# 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 неупорядочных 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 Н. 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,  $\Delta H$ so, полученную для сплавов, легированных переходными металлами группы IV-VI. Полная корреляция между  $\Delta H$ so и средним отношением "электрон к атому" (e/a) 



Рис.6.1. Теплота растворения водорода при бесконечном разбавлении,  $\Delta$ Hso в сплавах замещения как функция электрон-атомного отношения, *e*/*a* . Ø: V-Fe,  $\nabla$  Mo-Zr,  $\mathbf{\nabla}$ : **Mo-Ti**, □: **Ti-Mo**, **A**: **Mo-V**, **\Delta Mo-Nb**, : **TiMo**, : **Ti-Re**, : **Ti-Nb**, : **Ti-Mo**, : **Ti-Nb**, : **Nb-Mo**, : **Nb-Pd**, : **Nb-Mo**, : **Nb-Re**, : **V-Ni**, : V-Cr, : V-Co, : V-Cr, : V-Ti, : V-Cr

Кроме того, крутые линии, наблюдаемые для Мо–V и сплавов Mo-Nb близко к Mo стороне, и широкий минимум, наблюдаемый для сплавов Ti-Mo вблизи Ti, как известно, являются скоррелироваными с наблюдаемыми аномалиями B коэффициенте электронной удельной теплоемкости үе. С другой стороны, некоторая корреляция была найдена между Δ*H*so и постоянной кристаллической решеткой. Таким образом, в этих случаях электронное взаимодействие – намного более важный фактор в определении Δ*H*so, чем количественный (объемный) эффект. В случае Pd ситуация отлична. На рис. 6.2 показан подобный график, *ΔН*so в зависимости от *е/а*, для сплавов на основе Pd. Никакой систематической закономерности не наблюдается, за исключением того, что несколько кривых показывают общий минимум при е/а = 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 Δ*H*so в палладии.



Рис.6.2. Теплота растворения водорода при бесконечном разбавлении, ΔHso в сплавах палладия как функция электронатомного отношения, *e/a*. : V, : Mn, : Co, : U, : Ni, : Cu, : Rh, : Ag, : Sn< : Ce, : Ir, : Pt, : Au, : Pb <sup>6</sup>

Фактически лучшая корреляция была найдена, когда ΔHso нанесены против значения постоянной кристаллической решетки, как это показано на рис. 6.3. Δ*H*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  $\Delta H$ so Из данных рис. 6.3 с помощью метода наименьших квадратов, исключая Си и данные по Се, можно получить эмпирическую формулу

$$\frac{\partial \Delta H_s^0}{\partial \ln V} = -223 \, \kappa Д ж/\Gamma - a ext{том}.$$

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

$$\frac{\partial \Delta H_{s}^{0}}{\partial \ln V} = -K_{0}\upsilon_{H} = -325 \, \kappa Д \# / \Gamma - \text{атом},$$



Рис.6.3. Теплота растворения водорода при бесконечном разбавлении, ДНSO В СПЛАВАХ РО КАК ФУНКЦИЯ ПАРАМЕТРА решетки использование  $K_0 = 1923$  ГПа и  $v_{\rm H} = 2.8$  Å<sup>3</sup>. Если мы включаем растворенные вещества Си и Се, корреляция между  $\Delta H$ so и постоянной кристаллической решетки становится заметно меньшей. Можно отметить, что отсутствует возможность объяснить наблюдаемое изменение в  $\Delta H$ 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 c1 и c2 для данного металла растворителя.

Таким образом, попытки скоррелировать влияние легирования на Δ*H*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 результатов по влиянию легирования могут быть получено при исследовании энтропии растворов при бесконечном разведении  $\Delta Ss$ . На рис. 6.4 показано, что в сплавах на основе Pd, ΔSs 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 Н.

Подобные наблюдения были сделаны в Ті, V и сплавах Nb, как это показано на рис. 6.5. Единственное исключение – для Ті и V, в котором ΔSs увеличивается с увеличением концентрации Ті. Это может понято, поскольку атомы Ті действуют в V как ловушки для H атомов. Из этих результатов по определению ΔSs 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,  $\Delta$ Sso, как функция концентрации. : Mn, : Fe, : Co, : U, : Ni, : Cu, : Rh, : Ag, : Sn, :Ce, : Ir, : Pt, : Au, : Pb



Рис.6.5. Энтропия растворения при бесконечном разбавлении, ΔSso, 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  $\Delta H$ 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, ΔHs , 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 Solubiliti 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 Н с увеличением концентрации растворенного вещества в сплавах Nb-Ti. Подобные результаты были также получены для V и Мо в Nb. Изменение TSH в широких пределах композиций сплава видно на рис. 6.8, где показаны предельные растворимости при 250 К 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 17 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  $\alpha$  и  $\beta$  фазами псевдобинарной системы MHx, где M =  $A_{1-y}B_y$ . Предположим, что гидридная фаза имеет почти постоянную композицию MHx. На рис. 5.2 видно, что функция свободной энергии  $g_{\beta}$  имеет очень острый минимум, т. е.

$$x_{\beta} \approx a,$$
 (0.1)  
 $g^{\beta}(x_{\beta}) \approx const =$  (6.2)

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

$$\mu^{\alpha} = \mu^{\alpha n c} + kT \ln \frac{x}{r - x}, \qquad (\varepsilon.9)$$

Для фазы α запишем

$$\mu_0^{\alpha} = \mu_0^{\alpha nc} + k Tr \ln \frac{r - x}{r}, \qquad (6.4))$$

Получаем следующие выражения:

$$\mu_0^{\alpha} = \mu_0^{\alpha n c} + k T r \ln \frac{r - x}{r}, \qquad (6.5)$$

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

Равновесное состояние, условие общей касательной может бы кзаписано так: ga - (µ000 + аµ

$$\left(\frac{\partial g^{\alpha}}{\partial x}\right)_{a} = \frac{g_{a} - g^{\alpha}}{a - x}$$
(6.7)

следовательно,

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

Замена

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

Для свободной энергии формирования гидрида MHx в H2 газе в стандартном состоянии

$$\Delta \mu^{\alpha} = \mu^{\alpha n c} - \frac{1}{2} \mu^{g 0}, \qquad (6.10)$$

в результате получаем

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

(6.11)

Отметим здесь, что левая часть – возрастающая функция концентрационном диапазоне, представляющем B X 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 Н в α- фазе соответственно к более высоким значениям.. Предполагается, что металлы А и В имеют ту же самую структуру и формируют идеальный раствор. Что касается гидридов, необходимо учесть то, что гидрид АНα, который сосуществует с α - АНх, не может быть изоморфным с гидридом BHb, который сосуществует с β - BHx. В малолегированных сплавах имеет место локальное взаимодействие между Н и атомами растворенного вещества в α - фазе, свойства гидридной фазы ответственны за изменение TSH. 22

## Растворение водорода. Захват и блокировка

B большинстве предшествующих исследованиях принималось, что Н 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 Н частично полностью исключены ИЗ ИПИ 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 Н таково, что число путей распределения *п* атомов по этим местонахождениям становится максимальным для данной полной энергии. Согласно статистической физике распределение Ферми – Дирака в этом случае имеет вид

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

где µ - химический потенциал Н атомов.

предположим, что имеются атомы примеси, которые понижают первоначальную энергию местонахждения *E*о до энергии связи *E*b. Запись общего количества местонахождений как *N* и количества нарушенных местонахождений *N*d можно представить (6.13) как 24

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

из которого получаем

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

Здесь, как и прежде, концентрации написаны как отношения к числу М. атомов, r = N/No, x = n/No,  $r_d = Nd / No$ ,  $u \Theta = \exp(Eb/kT)$ . Можно говорить, что атомы примеси или улавливают, или блокируют атомы Н 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 >> *kT*) второй терм в (6.14) становится (6.16)

$$\mu \approx E_0 + kT \ln \frac{x}{r' - x},$$
<sup>25</sup>

, r = N/No, x = n/No, rd = Nd / No,  $u \Theta = \exp(Eb/kT)$ .

В случае сильного блокирования (-*E*b >> *kT*), второй терм в (6.14) становится маленьким, и мы получаем

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

где *r* ' = *r* — *r*<sub>d</sub>. В случае сильного захвата в ловушку (*E*b >> *kT*), все Н атомы будут захвачены пока *x* < *r*d . В этом случае, первый терм в (6.14) невелик (*E*o —µ>> *kT*), и получаем

$$\mu \approx E_0 + kT \ln \frac{r - r_d}{r' - (x - r_d)}.$$
 (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 (Eb/kT = -10); отсутствие взаимодействия (при Eb = 0); захват (при Eb/kT = 10), с r = 1 и rd = 0.2. Когда Eb/kT становится большим по величине, стадии при Eo и Eo - Eb 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 *r*d = 0.2 и энергией связи *Eb/kT* =10; б) с захватом и блокировкой; в) с блокировкой пор с 28 концентрацией *r*d = 0.2 и энергией связи *Eb/kT* = -10

Рассмотрение как влияет легирование на спинодальный распад может быть выполнено, прибавляя терм – к химическому потенциалу в (6.15), или (616), 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:

$$x_{c} = (1 + r_{d}) x_{c0}, \qquad T_{c} = T_{c0} (1 - r_{d}),$$

сильное блокирование

$$x_{c} = (1 - r_{d}) x_{c0}, \qquad T_{c} = T_{c0} (1 - r_{d}),$$

где критическая точка в чистом металле растворителе представлена ( $x_{co}$ ,  $T_{co}$ ) 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. 29

Водород в аморфных сплавах

Большинство аморфных сплавов сформированы в результате быстро охлаждая расплав к комнатной температуре или ниже при скоростях охлаждения 10<sup>4</sup>÷10<sup>6</sup> К  $c^{-1}$ . 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 размолом на шаровой мельнице в элементарные металлические порошки за 30÷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,  $T_{cryst} = 200 \div 500$  °C,  $g_1$  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<sub>2</sub> 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 (ЕТМ: 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 Zr50Ni50

### 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 37

. 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  $Pd_{80}Si_{20}$  и  $Ni_{34}Pd_{48}P_{18}$ , имеют нормальное объемное расширение с ~ 2.5 Å<sup>3</sup>, которое происходит при концентрациях Н приблизительно 10<sup>-4</sup>, но при более низких концентрациях имеет место объемная усадка с vH ≈ -1.5 Å<sup>3</sup>. Это показывает, что атомы Н до концентрации 10<sup>-4</sup> заполняют глубокие ловушки, природа которых все еще 38 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* + d*E*, дается формулой

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

и общее количество местонахождений

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

Число Н 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,

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

41

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* << µ, отношение между µ и *х* 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

$$erf(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{z} e^{-t^{2}} dt$$

где

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



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 Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> при 295 К в зависимости от обратной функции ошибок erf-1 |1-2x|. Пунктирная кривая связывает химпотенциал с содержанием H – H взаимодействующих<sub>4</sub>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 45



Рис.6.15. Вариации температуры спинодального распада с распределения функции энергии связи водорода в порах. Ширина распределения 2Δ определяет силу H-H 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<sub>v</sub>Ni<sub>1-v</sub> и Ti<sub>v</sub>Pd<sub>1-v</sub>



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<sub>3</sub>Rh водородом в интерметаллической фазе при достаточно низких температурах (~ 200 °C). Измерения дифракции рентгеновских лучей, плотности и сверхпроводящих свойств подтверждали, что аморфные сплава, подготовленные гидрированием гидриды 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<br>(струк<br>тура)                           | B∖<br>A | L<br>a | C<br>e | P<br>r | N<br>d | S<br>m | E<br>u | G<br>d | T<br>b | D<br>y | H<br>o | E<br>r | Y | Z<br>r |
|-----------------------------------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---|--------|
| AB <sub>2</sub><br>(C15)                            | Fe      |        | 0      |        |        | 0      |        | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0 |        |
|                                                     | C<br>o  |        | 0      | 0      | 0      | 0      |        | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      |   |        |
|                                                     | Ni      | 0      | 0      | 0      |        | 0      |        | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0 |        |
| А <sub>3</sub> В<br>(LI <sub>2</sub><br>или<br>ГЦК) | Al      |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |   | 0      |
|                                                     | In      | Ο      | Ο      | Ο      | 0      | 0      |        |        |        |        |        |        |   | 0      |
|                                                     | G<br>a  |        |        |        | 0      | 0      |        |        |        |        |        |        |   |        |
|                                                     | R<br>h  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |   | 0      |
| A <sub>3</sub> B(D<br>O <sub>19</sub> )             | Al      | 0      | 0      | 0      | 0      |        |        |        |        |        |        |        |   |        |
| A <sub>2</sub> B(C<br>23)                           | Al      |        |        | 0      | 0      | 0      |        | 0      | 0      | 0      | 0      |        | 0 |        |

Только составы CeM<sub>2</sub> переходят в аморфными в широком диапазоне температур. Во всех этих сплавах переход в аморфное состояние имеет место при температурах немного ниже температуры декомпозиции в RH<sub>2</sub> и Fe, Co или RNi<sub>3</sub>.Наблюдения под электронным микроскопом показали, что формирование аморфной фазы в Zr<sub>3</sub>A1 при гидрировании начинается на дефектах в кристалле типа дислокаций и границ зерен.

Термодинамику HIA изучали дифференциальным термографическим анализом в Н2 атмосфере, в которой GdFe<sub>2</sub>H<sub>x</sub> переходит в аморфное кристаллический экзотермически вблизи 470 К. Это состояние 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 CXEME, показанной на рис. 6.20. Таким образом, переход в аморфное состояние может происходить только в случае преодоления кинетического барьера при ЭТИХ температурах.



 $x = H/GdFe_2$ 

Рис.6.20. Термодинамика (схема) вызванной введением водорода аморфизации в сплаве GdFe<sub>2</sub> 56