Лекция 4

Образование гидридов

Гидрид как термин - довольно свободное определение. В узком смысле он используется только в тех случаях, когда структура металлической решетки изменена поглощением водорода. Однако здесь этот термин используется в более смысле, включая те случаи, в распределение атомов Н в твердом растворе становится упорядоченным при понижении температуры. Короче говоря, как гидриды определяются все стадии состояния металл систем, за исключением случайного водородных внутрипорового твердого раствора. Необходимо упомянуть, что вследствие металлического характера природы гидридов упорядоченные структуры, описанные ниже, устойчивы в некотором диапазоне вблизи стехиометрических композиций в диапазоне, более широком при более высоких температурах.

Таким образом, некоторая степень неупорядоченности обычно существует в гидридных фазах. Количество междоузлий на металлический (М.) атом, доступный для этих местонахождений, дается в табл. 4.3. В

Таблица 4.3. Число и размер межатомных пор

Структура	ГЦК	ГПУ	OI	ЦК
Пора	O	T	0	T
Число на атом	1	2	3	6
Размер в атомных	0.414	0.225	0,155	0.291
радиусах				

ГЦК решетке Т и О местонахождения окружены регулярными тетраэдрами и октаэдрами, соответственно, из М. атомов. В решетке ГПУ, полиэдры, сформированные самыми близкими М. атомами, становятся искаженными в осевом направлении с отклонением от теоретического значения, c / a = 4.633. В решетке ОЦК, О местонахождение окружено сильно искаженным восьмигранниками, с двумя атома М. на намного более близком расстоянии, чем оставшиеся четыре атома. Таким образом, О местонахождений в решетке ОЦК далее разделяются на Ох, Оу, Оz местонахождения, в зависимости от направления четырехкратной оси симметрии. Точно так же Т местонахождения в решетке ОЦК разделены на три группы - Тх, Ту, Тz согласно их оси симметрии.

Структура и композиция гидридов может быть написана наиболее кратко в форме М *структура* Нх *пора*, где х – рациональное число в полностью упорядоченных структурах; структура может быть сокращенно записана как ГЦК, ОЦК, ГПУ, а поры могут быть окта- или тетраэдрическими. Эта адаптация системы обозначений Lima-de-Faria's, первоначально была предложена для описания структуры широкого разнообразия неорганических составов.

При низкотемпературных стадиях в ОЦК металл – водородных системах атомы Н занимают некоторую подструктуру междоузлий, вызывая небольшие конечные нарушение решетки.

Фактически эти нарушение решетки снимают вырождение энергии местонахождения в первоначальной кубической решетке, позволяя произвести заполнение некоторой внутрипоровой подструктуры среди других подобных структур. Например, в β - фазе системы V–H (D) один из параметров куба (Z ось) удлинена примерно до 40 % за счет водорода в Oz расположении, энергия которого была понижена, в свою очередь, тетрагональной дисторсией. Гидриды, в которых расположены предпочтительно в местонахождениях в решетке ОЦК, включают V_2H , V_3H_2 , и VH $(V_2bHo, V_3bH_2o u VbHo)$ соответственно; и в которых они упорядочиваются в T местонахождениях, включают Nb4H3, NbH, Ta₂H, Ta₄H₃ и TaH (Nb₄bH₃t, NbbHt, Ta₂bHt, Ta₄bH₃t и TabHt).

Гидриды, имеющие эти стехиометрические композиции, могут иметь полностью упорядоченные структуры. Несмотря на большое количество междоузлий, потенциально доступных в решетке ОЦК, композиции этих основанных гидридов довольно ограничены, а именно $x = [H] / [M] \le 4$. Большинство других более сложных гидридов имеет структуры, основанные на решетках ГПУ и ГЦК. Эти гидриды представлены в табл. 5.1.

Таблица 5.2. Гидриды переходных металлов. Структуры металлической решетки обозначены как h (гексагональная), f (ГЦК) или о (орторомбическая).

		• / •					
			Cr ^{h,f} H	Mn ^{h,f} H	Fe ^{h,f} H	Co ^{h,f} H	Ni ^f H
ScfH ₂	Ti ^f H ₂	V ^f H ₂	Cr ^h H ₂				
			Mo ^h H	Tc ^h H	Ru ^h H	Rh ^f H	PdfH
Y^fH_2	Zr ^f H ₂	NbfH ₂					
Y ^h H ₃							
				Re ^h H			
LnH ₂ *	Hf ^f H ₂						
LnH ₃ *							
*							
La ^f H ₂	Ce ^f H ₂	Pr ^f H ₂	Nb ^f H ₂	Sm ^f H ₂	Eu°H ₂	Gb ^f H ₂	
La ^f H ₃	Ce ^f H ₃	Pr ^f H ₃	Nb ^{f,h} H ₃	Sm ^h H ₃	-	Gb ^h H ₃	
Th ^f H	DyfH	HohH	Fr ^f H	TmfH	Vh ⁰ H	LufH	

Среди моногидридов переходных металлов, NiH, RhH и PdH, как известно, встречаются только структуры типа NaCl, где все О поры заполнены атомами Н (NifHo, RhfHo и PdfHo). МоН, TcH, RuH и ReH сформированы на основе гексагональной структуры (ГПУ), принимая во внимание, что CrH, MnH, FeH и CoH появляются в ГЦК или ГПУ структурах, в зависимости от условий получения. Структура ГПУ в CrH, MnH, и TcH, как известно, является структурой NiAs, в которых все О поры решетки ГПУ заполнены атомами Н (CrhHo, MnhHo, и TchHo). Недавние исследования FeH (FeH0.88) показали, что гидрид имеет двойную ГПУ (4Н) структуру.

Большинство этих моногидридов синтезировано при высоких водородных летучестях (или под высокими водородными давлениями или при электролитическом насыщении).

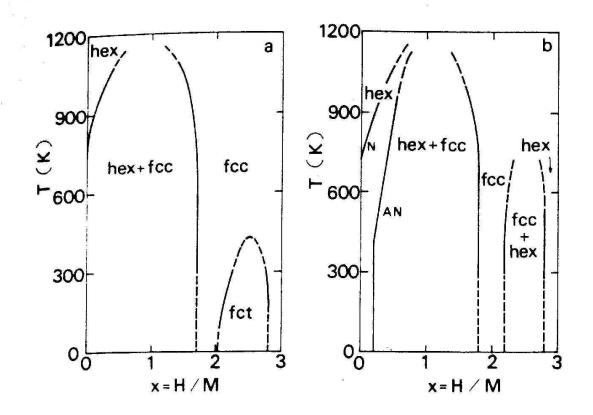
В ряде этих случаев, при более низких водородных концентрациях, подстехиометрические гидриды сформированы упорядочением вакансий в водородной подструктуре. В системе Pd – H две таких упорядоченных структуры [I44/amd и I4/m (Ni4Mo]) встречаются при водородных концентрациях выше, чем область спинодального распада при температурах приблизительно 50 К. "50 К аномалия", которая наблюдалась в удельной теплоемкости, электрическом удельном сопротивлении и внутреннем трении,

Намного более общая структура дигидридов – типа CaF2, в которой T поры в решетке ГЦК заполнены атомами H (MfH2t). Все дигидриды, перечисленные здесь, кроме EuH2 и YbH2, имеют эту структуру. В Ті, Zr и Hf тетраэдрические нарушения в структуре CaF2, в которой одна из кристаллографических осей укорачивается, возникает концентрация Н выше, чем критические значения, x = 4.96, 4.66 и 4.86, соответственно, при слабой зависимости от температуры. Отношение осей с / а уменьшается с увеличением Н концентрации, достигая 0.984 0.945, и 0.887, соответственно, при x = 2.0. Трехвалентные металлы Sc, Y и редкоземельные элементы могут быть, грубо, выделены в две группы, согласно относительной устойчивости различных гидридных фаз.

Схема фазовых диаграмм этих систем показана на рис. 5.1.

Одна из специфических особенностей кубических дигидридных- тригидридных фаз заключается в том, что происходит уменьшение объема с ростом концентрации Н в диапазоне $x \approx 2.0 \div 2.5$, и после этого они остаются почти постоянными. Полагают, что это является результатом различной особенности связи атомов местонахождениях и Т местонахождениях. Гексагональные тригидриды вообще рассматриваются как переходные структуры, прежде чем будет получена стабильная тригидридная фаза. Нейтронные эксперименты дифракции на НоН, показали, однако, что структура является слегка различной. Позиции Н атомов слегка смещены относительно начальных положений Т и О пор, создавая элементарную ячейку в три раза большую (а $\rightarrow 3^{1/2}$ а).

В отличие от кубических тригидридов объем гексогональных тригидридов больше на 8÷40 %, чем в дигидрах.



Фазовые диаграммы редкоземельный металл — водород, классифицированные в трех группах: а) легкие редкоземельные металлы образуют кубические тригидриды (La, Ce, Pr, Nd); б) тяжелые редкоземельные элементы и Y образуют гексагональные тригидриды с дальнейшим подразделением с нормальной термической растворимостью (Sm, Cd< Dy, Er, Tb) и анормальной термической растворимостью (Ho, Tm. Lu. Y. Sc), отмеченные N и AN, соответственно

Термодинамика образования гидридов

Стабильность гидрида определяется теплотой его образования, которая обычно известна, поскольку энтальпия изменяется из-за образования гидрида при реакции четырех молей газа H с металлом. Обычно ее определяют на один атом H. Таким образом, теплота образования гидрида MH_{x} , Δh_{g} может быть определена из гипотетической реакции

$$\frac{1}{x_{\beta}}M + \frac{1}{2}H_2 \rightarrow \frac{1}{x_{\beta}}MH_{x_{\beta}} \tag{5.48}$$

где x_{β} имеет некоторый диапазон значений вблизи рациональных значений, соответствующих стехиометрическим композициям. Фактически гидрид сформирован гидрированием твердого раствора (α -фазы) через реакцию

$$\frac{1}{x_{\beta} - x_{\alpha}} MH_{x_{\alpha}} + \frac{1}{2} H_{2} \to \frac{1}{x_{\beta} - x_{\alpha}} MH_{x_{\beta}}$$
 (5.49)

Запись изменения энтальпии и энтропии этой реакции как $\Delta h^{\alpha o \beta}$ и $\Delta s^{\alpha o \beta}$ можно выразить через равновесное состояние как

$$\Delta h^{\alpha \to \beta} - T \Delta s^{\alpha \to \beta} = 0 \tag{5.50}$$

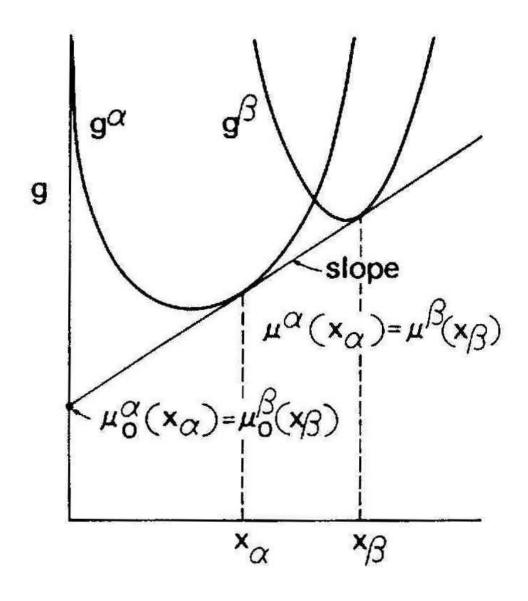
Рассмотрим кристалл, состоящий из $N_{_{0}}$ металлических атомов и n водородных атомов. Свободная энергия Гиббса системы, G, может быть написана в терминах химпотенциала металлического образца, $\mu_{_{0}}$, и водорода, μ :

$$G = N_0 \mu_0 + n\mu \tag{5.51}$$

$$\mu_0 = \left(\frac{\partial G}{\partial N_0}\right)_{p,T,n} \tag{5.52a}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T,N_0} \tag{5.52b}$$

В x–g диаграмме для данный p, T, наклон касательной к g (x) кривой при данных x, и μ_o пересекает ее при x = 0.



Свободная энергия Гиббса двух фаз, g_{α} и g_{β} как функция водородной концентрации x

Условия, которые будут удовлетворять равновесию между твердым раствором МНхα и гидридом МНхβ, и водородным газом:

$$\mu_0^{\alpha}(p, T, x_{\alpha}) = \mu_0^{\beta}(p, T, x_{\beta})$$

$$\mu^{\alpha}(p, T, x_{\alpha}) = \mu^{\beta}(p, T, x_{\beta})$$

$$= \frac{1}{2}\mu^{g}(p, T)$$
(5.56)
$$= \frac{1}{2}\mu^{g}(p, T)$$

Для газообразного состояния выражение химипо $\ \, \epsilon = \ \, \epsilon =$

$$\frac{1}{x_{\beta} - x_{\alpha}} \int_{x_{\alpha}}^{x_{\beta}} \mu(x) dx = \mu(x_{\alpha}) = \mu(x_{\beta}) = \frac{g(x_{\beta}) - g(x_{\alpha})}{x_{\beta} - x_{\alpha}}$$

Это так называемое распределение Максвелла (см. (5.43, 5.44). В вышеупомянутых трех уравнениях (5.56-5.58) только одна из четырех переменных $(p, T, x_{\alpha}, x_{\beta})$ может рассматриваться как независимая. (Эквивалентно правило фаз Гиббса показывает, что число степеней свободы - f = C — P + 2 = 2 - 3 + 2 = I.) Таким образом, если мы выбираем температуру T как независимую переменную, другие переменные однозначно определены как функции T в условиях равновесия. Предположим, что температура возрастает на dT и система достигает нового равновесного состояния, сопровождаемого соответствующими изменениями μ на dμ, и т.д. Таким образом, получаются следующие отношения:

$$\frac{d\mu_0^{\alpha}}{dT} = \frac{d\mu_0^{\beta}}{dT} \tag{5.59}$$

$$\frac{d\mu^{\alpha}}{dT} = \frac{d\mu^{\beta}}{dT} \tag{5.60}$$

(5.64)

$$=\frac{1}{2}\frac{d\mu^g}{dT}$$

18

Отдельные значения энтальпии и энтропии формирования гидридов даются в табл. 5.2. При сравнении этих значений с теплотами растворения (табл. 4.1), видим, что $\Delta H\alpha \rightarrow \beta$ и Δ*H*ох для данного металла принимают близкие значения и их изменение поперек периодической таблицы также очень похожи. *Таким образом, электронная структура* металлического атома более важна, кристаллическая структура или водородное содержание в определении этих значений энтальпии. Относительно энтропии сразу отметим, что $\Delta S\alpha \rightarrow \beta$ и ΔSx принимают почти те же значения во всех случаях, по существу определяемые обращением в нуль энтропии водородного газа.

Таблица 5.3.. Теплосодержание и энтропия формирования гидридов

Система	$\Delta H^{\alpha o \beta}$	$\Delta S^{\alpha \to \beta} / k$	T(°C)
Li-LiH	-0.82	-8.1	600-900
Na-NaH	-0.59	-9.8	500-600
K-KH	-0.61	-10.1	288-415
Rb-RbH	-0.56	-10.2	246-350
Cs-CsH	-0.59	-10.2	245-378
Mg-MgH ₂	-0.77	-8.1	440-560
Ca-CaH ₂	-0.95	-8.4	600-800
Sr-SrH ₂	-1.03	-9.4	< 1000
Ba-BaH ₂	-0.91	-8.6	470-550
Sc-ScH ₂	-1.04	-8.7	> 600
Y-YH ₂	-1.18	-8.7	600-950
YH ₂ -YH ₃	-0.93	-8.3	250-350
La-LaH ₂	-1.08	-9.1	600-800

Предельная растворимость

Предельная растворимость означает, что существует максимальная концентрация водорода в твердом растворе (α -фаза) в равновесии с сосуществующим гидридом (β фаза). Граница фаз α – $(\alpha+\beta)$, обозначенная x_{α} как функция температуры, называется линией растворимости твердого раствора. Для экспериментального определения предельной растворимости обычно используют методы измерения электрического удельного сопротивления или удельной теплоемкости как функции температуры для образцов с данными концентрациями водорода. В некоторых случаях также проводились измерения внутреннего трения. Обычно электрическое удельное сопротивление увеличивается с температурой, как следствие растворение гидридной фазы, потому что удельное сопротивление, вообще говоря, больше в неупорядоченных состояниях, чем в упорядоченных.

Положительная аномалия в удельной теплоемкости при растворении гидрида означает, что энтальпия формирования α фазы выше, чем в β - фазе. В измерениях внутреннего трения дополнительные потери энергии, называемые пиком осаждения, наблюдаются в двухфазной области сосуществования. Во всех этих экспериментах обычно наблюдается гистерезис: точка завершения растворения при нагреве выше, чем это соответствует началу осаждения при охлаждении. Так как переохлаждение обычно наблюдается при формировании упорядоченной фазы в отличие от разупорядоченной фазы, точки, определенные при нагревании, как полагают, лучше представляют предельную растворимость. Термодинамика для предельной растворимости следующая.

Термодинамика для предельной растворимости следующая. Отметим, что в рассматриваемой проблеме только условие (5.57), $\mu_{\alpha}(x_{\alpha}) = \mu_{\beta}(x_{\beta})$ должно учитываться среди трех других условий равновесия (5.56–5.58). Кроме того, ввиду незначительных отклонений от стехиометрии в β -фазе в сравнении с α -фазой вкладом конфигурационной энтропии для стадии β - фазы можно пренебрегать. Следовательно,

$$h^{\alpha}-Ts^{\alpha nc}+kT\ln Z_{\alpha}=h^{\beta}-Ts^{\beta}$$
 (5.81) где Z_{α} обычно записывается как $x\alpha$ / $(r-x_{\alpha}$,). Таким образом, мы имеем
$$kT\ln Z_{\alpha}=-\left(h^{\alpha}-h^{\beta}\right)+T\left(s^{\alpha nc}-s^{\beta}\right)= \qquad (5.82)$$
 $=-\Delta H_{solv}+T\Delta S_{solv}$ (5.83)

где ΔH solv и ΔS solv называются энтальпией и энтропией растворения соответственно. Пока они являются независимыми от температуры, график Аррениуса предельной растворимости должен представлять прямую линию. Фактически все параметры в правой части (5.82) зависят от температуры, главным образом из-за колебаний в оптическом диапазоне частот (оптическая мода) атомов водорода, но температурная зависимость этих двух фаз почти совпадает, когда водородные атомы занимают тот же самый тип местонахождений в этих двух фазах. Даже размещение местонахождения различно, совпадение обычно намного лучше, чем в случаях, когда имеет место твердогазовое равновесие.

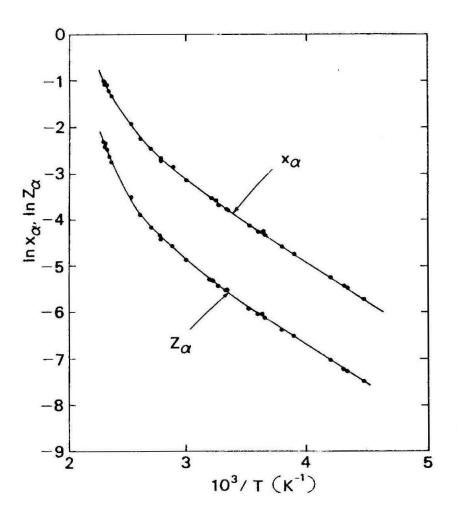


Рис.5.3. Графики Аррениуса для линий растворимости $x_{\alpha}(T)$ и $Z_{\alpha}(T) = x_{\alpha}(6-x_{\alpha})/(6-4x_{\alpha})2$ в V – H

При более высоких температурах возрастают отклонения от прямых линий на графике Аррениуса, один из типичных которых показан на рис. 5.3 для Н в V. При анализе высокотемпературных данных должно быть отмечено: сначала, при температурах, где x_{β} [(α + β) – β граница] становится зависимым от температуры, h_{β} может также зависеть от температуры и вышеупомянутые обсуждения, основанные для условия постоянного состояния, становятся некорректными.

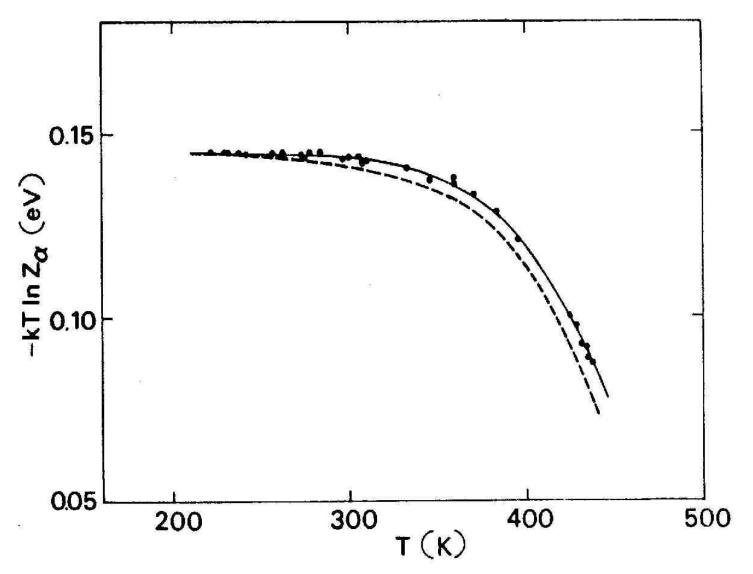


Рис.5.4. График зависимости kTlnZα от T для термической растворимости в системе V-H

Во-вторых, как только $x\alpha$ становится порядка единицы, необходимо ввести $\ln Z\alpha$ вместо $\ln x\alpha$. Такое графическое использование выражения Боуреау (5.44), $Z\alpha = x$ (6 – x) / (6 – 4x) 2 также включено в рис.5.3. На этом графике отклонение при высоких температурах становится даже более заметным.

Восходящая кривизна графика Аррениуса могла бы указывать на то, что энтальпия и энтропия растворимости зависят от температуры.

Как было найдено в случае V, имеется довольно большой изотопический эффект в предельной растворимости как следствие влияния изотопов на фазовые диаграммы, которые показаны на рис. 5.3. Это весьма уникальное наблюдение может быть понято как следствие из различных размещений водорода в α и β - фазах. И H и D занимают преимущественно T поры в α - фазе и O в поры β - фазе, имея, соответственно различные колебательные моды в оптическом диапазоне частот. Изменения в h_{α} - h_{β} и $s_{\alpha nc}$ - s_{β} недостаточно большие, чтобы вызывать температурную изотопическую зависимость этих параметров.

Влияние водорода на относительную устойчивость аллотропических форм металлов

В металлах, в которых происходят различные аллотропические превращения, на относительную устойчивость этих переходов воздействует растворение водорода. Пример показан на рис. 5.5 для системы Zr–H. Здесь *температура перехода* ГПУ→ОЦК понижается при растворении водорода, формируя очень широкое ОЦК (β) - фазовое поле, которое рассматривается как высокотемпературная стадия эвтектоидной реакции между ГПУ (α) - фазой и ГЦК (δ) фазой со структурой СаГ, Тот факт, что ОЦК фаза стабилизирована относительно ГПУ фазы, может быть понят, отмечая, что частичная конфигурационная энтропия для данной водородной концентрации большая в ОЦК фазе из-за большего числа количества доступных междоузлий. Фазовые диаграммы систем Ti – H и Hf – H очень похожи.

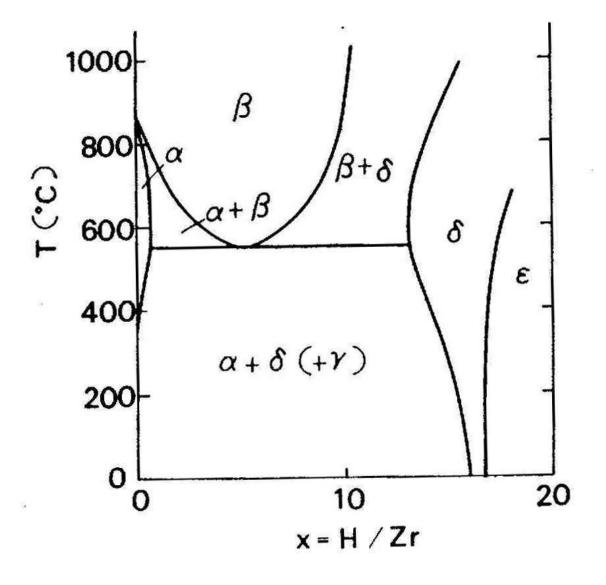


Рис.5.5. Фазовая диаграмма для системы Zr-H

В Fe-H системе, ГЦК (γ) – фазовое поле становится более широким при растворении водорода, хотя количество междоузлий меньше в ГЦК, чем в ОЦК фазе. Водород действует как стабилизатор ГЦК (γ) системе Mn – H, но в системе Co – H температура перехода ГПУ \rightarrow ГЦК (γ) повышается при растворение водорода. В этих системах водород, как полагают, вызывает дополнительные эффекты через изменения в магнетизме.

Влияние водорода на точке плавления металлов достаточно систематически не изучалось, но ограниченные данные по растворимости водорода в металлах, находящихся в жидком состоянии все-таки имеются. Значения коэффициента распределения, определенного как отношение растворимости при температуре ликвидуса (x_{l}) к таковому для твердого тела (x_{s}) , приведены в таблице 5.3. Из этих данных следует, что под этим водородным давлением растворимость водорода увеличивается при плавлении. Поскольку эксперименты были выполнены при 4 атм H_2 газа, предельная растворимость лежала в области x=10-4÷10-2, и прямые наблюдения некоторых изменений в точках плавления аппаратурно были невозможны. 30

Однако тот факт, что x_L/x_s всегда больше, чем единица, позволяет считать, что введение водорода в общем случае снижает температуру плавления.

Коэффициент распределения. Отношение растворимости водорода в жидком состоянии к его растворимости в твердом состоянии при давлении водорода (H₂) 1 атм.

	Al	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	U
Мета								
ЛЛ								
Коэф фици	14,6	1,35	1,87	2,25	2,32	3,22	2,93	1,62
ент								
распр								
еделе								
ния								31

Эксперименты на системах V–H и Ti–H, выполненные под давлением, позволили определить точки плавления при более высоких водородных концентрациях (рис. 5.4). Результаты показали, что точки плавления действительно понижаются при растворении водорода: кривая солидуса снижается примерно на 200 °C при увеличении водородной концентрации $\Delta x \sim 0.4$. Эта скорость почти та же, что наблюдается для других междоузельных атомов в переходных металлах и, как полагают, является типичным для металл-водородных систем.

Table 1.3. Number and size of interstitial sites

Structure	fcc and	hcp $(c/a = 1.633)$	bcc	
Sitea	О	Τ	O	T
Number ^b	1	2	3	6
Size ^c	0.414	0.225	0.155	0.291

^{*}O: octahedral sites, T: tetrahedral sites.

^b Number per M atom.

^c Maximum sphere radius to be accommodated in interstitial space formed by M-atom spheres. In units of M-atom sphere radius.

Система	$\Delta H^{\alpha o eta}$	$\Delta H^{\alpha o eta}$	$\Delta S^{\alpha o \beta} / k$
LaH ₂ -LaH ₃	-0.87		ΔΔ ' / Κ
Ce-CeH ₂	-1.07	-8.9	600-800
CeH ₂ -CeH ₃	-1.24	_	_
Pr-PrH ₂	-1.08	-8.8	600-800
Nd-NdH,	-1.10	$-8.8 \Delta S^{\alpha \to \beta} / k$	650-840
Sm-SmH ₂	-1.16	-9.8	-
Gd-GdH,	-1.02	-7.9	600-800
Er-ErH,	-1.18	-9.4	-
Τi(ΓΠУ)-TiH,	-0.68	-6	< 300
Zr(ΓΠУ)-ZrH ₂	-0.98	-9	400-550
Hf-HfH,	-0.68	-6	600-900
V-VH _{0.5}	-0.37	-6.5	0-100
V-VH ₂	-0.21	-9	50-120
Nb-NbH _{0.65}	-0.48	-8	0-80
Nb-NbH ₂	-0.21	-8	25
Ta-TaH _{0.5}	-0.41	-6	< 50
Mn(α)MnH	-0.11	-7 (принятый)	450-730
Ni-NiH	-0.30	-7 (принятый)	20
Pd-PdH _{0.5}	-0.40	-5	-78-175