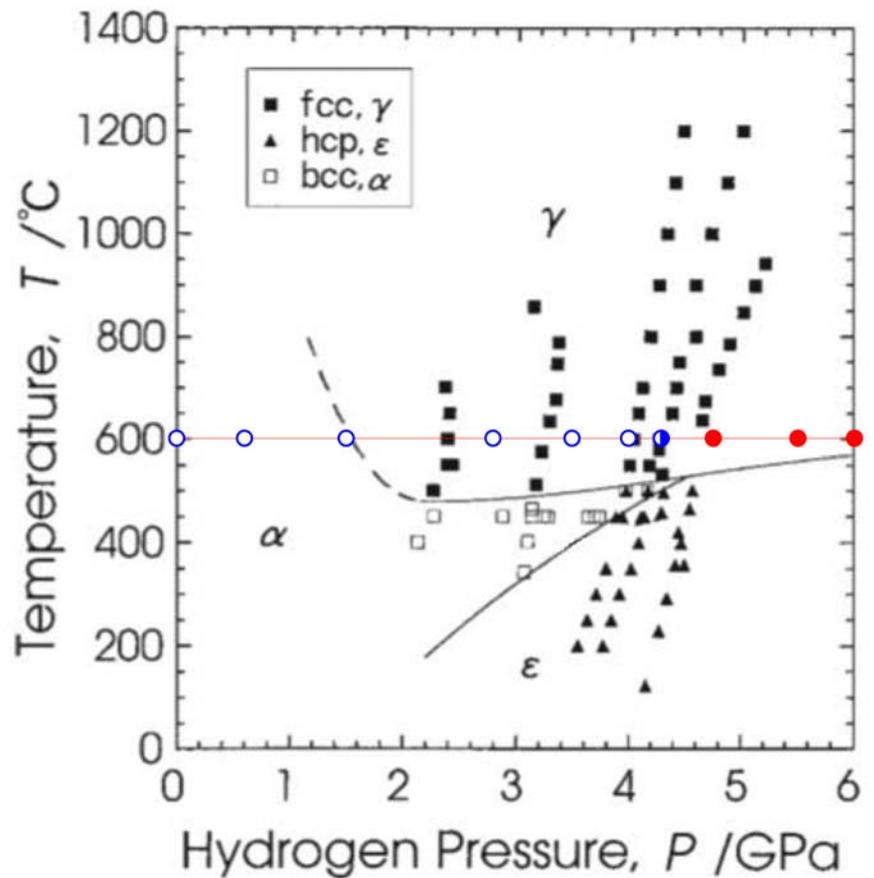


Синтезированные образцы исследовали методом рентгеновской дифракции при $T = 85$ K на порошковом дифрактометре Siemens D500 для определения фазового состава и кристаллической структуры. Часть каждого образца массой несколько миллиграммов использовалась для определения содержания водорода методом термодесорбции в режиме нагрева со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры 650°C .

Как видно из рисунка внизу, наши результаты не согласуются с результатами [*].

[*] Y. Fukai, M. Mizutani. Mater. Trans. 44 (2003) 1359-1362.



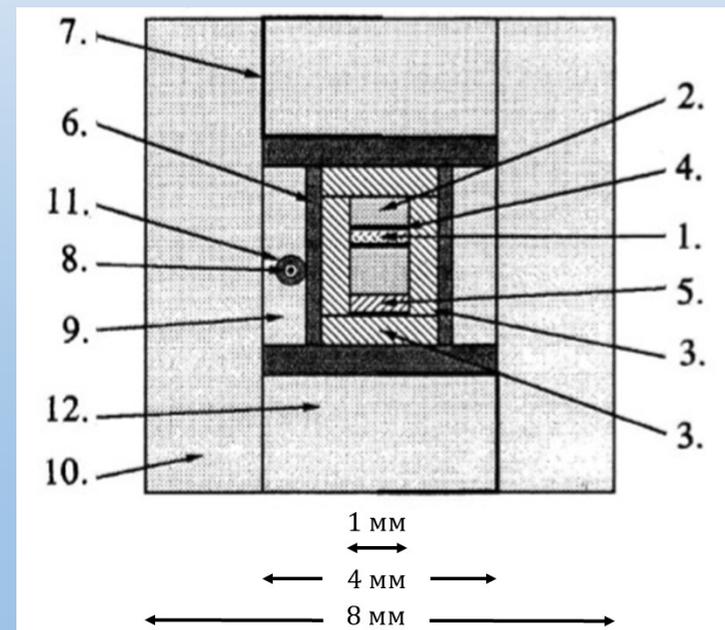


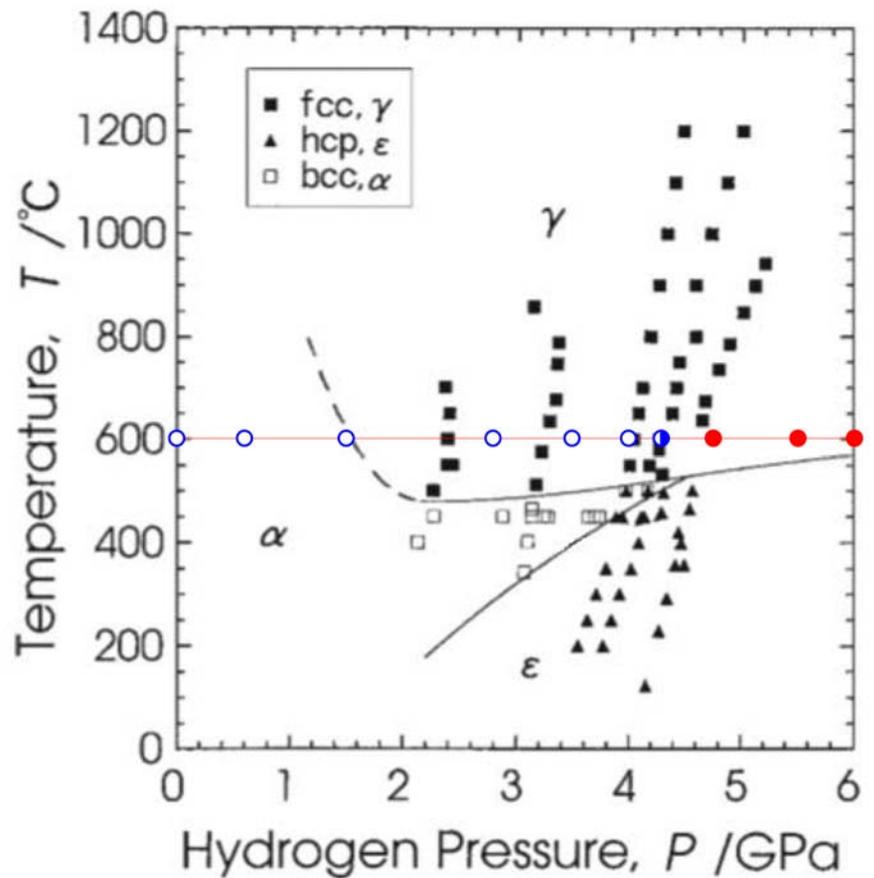
Отсутствие заметного количества водорода в наших образцах Мо-Н, закаленных с температуры 600°C при давлениях до 4 ГПа, могло быть следствием, по меньшей мере, трех разных причин:

- 1) При этих условиях γ -гидрид молибдена не образуется.
- 2) γ -MoH_x образовался, но успел полностью распаться в процессе закалки, когда мы проходили через область устойчивости α -фазы, растворимость водорода в которой очень мала (не выше H/Mo = 0.02).
- 3) В работе [*] температура перехода $\alpha \rightarrow \gamma$ была сильно занижена из-за большой погрешности в измерении температуры образцов (спай термопары находился с внешней стороны графитовой печи – см. рисунок внизу).

[*] Y. Fukai, M. Mizutani. *Mater. Trans.* 44 (2003) 1359–1362.

- 1 – образец
- 2 – источник водорода LiAlH₄+Ca(OH)₂
- 3 – капсула из NaCl
- 4 – изолятор образца (BN)
- 5 – маркер давления (NaCl+BN)
- 6 – цилиндрическая печька (графит)
- 7 – электрод (Au)
- 8 – термопара (хромель-алюмель)
- 9 – теплоизолятор (жидкое стекло)
- 10 – передающая давление среда (эпоксидная смола)
- 11 – изолятор термопары (Al₂O₃)
- 12 – теплоизолятор (жидкое стекло)



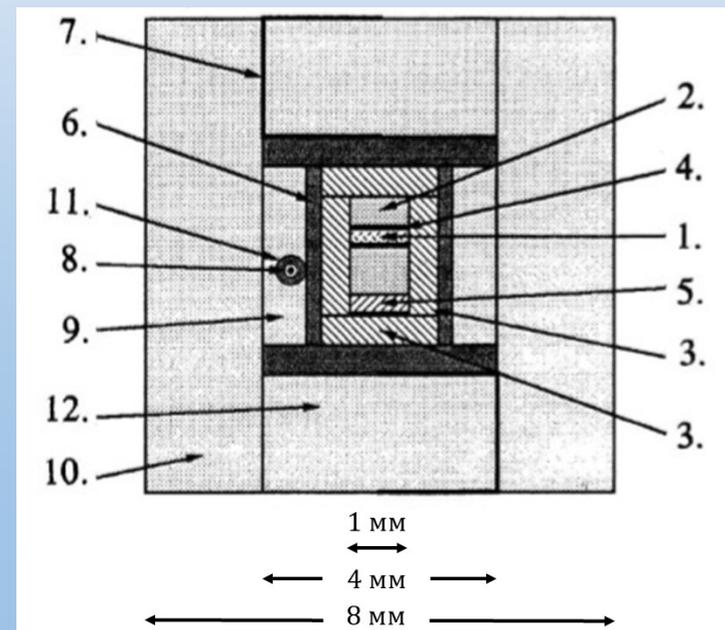


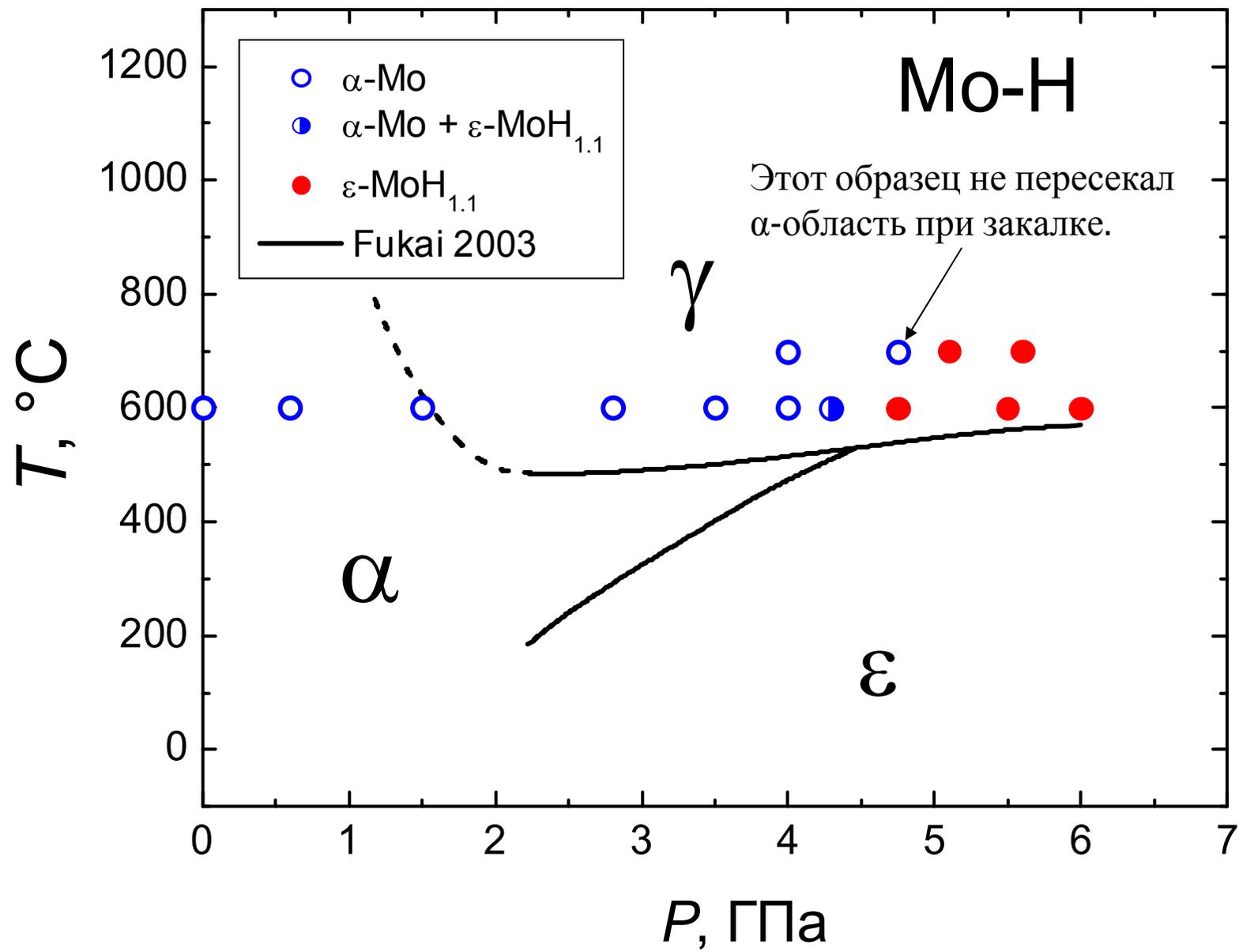
Отсутствие заметного количества водорода в наших образцах Мо-Н, закаленных с температуры 600°C при давлениях до 4 ГПа, могло быть следствием, по меньшей мере, трех разных причин:

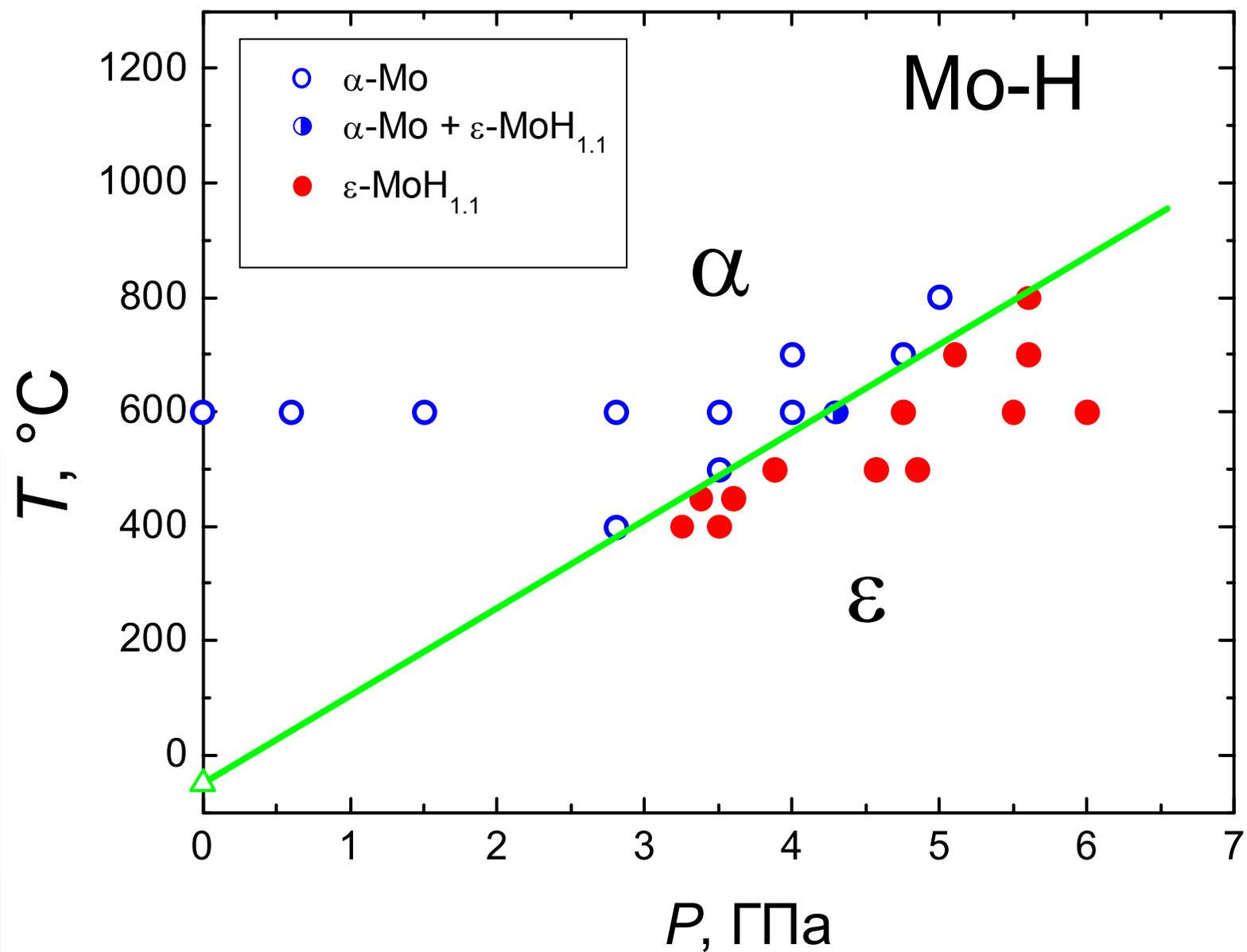
- 1) При этих условиях γ -гидрид молибдена не образуется.
- 2) γ -MoH_x образовался, но успел полностью распаться в процессе закалки, когда мы проходили через область устойчивости α -фазы, растворимость водорода в которой очень мала (не выше H/Mo = 0.02).
- 3) В работе [*] температура перехода $\alpha \rightarrow \gamma$ была сильно занижена из-за большой погрешности в измерении температуры образцов (спай термопары находился с внешней стороны графитовой печи – см. рисунок внизу).

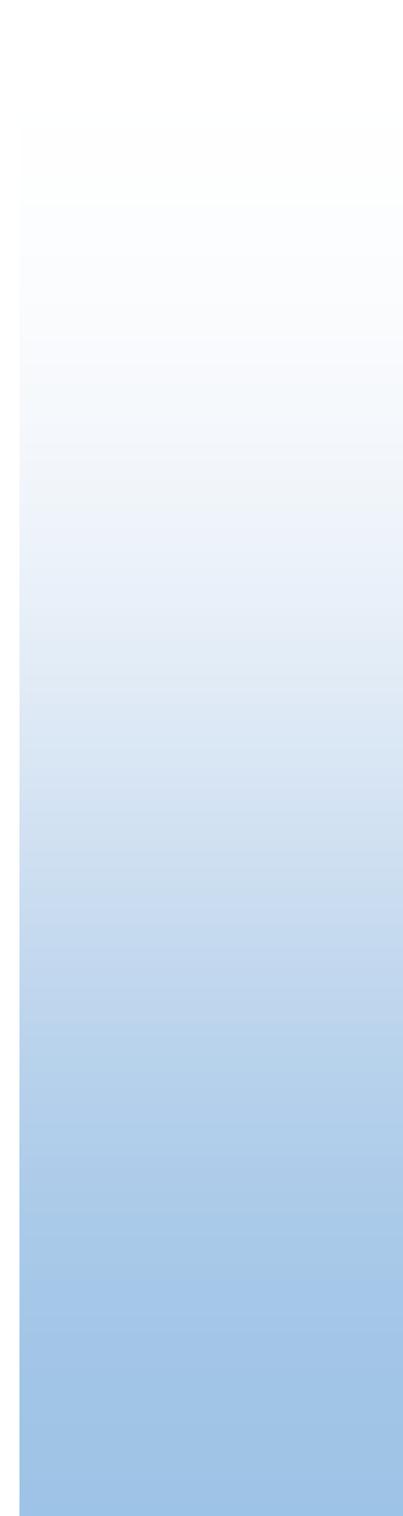
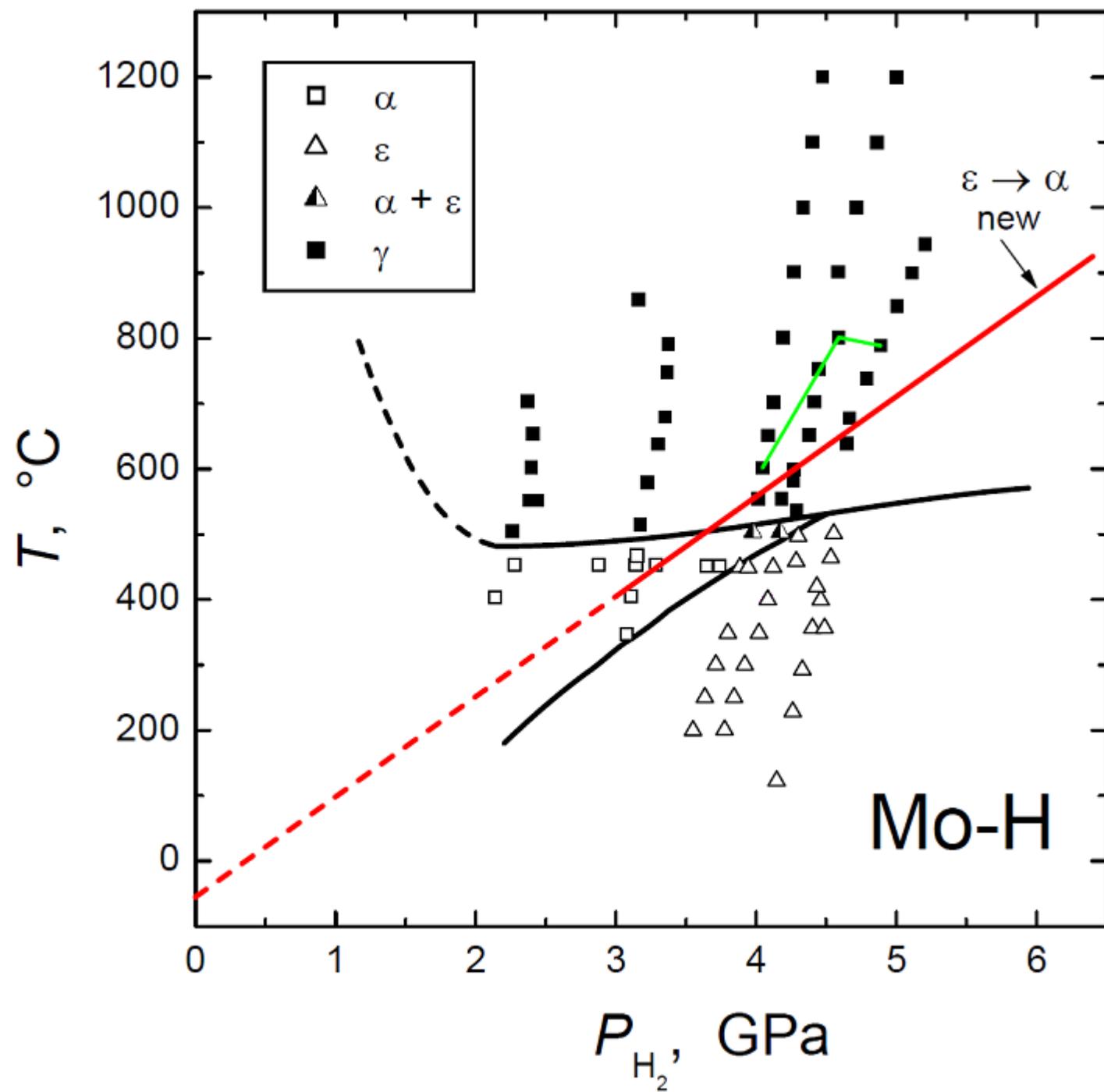
[*] Y. Fukai, M. Mizutani. *Mater. Trans.* 44 (2003) 1359–1362.

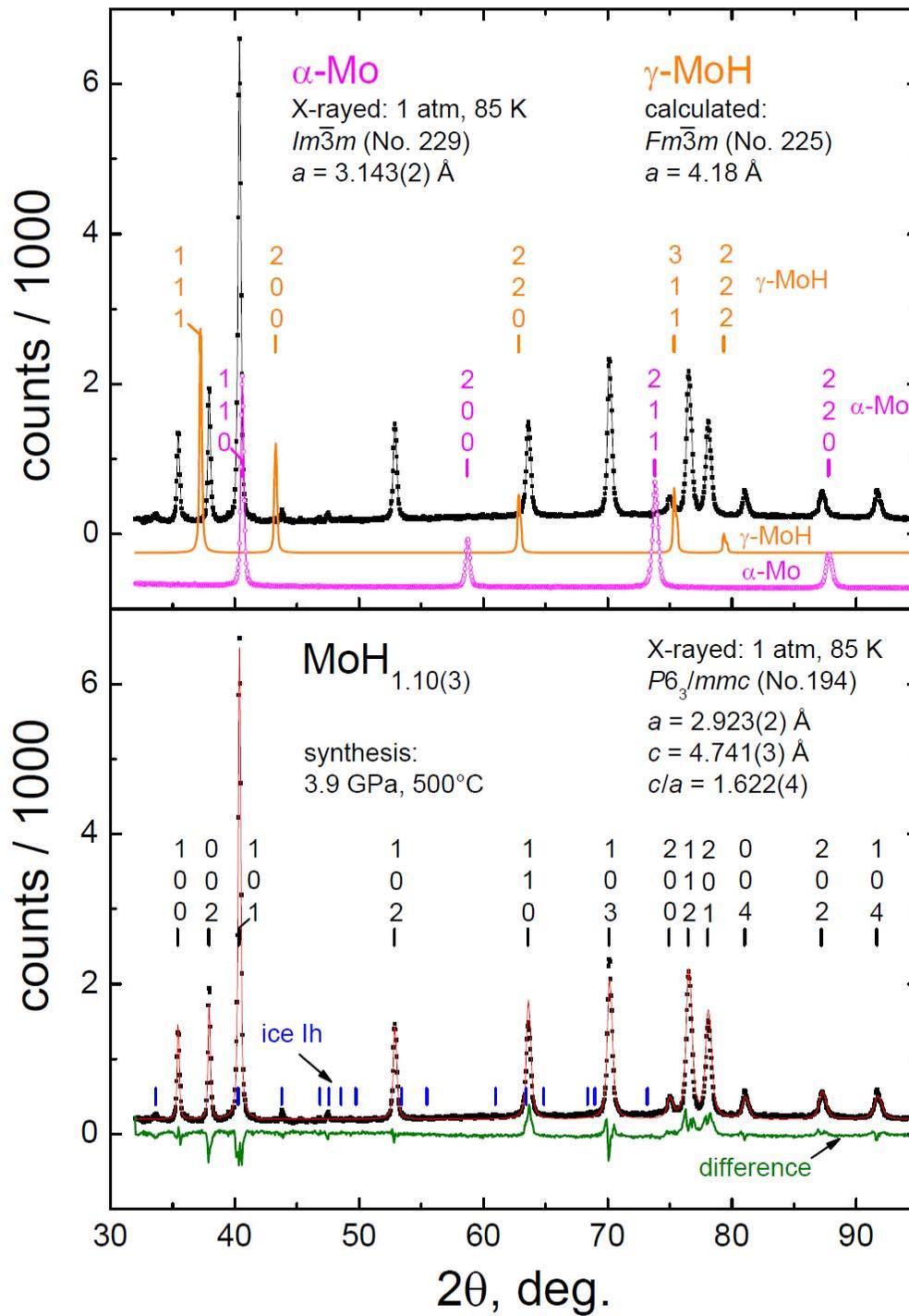
Наличие причин 2) и 3) можно было проверить, увеличив температуру синтеза образцов Мо-Н.











ВЫВОД:

Установлено, что при давлениях водорода до 6 ГПа и температурах до 800°C в системе Мо-Н образуется только один гидрид, ϵ -MoH_{1.1} с ГПУ решеткой металла, и построена линия образования этого гидрида на Т-Р диаграмме.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!