

Лекция 6

Влияние легирования на растворимость

При сравнении с бинарными металл - водородными системами, рассмотренными в предшествующей главе, системы водород - сплав являются, естественно, более сложными и нуждаются в специальном анализе. Составленная более чем из двух видов атомов, кристаллическая решетка, вообще имеет более сложную структуру, содержащую много видов междоузлий с различными химическими и также геометрическими конфигурациями окружающих атомов. В неупорядоченных или аморфных сплавах, дефекты могут непрерывно изменять локальные конфигурации. Таким образом, можно ожидать, что атомы Н распределены по различным энергетическим состояниям.

Подход к этим системам исходит из следующих двух соображений. Исследуются средние результаты влияния элемента на предельную растворимость водорода. В некоторых случаях, этот средне - полевой подход оказывается довольно полезным, но в то же самое время показывает во многих случаях собственную ограниченность.

Поэтом следующий шаг заключается в разработке формализма, который учитывает распределение энергий местонахождения для атомов H. Этот формализм применяется к проблеме захвата в ловушку и блокирования атомами растворенного вещества атомов водорода и, впоследствии, к водороду в аморфных сплавах. .

Влияние легирования на растворимость

Влияние легирующих атомов растворенного вещества на растворимость водорода в металлах привлекло внимание многих исследователей уже 1930-ые годы, главным образом, из-за практических приложений Pd сплавов, но тогда еще не была ясна общая физическая картина данного явления. В начале необходимо оценить относительную важность средних электронных и упругих вкладов. Рисунок 6.1 показывает теплоты растворения при бесконечном разведении, ΔH_{so} , полученную для сплавов, легированных переходными металлами группы IV-VI. Полная корреляция между ΔH_{so} и средним отношением "электрон к атому" (e/a^3) очевидна

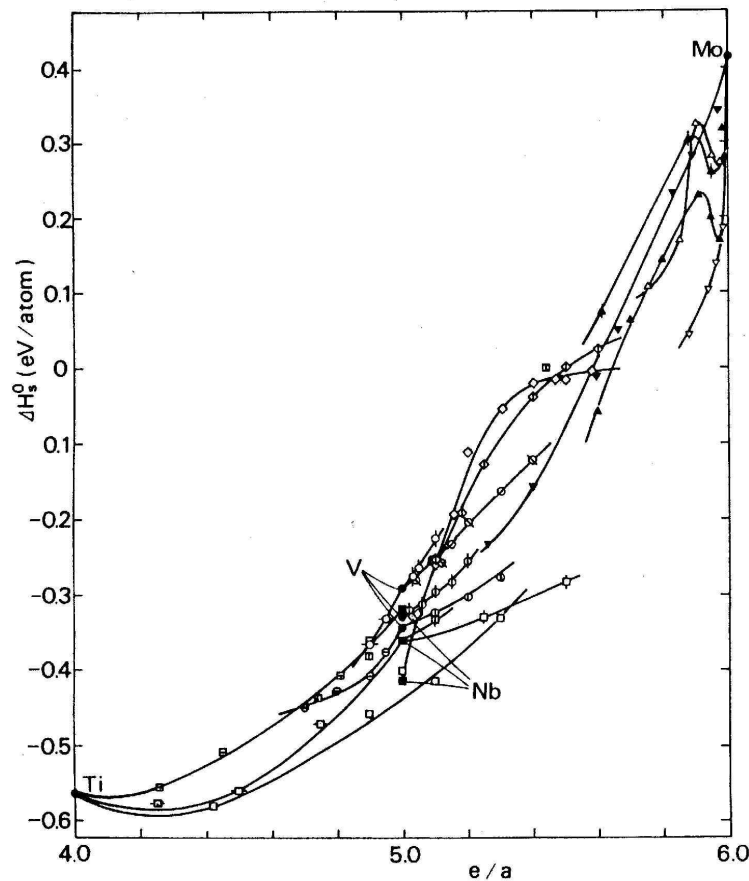


Рис.6.1. Теплота растворения водорода при бесконечном разбавлении, ΔH_{so} в сплавах замещения как функция электрон-атомного отношения, e/a . \circ : V-Fe, ∇ Mo-Zr, \blacktriangledown : Mo-Ti, \square : Ti-Mo, \blacktriangle : Mo-V, \triangle Mo-Nb, \circ : TiMo, \circ : Ti-Re, \circ : Ti-Nb, \circ : Ti-Mo, \circ : Ti-Nb, \circ : Nb-Mo, \circ : Nb-Pd, \circ : Nb-Mo, \circ : Nb-Re, \circ : V-Ni, \circ : V-Cr, \circ : V-Co, \circ : V-Cr, \circ : V-Ti, \circ : V-Cr

Кроме того, крутые линии, наблюдаемые для Mo–V и сплавов Mo–Nb близко к Mo стороне, и широкий минимум, наблюдаемый для сплавов Ti–Mo вблизи Ti, как известно, являются скоррелированными с наблюдаемыми аномалиями в коэффициенте электронной удельной теплоемкости γ_e . С другой стороны, некоторая корреляция была найдена между ΔH_{so} и постоянной кристаллической решеткой. Таким образом, в этих случаях электронное взаимодействие – намного более важный фактор в определении ΔH_{so} , чем количественный (объемный) эффект. В случае Pd ситуация отлична. На рис. 6.2 показан подобный график, ΔH_{so} в зависимости от e/a , для сплавов на основе Pd. Никакой систематической закономерности не наблюдается, за исключением того, что несколько кривых показывают общий минимум при $e/a = 0.4-0.6$. Это соответствует, по сути, заполнению электронных уровней Ферми, и, как ожидается, перемещению его от высокого ДОСа 4d полосы в низкий ДОС 5s полосы, вызывая более быстрое увеличение электронной энергии с концентрацией растворенного вещества. Однако средний электронный вклад не может считаться главной причиной изменения ΔH_{so} в палладии.

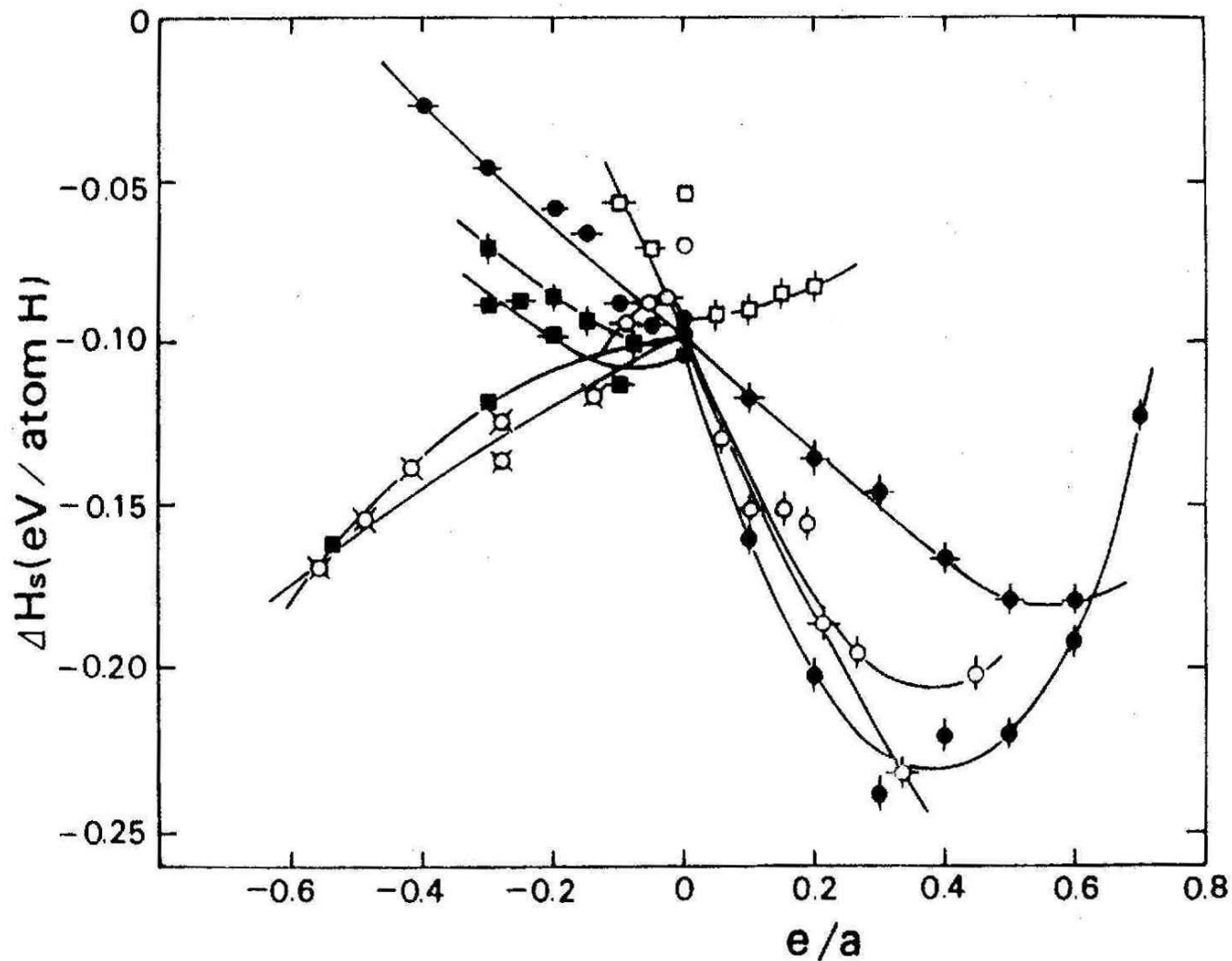


Рис.6.2. Теплота растворения водорода при бесконечном разбавлении, ΔH_s в сплавах палладия как функция электрон-атомного отношения, e/a . : V, : Mn, : Co, : U, : Ni, : Cu, : Rh, : Ag, : Sn < : Ce, : Ir, : Pt, : Au, : Pb

Фактически лучшая корреляция была найдена, когда значения ΔH_{so} нанесены против постоянной кристаллической решетки, как это показано на рис. 6.3. ΔH_{so} становится более отрицательным с увеличением объема. Таким образом, в случае сплавов на основе Pd количественный эффект более важен, чем средний электронный вклад в определении ΔH_{so}

Из данных рис. 6.3 с помощью метода наименьших квадратов, исключая Cu и данные по Se, можно получить эмпирическую формулу

$$\frac{\partial \Delta H_s^0}{\partial \ln V} = -223 \text{ кДж/г - атом.}$$

Эта величина может быть сравнена с оценкой, полученной от среднего упругого взаимодействия, описанного в предшествующем разделе,

$$\frac{\partial \Delta H_s^0}{\partial \ln V} = -K_0 v_H = -325 \text{ кДж/г - атом,}$$

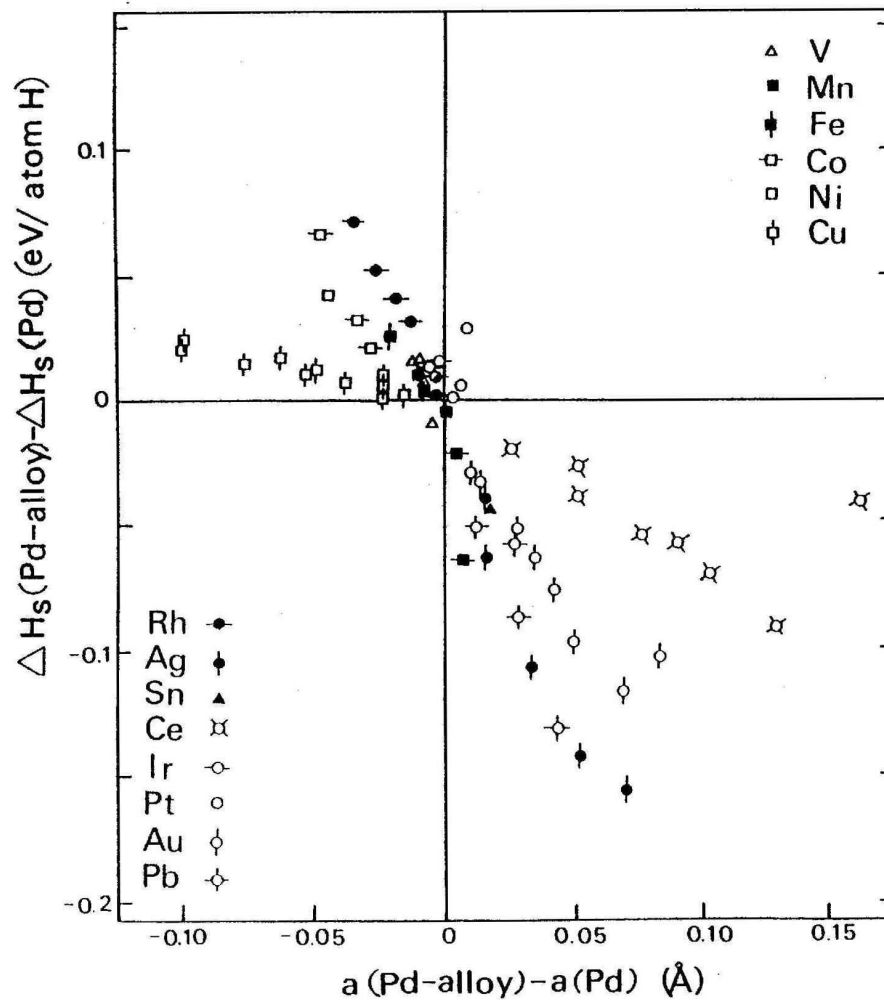


Рис.6.3. Теплота растворения водорода при бесконечном разбавлении, ΔH_{so} в сплавах Pd как функция параметра решетки

использование $K_0 = 1923$ ГПа и $v_H = 2.8 \text{ \AA}^3$. Если мы включаем растворенные вещества Си и Се, корреляция между ΔH_{so} и постоянной кристаллической решетки становится заметно меньшей. Можно отметить, что отсутствует возможность объяснить наблюдаемое изменение в ΔH_{so} типом растворенного вещества и линейной суперпозицией упругих и электронных вкладов, например, в форме

$$\Delta H_s^0 = c_1 \left(\frac{1}{a} \frac{da}{dc_s} \right) + c_2 \left(\frac{e}{a} \right),$$

с любым произвольным выбором параметров c_1 и c_2 для данного металла растворителя.

Таким образом, попытки скоррелировать влияние легирования на ΔH_{so} со средними упругим и электронным взаимодействиями оказываются только частично успешными. Поэтому необходимо искать некоторый другой механизм, в котором атомы растворенного вещества влияют на растворимость.

Интересные результаты по влиянию легирования могут быть получены при исследовании энтропии растворов при бесконечном разведении ΔS_s . На рис. 6.4 показано, что в сплавах на основе Pd, ΔS_s уменьшается с концентрацией растворенного вещества для всех растворенных элементов. Это предполагает, что количество доступных для водорода междоузлий, r , уменьшается с увеличением концентрации растворенного вещества, вероятно, в результате отталкивающих взаимодействий между атомами растворенного вещества и H.

Подобные наблюдения были сделаны в Ti, V и сплавах Nb, как это показано на рис. 6.5. Единственное исключение – для Ti и V, в котором ΔS_s увеличивается с увеличением концентрации Ti. Это может быть понято, поскольку атомы Ti действуют в V как ловушки для H атомов. Из этих результатов по определению ΔS_s следует, что локальное конфигурационное состояние играет важную роль в определении растворимости H в легированных сплавах в дополнение к среднему состоянию данной конфигурации.

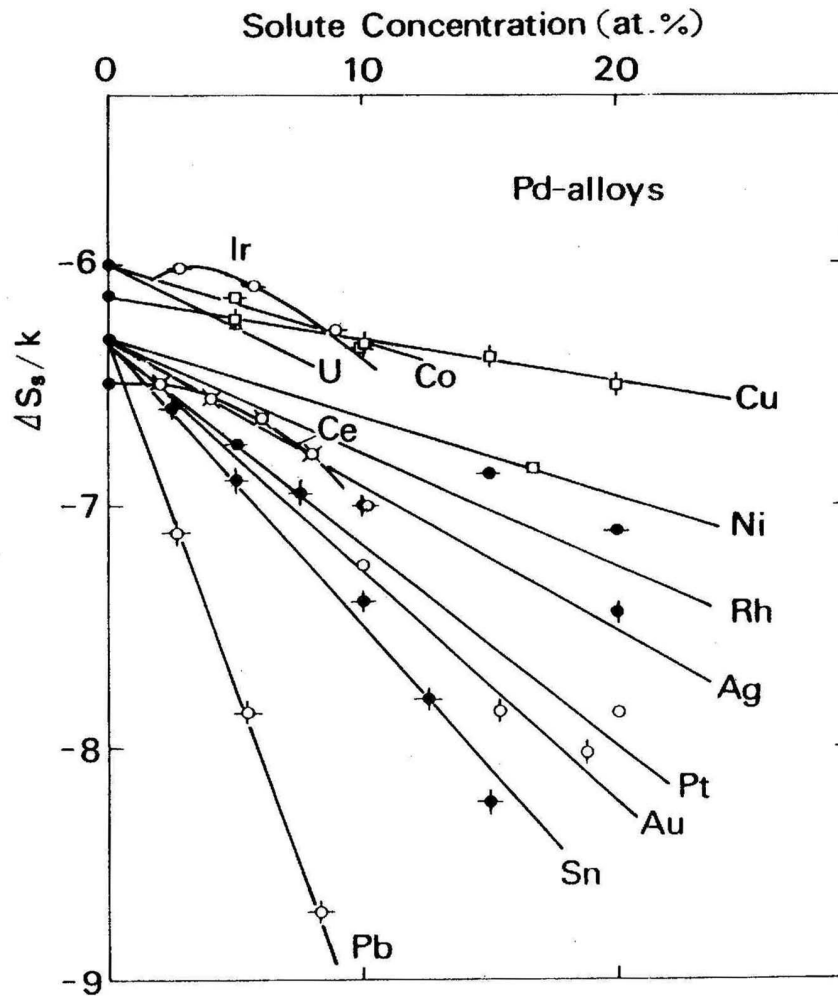
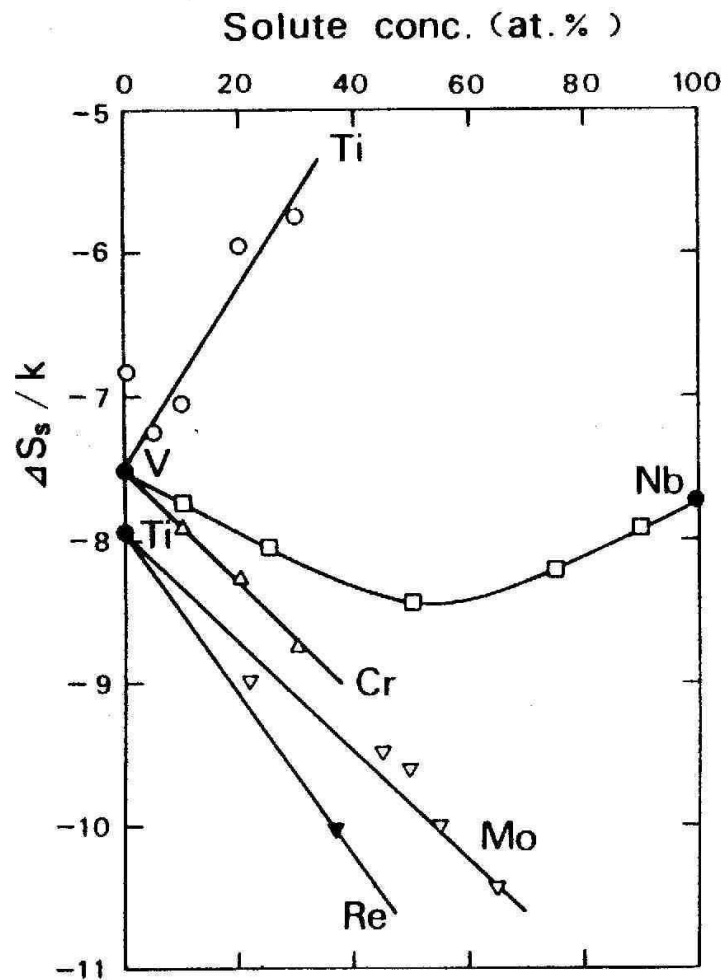


Рис.6.4. Энтропия растворения водорода при бесконечном разбавлении, ΔS_{so} , как функция концентрации. \circ : Mn, \square : Fe, \triangle : Co, \diamond : U, \star : Ni, \square : Cu, \blacklozenge : Rh, \circ : Ag, \diamond : Sn, \circ : Ce, \circ : Ir, \circ : Pt, \circ : Au, \circ : Pb



$$x = H/M$$

Рис.6.5. Энтропия растворения при бесконечном разбавлении, ΔS_{so} , в некоторых сплавах: Ti-Mo, Fe, V-Ti, Nb, Cr

Теплоты растворения при более высоких концентрациях водорода также подтверждают этот вывод. Рисунок 6.6 показывает, что увеличение ΔH_{so} при высоких концентрациях Н имеет своим следствием понижение концентрации как можно большего количества атомов растворенного вещества. Это поведение может быть понято, если считать, что некоторое локальное отталкивание имеет место между атомами растворенного вещества и Н. Тогда атомы Н будут ограничены меньшим числом междоузлий и, следовательно, отталкивающее взаимодействие, в среднем, между Н атомами станет более сильным.

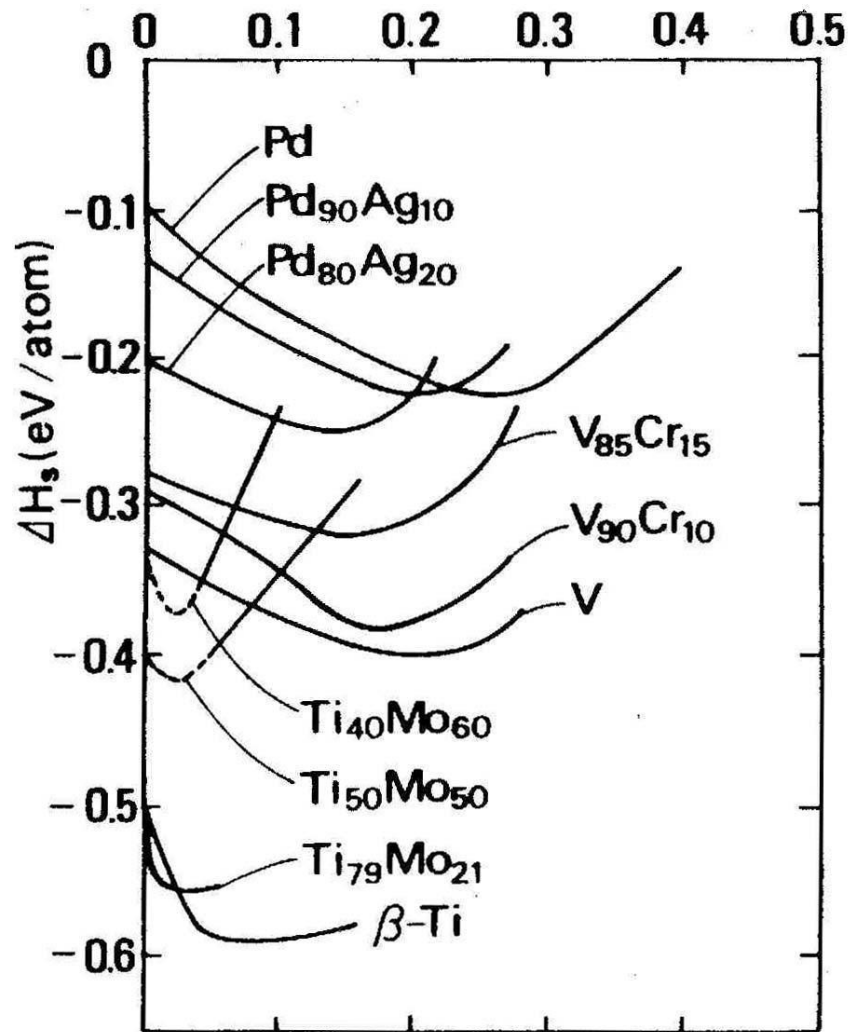


Рис.6.6. Теплота растворения водорода, ΔH_s , в сплавах замещения как функция концентрации водорода: Ti-Mo, V-Cr, Pd-Ag

***Влияние легирования на предельную растворимость
водорода в сплавах***

В легированных сплавах предельная растворимость водорода (Terminal Solubility of Hydrogen - TSH) при низких концентрациях растворенного вещества зависит от разновидности растворенного вещества, но имеется тенденция к ее увеличению при высоких концентрациях растворенного вещества. Можно предложить простое объяснение увеличению TSH, основанное на термодинамике твердого раствора.

Рисунок 6.7 показывает, как линия растворимости твердого раствора сдвинута к высоким концентрациям H с увеличением концентрации растворенного вещества в сплавах Nb–Ti. Подобные результаты были также получены для V и Mo в Nb. Изменение TSH в широких пределах композиций сплава видно на рис. 6.8, где показаны предельные растворимости при 250 K для Nb–V и сплавов Nb–Ta. Наблюдаемая TSH показывает явный максимум в некоторой композиции сплава, заметно больший, чем линейная комбинация наблюдаемого TSH исходных металлов. В этих сплавах большинство объемных свойств, таких как параметр кристаллической решетки, электронный DOS в уровне Ферми, и теплота растворения водорода, изменяются монотонно с композицией сплава.

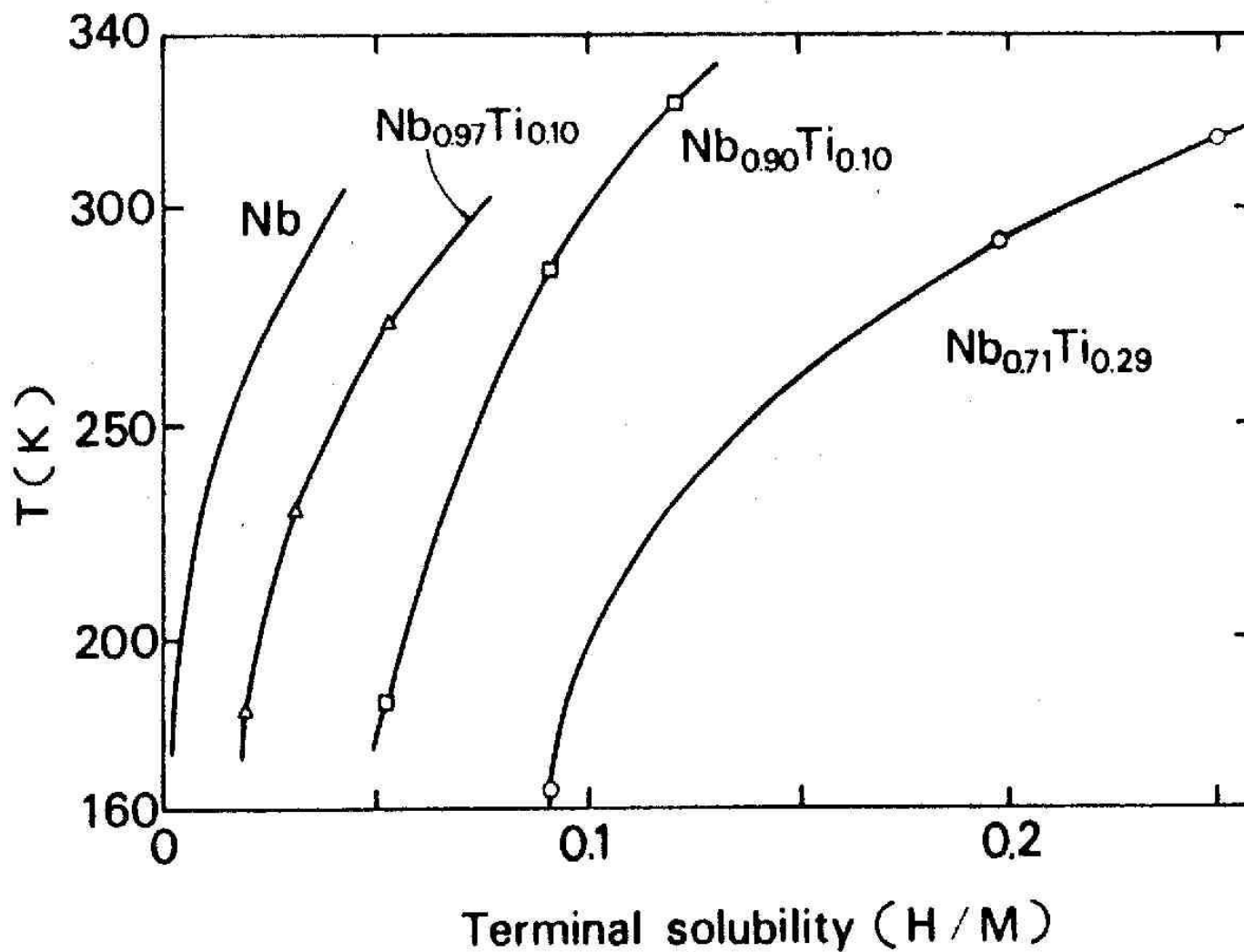


Рис.6.7. Смещение линий растворимости в сплавах Nb-Ti-H

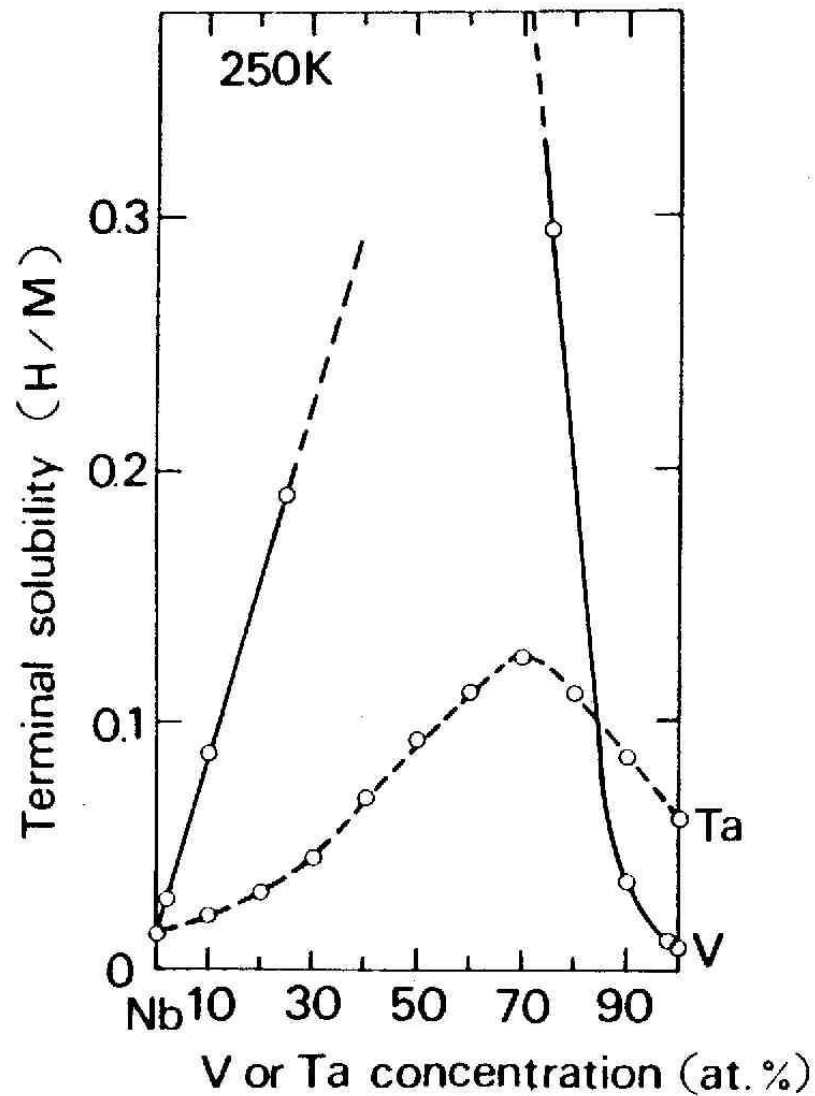


Рис.6.8. Предельная растворимость водорода при 250 К в сплавах Nb-V и Nb-Ta

Рассмотрим равновесное состояние между α и β фазами псевдобинарной системы MN_x , где $M = A_{1-y}B_y$. Предположим, что гидридная фаза имеет почти постоянную композицию MN_x . На рис. 5.2 видно, что функция свободной энергии g_β имеет очень острый минимум, т. е.

$$x_\beta \approx a, \quad (6.1)$$

$$g^\beta(x_\beta) \approx const = \quad (6.2)$$

$$= \mu_0^\beta + a\mu^\beta = g_a.$$

$$\mu^\alpha = \mu^{\alpha nc} + kT \ln \frac{x}{r-x}, \quad (6.3)$$

Для фазы α запишем

$$\mu_0^\alpha = \mu_0^{\alpha nc} + kTr \ln \frac{r-x}{r}, \quad (6.4)$$

Получаем следующие выражения:

$$\mu_0^\alpha = \mu_0^{\alpha nc} + kTr \ln \frac{r-x}{r}, \quad (6.5)$$

$$g^\alpha = (\mu_0^{\alpha nc} + x\mu^{\alpha nc}) + kT [x \ln x + (r-x) \ln(r-x) - r \ln r]. \quad (6.6)$$

Равновесное состояние, условие общей касательной может быть

записано так: $g_a - (\mu_0^{\alpha nc} + a\mu$

$$\left(\frac{\partial g^\alpha}{\partial x} \right)_a = \frac{g_a - g^\alpha}{a - x} \quad (6.7)$$

следовательно,

$$kT[a \ln x + (r - a) \ln(r - a) - r \ln r] = g_a - (\mu_0^{\alpha nc} + a\mu \quad (6.8)$$

Замена

$$\Delta_g^0(MH_a) = (\mu_0^\beta - \mu_0^{\alpha nc}) + a(\mu^\beta - \frac{1}{2}\mu^{g0}). \quad (6.9)$$

Для свободной энергии формирования гидрида MH_x в H_2 газе в стандартном состоянии

$$\Delta\mu^\alpha = \mu^{\alpha nc} - \frac{1}{2}\mu^{g0}, \quad (6.10)$$

в результате получаем

(6.11)

$$kT[a \ln x + (r - a) \ln(r - x) - r \ln r] = \Delta g^0(MH_a) - a\Delta\mu^\alpha.$$

Отметим здесь, что левая часть – возрастающая функция x в концентрационном диапазоне, представляющем интерес: $0 < x < a$, когда $a < r$, и $0 < x < r$, когда $r < a$. Свободные энергии формирования гидридов сплава, как ожидается, будут выше во всех случаях, чем таковые для составляющих металлических гидридов, которые, согласно (6.11), приводят в равновесную концентрацию H в α - фазе соответственно к более высоким значениям.. Предполагается, что металлы A и B имеют ту же самую структуру и формируют идеальный раствор. Что касается гидридов, необходимо учесть то, что гидрид AH_α , который сосуществует с α - AH_x , не может быть изоморфным с гидридом BH_β , который сосуществует с β - BH_x . В малолегированных сплавах имеет место локальное взаимодействие между H и атомами растворенного вещества в α - фазе, свойства гидридной фазы ответственны за изменение TSH.

Растворение водорода. Захват и блокировка

В большинстве предшествующих исследованиях принималось, что H атомы распределены по междоузлиям, имеющим ту же самую энергию. В случае локального взаимодействия между водородом и атомами растворенного вещества или между водородными атомами возникает ситуация, при которой определенное количество междоузлий блокировано таким взаимодействием и атомы H частично или полностью исключены из этих местонахождений (блокирование), или полностью связаны к этим местонахождениям (захват), прежде чем они начнут движение в следствие термической активации.

1. Фактически уровень потерь или захват в ловушку может измениться с температурой согласно относительной величине энергетической разности между нарушенными (возмущенными) и неискаженными (невозмущенными) местонахождениями.

Так называемый двухямочный формализм (состояний) применяется к междоузлиям, которые имеют две различные энергии захвата или блокировки. Рассмотрим случай двух энергетических состояний: N_1 междоузлия с энергией E_1 и N_2 местонахождениями с энергией E_2 . Распределение атомов N таково, что число путей распределения n атомов по этим местонахождениям становится максимальным для данной полной энергии. Согласно статистической физике распределение Ферми – Дирака в этом случае имеет вид

$$\frac{N_1}{e^{(E_1-\mu)/kT} + 1} + \frac{N_2}{e^{(E_2-\mu)/kT} + 1} = n, \quad (6.13)$$

где μ - химический потенциал N атомов.

предположим, что имеются атомы примеси, которые понижают первоначальную энергию местонахождения E_0 до энергии связи E_b . Запись общего количества местонахождений как N и количества нарушенных местонахождений N_d можно представить (6.13) как

$$\frac{N - N_d}{e^{(E_0 - \mu)/kT} + 1} + \frac{N_d}{e^{(E_0 - E_b - \mu)/kT} + 1} = n, \quad (6.14)$$

из которого получаем

$$e^{(E_0 - \mu)/kT} = \frac{1}{2x} \left\{ (r - x - r_d - \theta x + \theta r_d) + \left[(r - x - r_d - \theta x + \theta r_d)^2 + 4x(r - x)\theta \right]^{1/2} \right\} \quad (6.15)$$

Здесь, как и прежде, концентрации написаны как отношения к числу M атомов, $r = N/N_0$, $x = n/N_0$, $r_d = N_d / N_0$, и $\Theta = \exp(E_b/kT)$. Можно говорить, что атомы примеси или улавливают, или блокируют атомы H в зависимости от того, как $E_b > 0$ или $E_b < 0$.

Рассмотрим два случая ограничения: сильный захват в ловушку и сильное блокирование. В случае сильного блокирования ($-E_b \gg kT$) второй терм в (6.14) становится маленьким и получаем

$$\mu \approx E_0 + kT \ln \frac{x}{r' - x}, \quad (6.16)$$

, $r = N/N_0$, $x = n/N_0$, $rd = Nd / N_0$, и $\Theta = \exp (Eb/kT)$.

В случае сильного блокирования ($-Eb \gg kT$), второй терм в (6.14) становится маленьким, и мы получаем

$$\mu \approx E_0 + kT \ln \frac{x}{r' - x}, \quad (6.17)$$

где $r' = r - r_d$. В случае сильного захвата в ловушку ($Eb \gg kT$), все N атомы будут захвачены пока $x < rd$. В этом случае, первый терм в (6.14) невелик ($E_0 - \mu \gg kT$), и получаем

$$\mu \approx E_0 + kT \ln \frac{r - r_d}{r' - (x - r_d)}. \quad (6.18)$$

по сравнению с первоначальным родным металлом, не содержащим атомы растворенного вещества, химический потенциал, как и предполагалось, увеличивается при блокировке и уменьшается при захвате.

Изменение химического потенциала с водородной концентрацией показано на рис. 6.9. Для простоты кривые демонстрируют только три случая: блокирование ($E_b/kT = -10$); отсутствие взаимодействия (при $E_b = 0$); захват (при $E_b/kT = 10$), с $r = 1$ и $rd = 0.2$. Когда E_b/kT становится большим по величине, стадии при E_0 и $E_0 - E_b$ станут более четко выделенными, делая аппроксимацию полного блокирования или захвата в ловушку более определенной.

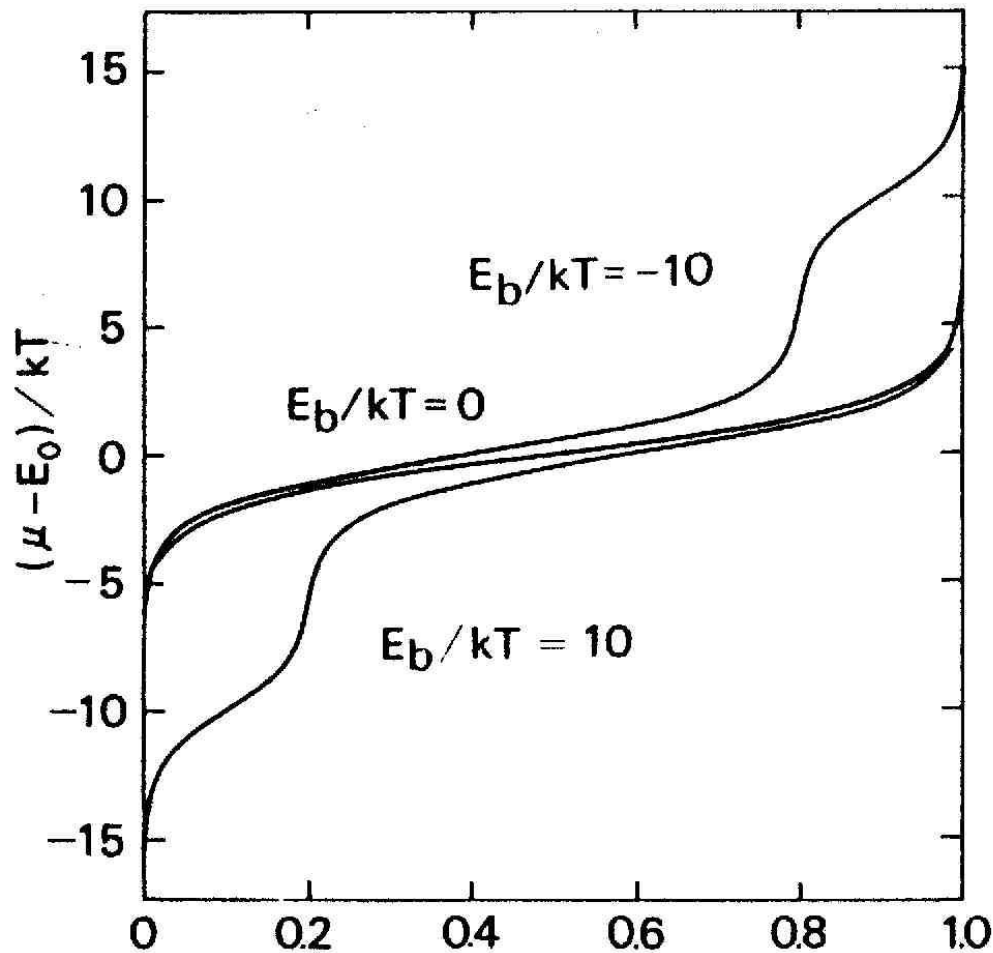


Рис.6.9. Химический потенциал как функция концентрации водорода в присутствии ловушек или блокировки: а) с концентрацией пор-ловушек $rd = 0.2$ и энергией связи $E_b/kT = 10$; б) с захватом и блокировкой; в) с блокировкой пор с концентрацией $rd = 0.2$ и энергией связи $E_b/kT = -10$

Рассмотрение как влияет легирование на спинодальный распад может быть выполнено, прибавляя ~~терм~~ – к химическому потенциалу в (6.15), или (6.16), или (6.18) в двух граничных случаях сильного захвата в ловушку и сильного блокирования, соответственно. Тогда критическая точка может быть легко рассчитана, со следующими результатами:

сильный захват:

$$x_c = (1 + r_d) x_{c0}, \quad T_c = T_{c0} (1 - r_d),$$

сильное блокирование

$$x_c = (1 - r_d) x_{c0}, \quad T_c = T_{c0} (1 - r_d),$$

где критическая точка в чистом металле растворителе представлена (x_{c0}, T_{c0}) и для легированного образца (x_c, T_c) . **Предельно-допустимая концентрация увеличивается при захвате и уменьшается при блокировке, но критическая температура понижается в обоих случаях.**

Водород в аморфных сплавах

Большинство аморфных сплавов сформированы в результате быстро охлаждаая расплав к комнатной температуре или ниже при скоростях охлаждения $10^4 \div 10^6 \text{ K s}^{-1}$. Другие методы типа теплового испарения, распыления, электроосаждения, и ионной имплантации также были использованы. Во всех этих методах, образцы обычно получаются в форме тонкой пленки или фольги. Аморфные сплавы могут также быть получены путем размолотом на шаровой мельнице в элементарные металлические порошки за $30 \div 60$ часов (механическое сплавление), или, в некоторых случаях, просто гидрируя кристаллические сплавы. В этих методах получены также порошковые образцы.

Аморфные сплавы термодинамически метастабильны и проходят ряд кристаллических стадий, когда нагреваются до температуры кристаллизации, $T_{\text{cryst}} = 200 \div 500 \text{ }^\circ\text{C}$, в зависимости от состава сплава.

Таким образом, при насыщении аморфных сплавов водородом или электролизе, или газовой фазы, должны быть приняты меры предосторожности, чтобы не произошел нагрев выше T_{cryst} . В данном случае нельзя активировать поверхность, нагревая ее в вакууме или H_2 газе, как обычно делается в случае кристаллических образцов. Поэтому в большинстве случаев очищают поверхность наждачной бумагой или ультразвуком в ацетоне или эфире. При покрытии поверхности Pd поверхность очищают посредством аргон - ионного распыления и как известно, это более эффективно.

Термодинамические свойства водорода в аморфных сплавах

Рассматриваемые здесь аморфные сплавы имеют отрицательные теплоты растворения водорода. Они могут быть грубо классифицированы в три группы: 1) сплавы легких переходных металлов (ETM: Y, Ti, Zr, Hf), переходными металлами 7–8 групп (LTM: Fe, Ni, Cu, Rh, Pd); 2) сплавы РЗМ металлы (Re, La, Ce, Pr, Sm, Gd) и LTM (Co, Ni); и 3) сплавы металлов с элементами металлоидных свойств (P, Si, и т.д.).

Типичные кривые p – x – T , измеренные для сплава Zr–Ni, показаны на рис. 6.10. Одно из наиболее характерных изменений в переходе от кристаллического к аморфному состоянию сплавов – исчезновение плато на изотермах. Фактически ни в одном случае в системах "аморфный сплав– водород" признаки плато на p - x - T изотермах не проявлялись. Отсутствие плато и сопутствующего распада в течение циклов абсорбция/десорбция послужило основанием предложить использование аморфных сплавов для хранения водорода.

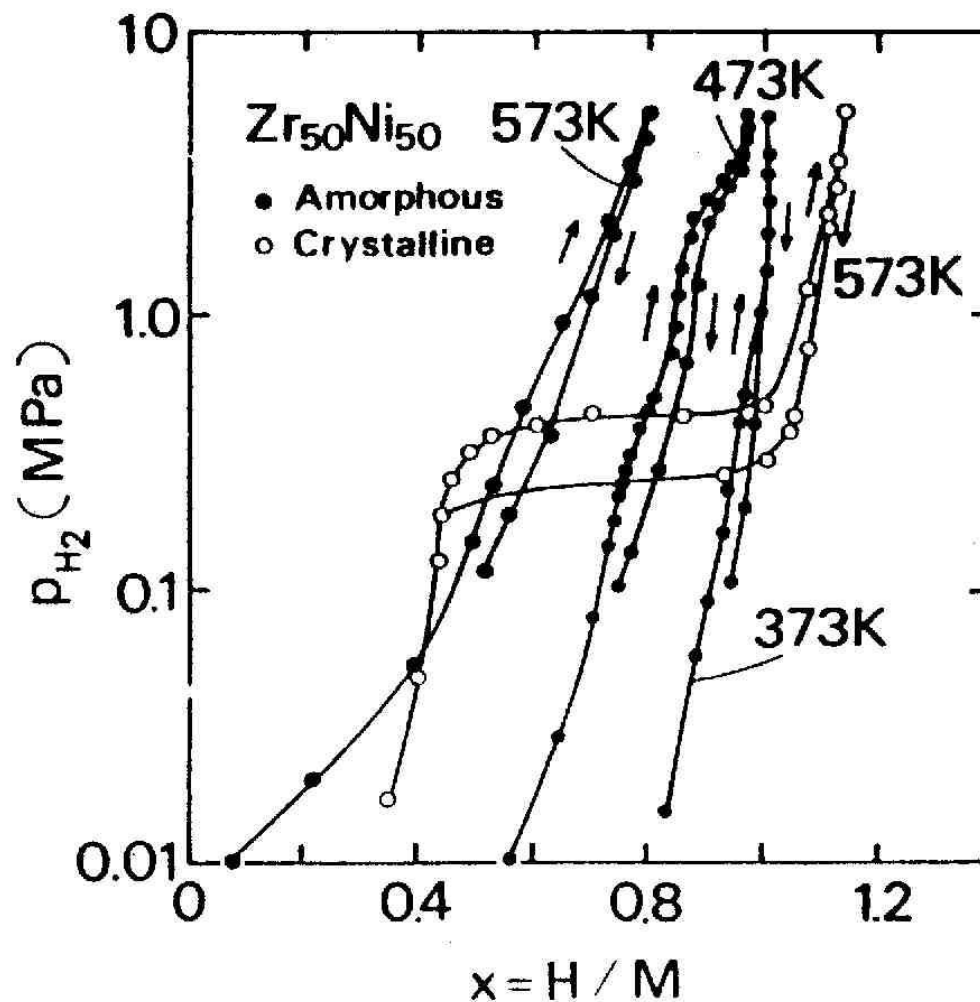


Рис.6.10. Изотермы давление – состав для водорода в аморфном и кристаллическом сплаве $Zr_{50}Ni_{50}$

Рисунок 6.11 показывает, что **закон Сивертса для аморфных сплавов практически не соблюдается**. Положительное отклонение от закона Сивертса при высоких концентрациях Н также наблюдается и в других случаях и, как полагают, является общей особенностью систем "аморфный сплав – водород". Причина должна заключаться в том, что имеется распределение энергетических состояний в аморфном строении и атомы Н занимают их последовательно до самого высокого энергетического состояния.

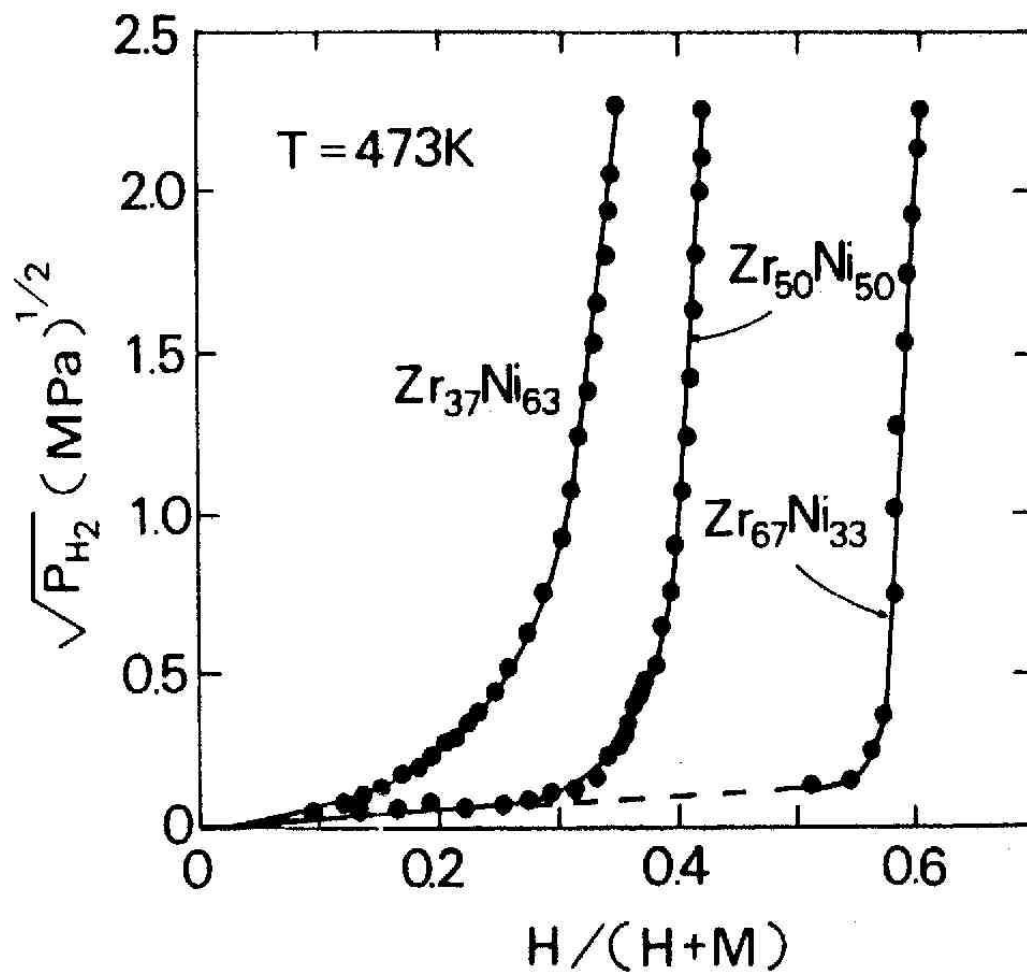


Рис.6.11. Графики закона Сивертса для изотерм давление – концентрация в аморфных сплавах Zr-Ni

. Как в кристаллических металлах и сплавах, гидрирование в большинстве случаев вызывает объемное расширение, с увеличением объема на атом Н что очень схоже с кристаллическим случаем (см. разд. 2.2). Однако, возможный результат влияния упругого взаимодействия между атомами Н, а именно линейное уменьшение теплоты растворения с увеличением концентрации Н, не наблюдается. По общему признанию это связано с тем, что очень трудно изолировать этот терм в присутствии энергетического распределения по местонахождениям. В одном наблюдении относительно изменения объема показано, что в $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ и $\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{48}\text{P}_{18}$, имеют нормальное объемное расширение с $\sim 2.5 \text{ \AA}^3$, которое происходит при концентрациях Н приблизительно 10^{-4} , но при более низких **концентрациях имеет место объемная усадка** с $vH \approx -1.5 \text{ \AA}^3$. Это показывает, что атомы Н до концентрации 10^{-4} заполняют глубокие ловушки, природа которых все еще неизвестна.

***Распределение атомов водорода
по энергии местонахождения***

Непрерывное распределение энергий местонахождения может быть описано в терминах местонахождения – функция энергетического распределения $D(E)$ так, что число местонахождений, имеющих энергии в диапазоне $E - E + dE$, дается формулой

$$dN = D(E) dE,$$

и общее количество местонахождений

$$N = \int_{-\infty}^{+\infty} D(E) dE.$$

Число N атомов, занимающих эти местонахождения, может быть расписано так

$$n = \int_{-\infty}^{+\infty} f(E) D(E) dE,$$

где $f(E)$ - функция распределения Ферми - Dirac:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/kT} + 1},$$

Когда энергетическое распределение по местонахождениям достаточно широко по сравнению с kT , распределение Ферми - Дирака может быть аппроксимировано ступенчатой функцией,

$$n = \int_{-\infty}^{\mu} D(E) dE.$$

Предположим, что энергетическое распределение по местонахождениям может быть представлено функцией Гаусса:

$$D(E) = rN_0 \cdot \frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{E - E_0}{\sigma}\right)^2\right].$$

Для $kT \ll \mu$, отношение между μ и x может быть приблизительно определено как

$$\frac{x}{r} = \frac{1}{2} \left(1 - 2 \operatorname{erf} \left| \frac{\mu - E_0}{\sigma} \right| \right),$$

где интеграл вероятности ошибки определен как

где

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt$$

$$\mu = E_0 \pm \operatorname{erf}^{-1} \left| 1 - 2x / r \right|,$$

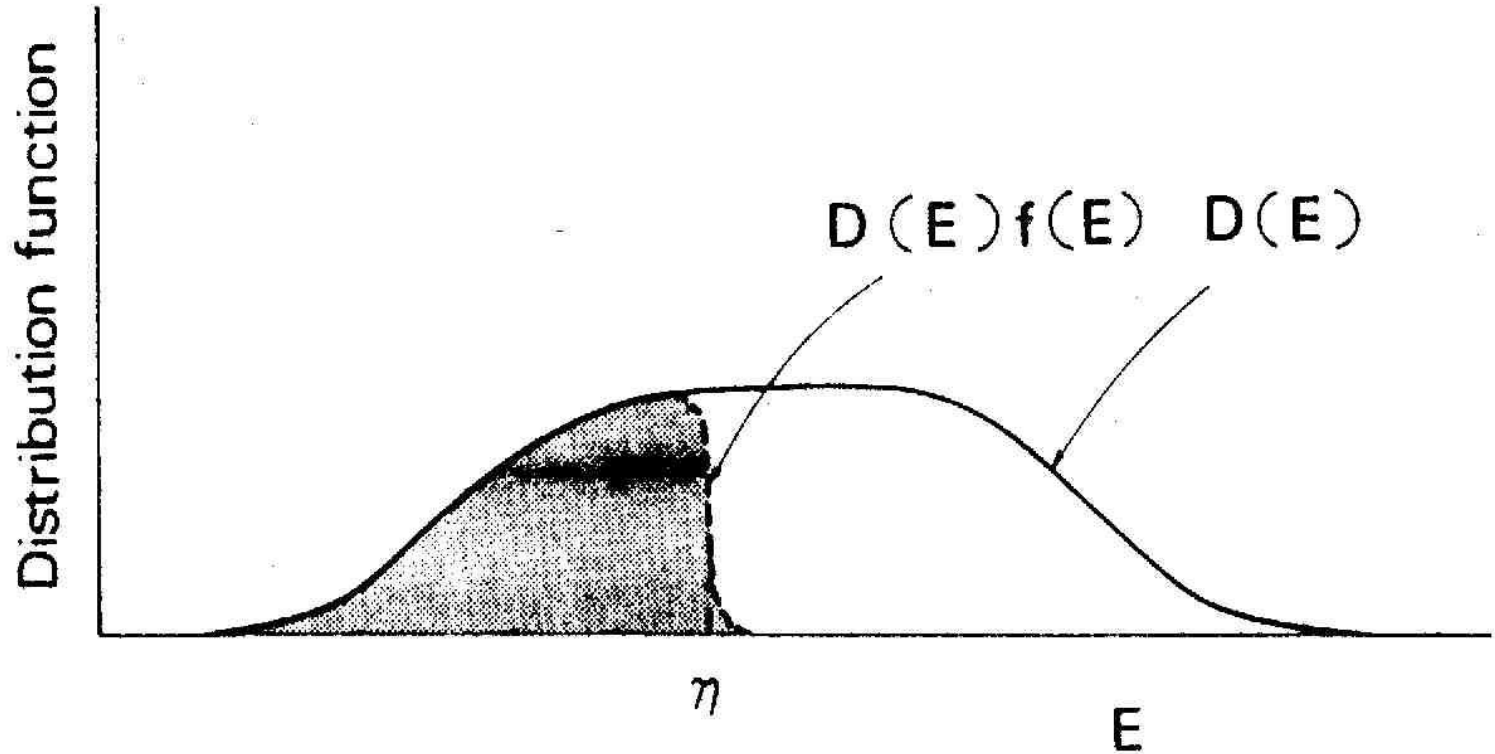


Рис.6.12. Распределение функций (схема): $D(E)$: распределение энергии связи по порам; $f(E)$: распределение Ферми-Дирака с энергией Ферми μ . Заштрихованная часть отражает состояние заполненное атомами водорода

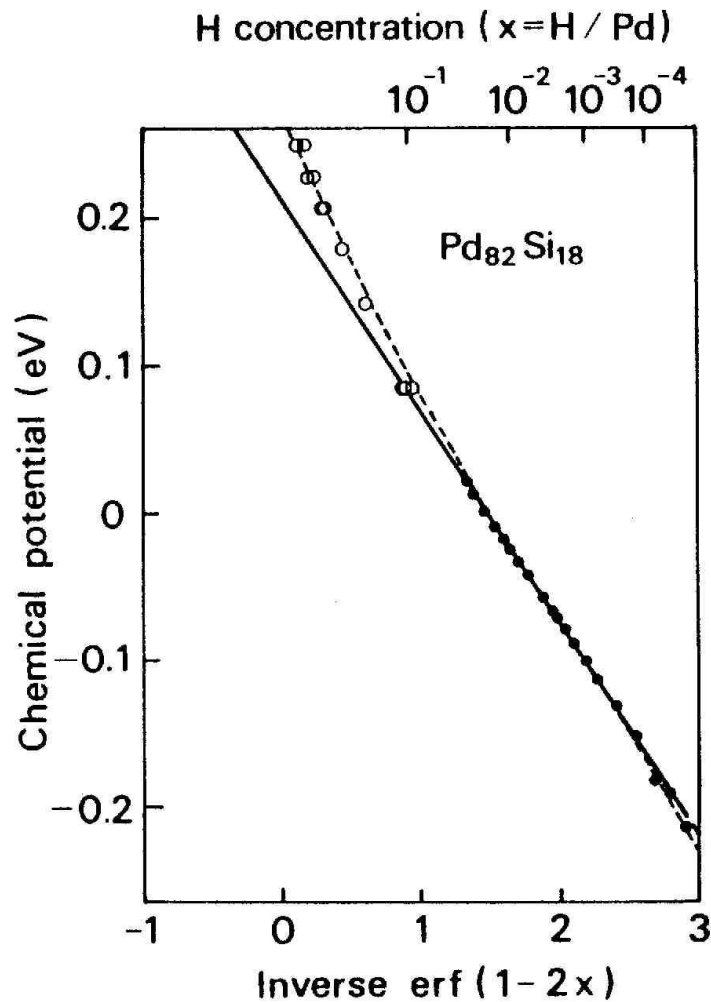


Рис.6.13. Химический потенциал водорода в аморфном сплаве Pd₈₂Si₁₈ при 295 К в зависимости от обратной функции ошибок $\text{erf}^{-1} |1-2x|$. Пунктирная кривая связывает химпотенциал с содержанием Н – Н взаимодействующих пар с энергией $0.12x$ eV на каждый водородный атом

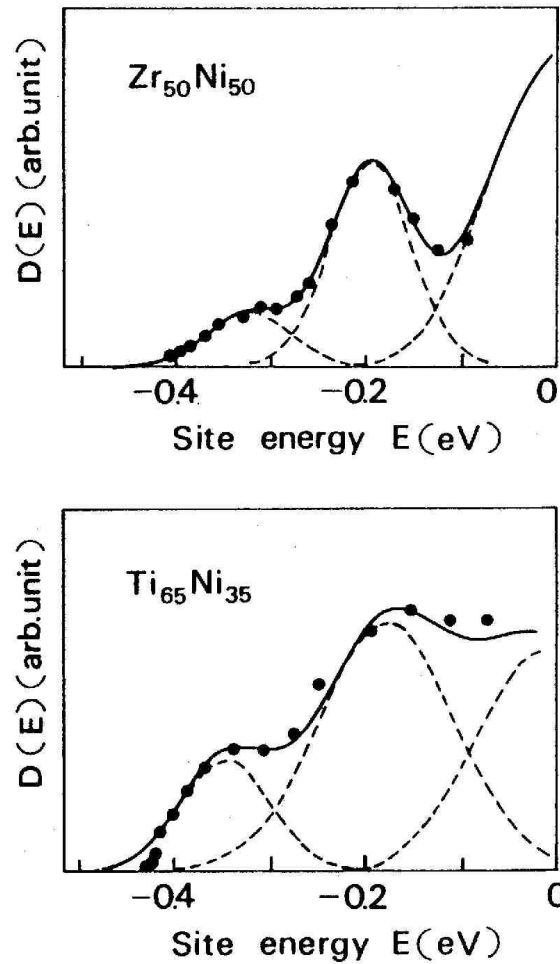


Рис.6.14. Функция распределения энергии по порам для аморфных сплавов $Zr_{50}Ni_{50}$ и $Ti_{65}Ni_{35}$, полученная электрохимическими измерениями

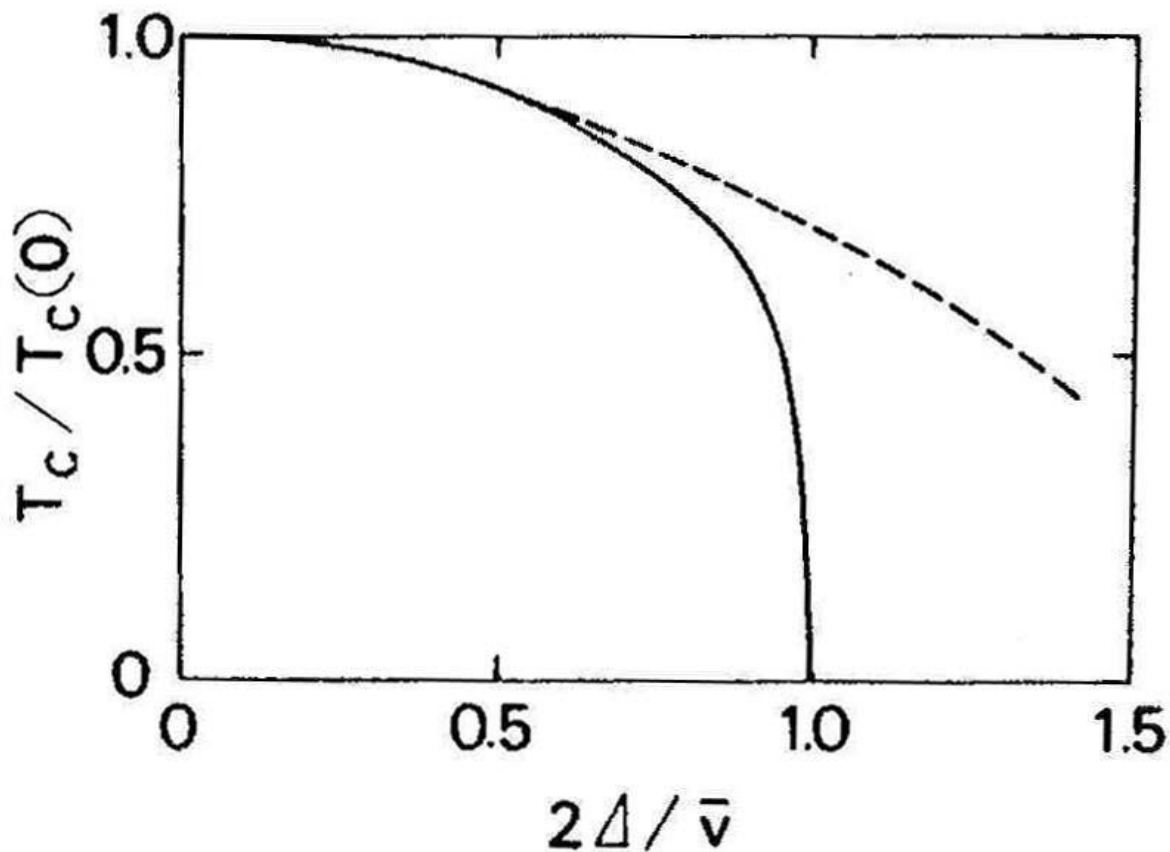


Рис.6.15. Вариации температуры спиnodального распада с распределения функции энергии связи водорода в порах. Ширина распределения 2Δ определяет силу Н-Н взаимодействия. Показаны расчеты по теории среднего поля (пунктир) и теории решеточного газа (сплошная линия)

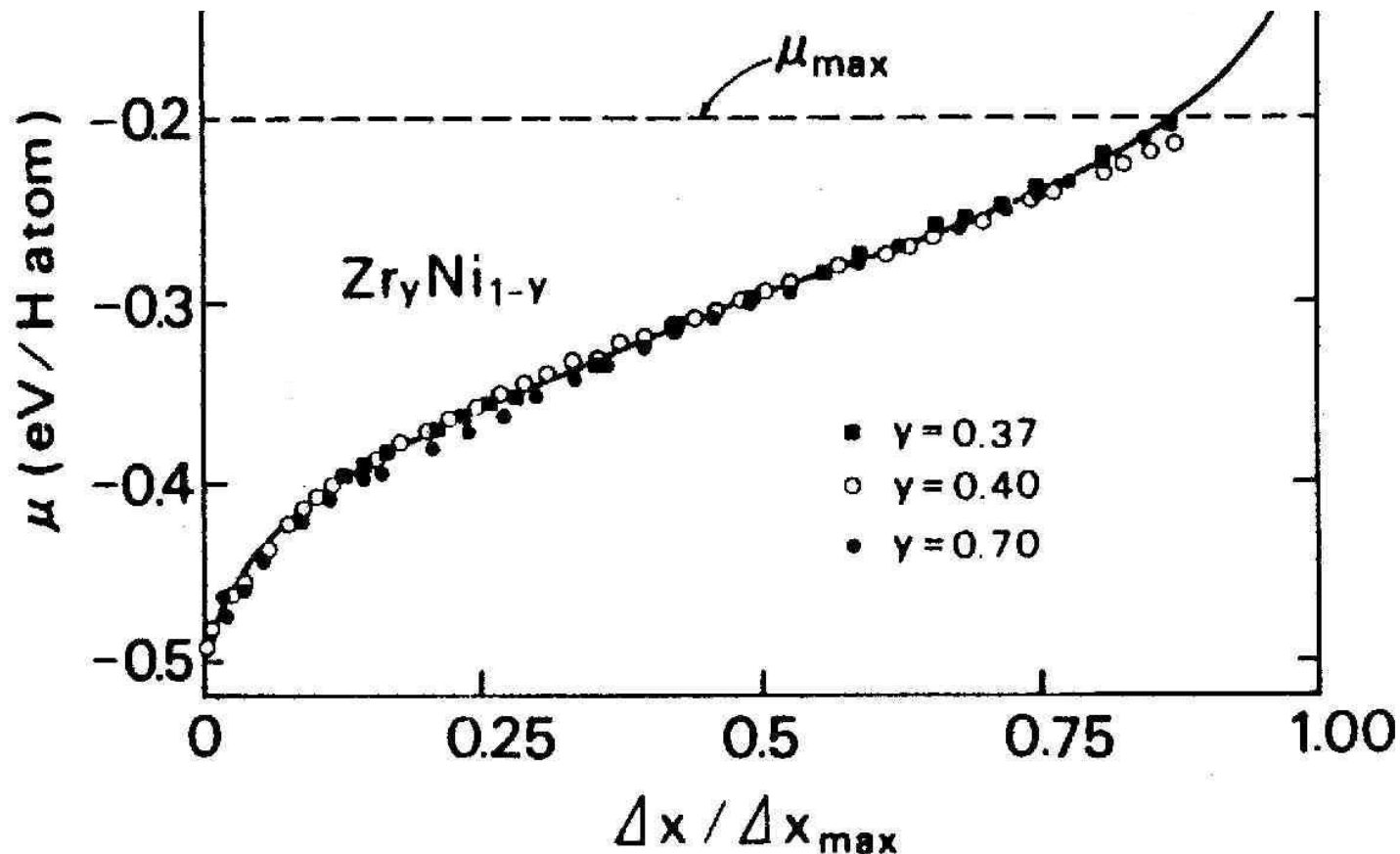


Рис.6.16. Химический потенциал водорода в аморфных сплавах Zr_yNi_{1-y} в зависимости от концентрации водорода. Верхний предел $\mu_{\max} = -0,20$ eV на один атом водорода при стандартном состоянии газа H_2 при 295 К, 1 атм

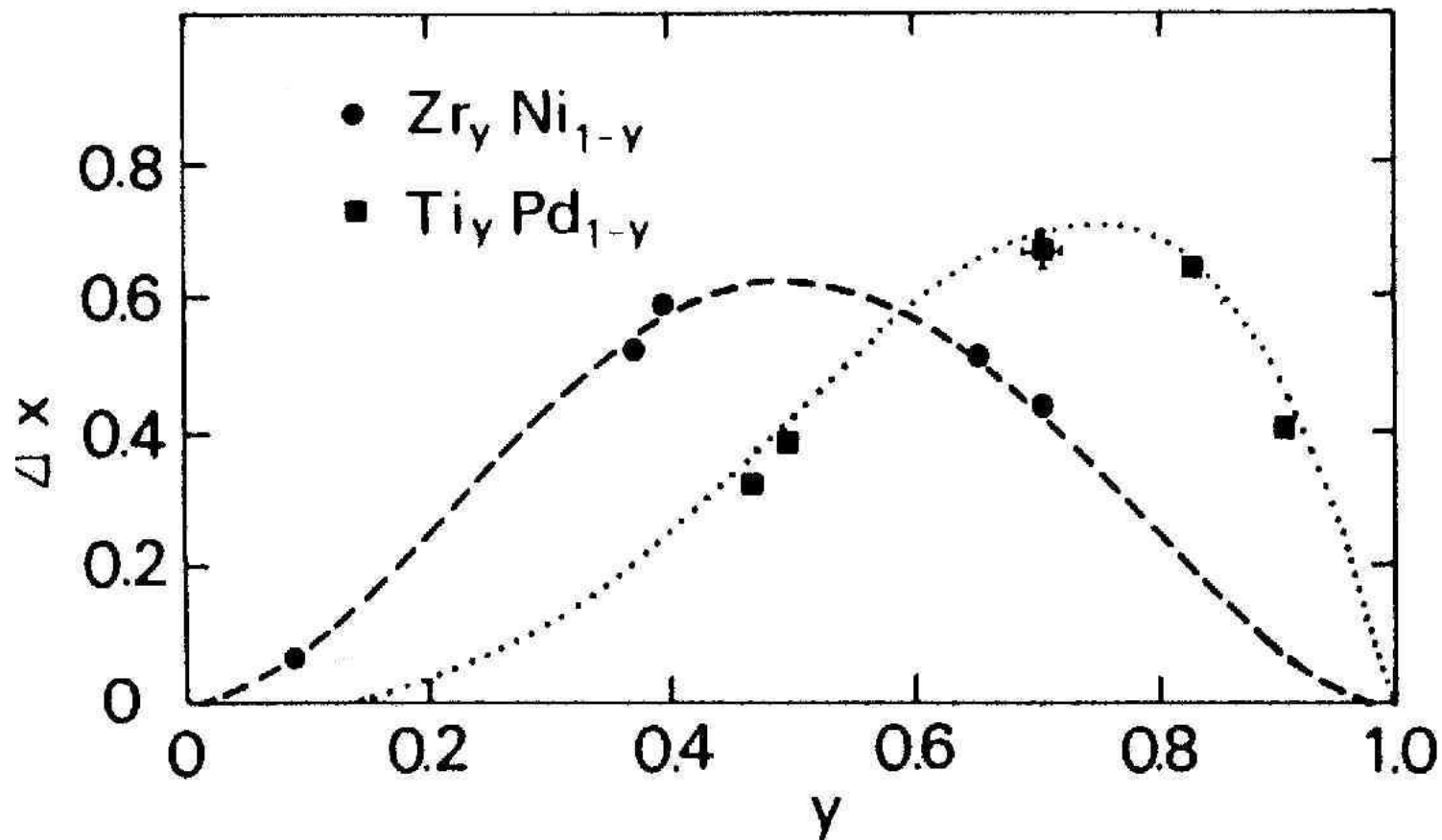


Рис.6.17. Изменение содержания водорода в диапазоне исследованных значений химпотенциала μ в зависимости от состава аморфных сплавов $Zr_y Ni_{1-y}$ и $Ti_y Pd_{1-y}$

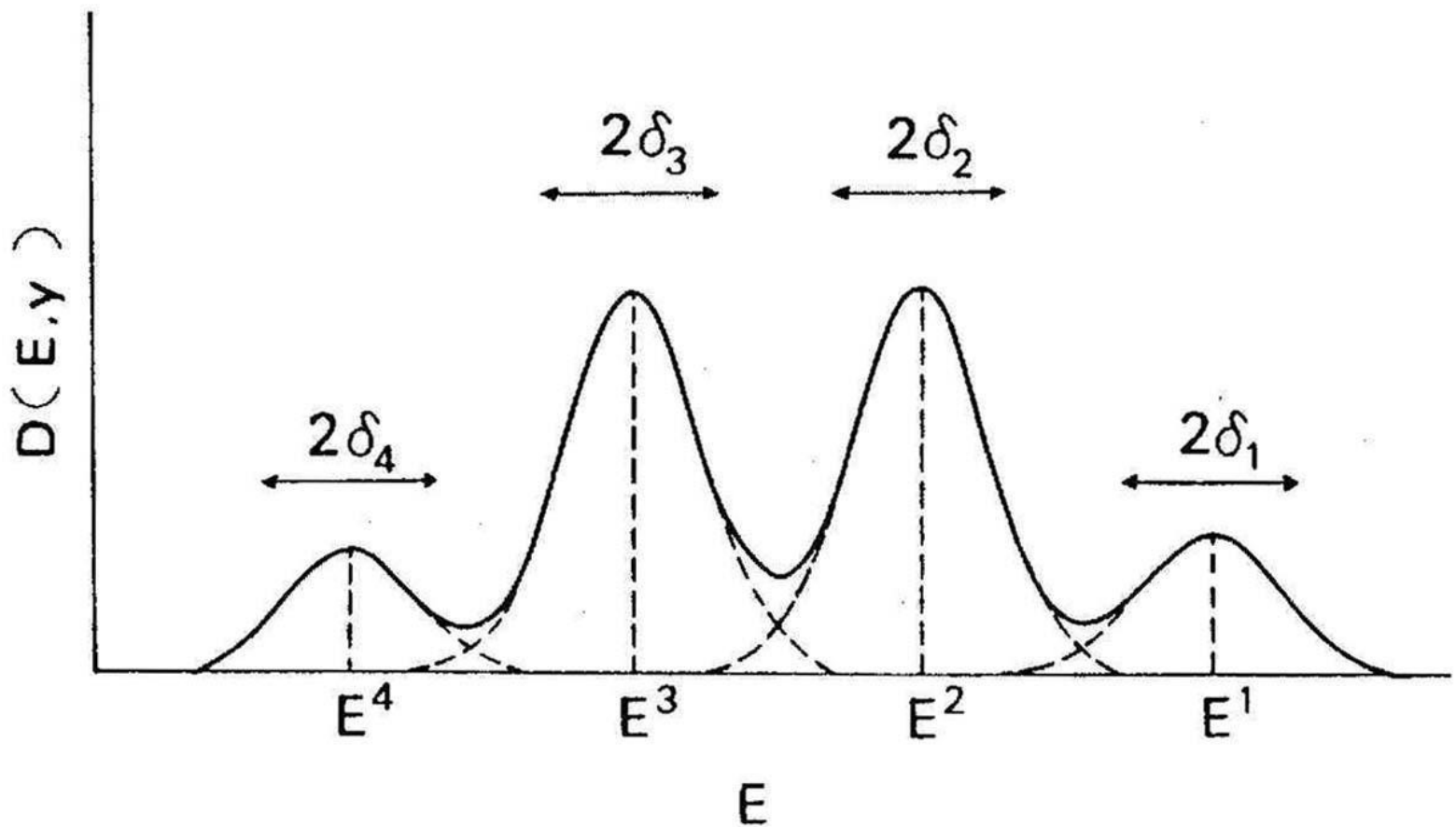


Рис.6.18. Распределение энергии связи водорода с тетраэдрической порой в ETM/LTM аморфных сплавах

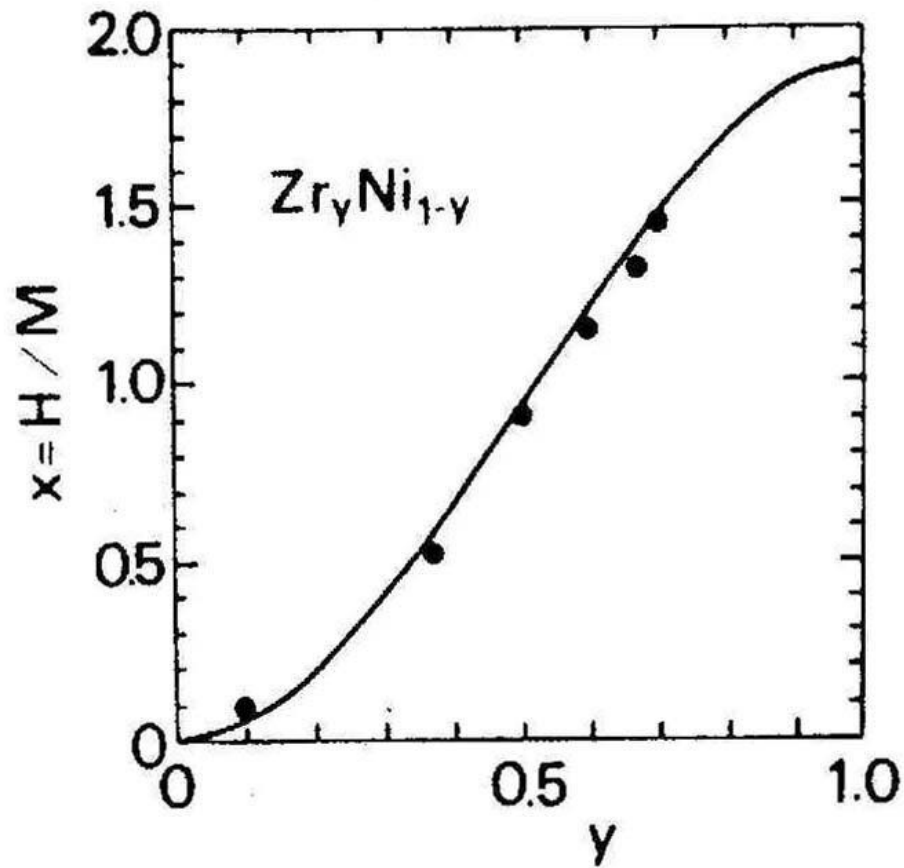


Рис.6.19. Максимальное содержание водорода в аморфных сплавах согласно теории и полученного экспериментально (·)

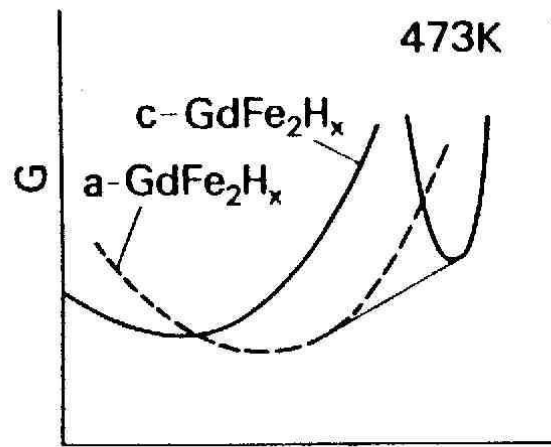
В 1983 г. Yeh и другие сообщили, что аморфная структура может быть сформирована посредством насыщения кристаллического Zr_3Rh водородом в интерметаллической фазе при достаточно низких температурах (~ 200 °C). Измерения дифракции рентгеновских лучей, плотности и сверхпроводящих свойств подтверждали, что аморфные гидриды сплава, подготовленные гидрированием кристаллических сплавов, были те же, что и подготовленные гидрированием и быстрым охлаждением аморфные сплавы той же самой композиции.

Это явление, называемое вынужденным водородом переход в аморфное состояние (Hydrogen Induced of Amorphous - HIA), если путь перехода в аморфное состояние существенно отличается от других существующих методов, и открывает возможность для подготовки аморфных сплавов без ограничения, чтобы избежать разрушения. Было показано, что такое гидрирование ведет к переходу в аморфное состояние большого количества интерметаллидов, которые перечислено в таблице 6.3.

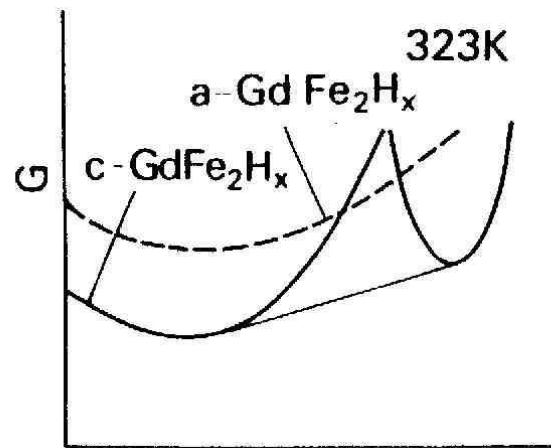
Состав (структура)	B\A	L a	C e	P r	N d	S m	E u	G d	T b	D y	H o	E r	Y	Z r
AB ₂ (C15)	Fe		O			O		O	O	O	O	O	O	
	Co		O	O	O	O		O	O	O	O	O		
	Ni	O	O	O		O		O	O	O	O	O	O	
A ₃ B (LI ₂ или ГЦК)	Al													O
	In	O	O	O	O	O								O
	Ga				O	O								
	Rh													O
A ₃ B(D O ₁₉)	Al	O	O	O	O									
A ₂ B(C 23)	Al			O	O	O		O	O	O	O		O	

Только составы CeM_2 переходят в аморфными в широком диапазоне температур. Во всех этих сплавах переход в аморфное состояние имеет место при температурах немного ниже температуры декомпозиции в RN_2 и Fe, Co или RNi_3 . Наблюдения под электронным микроскопом показали, что формирование аморфной фазы в Zr_3Al при гидрировании начинается на дефектах в кристалле типа дислокаций и границ зерен.

Термодинамику НИА изучали дифференциальным термографическим анализом в H₂ атмосфере, в которой кристаллический GdFe₂N_x переходит в аморфное состояние экзотермически вблизи 470 К. Это подразумевает, что свободная энергия аморфного гидрида более низкая, чем кристаллического гидрида при этой же температуре. Схематично, свободная энергия Гиббса, в кристаллических и аморфных сплавах, должна зависеть от концентрации Н и температуры согласно схеме, показанной на рис. 6.20. Таким образом, переход в аморфное состояние может происходить только в случае преодоления кинетического барьера при этих температурах.



$$x = H / \text{GdFe}_2$$



$$x = H / \text{GdFe}_2$$

Рис.6.20. Термодинамика (схема) вызванной введением водорода аморфизации в сплаве GdFe_2