

Stanisław FILIPEK

UKŁADY Ni - Fe - H(D) I Ni - Co - H(D) W WARUNKACH
WYSOKIEGO CIŚNIENIA GAZOWEGO WODORU (DEUTERU).

Praca doktorska
wykonana pod kierunkiem
prof.dr Bogdana Baranowskiego
w Zakładzie Fizykochemii
Ciała Stałego IChF PAN

Warszawa , 1977 rok

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.166/78



7000000012071



B 166/78

S P I S T R E Ś C I

WSTĘP	iv
I. PRZEGLĄD DANYCH LITERATUROWYCH	1
1. <u>Układ Ni - Fe</u>	1
1.1. Wstęp	1
1.2. Własności termodynamiczne	2
1.3. Diagram fazowy układu Ni - Fe	7
1.4. Własności strukturalne	10
1.4.1. Struktury nieuporządkowane	10
1.4.2. Struktury uporządkowane	12
1.5. Niektóre własności elektronowe stopów NiFe	14
1.5.1. Opór elektryczny	14
1.5.2. Siła termoelektryczna	19
1.5.3. Stopy typu Invar i występujące w nich ano- malie	22
1.6. Wpływ ciśnienia na niektóre własności uk- ładu Ni - Fe	24
1.6.1. Równowagi fazowe	24
1.6.2. Własności magnetyczne	27
1.6.3. Opór elektryczny stopów Ni-Fe pod wysokim ciśnieniem	30
2. <u>Układ Ni-Fe-H</u>	32
2.1. Rozpuszczalność wodoru w układzie Ni - Fe w formie roztworów stałych	32
2.1.1. Rozpuszczalność wodoru w czystych pierwia- stkach	32
2.1.2. Rozpuszczalność wodoru w stopach Ni - Fe.	34
2.2. Wodorek niklu	37
2.2.1. Własności strukturalne i termodynamiczne.	37
2.2.2. Własności magnetyczne i elektronowe wodor- ku niklu	39

2.3.	Fazy wodorkowe w stopach niklu z żelazem...	41
3.	<u>Układ Ni - Co</u>	45
3.1.	Własności termodynamiczne i strukturalne ..	45
3.2.	Elektronowe własności układu Ni - Co	47
3.3.	Roztwory stałe wodoru w stopach NiCo	50
4.	Efekty izotopowe w niektórych układach typu metal przejściowy - wodór(deuter)	54
II.	CEL PRACY	58
III.	METODYKA EKSPERYMENTÓW I PRÓBKI	60
1.	<u>Próbki</u>	60
2.	<u>Aparatura</u>	61
3.	<u>Pomiar oporu elektrycznego</u>	65
3.1.	Pomiar oporu elektrycznego w temperaturze pokojowej	65
3.2.	Pomiar oporu elektrycznego w temperaturach wyższych	67
3.3.	Pomiary oporu elektrycznego w temperaturach niskich	70
4.	<u>Pomiary siły termoelektrycznej</u>	70
5.	<u>Nasywanie próbek wodorem w warunkach wysokich ciśnień i temperatur</u>	73
6.	<u>Analiza rentgenowska</u>	74
7.	<u>Analiza masspektrometryczna</u>	75
IV.	WYNIKI	76
1.	<u>Układ Ni-Fe-H</u>	76
1.1.	Pomiary oporu elektrycznego	76
1.1.1.	Stopy zawierające 0 - 36 % Fe	76
1.1.2.	Stopy zawierające 36 - 65 % Fe	88
1.1.3.	Stopy zawierające 70 - 100 % Fe	88
1.2.	Niskotemperaturowe pomiary oporu elektrycznego niektórych stopów NiFe po nasyceniu wo-	

dorem pod wysokim ciśnieniem	93
1.3. Opór elektryczny stopów Ni-Fe w warunkach wysokich ciśnień i temperatur	97
1.4. Siła termoelektryczna stopów Ni-Fe w funkcji ciśnienia wodoru w temp. 25 ^o C	99
1.4.1. Stopy zawierające od 0 do 36 % Fe	101
1.4.2. Stopy zawierające od 36 do 66 % Fe	104
1.4.3. Stopy zawierające ponad 66 % Fe	106
1.5. Pomiar rentgenowski. Oznaczanie stężeń wodoru	107
1.6. Nasycanie żelaza wodorem w warunkach wy- sokich ciśnień i temperatur	111
2. <u>Układ Ni-Fe-D</u>	112
3. <u>Układy Ni-Co-H i Ni-Co-D</u>	118
V. DYSKUSJA WYNIKÓW	126
VI. PODSUMOWANIE WYNIKÓW	142
VII. DODATEK	148
VIII. LITERATURA CYTOWANA	155

WSTĘP

W niniejszej pracy przedstawione zostały wyniki badań nad układami Ni-Fe-H , Ni-Fe-D oraz - w znacznie węższym zakresie - nad układami Ni-Co-H i Ni-Co-D . Spodziewając się , że dla uzyskania wysokich stosunków H/Me (Me = Ni , Co , Fe) konieczne będą duże aktywności wodoru , zdecydowano się skorzystać z techniki wysokociśnieniowej , która w szeregu innych przypadków (np. Cr - H/D/ , Pd - H/D/ , Mn - H) umożliwiła wytworzenie - w dobrze określonych warunkach termodynamicznych - faz o wysokiej zawartości wodoru.

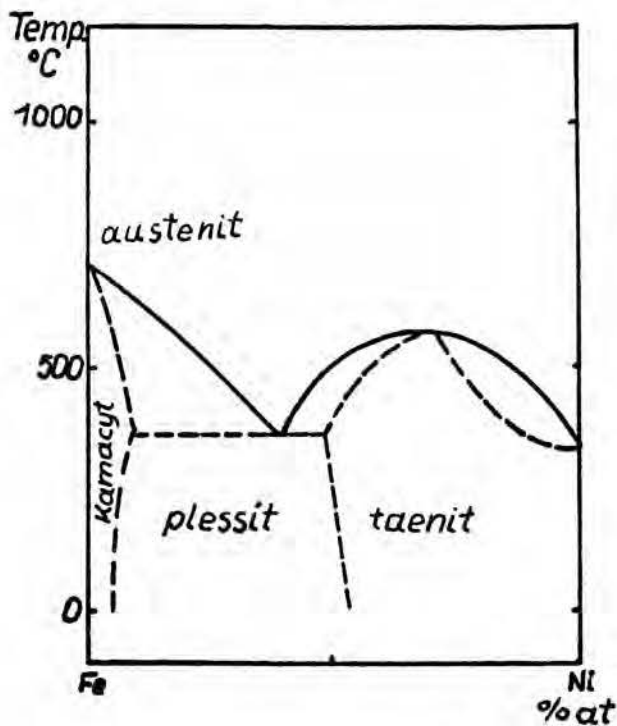
Warunki tworzenia i rozkładu faz wodorkowych wyznaczano mierząc , w stałej temperaturze , opór elektryczny i siłę termoelektryczną próbek w funkcji ciśnienia wodoru (deuteru) . Wyniki tych pomiarów konfrontowano z oznaczeniami rentgenowskimi i masspektrometrycznymi. Dane te posłużyły do obliczenia potencjałów termodynamicznych tworzenia poszczególnych faz . W powiązaniu z tym zagadnieniem omówiono we wstępie literaturowym własności strukturalne i termodynamiczne układów Ni-Fe , Ni-Co oraz Ni-Fe-H/D/ i Ni-Co-H/D/ . Mając jednak na uwadze rozszerzenie interpretacji uzyskanych wyników poza rozważania termodynamiczne uznano za celowe omówić także niektóre własności elektronowe tych układów . Przedstawiono też dane literaturowe dotyczące zachowania się tych układów w warunkach wysokich ciśnień .

I. PRZEGLĄD DANYCH LITERATUROWYCH .

1. Układ Ni - Fe.

1.1. Wstęp .

Stopy Ni - Fe występujące w przyrodzie pod postacią meteorytów (meteoryty są najczęściej stopami Fe - Ni o zawartości 5 - 25 % Ni) znane były i cenione już w starożytności ze względu na swoje wyjątkowe własności wytrzymałościowe. W XIX wieku Faraday (1) próbował dla celów praktycznych wytworzyć stopy o składzie zbliżonym do meteorytów . Systematyczne badania układu Ni - Fe podjęto w końcu ubiegłego stulecia . W roku 1904 Osmond i Cartaud (2) zidentyfikowali i opisali trzy fazy (bcc - kamacyt ; fcc - taenit ; mieszanina kamacytu i taenitu - plessit) spotykane w metalicznych meteorytach . Na tej podstawie opracowali oni diagram fazowy dla układu Ni - Fe . Diagram ten przedstawiono na rys. 1 .



Rys. 1 . Układ Ni - Fe według Osmonda i Cartaud (2)

Jak wykazały późniejsze badania , faktyczny diagram fazowy układu Ni - Fe ma jednak postać zupełnie inną.

Szereg anomalnych właściwości niektórych stopów należących do układu Ni - Fe opisał Guilleaume (3). Równocześnie Hopkinson (4) wykrył , że stopy zawierające 25 % Ni nie wykazują magnetyzmu , zaś przy wyższych stężeniach niklu odznaczają się indukcją magnetyczną , jakiej nie można było się spodziewać w oparciu o proste obliczenia wykonane dla danego składu . Dzięki dalszym pracom podjętym przez Arnol- da i Elmena (5) oraz Yensena (6) okazało się , że stopy zawierające ponad 35 % Ni mają początkową przenikalność magnetyczną dużo wyższą niż żelazo lub jakikolwiek znany wówczas materiał .

Obecnie stopy Fe - Ni , ewentualnie z dodatkiem jeszcze innych składników , są szeroko stosowane w mechanice (materiały konstrukcyjne o wysokiej wytrzymałości , np. stale "Maragin"), elektronice i elektrotechnice (Mumetal , Permalloye , Invary) oraz w innych dziedzinach techniki (np. Platynin).

1.2. Własności termodynamiczne.

Jakkolwiek własności fazowe , strukturalne i e- lektronowe układu Ni - Fe były przedmiotem bardzo wielu prac , to stosunkowo niewiele danych wyprowa- dzono na drodze badań termodynamicznych . Badania termodynamiczne prowadzone były z reguły w tempera- turach wysokich ; często nawet powyżej temperatury topnienia.

Pośród istniejących danych literaturowych nie ma zgodności co do termodynamicznych własności ukła-

du Ni - Fe . Dotyczy to nawet zagadnień o charakterze podstawowym.

Kubaschewski i Goldbeck (7) , a wkrótce potem Oriani (8) wyznaczali niektóre wielkości termodynamiczne układu Ni - Fe wychodząc z oszacowania aktywności żelaza w fazie δ dokonanego na podstawie pomiaru ciśnień wodoru (występującego w mieszaninie z parą wodną o ustalonej prężności) w kontakcie z żelazem i osobno z danym stopem Ni - Fe . Pomimo przeciwnego znaku w wyznaczonych wartościach ciepła mieszania (Kubaschewski otrzymywał nieduże wartości ujemne , Oriani - nieduże wartości dodatnie) wyniki obydwu prac są jakościowo zgodne. W tabeli 1 podano niektóre wartości termodynamiczne stopów Ni - Fe , zaczerpnięte z pracy Orianiego .

Tabela 1

x_{Fe}	a_{Fe}^{δ}	$\Delta G^{(x)}$	a_{Ni}	$\Delta S^{(x)}$	ΔH
0,930	0,91 ₀	-96	0,05	0,09	6
0,854	0,82 ₈	-46	0,15	0,13	99
0,808	0,79 ₅	-44	0,18	0,15	130
0,721	0,72 ₀	-54	0,25	0,17	139
0,598	0,61 ₂	-88	0,35	0,11	37
0,441	(0,43)	-132	0,51	-	-

gdzie :

x_{Fe} - ułamek molowy żelaza w stopie z niklem,

a_{Fe}^{δ} - aktywność żelaza w fazie δ ,

$\Delta G^{(x)}$, $\Delta S^{(x)}$ - wartości nadmiarowe potencjału termodynamicznego (kal/mol) i entropii (kal/mol.K) ,

ΔH - ciepło mieszania (kal/mol) .

Dane zestawione w powyższej tabeli świadczą o tym,

że stopy Ni - Fe w zakresie dużych stężeń żelaza (ograniczenie do tego tylko zakresu wynikało stąd, że poniżej $x_{\text{Fe}} = 0,44$ zauważono powstawanie Fe_3O_4 , a uwzględnienie tej reakcji w obliczeniach nie było możliwe z powodu braku odpowiednich danych literaturowych) zachowują się w sposób bardzo zbliżony do roztworów doskonałych. Wzrost wartości $-\Delta G^{(x)}$ i spadek $\Delta S^{(x)}$ oraz ΔH , obserwowane w miarę wzrostu stężenia niklu świadczą o tendencji do porządkowania bliskiego zasięgu w okolicy FeNi_3 jeszcze powyżej krytycznej temperatury porządkowania.

Wyniki sprzeczne z rezultatami Orianiego otrzymali Steiner i Krisement (9). Wyznaczone przez nich, w oparciu o pomiary kalorymetryczne, ciepło tworzenia stopów δ Fe-Ni w temperaturze 850°C było w całym zakresie składów ujemne i przyjmowało wartość minimalną (równą -1200 kal/mol) w okolicy $x_{\text{Ni}} = 0,65$ (x_{Ni} - ułamek molowy niklu w stopie). W przybliżeniu roztworów regularnych autorzy ci wyrażają ciepło tworzenia jako funkcję składu w sposób określony równaniem:

$$H = -3900 x (1 - x) \text{ kal/mol} \quad (1)$$

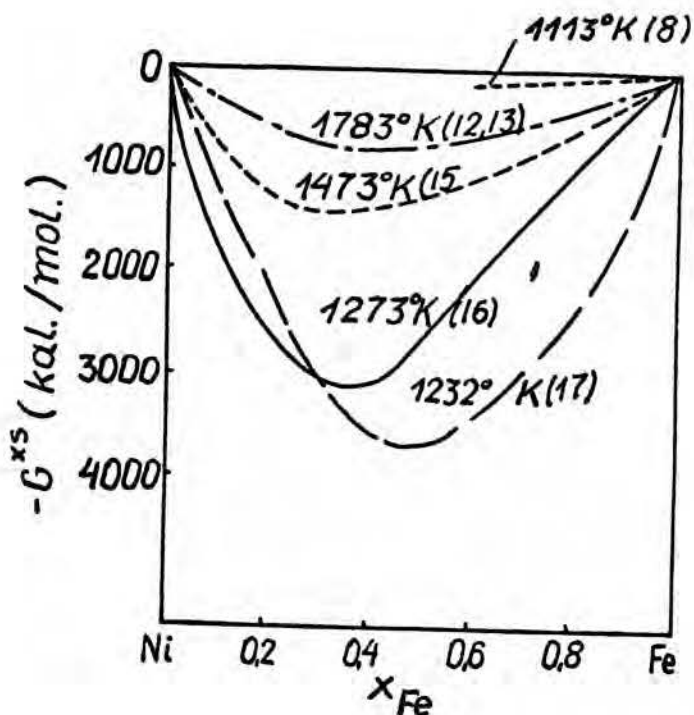
Występowanie minimum tłumaczą oni jako wynik uporządkowania bliskiego zasięgu związanego z możliwością powstawania nadstruktur FeNi_3 i FeNi .

Turkdogan (10), a wkrótce potem Ward i Wright (11) wykryli minimum rozpuszczalności grafitu w okolicy składu FeNi_3 w ciekłych roztworach Fe-Ni. Fakt ten był interpretowany, jako wskazówka świadcząca o ujemnej wartości ciepła mieszania i obecności uporządko-

wania bliskiego zasięgu w stopach Ni - Fe . Również dalsze prace (12,13) nad układem Ni - Fe w stanie ciekłym wykazały nieregularność i ujemne odchyłki od prawa Raoulta .

Termodynamiczne własności układu Ni - Fe były wyznaczane także metodami pośrednimi . Fleischer i Elliot (14) obliczali aktywności żelaza i niklu w stopach Ni - Fe w oparciu o pomiary rozpuszczalności tych stopów w ciekłym ołowiu zaś Smith (15) wykorzystał wartości współczynników aktywności węgla (w stanie nieskończenie małego stężenia w stopach Ni - Fe) dla obliczenia G^{XS} , t.j. nadmiarowego potencjału termodynamicznego danego stopu . Prócz tego G^{XS} szacowano (16) w oparciu o wyniki pomiarów prężności par manganu nad ciekłym układem Mn - Fe - Ni . Porównanie potencjałów termodynamicznych wyznaczonych przez różnych autorów i przy pomocy różnych metod zostało dokonane przez Smitha (17) . Na rys. 2 przedstawiono odpowiedni wykres zaczerpnięty z jego pracy . Jak widać , za wyjątkiem danych Orianiego G^{XS} maleje w funkcji temperatury . Fakt ten sugeruje , że w zakresie roztworów stałych trudno spodziewać się regularności lub doskonałości w układzie Ni - Fe .

Kompleksowe opracowanie danych termodynamicznych dla stopów Ni - Fe (w zakresie $0 < x_{Ni} < 0,40$ i w przedziale temperatur $400 - 1200^{\circ}K$) zostało dokonane przez Rao , Russela i Winchela (18) . Autorzy ci liczyli funkcje termodynamiczne opierając się na danych odnośnie ciepła właściwego (w rozbięciu na ciepło Debye'a , ciepło elektronowe i ciepło wynikające z uporządkowania magnetycznego) fazy α i fazy δ , ciepła

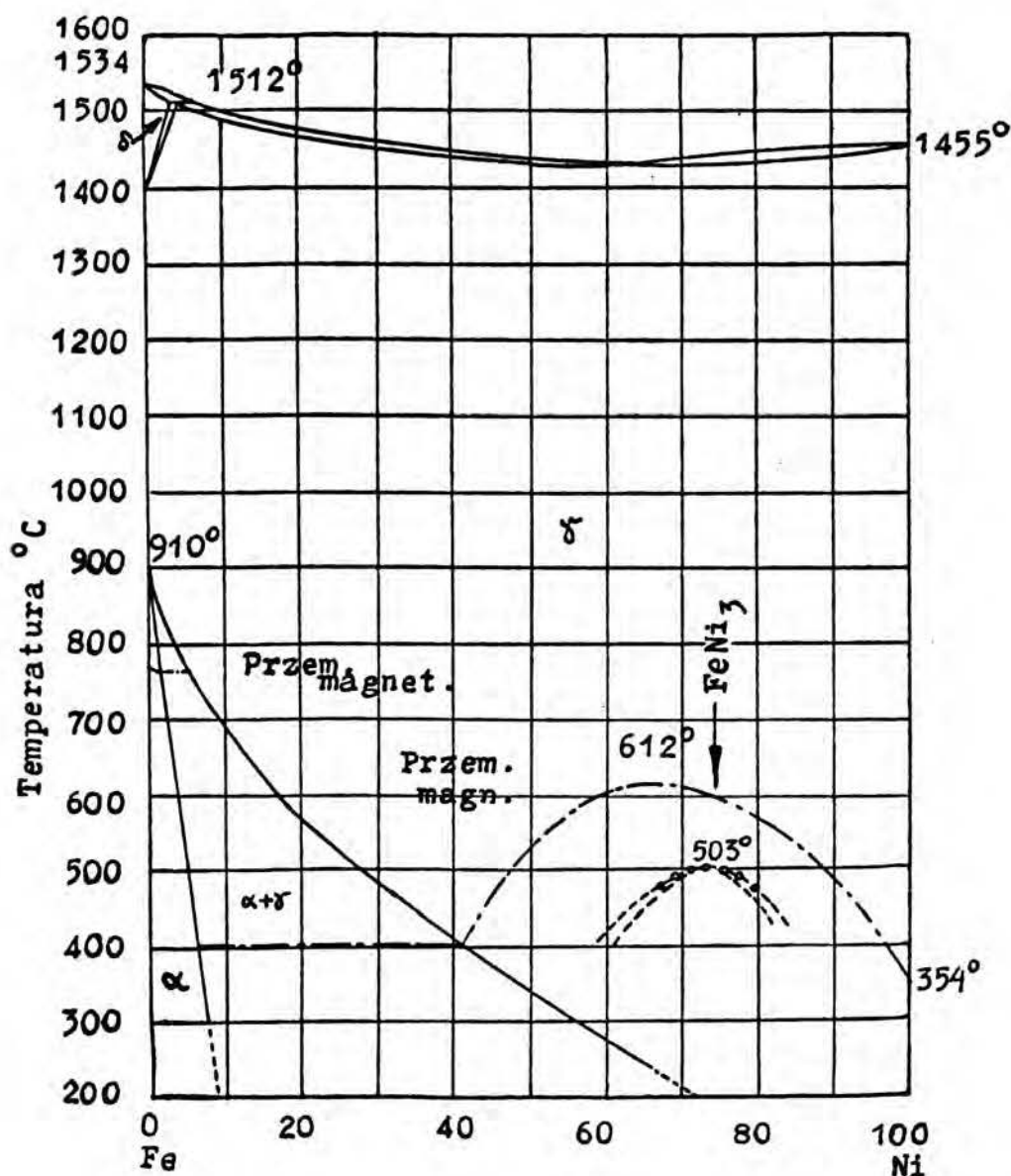


Rys. 2 Zależność nadmiarowego potencjału termodynamicznego od stężenia żelaza w stopach z niklem (x_{Fe} jest ułamkiem molowym żelaza) .

i entropii mieszania dla fazy δ oraz ciepła przemiany $\alpha \rightarrow \delta$ dla temperatury $1123^{\circ}K$. W zestawieniach tabelarycznych autorzy ci podali wyliczone wartości aktywności , potencjałów termodynamicznych oraz składów odpowiadających równowagom fazowym α / δ . Przebieg linii równowag fazowych był zgodny z tym , jaki został podany przez Hansena (19) a uściślony przez Goldsteina i Ogilvie (20) . Podana w tej pracy aktywność żelaza w fazie δ odbiegała od wartości podanej przez Orianiego (8) . Zastanawia przy tym fakt , że przebiegi aktywności w funkcji składu są w temperaturze $1173^{\circ}K$ prawie takie same , jak w temperaturze $973^{\circ}K$.

1.3. Diagram fazowy układu Ni - Fe .

Na rys. 3 przedstawiono diagram fazowy układu Ni - Fe podany przez Hansena (19) . Z wykresu widać,



Rys. 3 . Układ Ni - Fe według Hansena (19) .

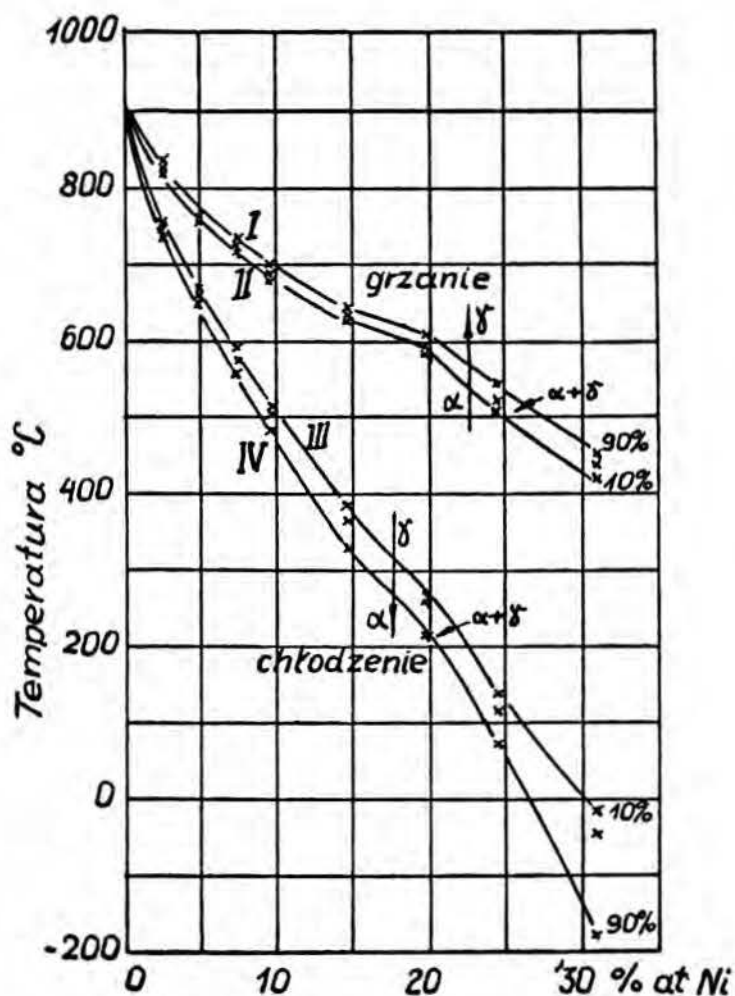
że linie solidusu i likwidusu przebiegają blisko siebie i stykają się w miejscu , gdzie temperatura krzepnięcia osiąga wartość minimalną (1436°C przy składzie ~68 % Ni) . W wysokotemperaturowym zakresie , położonym nieco poniżej temperatury krzepnięcia żelaza ,

pewien niewielki obszar diagramu zajmuje faza δ , z którą związana jest przemiana perytektyczna zachodząca w temperaturze 1512°C . W obszarze temperatur niższych aniżeli 910°C występują dwie fazy stałe: α (bcc - scentrowana przestrzennie) i δ (fcc - scentrowana powierzchniowo). Tworzenie się stanów metatrwałych (21,22,23) oraz bardzo powolne ustalanie się równowagi w temperaturach niższych od 500°C były i są przyczyną wielu kontrowersji co do rozciągłości obszarów jednofazowych. Cały szereg diagramów sprzed roku 1939, jak i niektóre późniejsze (24, 25,26,27) nie są diagramami równowagowymi. Do opracowania swojego diagramu fazowego układu Ni - Fe wykorzystał Hansen (19) wyniki rentgenometrycznych pomiarów Owena i in. (28,29), którzy poddawali swe stopy długotrwałemu wygrzewaniu, zwłaszcza kiedy temperatura była niższa od 400°C . Dla przykładu, w temperaturze 350°C czas wygrzewania wynosił 400 - 616 dni. Za poprawnością wyników Owena przemawiają rezultaty niektórych prac eksperymentalnych (30) oraz wyniki obliczeń (7,22,31) dokonanych w oparciu o dane dotyczące wartości energii swobodnych dla fazy α i fazy δ .

Całkiem inny obraz diagramu fazowego Ni - Fe został podany przez Anathanarayanana i Peavlera (32), którzy swe badania prowadzili na ultradrobnoziarnistych próbkach żelazo-niklowych otrzymywanych bądź to przez redukcję mieszanych kryształów mrówczanów, bądź przez rozkład amalgamatów. Dzięki dużemu rozdrobnieniu dojście do stanu równowagi następowało bardzo szybko i to nawet w temperaturach niższych od 100°C . Wywody Anathanarayanana i Peavlera nie znajdują jednak potwierdzenia w przy-

padku stopów nierozdrobnionych , masywnych .

Z praktycznego punktu widzenia , w bogatej w żelazo części układu Ni - Fe , o wiele istotniejsze znaczenie aniżeli stany równowagowe mają stany metatrwałe. O tym , że stopy występujące w bogatej w żelazo części układu Ni - Fe mają charakter metatrwały świadczy histereza temperaturowa przemiany $\alpha \rightleftharpoons \delta$. Na rys.4 przedstawiono nierównowagowy diagram fazowy , który dob-



Rys. 4 . Diagram fazowy układu Ni - Fe o charakterze nierównowagowym , stosowany dla celów praktycznych (22).

rze ilustruje przemiany zachodzące w stopach Ni - Fe podczas ich ogrzewania i chłodzenia dokonującego się

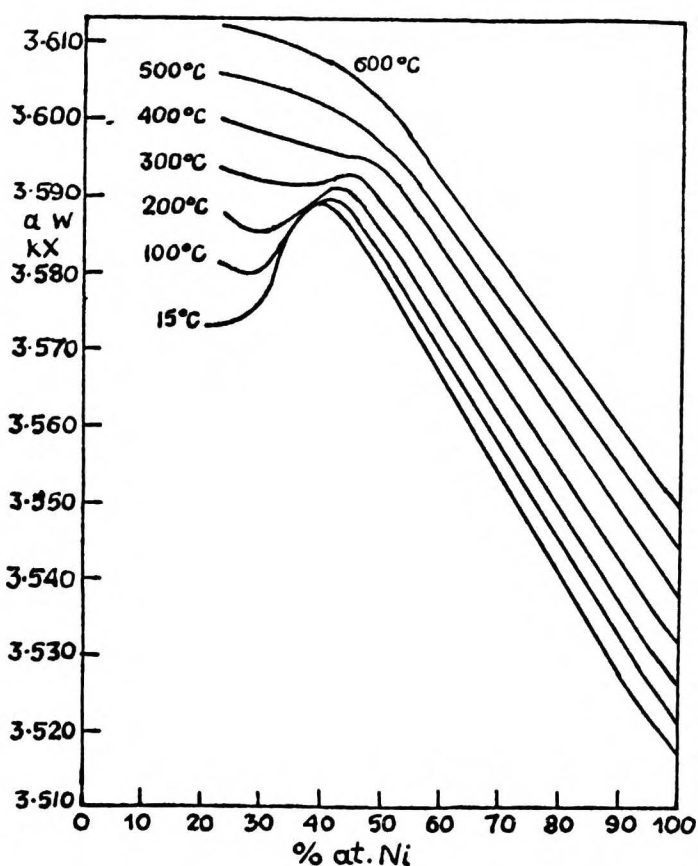
w sposób ciągły z prędkością zawartą pomiędzy $2^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ i $150^{\circ}\text{C}/\text{min.}$. Linie nakreślone na wykresie ograniczają zakresy , w których przemiana dokonała się w 10 - 90 % . Właściwy zakres przemiany jest w rzeczywistości nieco szerszy . Krzywe II i III ograniczają obszar , w którym - zależnie od poprzedzającej obróbki termicznej - występuje faza δ albo faza α . Przemiana $\alpha \rightleftharpoons \delta$ ma charakter bezdyfuzyjnej przemiany martenzytycznej . Faza α , jaka podczas tej przemiany powstaje posiada cechy roztworu przesyconego , odznaczającego się tym samym składem co wyjściowa faza δ i zazwyczaj nazywa się ją fazą α_2 . Stopy zawierające do 25 % Ni , jeśli je zahartować od temperatury wyższej niż 500°C , są zbudowane wyłącznie (lub prawie wyłącznie) z fazy α_2 .

1.4. Własności strukturalne.

1.4.1. Struktury nieuporządkowane.

W poprzednim rozdziale wspomniano , że w zakresie temperatur niższych od 910°C mogą w układzie Ni - Fe występować następujące fazy : α (bcc) , δ (fcc) i α_2 (zdeformowana bcc , przesycona , nierównowagowa) .

Parametry sieciowe stopów o strukturze fcc były wyznaczane - z dobrą zgodnością - w całym szeregu prac (28,33,34,35) . Na rys. 5 przedstawiono wyniki uzyskane przez Owena i in.(33) . Jak widać z wykresu, parametr sieciowy stopów Ni - Fe rośnie liniowo ze wzrostem stężenia żelaza aż do składu $\sim \text{NiFe}_{60}$, gdzie osiąga maksimum, o ile temperatury są stosunkowo niskie. W temperaturach wyższych zależność parametru od składu nie ma ekstremum, a tylko punkt przegięcia. Interesującą rzeczą jest , że stopy zawierające 28 % Ni



Rys.5 . Parametry sieciowe stopów Ni - Fe o strukturze scentrowanej powierzchniowo (według Owena i in./33/) .

i 58 % Ni mają ten sam współczynnik rozszerzalności termicznej w szerokim zakresie temperatur (33) .

Parametry fazy α (bcc) dla rozmaitych stężeń niklu były mierzone m.in. przez Suttona i Hume-Rothery (36) , Owena i in. (33) , Bradleya i in.(34) , Jette i Foote (35) oraz Guljaeva i Trusovą (37) . Wyniki Suttona i Hume-Rothery zestawiono w tabeli 2 (na str. 12) , z której widać, że dodatek niklu do żelaza powoduje tylko nieznaczne zwiększenie parametru sieci.

W przypadku chłodzenia stopów δ (fcc) powstaje w pewnym zakresie składów nierównowagowa , przechłodzona faza α_2 zwana także fazą martenzytyczną . Breedis

Tabela 2.

Stężenie Ni (% at.)	Parametr sieciowy* w kX (20°C)
0	2,8604 ₃
1,91	2,8614 ₈
2,66	2,8619 ₀
3,87	2,8624 ₆
4,96	2,8627 ₂

* według Suttona i Hume-Rothery (36) .

i Wayman (38) wyznaczyli parametry sieciowe fazy austenitycznej (δ - fcc) i martenzytycznej (α_2 - bcc) stopu zawierającego 30,9 % Ni . W temperaturze 265°K wynosiły one odpowiednio :

$$\text{Austenit : } a = 3,591 \pm 1 \text{ \AA}$$

$$\text{Martenzyt: } a = 2,875 \pm 1 \text{ \AA}$$

Oprócz faz opisanych powyżej , Pines i Grebennik (39) opisali nową fazę występującą obok faz α i δ w cienkich warstwach Ni - Fe - Ni wygrzewanych w temperaturach 200 - 650°C . Fazie tej autorzy ci przypisują strukturę rombowa o następujących parametrach :

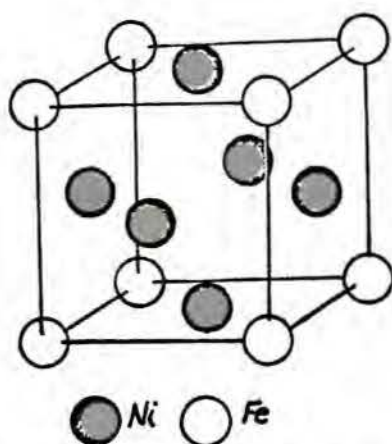
$$a = 3,43 \text{ \AA} \quad , \quad b = 3,43 \text{ \AA} \quad , \quad c = 5,07 \text{ \AA} \quad .$$

1.4.2. Struktury uporządkowane.

Chino (40) , Hoselitz i Sucksmith (24) oraz Kussman i Jessen (41) sugerowali możliwość występowania nadstruktury typu Fe_3Ni w zakresie składów bogatych w żelazo. Dotychczas brak jednak przekonującego dowodu co do możliwości otrzymania tej nadstruktury w próbkach makroskopowych . Przeszkodą w jej otrzymaniu może być

przemiana martenzytyczna , jaka przebiega w tym zakresie składów . Jest to przemiana bezdyfuzyjna(42-46) polegająca na lokalnym przegrupowaniu atomów. Rolę zarodków mogą spełniać występujące w metalu dyslokacje. Kachi, Bando i Higuchi (47) twierdzą , że nadstrukturę Fe_3Ni udało się otrzymać w bardzo drobnych proszkach Ni - Fe uzyskanych przez redukcję stałych roztworów $Fe_xNi_{1-x}C_2O_4$ przy pomocy wodoru . Pomiar ciepła właściwego tych proszków wskazuje na to , że temperatura krytyczna nadstruktury Fe_3Ni leży w okolicy $800^{\circ}C$. Otrzymanie nadstruktury Fe_3Ni w przypadku drobnoziarnistych proszków jest uwarunkowane bardzo małą gęstością dyslokacji (48) . Silne zredukowanie liczby centrów zarodkowania tłumy bieg przemiany martenzytycznej.

W okolicy składu Ni_3Fe tworzy się nadstruktura kubiczna typu $AuCu_3$, której budowa została przedstawiona na rys. 6 . Porządkowanie Ni_3Fe wykryte zostało



Rys. 6. Rozkład atomów niklu i żelaza w uporządkowanej strukturze typu Ni_3Fe .

przez Leech i Sykes'a (49) przy pomocy pomiarów rentgenowskich , magnetycznych i ciepła właściwego oraz

przez Kälbäcka (50) w oparciu o pomiary oporu elektrycznego. Według Leecha i Sykes'a parametr struktury uporządkowanej wynosił $\alpha = 3,544 \pm 3$ kX (stop 74,3 %Ni - Fe wygrzewany porządkująco przez 500 godzin w temperaturze 490 - 370°C) zaś parametr sieciowy stopów nieuporządkowanych, hartowanych od 700°C wynosił $\alpha = 3,5470 \pm 3$ kX . W temperaturze 490°C przejście porządek-nieporządek trwa kilka tygodni ; przy wygrzewaniu poniżej 400°C stopień uporządkowania jest niewielki nawet po upływie kilku miesięcy (51,52). Duży wpływ na szybkość porządkowania w okolicy składu Ni₃Fe ma uprzednie napromieniowanie ^{neutronami} (53,54) bądź zahartowanie i wygrzewanie poniżej temperatury przemiany (55,56) .

Nadstruktura FeNi została po raz pierwszy zaobserwowana przez Paulevé i in.(57) po napromieniowaniu neutronami stopu o odpowiednim składzie w polu magnetycznym . Autorzy ci podali , że temperatura krytyczna tej nadstruktury jest równa 320°C . Niedawno została też opublikowana praca (58) dotycząca częściowego porządkowania stopów 50%Ni-50%Fe w wyniku wygrzewania poniżej temperatury krytycznej poprzedzonego szybkim ochłodzeniem stopu nagrzanego do temperatur rzędu 1000°C . Charakterystyczną cechą tej nadstruktury jest wyjątkowo wysoka energia anizotropii krystalicznej (59-61) .

1.5. Niektóre własności elektronowe stopów Ni - Fe .

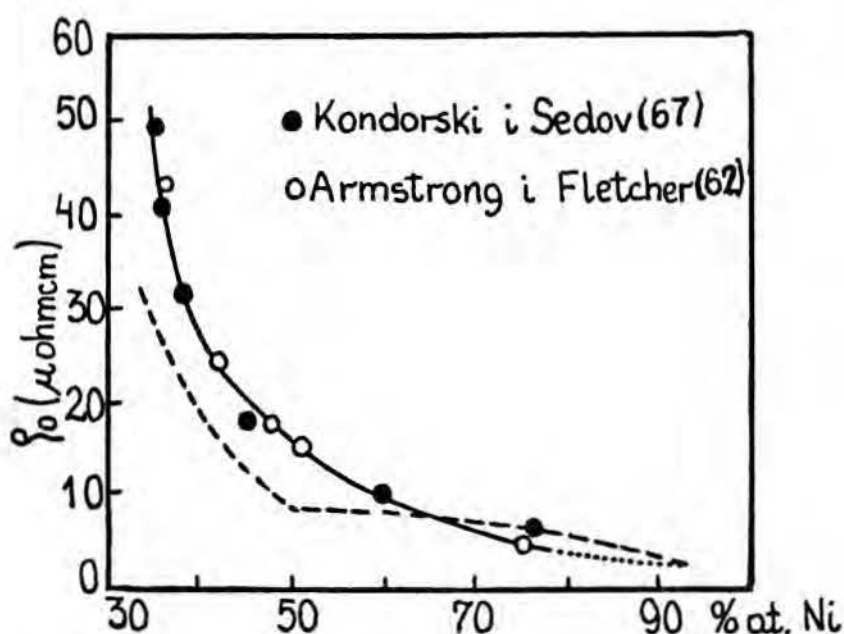
1.5.1. Opór elektryczny.

Jedną z najnowszych prac poświęconych kompleksowemu opisowi oporu elektrycznego stopów Ni - Fe jest

praca Armstronga i Fletchera (62), którzy dla zakresu 0 - 50 % Fe wykorzystali zwykły model pasmowy, zaś dla zakresu 50 - 70 % Fe (a więc aż do granicy obszaru jednofazowego fcc) oparli się na modelu "słabego ferromagnetyzmu", jaki został zaproponowany przez Mathona i Wohlfartha (63,64) oraz Grahama i Cochrane'a (65).

W czystym niklu o temperaturze niższej od temperatury Curie występuje wzajemne przesunięcie dwóch podpasma d w taki sposób, że jedno z nich (podpasmo $d\uparrow$) jest całkowicie zapełnione, zaś w drugim z nich znajduje się 0,54 dziury (66). Każdy atom żelaza wprowadzony do niklu w zakresie od 0 do 50 % Fe usuwa elektron z podpasma $d\uparrow$, co znajduje swój wyraz we wzroście momentu magnetycznego stopów. Powyżej 50 % Fe układ staje się słabym ferromagnetykiem tzn. obydwa jego podpasma o dwóch rodzajach spinów są częściowo otwarte i wielkość namagnesowania odpowiada jedynie różnicy pomiędzy liczbą dziur w podpasmach $d\downarrow$ i $d\uparrow$. Dla opisu przebiegu oporu pozostałościowego w funkcji stężenia Armstrong i Fletcher(62) wprowadzili założenie (zresztą ogólnie stosowane), że elektrony pasma d, w przeciwieństwie do elektronów s-p, biorą jedynie nieznaczny udział w przewodzeniu prądu. Elektrony pasma s - przynajmniej w zakresie niskich temperatur - mogą być rozpraszane do innych stanów s lub d, ale bez możliwości zmiany spinu w akcie rozpraszania. Oznacza to, że elektrony $s\downarrow$ i $s\uparrow$ przewodzą prąd niezależnie od siebie, a przewodnictwo obu tych nośników nie musi wcale być jednakowe.

W stopach zawierających ponad 50 % Ni prawdopodobieństwo rozproszenia elektronu $s\uparrow$ znacznie przewyższa prawdopodobieństwo rozproszenia elektronu $s\downarrow$. Wynika stąd, że przewodnictwo elektronów $s\uparrow$ (nazwijmy je $\sigma\uparrow$) jest - przy dużych zawartościach niklu w stopie - o wiele razy większe od przewodnictwa $\sigma\downarrow$ pochodzącego od elektronów $s\downarrow$. Z chwilą otwarcia pasma $d\uparrow$ w okolicy 50 % Ni następuje szybki spadek $\sigma\uparrow$. Odpowiada temu znaczny wzrost oporu, co jest zgodne z wynikami doświadczalnymi. Na rys. 7 porównano zależność teoretyczną z wynikami eksperymentalnymi.



Rys. 7 . Opór pozostałościowy stopów Ni - Fe . Linia ciągła odpowiada wynikom doświadczalnym , linia przerywana - wyprowadzonej teoretycznie zależności Armstronga i Fletchera (62) .

Krzywa wykreślona na wykresie (rys. 7) linią przery-

waną odpowiada wyprowadzonej przez Armstronga i Fletchera (62) zależności :

$$\rho_0 = \frac{1}{\sigma_{0\downarrow} + \sigma_{0\uparrow}} = K \cdot c(1 - c) \left[\frac{(1 + \beta N_{dt})(1 + \beta N_{dt})}{2 + \beta(N_{dt} + N_{dt})} \right]_{E_F} \quad (2).$$

gdzie :

$$\beta = B/AN_s$$

$$N_s \downarrow = N_s \uparrow = N_s$$

N_d (gęstość elektronów w pasmie d)

$K = \text{const.}$

$A, B = \text{const.}$

c - stężenie niklu w stopie

ρ_0 - opór pozostałościowy .

$\sigma_{0\downarrow}, \sigma_{0\uparrow}$ - przewodności elektryczne wynikające z istnienia elektronów o przeciwnie skierowanych spinach.

Występujące w powyższym wzorze wartości K i β zostały oszacowane na podstawie danych Farrela i Greiga (68) dla rozcieńczonych stopów Ni - Fe . Składowa temperatura oporu elektrycznego wzrasta bardzo szybko w miarę zwiększania stężenia żelaza w stopie . W przypadku stopu zawierającego 36 % Ni jest ona (w temp. 100°K) blisko siedmiokrotnie wyższa aniżeli dla czystego niklu . Jak wynika z eksperymentu Armstronga i Fletchera , zależność temperaturowa składowej termicznej oporu elektrycznego ρ_T może być określona wzorem :

$$\rho_T = A T^n \quad (3)$$

gdzie $A = \text{const.}$ zaś n słabo zależy od składu stopu mając wartość zbliżoną do 2 . Farrel i Greig (68) uważają , że odstępstwo od reguły Matthiesena jest tu wynikiem mechanizmu polegającego na skokowej zmia-

nie spinu elektronów s z prawdopodobieństwem zajścia takiej zmiany proporcjonalnym do T^2 . Interpretacja taka wyjaśnia wprawdzie zachowanie się stopów o małym stężeniu żelaza, ale nie jest w stanie wytłumaczyć przebiegów oporu elektrycznego w zakresie stężeń wyższych. Alternatywną możliwością jest przyjęcie założenia, że rozpraszanie elektronów na falach spinowych wprowadza znaczny udział składowej temperaturowej oporu ρ_T . Jeśli widmo fal spinowych mogłoby być opisane wzorem :

$$\epsilon = Dq^2 \quad (4)$$

gdzie :

ϵ - energia fali spinowej

q - wektor falowy

D - stała

to można wykazać (69), że rozpraszanie sprężyste elektron-magnon spowoduje wzrost temperaturowej składowej oporu zgodnie ze wzorem :

$$\rho_T \sim (T/D)^2 \quad (5)$$

Według Hatherly i in. (70) wartość D^{-2} wzrasta 5,5-krotnie przy przejściu od czystego niklu do stopu zawierającego około 60 % Fe. Przyjmując, że w równaniu /4/ powinien występować także czynnik $AN_s + BN_d$, Armstrong i Fletcher wprowadzają zależność analogiczną do równania (2) o następującej postaci :

$$\rho_T = K' \left(\frac{T}{D} \right)^2 \left[\frac{(1 + \beta N_{d\uparrow})(1 + \beta N_{d\downarrow})}{2 + \beta(N_{d\uparrow} + N_{d\downarrow})} \right] \quad (6)$$

gdzie K' i β różnią się od stałych w równaniu (2).

Brak racjonalnego uzasadnienia doboru tych stałych stanowi jednak istotny mankament w rozumowaniu tych autorów.

1.5.2. Siła termoelektryczna stopów Ni - Fe .

Obok oporu elektrycznego siła termoelektryczna jest tą własnością elektronową , która jest związana z długością drogi swobodnej i z szybkością zmian gęstości stanów elektronowych w funkcji energii elektronów na poziomie Fermiego . Pomiar siły termoelektrycznej okazały się pomocne przy interpretacji własności elektronowych szeregu metali .

W oparciu o teorię swobodnych elektronów Mott i Jones (71) opisali siłę termoelektryczną w metalach przy użyciu następującej zależności :

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left(\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right)_{E=E_F} \quad (7)$$

gdzie :

S - siła termoelektryczna bezwzględna

T - temperatura w skali bezwzględnej

$\sigma(E)$ - przewodność elektryczna

e - ładunek elektronu

E - energia elektronu

E_F - energia Fermiego

Jeśli uwzględnić , że - jak sugeruje Wilson (72) - w pobliżu poziomu Fermiego $\sigma(E) = \text{const.} \cdot E^3$, wówczas dostaniemy :

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{e E_F} \quad (8)$$

Równania o podobnej postaci zostały wyprowadzone także przez Ioffe(73) i MacDolnalda (74) .

W przypadku metali przejściowych , u których występuje nakrywanie się rozmytych pasm s-p z wąskimi pasmami d , można bezwzględną siłę termoelektryczną wyra-

zić przybliżonym wzorem (75) o następującej postaci :

$$S = -AT \left[\frac{3}{2E_F} - \left(\frac{1}{n_d(E)} \frac{dn_d(E)}{dE} \right) \right]_{E=E_F} \quad (9)$$

gdzie :

A - stała

T - temperatura w skali bezwzględnej

E - energia elektronu

E_F - energia Fermiego

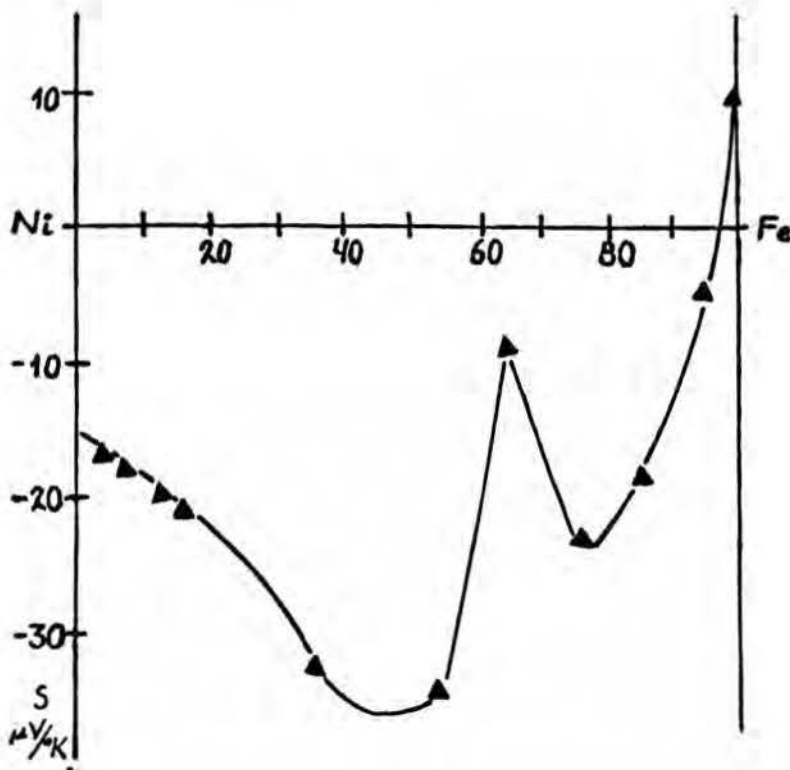
Drugi człon we wnętrzu nawiasu kwadratowego wiąże się z występowaniem przejść międzypasmowych i zależnie od znaku pochodnej $\frac{dn_d(E)}{dE}$ może przyjmować zarówno wartości dodatnie jak ujemne .

Rozpatrując zachowanie się metali ferromagnetycznych należy jeszcze uwzględnić rozszczepienie pasma d na dwa podpasma o przeciwnie skierowanych spinach. Przyjmując za Mottem (76) , że prawdopodobieństwo przejść międzypasmowych nie zależy od spinu elektronów Kolomoec i Vedernikov (77) podali następujący wzór na siłę termoelektryczną metali ferromagnetycznych :

$$S = -AT \left[\frac{3}{2E_F} - \frac{n'_{d_1}(E) + n'_{d_2}(E)}{n_{d_1}(E) + n_{d_2}(E)} \right] \quad (10)$$

gdzie $n'_{d_1}(E)$, $n'_{d_2}(E)$ są pochodnymi gęstości stanów w obydwu podpasmach względem energii w punkcie $E = E_F$.

Własności termoelektryczne stopów Fe-Ni w temperaturze pokojowej oraz w temperaturach wyższych są opisane m.in. w pracy (77) . Na rys. 9 przedstawiono zależność bezwzględnej siły termoelektrycznej od składu stopów Fe-Ni w temperaturze pokojowej zaczerpniętą z tamtej pracy . Według autorów , minimalna war-



Rys. 9 . Bezwzględna siła termoelektryczna stopów Ni - Fe w temperaturze pokojowej (77) .

tość siły termoelektrycznej (około $-37 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$), jaka występuje w okolicy stopu 50%Ni-50%Fe jest związana z przecięciem górnej krawędzi podpasma d przez poziom Fermiego . Ostry wzrost w okolicy 30%Ni-Fe ma związek z przejściem w obszar dwufazowy , będący mieszaniną fazy fcc i bcc . Stopy z tego obszaru odznaczają się zanikiem momentu magnetycznego w temperaturze pokojowej . Efekt ten może rzutować na przebieg siły termoelektrycznej na tej samej zasadzie , na której w stopach o dużej zawartości żelaza podgrzanie powyżej temperatury Curie powoduje spadek modułu wartości bezwzględnej siły termoelektrycznej do zera ; co wiąże się ze zmianą wzajemnego położenia podpasma d , a w konsekwencji lokalizacji poziomu Fermiego

w innym położeniu w stosunku do ich granic . Powyżej punktu Curie , przy pełnym pokrywaniu się podpasm , granica stanów zapełnionych przechodzi w pobliżu środka pasma d .

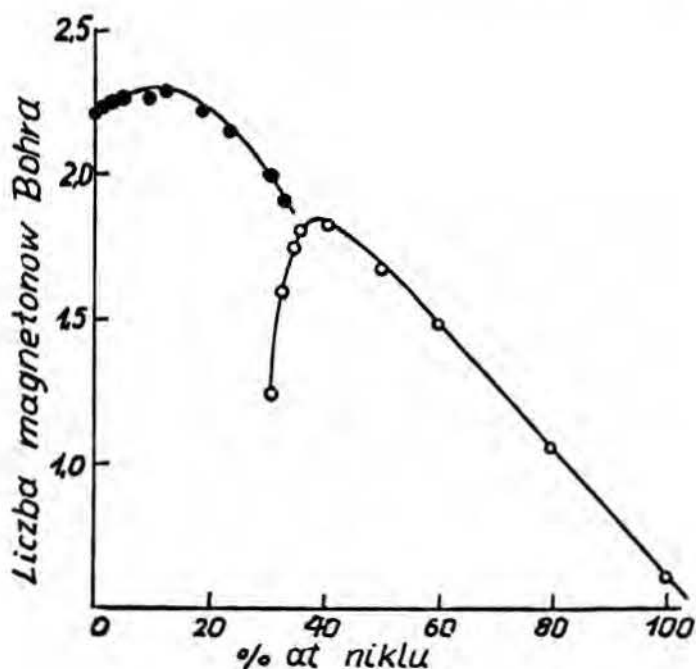
Również Wang i in.(78) badali przebieg siły termoelektrycznej szeregu stopów na bazie niklu (w tym stopów Ni - Fe) w funkcji składów i temperatury . Wyniki uzyskane przez tych autorów wykazywały bardzo dobrą zgodność z rezultatami otrzymanymi przez Kolo-moeca i Vedernikova .

Armstrong i Fletcher (62) przeprowadzili pomiary siły termoelektrycznej stopów Fe - Ni (zaliczających się do Invarów) w zakresie temperatur 1,5 - 125^oK . Wyniki uzyskane przez tych autorów w połączeniu z wynikami dla temperatur wyższych wskazują na to , że w zakresie temperatur 200 - 400^oK siły termoelektryczne tych stopów przyjmują wartości ekstremalne (głębokie minima) . Wyniki Armstronga i Fletchera pozostają w sprzeczności z modelem Shimizu (79) , który zakłada , że stopy zawierające powyżej 50%Fe są złożone z mieszaniny fazy paramagnetycznej i silnie ferromagnetycznej (tzn. z wypełnionym podpasmem d) .

1.5.3. Stopy typu Invar i występujące w nich anomalie.

Stopy żelaza z niklem zawierające od 30 do 50 % niklu noszą nazwę Invarów . Nazwa ta została nadana przez Guillaume'a (3) stopom o składzie 35%Ni-Fe , które odznaczały się niezwykle małym współczynnikiem rozszerzalności termicznej . Z biegiem czasu rozciągnięto ją także i na inne stopy np. Fe-Pt , Fe-Pd .

Stopy te odznaczają się szeregiem anomalnych własności . Już w dawnych - wykonanych przez Pescharda (80) w roku 1925 - pomiarach , okazało się , że dodatek niklu do żelaza w obrębie fazy bcc zwiększa moment magnetyczny stopu, podczas kiedy oczekiwano raczej przeciwnego efektu . Jednocześnie w obrębie fazy fcc moment magnetyczny ostro spadał w funkcji stężenia żelaza przy przejściu od stopu Ni-60%Fe do stopu Ni-70%Fe. Przebieg ten znalazł potwierdzenie w późniejszych pracach eksperymentalnych (81,82) . Na rys. 9 przedstawiono zależność momentu magnetycznego, liczonego na jeden atom stopu, od składu stopów Ni - Fe . Dane zostały zaczerpnięte z pracy Crangle i Hallama (82).



Rys. 9 . Zależność pomiędzy składem stopu Ni - Fe i liczbą magnetonów Bohra przypadającą na jeden atom stopu (z pracy /82/) .

Dalszymi , charakterystycznymi dla Inwarów ano-

maliami są : odstępstwo od reguły Vegarda (33) , wysoka wartość objętościowej magnetostrykcji spontanicznej(83) i niski współczynnik rozszerzalności termicznej (84) .

Schlosser (85) zwraca uwagę , że szereg anomalii występujących ostro w zakresie Invarów bierze swój początek już przy wyższych stężeniach niklu. W przypadku parametru sieci odchyłka jest wyraźna już przy 57 % niklu ; zależność momentu magnetycznego traci liniowość w funkcji składu przy około 58 % Ni ; współczynnik rozszerzalności cieplnej , jakkolwiek ma minimum przy około 30 % Ni , zaczyna maleć już od około 65 % Ni. Podkreślając znaczenie uporządkowania, Schlosser występuje z propozycją modelu, mającego wyjaśniać fizyczne i metalurgiczne własności stopów Ni - Fe w obrębie fazy fcc . Model ten polega na założeniu niejednorodności związanej z uporządkowaniem bliskiego zasięgu typu Ni_3Fe . Równocześnie przyjmuje on , że stan elektronowy atomów żelaza jest uzależniony od liczby atomów niklu znajdujących się w roli najbliższych sąsiadów . W przeciwieństwie do tego , stan elektronowy atomów niklu nie zależy od najbliższego otoczenia.

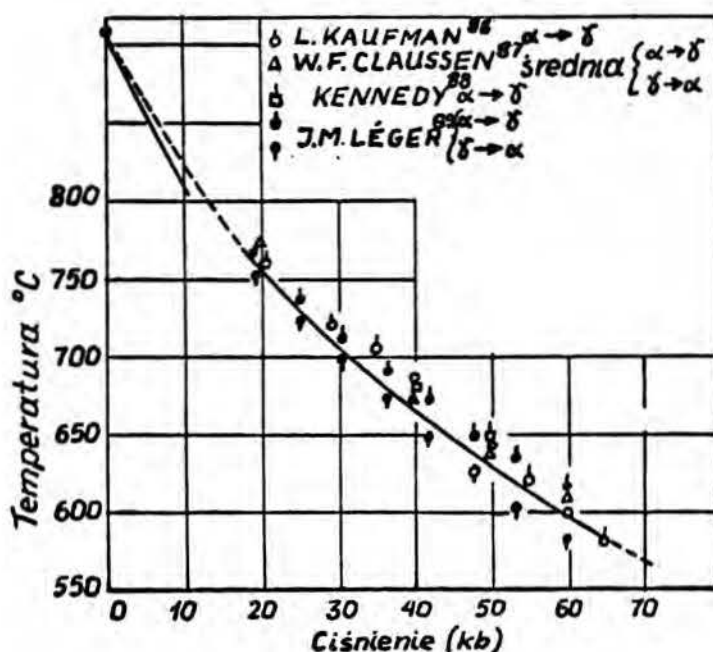
Inną propozycję podał Shimizu (79) wysuwając pogląd , że stopy zawierające poniżej 50% niklu są mieszaniną fazy paramagnetycznej z fazą ferromagnetyczną .

1.6. Wpływ ciśnienia na niektóre własności układu Ni - Fe .

1.6.1. Równowagi fazowe .

Badania wpływu ciśnienia na temperaturę przemia-

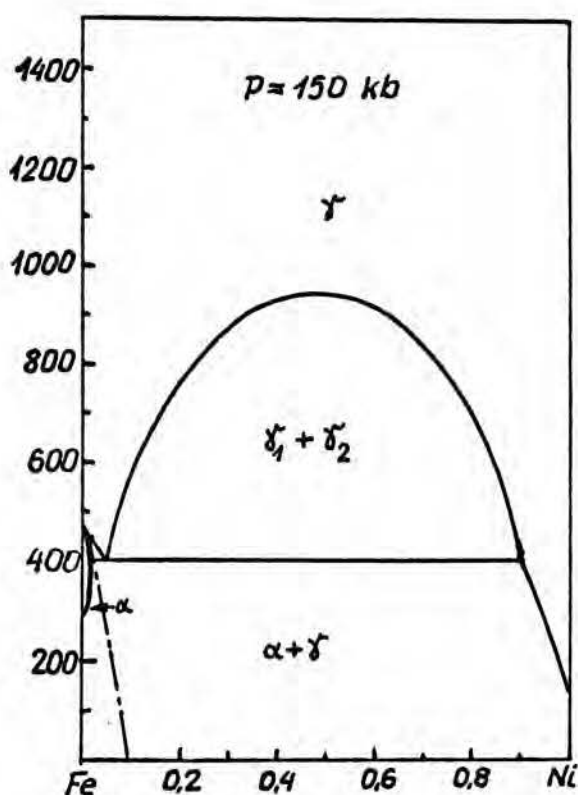
ny $Fe_{\alpha} \rightarrow Fe_{\gamma}$ były przedmiotem wielu prac (86-89) . Wyniki jakie uzyskano wskazują jednoznacznie na monotoniczny spadek temperatury przemiany wraz z ciśnieniem w zakresie ciśnień 0 - 70 kbar . Na rys. 10 przedstawiono przebieg tej zależności na podstawie kilku danych literaturowych . Jak widać z poniższego wykre-



Rys. 10 , Wpływ ciśnienia na temperaturę przemiany żelaza $Fe_{\alpha} \rightarrow Fe_{\gamma}$.

su, ciśnienie bardzo silnie obniża temperaturę przejścia $Fe_{\alpha} \rightarrow Fe_{\gamma}$. Podniesienie ciśnienia do 70 kbar obniża temperaturę przejścia o około $320^{\circ}C$. Kaufman i Ringwood (90) zwrócili uwagę na to , że odchyłka od reguły Vegarda , jaką wykazują powierzchniowo scentryowane stopy niklu z żelazem, powinna prowadzić do dużych wartości nadmiarowej objętości molowej . W kon-

sekwencji można się spodziewać wystąpienia luki rozpuszczalności w zakresie wyższych ciśnień. Obliczenia przeprowadzone przez tych autorów potwierdziły ich przypuszczenia. Na rys. 11 przedstawiono - sporządzony w oparciu o wspomniane obliczenia - diagram fazowy układu Ni - Fe dla ciśnienia 150 kbar.



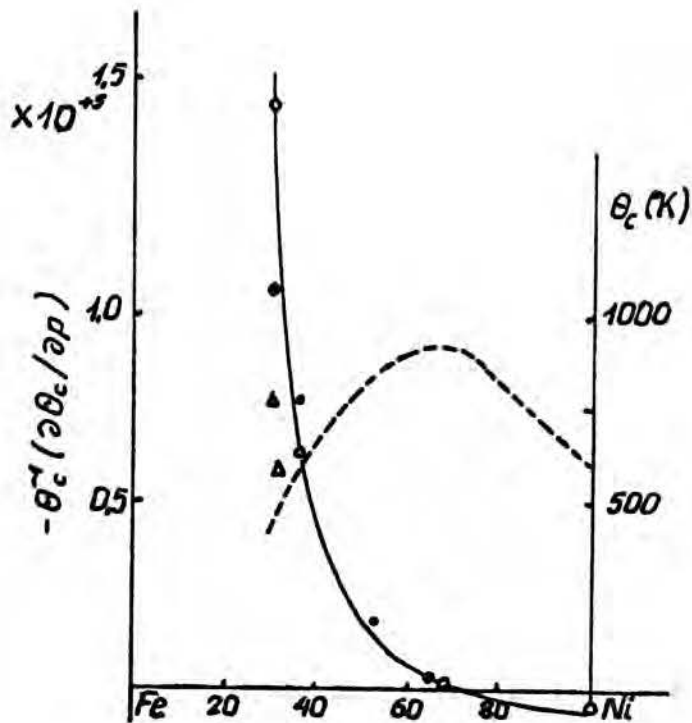
Rys. 11 . Układ Fe - Ni pod ciśnieniem 150 kbar , według Kaufmana i Ringwooda (90) .

Diagram fazowy z rys. 11 nie może być uznany za poprawny w sensie ilościowym ponieważ w obliczeniach korzystano z szeregu założeń upraszczających . Konkretnym rezultatem jest tu wykazanie , że w warunkach wy-

sokich ciśnień można oczekiwać przemiany eutektoidalnej w układzie Ni - Fe . Są to jednak ciśnienia dużo wyższe od tych , jakie były osiągnane w części doświadczalnej niniejszej pracy . To samo zastrzeżenie odnosi się do wysokociśnieniowej fazy ϵ (hcp) , której istnienie wykazały pomiary oporu elektrycznego żelaza pod wysokimi ciśnieniami (91) . Tworzenie się tej fazy pod ciśnieniem około 130 kbar zostało poparte badaniami prowadzonymi metodą fal uderzeniowych (92) . Przemiana w żelazo ϵ jest przemianą martenzytyczną z ciśnieniem przejścia $p_0 = 107 \pm 8$ kbar , które może być znacznie obniżone , jeśli do żelaza wprowadzić dodatek niklu z chromem albo mangan(93).

1.6.2. Własności magnetyczne.

Zagadnieniem wpływu ciśnienia na własności magnetyczne stopów niklu z żelazem zajmowało się wielu badaczy . Przegląd publikacji wydanych do roku 1962 został opracowany przez Kouvela (94) . Pośród prac , jakie ukazały się od tamtej pory, na uwagę zasługuje m.in. praca Legera (95) , w której wyznaczono temperatury Curie stopów o składach od 30%Ni - Fe do czystego niklu w zakresie ciśnień do 60 kbar . Na rys. 12 przedstawiono zależność temperatury Curie oraz współczynnika ciśnieniowego temperatury Curie od składu stopów . Dane zostały wzięte z prac (95-99) . Jak widać z wykresu , dodatek żelaza do niklu powoduje początkowo jedynie nieznaczne zmiany . W okolicy składu 30 % Fe - Ni współczynnik zmienia znak na ujemny , a po dojściu do składów odpowiadających Invarom następuje gwałtowny wzrost ujemnej wartości współczyn-



Rys. 12 . Temperatura Curie (- - - - -) oraz współczynnik temperaturowy temperatury Curie w funkcji składu stopów Ni - Fe .

○ L. Patrick (96)

△ T.Kaneko (97)

● J.M.Leger , C.Susse , B.Vodar (95)

nika ciśnieniowego, co oznacza , że ze wzrostem ciśnienia temperatura Curie tych stopów szybko maleje. W podobny sposób zachowują się i inne stopy żelaza wykazujące anomalie właściwe Invarom . Należą do nich m.in. stopy o składzie 52%Fe-36%Ni-12%Cr lub Fe-30%Pd.

Badania współczynnika ciśnieniowego dla namagnesowania nasycenia były w przypadku żelaza prowadzone przez Kouvela i Wilsona (100) w roku 1961 . Wkrótce

potem Tatsumoto (101,102) zmierzył wartość tego współczynnika w temperaturze pokojowej w zakresie ciśnień . do 11 kbar . Stwierdził on , że

$$(1/\sigma_s)(\partial\sigma_s/\partial p) = -3,10 \cdot 10^{-4} \text{ kbar}$$

gdzie :

σ_s - spontaniczne namagnesowanie właściwe.

p - ciśnienie.

Powyzsza wartość zgadzała się dobrze zarówno z wynikami otrzymanymi przez Kouvela i Wilsona (100) , jak i z wartościami wyliczonymi (103-106) w oparciu o wyniki pomiarów magnetostrykcji objętościowej .

Bloch i Pauthenet (107) wykazali , że współczynnik ciśnieniowy namagnesowania nasycenia w okolicy 0°K można wyliczyć posługując się wzorem :

$$\frac{1}{\sigma_s} \left(\frac{\partial \sigma_s}{\partial p} \right) = \frac{1}{\sigma_0} \left(\frac{\partial \sigma_0}{\partial p} \right) - \frac{T}{\sigma_s} \left(\frac{\partial \sigma_s}{\partial T} \right) \frac{1}{\theta_c} \left(\frac{\partial \theta_c}{\partial p} \right) \quad (11)$$

gdzie :

T - temperatura w skali bezwzględnej

σ_0 - spontaniczne namagnesowanie właściwe w temp. 0°K .

θ_c - temperatura Curie .

Pomiary Patricka (96) , powtórzone później przez Legera i in. (89) , nie wykazały żadnych istotnych zmian temperatury Curie żelaza w zakresie do 17 kbar . Wobec tego w przypadku żelaza wzór (11) uprości się do :

$$\left(\frac{1}{\sigma_0} \right) \left(\frac{\partial \sigma_0}{\partial p} \right) \approx \left(\frac{1}{\sigma_s} \right) \left(\frac{\partial \sigma_s}{\partial p} \right) \quad (12)$$

Inaczej rzecz wygląda w przypadku niklu. Z jednej strony pomiary Tatsumoto (101,102) oraz Eberta i Kus-

smiana (108) dały wyniki dość sobie bliskie ($-2,43 \cdot 10^{-4}/\text{kbar}$ i $-2,85 \cdot 10^{-4}/\text{kbar}$ odpowiednio) ; z drugiej obie te wartości różniły się , także i znakiem , od rezultatu Kouvela i Wilsona (100) , który wyniósł $+1,3 \cdot 10^{-4}/\text{kbar}$. Podobna niezgodność co do znaku ma miejsce w przypadku obliczeń tego współczynnika w oparciu o liczne dane pochodzące z pomiarów magnetostrykcji objętościowej . Zacytujmy dla przykładu kilka wartości :

$$\begin{aligned}(1/\sigma_s)(\partial\sigma_s/\partial p) &= -1,6 \cdot 10^{-4}/\text{kbar} \quad ; \text{Laurens i Alberts(109)} \\ &= -1,23 \cdot 10^{-4}/\text{kbar} \quad ; \text{Stoelinga i in.(104)} \\ &= +1,44 \cdot 10^{-4}/\text{kbar} \quad ; \text{Fawcett i White (105)}\end{aligned}$$

Zależność temperatury Curie niklu od ciśnienia wyznaczali Bloch i Pauthenet (107) . Szybkość zmian temperatury Curie od ciśnienia , jaką otrzymali ci autorzy , wynosiła :

$$\partial\theta_c/\partial p = 0,32 \pm 0,02^\circ\text{K/kbar}$$

Podobną wielkość uzyskali w późniejszych pracach Le-ger i in.(89) i Okamoto i in.(110) .

1.6.3. Opór elektryczny stopów Ni-Fe pod wysokim ciśnieniem .

W jednej ze swoich wczesnych prac (111) wyznaczył Bridgman ciśnieniową zależność oporu elektrycznego dziesięciu stopów Ni-Fe w temperaturze 30°C i 75°C w zakresie ciśnień do 12 000 atmosfer . Zakres przebadanych ciśnień został następnie poszerzony do 100 000 atmosfer (112,113) .

W tabeli na str.92 zestawiono wyniki pomiarów Bridgmana dla serii stopów Ni-Fe oraz dla czystych składników stopowych . Zebrane w tabeli składy stopo-

we odpowiadają w przybliżeniu tym stopom , które zostały wzięte do badań w ramach niniejszej pracy .

Analizując dane zestawione we wzmiankowanej wyżej tabeli widzimy , że z wyjątkiem obszaru odpowiadającego Invarom (gdzie przy ciśnieniu 30 000 at zmiany oporu sięgają kilku procent) różnica pomiędzy oporem pod ciśnieniem atmosferycznym i oporem pod ciśnieniem 30 000 at nie przekracza kilku procent.

2. Układ Ni - Fe - H .

2.1. Rozpuszczalność wodoru w układzie Fe - Ni w formie roztworów stałych.

2.1.1. Rozpuszczalność wodoru w czystych pierwiastkach.

Przybliżoną zależność pomiędzy rozpuszczalnością wodoru w metalu od ciśnienia wodoru podał Smith (114) wychodząc ze wzoru Sievertsa :

$$S_T = k p_{H_2} \quad (13)$$

i związku :

$$S_p = A \exp(-b/T) \quad (14)$$

wprowadzonego przez Borelius (115) . Zależność podana przez Smitha ma postać :

$$\ln S = A - B/T + 1/2 \ln p_{H_2} \quad (15)$$

gdzie :

S - rozpuszczalność wodoru w metalu

T - temperatura w skali bezwzględnej

p_{H_2} - ciśnienie wodoru

A, B, k, b - wartości stałe

Powyższy związek może być też wyprowadzony z równości potencjałów chemicznych wodoru w fazie gazowej oraz w roztworze stałym . W przypadku żelaza α i δ wzór (15) przyjmuje postać (116) :

$$\log S_\alpha = -0,205 - \frac{1500}{T} + 0,5 \log P \quad (16)$$

$$\log S_\delta = +0,018 - \frac{1630}{T} + 0,5 \log P$$

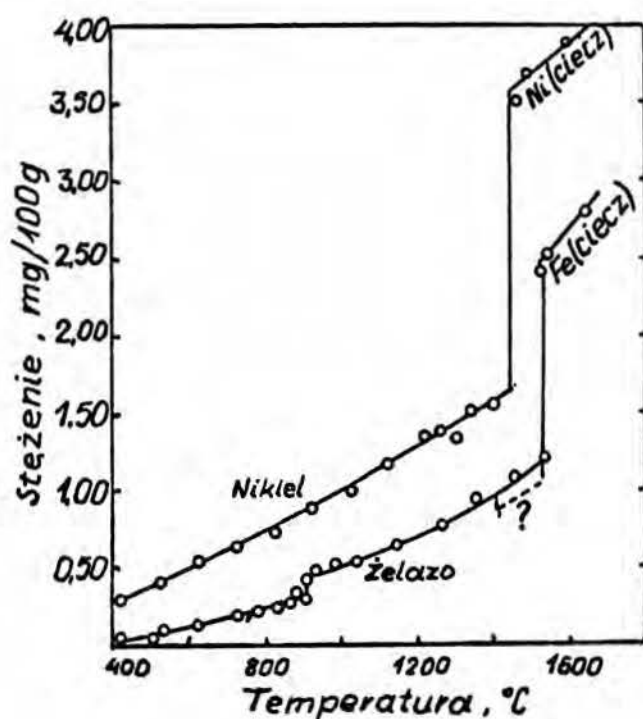
zaś w przypadku niklu (117) :

$$\log S_{Ni} = 1,524 - \frac{645}{T} + 0,5 \log P \quad (17)$$

W powyższych wzorach S (cm^3/g) jest rozpuszczalnością wodoru w metalu liczoną dla warunków normalnych , T - temperaturą w skali bezwzględnej , p - ciśnieniem

wodoru wyrażonym w atmosferach .

Rozpuszczalność obliczona dla różnych temperatur (przy $p_{H_2} = 1 \text{ atm.}$) według powyższych wzorów wykazuje dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi Martina (118) i Sievertsa (119) . Na rys. 13 przedstawiono temperaturową zależność rozpuszczalności wodoru w niklu i żelazie (120) . Rozpuszczalność wodoru w że-



Rys. 13 . Rozpuszczalność wodoru w żelazie i niklu jako funkcja temperatury według (120) .

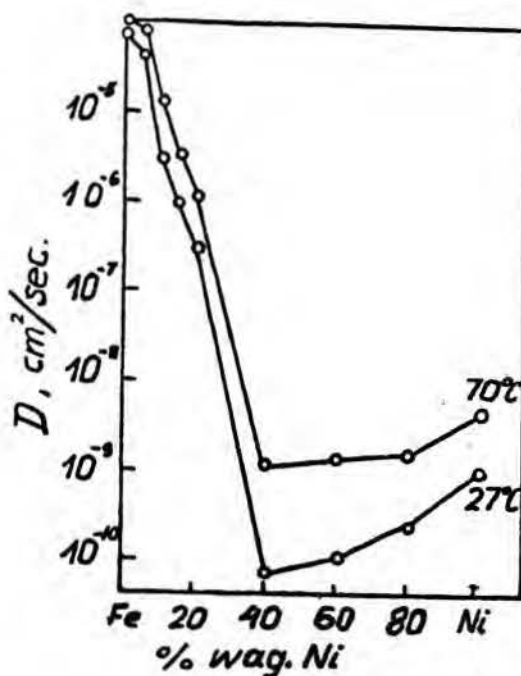
luzie wzrasta monotonicznie z temperaturą w zakresie każdej fazy stałej i w zakresie fazy ciekłej . Skokowy wzrost rozpuszczalności jest obserwowany w punktach przemian fazowych $Fe_{\alpha} \rightarrow Fe_{\gamma}$ i $Fe_{\gamma} \rightarrow \text{ciecz}$; przy przejściu $Fe_{\gamma} \rightarrow Fe_{\beta}$ rozpuszczalność spada. W przypad-

ku niklu , który aż do punktu topnienia nie zmienia swej struktury krystalicznej , rozpuszczalność wodoru wzrasta monotonicznie z temperaturą . W punkcie topnienia następuje skokowy wzrost rozpuszczalności.

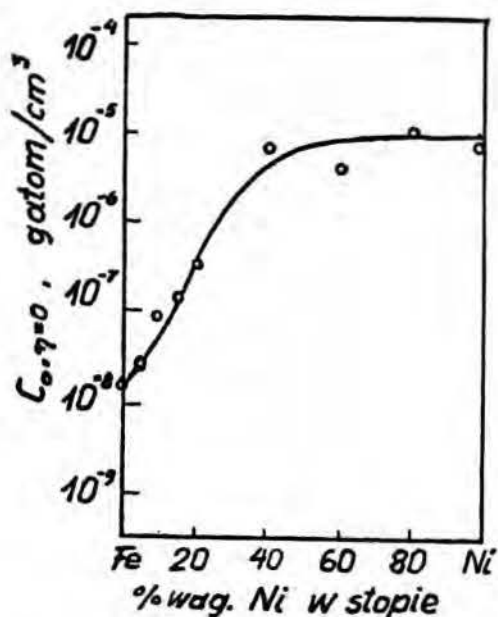
Prace publikowane w ostatnich latach (121,122,123) podają wyniki - jeśli chodzi o próbki polikrystaliczne - zgodne z wynikami prac poprzednich . Równocześnie zwraca się jednak uwagę na inną rozpuszczalność (dla takich samych warunków ciśnienia i temperatury) jaką się obserwuje w próbkach monokrystalicznych (121) .

2.1.2. Rozpuszczalność wodoru w stopach Ni-Fe.

W porównaniu z innymi metalami żelazo odznacza się jedną z najwyższych wartości współczynnika dyfuzji wodoru ; z drugiej strony rozpuszczalność wodoru w tym metalu jest bardzo mała . W przeciwieństwie do tego współczynnik dyfuzji wodoru w niklu jest o kilka rzędów niższy niż w żelazie podczas gdy rozpuszczalność wodoru w niklu znacznie przekracza wartość znaną dla żelaza . Na rys.14 i 15 przedstawiono zależ-



Rys. 14 . Współczynnik dyfuzji wodoru w układzie Ni - Fe , jako funkcja składu. Dane wzięte z pracy Bockrisa i in. (124) .

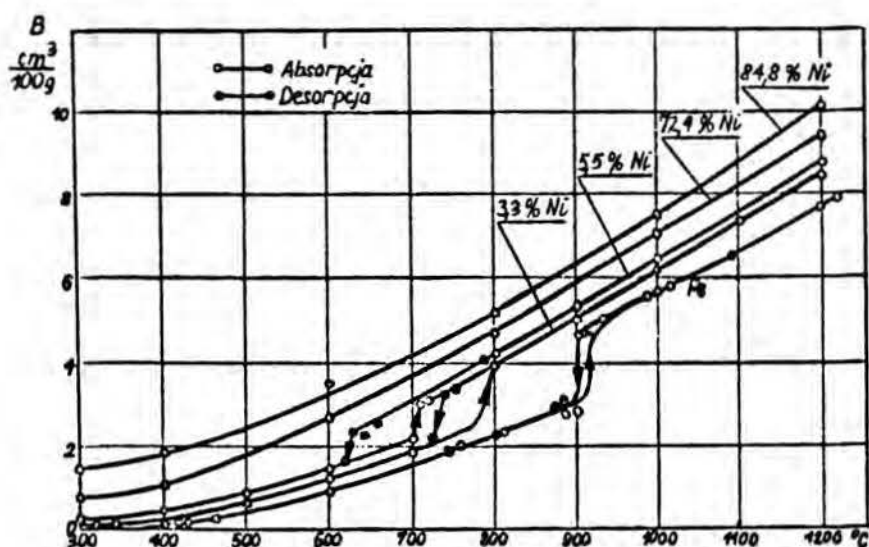


Rys. 15 . Rozpuszczalność wodoru w stopach Ni - Fe , jako funkcja składu w 70°C i przy efektywnym ciśnieniu wodoru równym 1 atm.. Według Bockrisa i in.(124) .

ność tych wielkości od składu stopów Ni - Fe w zakresie temperatur zbliżonych do temperatury pokojowej. Dane te zostały zaczerpnięte z pracy Bockrisa i in.(124) .

W miarę wzrostu zawartości niklu w zakresie od 0 do 40 % rozpuszczalność wodoru w tych stopach wyraźnie wzrasta . Powyżej składu 40%Ni-Fe aż do czystego niklu rozpuszczalność wodoru jest w przybliżeniu stała . Współczynnik dyfuzji wodoru gwałtownie spada ze wzrostem stężenia niklu w zakresie od czystego żelaza do stopu zawierającego 40 % niklu . W pozostałym zakresie składów obserwuje się jedynie niewielki wzrost współczynnika dyfuzji ze stężeniem niklu.

Na rys. 16 przedstawiono izobary rozpuszczalności wodoru w stopach żelazo-nikiel pod ciśnieniem 1 atm. i w zakresie podwyższonych temperatur (120) . Jak widać , wzrost zawartości niklu w żelazie powoduje ,



Rys. 16 . Rozpuszczalność wodoru w stopach Ni - Fe jako funkcja temperatury . Według (120) .

że izobary rozpuszczalności przesuwają się ku górze (rośnie rozpuszczalność) . Ponieważ temperatura przemiany $\delta \rightarrow \alpha$ obniża się pod wpływem dodatku niklu zatem skokowa zmiana rozpuszczalności wodoru , jaka towarzyszy tej przemianie , zachodzi w temperaturze tym niższej im więcej niklu jest w danym stopie. Kiedy stężenie niklu przekroczy 12 %,wówczas wpływ przemiany $\delta \rightarrow \alpha$ na przebieg izobar staje się niezauważalny (rozpuszczalność wodoru zmienia się w sposób ciągły , bezskokowy) . Na uwagę zasługuje również zwiększanie obszaru histerezy absorpcja-desorpcja w porównaniu z czystym żelazem.

Wpływ uporządkowania typu Ni_3Fe na rozpuszczalność wodoru w zakresie temperatur $400^{\circ}C-800^{\circ}C$ był badany przez Dusia(125), który zauważył skokowy wzrost rozpuszczalności wodoru związany z przejściem porządek-

-nieporządek w stopie zawierającym 74,94 % Ni . Zupełnie przeciwne wyniki otrzymali Golcov i in.(126) . Według tych autorów , poniżej temperatury krytycznej następuje gwałtowny wzrost rozpuszczalności wodoru w stopach zbliżonych składem do Ni_3Fe . Poniżej $450^{\circ}C$ rozpuszczalność ta ma być nawet wyższa aniżeli w czystym niklu . Jeszcze inni autorzy (127) twierdzą jednak , że uporządkowanie struktury w tych stopach nie ma wpływu na rozpuszczalność wodoru .

2.2. Wodorek niklu.

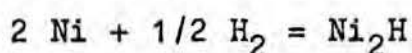
2.2.1. Własności strukturalne i termodynamiczne.

Niestechiometryczna faza wodorku niklu NiH_n (gdzie n ma wartość zbliżoną do jedności) przypominająca niektórymi swoimi własnościami fazę PdH_n , została po raz pierwszy otrzymana (128) w roku 1959 . Od tamtej pory prowadzono nad nią intensywne badania , których wyniki opisano w ponad stu publikacjach ; ukazała się też praca monograficzna (129) poświęcona wodorowi niklu .

Początkowo wodorek niklu był otrzymywany metodą katodowego nasycania niklu wodorem w wodnych roztworach kwasu siarkowego z dodatkiem odpowiednich promotorów (związki selenu , arsenu , antymonu) . W niedługim czasie okazało się jednak , że wodorek niklu może być otrzymany również przez bezpośrednią reakcję niklu z wodorem pod ciśnieniem około 8000 atmosfer (130,131) . W wyniku badań rentgenowskich stwierdzono , że nikiel w wodorku zachowuje swój typ sieci (tj. sieć fcc) ale z sześcioprocentowym wzrostem jej

parametru (132) . Pomiaru metodą dyfrakcji neutronów (133) wykazały , że wodór zajmuje w sieci niklu położenia $(1/2, 0, 0)$. Rentgenowskie pomiary Majchrzaka (134) dowodzą , że w zakresie stosunków atomowych $H/Ni = 0,1 - 0,85$ układ Ni-H składa się z dwóch faz : α i β , których parametry sieciowe wynoszą odpowiednio $3,52 \pm 0,01$ Å oraz $3,73 \pm 0,01$ Å i nie zależą od stężenia wodoru . Powyżej $H/Ni = 0,9$ występuje czysta faza β a poniżej 0,1 - czysta faza α . Pewne zmiany parametru sieciowego wodorku niklu, wywołane zmianą stężenia wodoru , były jednak zaobserwowane przez Waymana i Smitha (135) .

Równowagowe ciśnienie wodoru nad wodorkiem niklu zostało wyznaczone przez Baranowskiego i Bocheńską (136). W temperaturze $25^{\circ}C$ wynosi ono 3400 ± 70 at . Wartość ta posłużyła z kolei do wyznaczenia standardowego potencjału tworzenia wodorku niklu w reakcji :



Potencjał ten jest równy

$$\Delta G_t^{\circ} (Ni_2H) = 5640 \pm 20 \text{ kal/mol } H_2$$

Standardowa entropia tworzenia wodorku niklu wynosi :

$$\Delta S_t^{\circ} (Ni_2H) = -26,0 \pm 20 \text{ kal/}^{\circ}K \text{ mol } H_2$$

Entalpia tworzenia wodorku niklu została wyznaczona mikrokalorymetrycznie (137) . Jest ona równa :

$$\Delta H_t^{\circ} (Ni_2H) = -2100 \pm 140 \text{ kal/mol } H_2$$

Standardowa entropia tworzenia wodorku niklu została wyznaczona także z pomiarów temperaturowej zależności ciepła właściwego (138) ; wynosiła ona $-27,37 \pm 0,2 \text{ kal/}^{\circ}K \text{ mol } H_2$, a więc w granicach błęd

pomiaru była zgodna z wartością oszacowaną na podstawie potencjału termodynamicznego i entalpii tworzenia wodorku niklu .

2.2.2. Własności magnetyczne i elektronowe wodorku niklu .

Pomiary magnetyczne wykonane na wodorku niklu (139-141) wykazały , że zwiększanie stężenia wodoru w fazie NiH_n powoduje liniowy spadek średniego momentu magnetycznego , który dochodzi do zera , gdy stosunek $H/Ni = 0,7$.

Pomiar oporu elektrycznego w funkcji ciśnienia wodoru był jednym ze sposobów wyznaczenia ciśnienia tworzenia fazy β wodorku niklu (130,131,142) . W temperaturze pokojowej opór ten początkowo wzrasta, osiąga maksimum w okolicy 6300 at, a następnie ostro spada . Spadek ten jest związany z tworzeniem się fazy wodorkowej .Po jej utworzeniu obserwuje się jedynie nieznaczne zmiany oporu w funkcji ciśnienia wodoru.

Opór wodorkowych faz niklu uzyskanych przez nasycanie katodowe był mierzony również w niskich temperaturach (143,144) . Pomiary te wykazały - w odniesieniu do czystego niklu - wzrost oporu pozostałościowego przy równoczesnym obniżeniu udziału fononowego. Wzrost oporu pozostałościowego był przypisywany zwiększeniu stężenia centrów rozpraszających , zaś spadek udziału fononowego tłumaczono zredukowaniem rozpraszania s-d pod wpływem częściowego wypełnienia pasma 3d . W okolicy 20^oK stwierdzono (144,145) występowanie minimum oporu elektrycznego u próbek o wysokim stężeniu wodoru ($H/Ni = 0,9$) . Zjawisko to jest interpretowane , jako efekt Kondo , polegający na rozpra-

szaniu elektronów przewodnictwa na zlokalizowanych momentach magnetycznych żelaza (146,147). Utworzenie wodorku do tego stopnia usuwa ferromagnetyzm niklu , że nawet niewielkie różnice w stężeniach żelaza rzutują bardzo wyraźnie na kształt minimum oporu elektrycznego . W zakresie do 630 ppm Fe wzrost stężenia żelaza powoduje formowanie się bardziej wklęsłych minimów . Równocześnie - w zgodzie z wynikami rozważań teoretycznych (148) - temperatura , przy której leży minimum jedynie w małym stopniu zależy od stężenia żelaza .

Zależność siły termoelektrycznej układu Ni-H od składu , wyrażonego stosunkiem H/Ni - była badana w szerokim zakresie temperatur (149-153) . Wodór wprowadzano do niklu bądź przez nasycanie katodowe , bądź bezpośrednio z fazy gazowej pod odpowiednio wysokim ciśnieniem. Bezwzględna siła termoelektryczna próbek niklowych o różnym stopniu nasycenia wodorem zmienia się liniowo wraz z temperaturą . Im więcej wodoru w próbce , tym wyższe jest położenie odpowiedniej prostej i tym mniejsze jej nachylenie .

W zakresie temperatur 80 - 240^oK siła termoelektryczna jest w przybliżeniu liniową funkcją składu w obszarze $0,2 < H/Ni < 0,9$. Przy niższych stężeniach wodoru obserwuje się wyraźne odstępstwo od liniowości . Dokonana przez Baranowskiego i Skośkiewicza próba interpretacji wyników w oparciu o równanie Motta (76) na siłę termoelektryczną - nie dała pozytywnego wyniku . Równocześnie nie stwierdzono - w przeciwieństwie do układów takich, jak Ni-Cu (154) i Pd-H (155) -

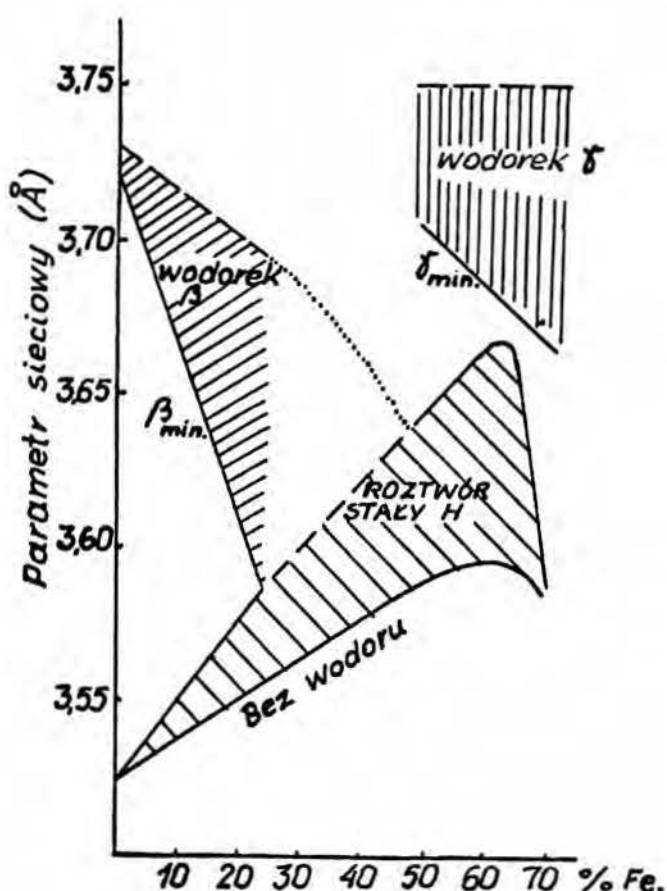
nieregularnego zachowania się siły termoelektrycznej w okolicy stosunku atomowego $H/Ni = 0,6$, tj. przy stężeniach wodoru odpowiadających wypełnieniu luk pasma d . Wynikać to może stąd , że - jak wskazują badania magnetooporu wodorku niklu wykonane przez Beckera i Bauera (156) - wodorek niklu odznacza się znacznie bardziej skomplikowaną powierzchnią Fermiego aniżeli np. układ Ni-Cu .

2.3. Fazy wodorkowe w stopach niklu z żelazem.

Badania nad tworzeniem się faz wodorkowych w stopach niklu z żelazem (157) wykazały , że elektrolityczne nasycanie wodorem austenitycznych stopów Ni-Fe (zbadano cztery stopy o zawartości ok. 5 - 10 - 16 i 59 % Fe) prowadzi do wytworzenia fazy wodorkowej o własnościach zbliżonych do własności wodorku niklu . Dotyczy to zwłaszcza własności elektrochemicznych układu Ni - Fe - H w zakresie stężeń żelaza nie przekraczających 16 % . Ilość absorbowanego wodoru (obliczano ją zakładając głębokość wnikania taką , jak w wodorku niklu ; założenie to jest jednak dość ryzykowne) i przyrost parametru sieci wyraźnie malały ze wzrostem zawartości żelaza w stopie . Wytworzone fazy były niestabilne i ulegały rozkładowi w temperaturze pokojowej . Szybkość rozkładu była tym większa im więcej żelaza zawierał stop .

Badania układu Ni - Fe - H były kontynuowane przez Waymana i Smitha (135) , którzy próbki stopów Ni-Fe (zawierające 1 - 20 - 50 - 60 - 70 i 80 % Fe) nasycali katodowo wodorem w roztworze 1 N kwasu siarkowego z dodatkiem trójtlenku arsenu jako promotora.

W trakcie dosorpcji uprzednio nasyconych próbek wykonywane były oznaczenia dyfraktometryczne . Uzyskane rezultaty posłużyły do sporządzenia wykresów zmian parametru sieciowego układu Ni - Fe - H w funkcji stężenia wodoru , a następnie do wykreślenia diagramu fazowego tego układu. Diagram ten został przedstawiony na rys. 17 .



Rys. 17 . Diagram fazowy układu Ni - Fe - H według Waymana i Smitha (135) .

Powyższy diagram budzi jednak szereg zastrzeżeń . Po pierwsze nie jest to układ równowagowy i co więcej nie jest nawet możliwe zdefiniowanie, jakim warunkom

termodynamicznym on odpowiada . Można też postawić zarzut , że warunki , w jakich otrzymano poszczególne fazy Ni - Fe - H, wcale nie muszą być identyczne. Po drugie ilość przebadanych próbek wydaje się być zbyt mała , aby na tej podstawie wyprowadzać tak daleko idące ekstrapolacje. Dotyczy to zwłaszcza fazy δ , której obecność stwierdzono jedynie w przypadku dwóch stopów . Nie podano też , jaka jest właściwie różnica (poza wielkością parametru) pomiędzy fazą β i fazą δ . Oprócz tego przyjęte przez autorów założenie , że maksymalne stężenie wodoru w fazie α czystego niklu jest równe 0,002 (w jednostkach H/Ni) pozostaje w rażącej sprzeczności z danymi eksperymentalnymi (134), według których faza α rozciąga się do stężeń H/Ni = 0,1 . Zastrzeżenie budzi też sposób przeliczenia parametrów sieci na stężenia wodoru. Wreszcie autorom tym nie udało się uzyskać żadnych pozytywnych wyników dla zakresu składów od Fe-Ni₃₀ do czystego żelaza .

Zachowanie się wodoru w stopach Ni - Fe o niskiej zawartości żelaza (tj. 0,4 i 1 % Fe w niklu) było badane metodą efektu Mössbauera przez Janot'a i Kies'a (158) , którzy. próbki stopowe nasycali wodorem na drodze elektrochemicznej . Po nasyceniu próbki były desorbowane a jednocześnie zdejmowano ich widma Mössbauera . Daleko idące wnioski , jakie ci autorzy wyprowadzili, opierały się jednak na błędnej przesłance , że maksymalne stężenie wodoru w czystym niklu nie przekracza 0,6 (stosunku atomowego H/Ni) . Przyjmując bezkrytycznie tę wartość oraz stwierdzając , że

w badanych stopach stężenie wodoru dochodzi do $H/Me=0,85$ Janot i Kies (158) doszli do fałszywego wniosku , że wprowadzenie żelaza do niklu zwiększa rozpuszczalność wodoru . Wiadomo jednak - choćby ze wzmiankowanej wcześniej pracy (134) - że stężenie wodoru w niklu może osiągać (w postaci fazy wodorkowej) wartość $H/Ni = 0,9$.

Nasycone elektrochemicznie wodorem stopy Ni - Fe o strukturze austenitycznej były badane metodą wyznaczania widma Mössbauera przez Soomurę (159) . Stwierdził on obniżenie momentu magnetycznego żelaza pod wpływem nawodorowania stopu, przypisując ten efekt wypełnianiu dziur w pasmie $3d$ żelaza przez elektrony $1s$ pochodzące od wodoru .

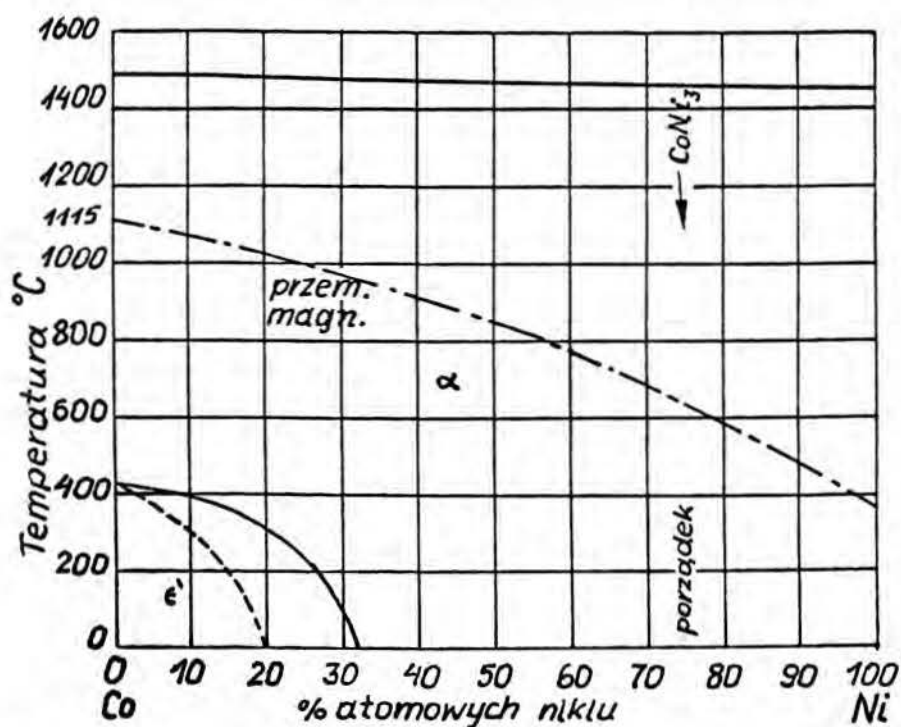
3. Układ Ni - Co.

3.1. Własności termodynamiczne i strukturalne.

Zastosowanie praktyczne stopów Ni-Co jest o wiele węższe, a problemy poznawcze mniej złożone i mniej ciekawe jak w przypadku stopów Ni - Fe. Z tego powodu liczba prac dotyczących układu Ni - Co jest też o wiele mniejsza.

Hayes, Müller i Kubaschewski (160) badali metodą kalorymetryczną własności termodynamiczne układu Ni - Co w obrębie występowania fazy stałej. Wyniki otrzymane przez tych autorów (w granicach błędu pomiaru ciepło tworzenia równało się zeru) dowodzą, że roztwory stałe niklu z kobaltem są roztworami zbliżonymi, w sensie termodynamicznym, do roztworów doskonałych.

Na fig. 18 przedstawiono zaczerpnięty z monografii Hansena (19) diagram fazowy układu Ni-Co.



Rys. 18. Diagram fazowy układu Ni - Co według Hansena (19).

Stopy układu nikiel-kobalt w szerokim zakresie składow krzepną jako roztwór stały α (fcc) , który jest odpowiednikiem fazy δ (fcc) występującej w układzie nikiel-żelazo .Poza tym stopy zawierające do około 33 % Co w niklu mogą krystalizować w postaci fazy o sieci heksagonalnej takiej samej , jak sieć czystego kobaltu ϵ .

Przebieg krzepnięcia stopów Ni-Co był badany metodą analizy termicznej . Wyniki uzyskane w poszczególnych pracach (161-164) pokrywają się ze sobą i dowodzą , że przejście z fazy ciekłej w fazę stałą dokonuje się w przedziale kilku stopni Celsjusza .

Wyniki bardzo do siebie zbliżone otrzymano także przy wyznaczaniu temperatury Curie w funkcji składu stopów (161,162,164-167) .

Wpływ niklu na temperaturę przejścia fazowego kobaltu wyznaczono (164,165,167) mierząc przebieg zmian niektórych własności stopów Ni-Co podczas ogrzewania i chłodzenia . Histereza tej przemiany , która ma charakter bezdyfuzyjnej przemiany martenzytycznej, poszerza się w miarę wzrostu stężenia niklu . Na podstawie pomiarów gęstości (168) oraz niektórych własności magnetycznych (169) stwierdzono , że w temperaturze pokojowej stopy zawierające 22 - 32 % Ni są mieszaniną faz α i ϵ . Pomiarzy (170) wykonane na proszkach otrzymanych w wyniku redukcji stałych roztworów mrówczanów niklu i kobaltu wskazywały na nieco większą rozciągłość obszaru dwufazowego , a mianowicie od 17 do 32 % Ni . Natomiast w przypadku metody amalgamatowej (metoda sporządzania superdrobnoziarnis-

tych proszków na drodze termicznego rozkładu odpowiednich amalgamatów) maksymalna rozpuszczalność niklu w kobalcie ma wynosić 5 % (171) .

Według niektórych autorów (172,173) stop o składzie CoNi_3 może tworzyć nadstrukturę w rodzaju tej , jaką obserwuje się w stopach Ni-Fe . Możliwości tej nie potwierdziły jednak wykonane przez Collinsa i Wheelera (174) pomiary metodą dyfrakcji neutronowej. Parametry sieciowe stopów NiCo wyznaczone zostały przez Taylora (172) i Aotani (175) dla pełnego zakresu składów . W tabeli 3 zestawiono otrzymane przez Taylora wartości parametrów sieciowych stopów NiCo wygrzanych przez 17 godzin w temperaturze 750°C i wytudzonych powoli . Jak widać , zwiększenie zawartości

Tabela 3 . Parametry sieciowe stopów z układu Ni - Co. (według Taylora /172/) .

% wag.Ni	99,96	90,2	80,5	75,2	71,0	62,4	50,7	41,1	21,7	10,63
Faza α	3,5169	3,5184	3,5202	3,5222	3,5226	3,5242	3,5258	3,5283	3,5319	3,5489
Faza ϵ'									3,5323	3,5354

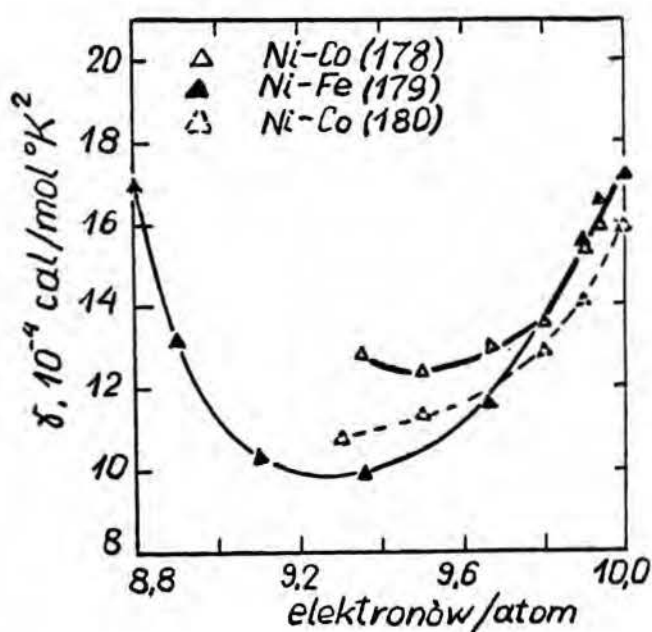
ci kobaltu w stopie powoduje systematyczny przyrost parametru sieciowego . Nie ma tu jednak maksimum parametru sieciowego w funkcji składu , jakie występuje w stopach Ni-Fe w okolicy składów odpowiadających Invarom .

3.2. Elektronowe własności układu Ni-Co .

Sąsiednie położenie niklu i kobaltu w układzie okresowym pierwiastków świadczy o zbliżonej strukturze pasmowej tych metali . Można więc oczekiwać , że zmiana stosunku składników w stopach NiCo będzie

jedynie wprowadzać zmiany w obsadzeniu pasma nie naruszając w istotny sposób samej struktury pasmowej. W taki właśnie sposób tłumaczy się niemal liniową zmianę momentu magnetycznego tych stopów w funkcji ich składu (176,177) .

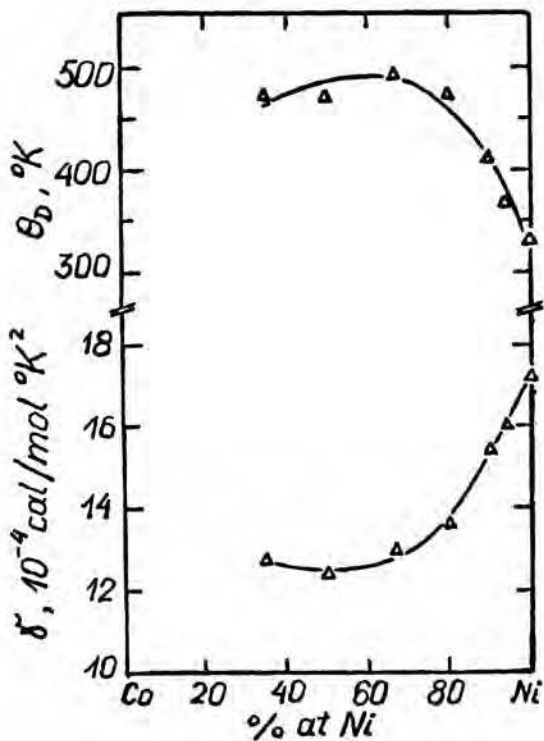
Ho i Viswanathan (178) mierzyli współczynnik elektronowego ciepła właściwego w zakresie niskich temperatur . Wychodząc z założenia , że wartość współczynnika δ jest zdeterminowana średnią ilością elektronów wartościowości przypadającą na jeden atom , autorzy ci przeprowadzili porównanie zależności $\delta=f(n_e)$ (gdzie n_e jest liczbą elektronów przypadających na jeden atom składnika stopowego) dla stopów NiCo i dla niektórych innych stopów niklu . Na wykresie (rys. 19) zaczerpniętym z pracy Ho i Viswanathana (178) zasługuje na uwagę bardzo dobra zgodność pomiędzy przebiegiem tej zależności dla stopów Ni-Co i Ni-Fe



Rys. 19 . Współczynnik elektronowego ciepła właściwego stopów Ni-Co i Ni-Fe jako funkcja liczby elektronów przypadających na jeden atom (według /178,179,180/) .

w zakresie $9,8 < n_e < 10$. Wynik ten jest o tyle ciekawy , że stosowalność modelu sztywnych pasm ogranicza się w zasadzie do przypadku , kiedy wpływ atomów domieszki można traktować jako zaburzenie niewielkie (181).

Z kolei na rys.20 przedstawiono temperaturę Debye'a (obliczoną dla stopów Ni-Co w oparciu o współczynnik fononowego ciepła właściwego β) oraz współczynnik δ jako funkcje składu stopów Ni - Co (178) . Jest rzeczą charakterystyczną , że przebiegi tych dwóch



Rys.20 . Temperatura Debye'a i współczynnik elektronowego ciepła właściwego , jako funkcja składu stopów Ni-Co (według Ho i Viswanathana /178/) .

parametrów są wzajemnie skorelowane i przeciwne , co wskazywałoby na istnienie pewnego rodzaju relacji pomiędzy elektronami przewodnictwa i drganiami sieci, podobnie , jak to było obserwowane w niektórych innych układach (182) .

Farrel i Greig (68,183) badali w zakresie niskich temperatur przewodnictwo cieplne , siłę termoelektrycz-

ną i przewodnictwo elektryczne szeregu stopów niklu , w tym stopów Ni-Co i Ni-Fe . Obserwowane w tych dwóch rodzajach stopów (w zakresie niewielkich stężeń składnika domieszkującego) odstępstwo od reguły Matthiessena autorzy ci przypisują możliwości rozpraszania elektronów w procesie , w którym dochodziłoby do zmiany spinu elektronów .

3.3. Roztwory stałe wodoru w stopach Ni - Co .

W tabeli 4 podano wartości rozpuszczalności wodoru w kobalcie w zakresie temperatur 600 - 1200°C i pod ciśnieniem 753 Torr (184) . W całym zakresie temperatur rozpuszczalność wodoru w kobalcie jest niższa aniżeli w żelazie .

Tabela 4 . Rozpuszczalność wodoru w kobalcie jako funkcja temperatury . Ciśnienie 753 Torr . (według Sievertsa i Hageny /184/) .

Temp. (°C)	600	700	800	900	1000	1100	1150	1200
Rozpuszczalność (H/Co 10 ⁴)	0,47	0,65	0,98	1,34	1,76	2,30	2,58	2,89

Stafford i McLellan (121) opierając się na założeniu , że roztwory o małych stężeniach wodoru mają charakter roztworów quasi-regularnych i wychodząc z równości potencjału chemicznego wodoru w roztworze i wodoru w fazie gazowej , otrzymali następujący wzór na rozpuszczalność wodoru w metalu :

$$\theta = \frac{P^{1/2} \lambda}{T^{7/4}} \exp\left(-\frac{\bar{H}_H - \frac{E_H^0}{2}}{kT}\right) \exp \frac{S_H^0}{k} \quad (18)$$

gdzie :

P - ciśnienie

\bar{H}_H - cząstkowa entalpia molowa wodoru rozpuszczonego w Co.

E_D^0 - energia dysocjacji cząsteczki H_2 w temp. $0^\circ K$ liczona na jeden atom .

\bar{S}_H^V - nadmiarowa cząstkowa entropia wodoru w metalu .

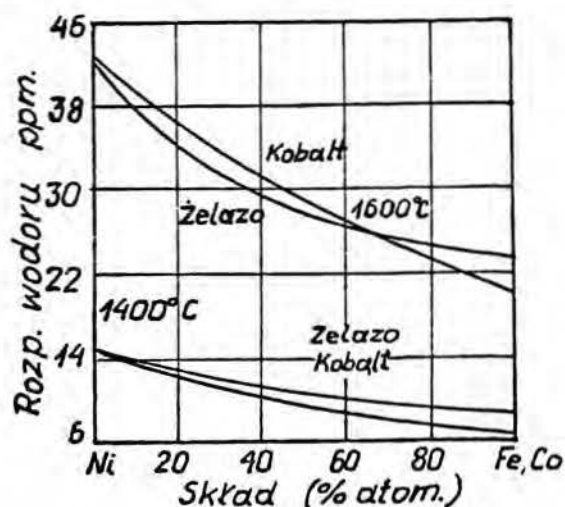
T - temperatura w skali bezwzględnej .

k - stała Boltzmana

zaś λ jest pewną stałą określoną przez stałą Plancka , masę atomu wodoru i jego moment bezwładności .

Wyniki uzyskane doświadczalnie dla kobaltu przez Stafforda i McLellana (121) i naniesione we współrzędnych $T^{7/4} - 1/T$ dają przebieg liniowy w zakresie temperatur wyższych : gdy temperatura maleje - obserwuje się odstępstwo od zależności liniowej w stronę wyższych zawartości wodoru . Podobny rezultat był otrzymany także dla polikrystalicznego niklu .

Schenck i Lange (185) mierzyli rozpuszczalność wodoru pod ciśnieniem 1 atmosfery w stopach Ni-Co , Ni-Fe i Ni-Cu . Na rys. 21 przedstawiono uzyskaną przez tych autorów zależność między rozpuszczalnością wodoru w stopach Ni-Co i Ni-Fe a składem stopu .



Rys. 21 . Rozpuszczalność wodoru w stopach Ni-Co i Ni-Fe w temp. 1400 i $1600^\circ C$ według Schencka i Lange (185) .

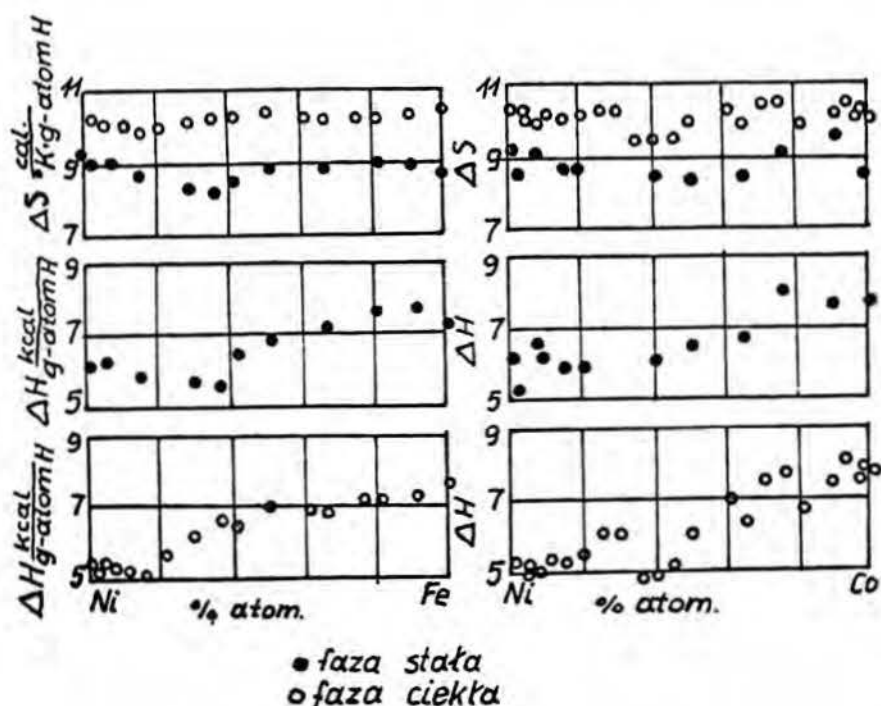
Jak widać , rozpuszczalność wodoru maleje ze wzrostem stężenia składnika stopowego w niklu . Ponadto rozpuszczalność wodoru w zakresie fazy stałej jest w przypadku stopów Ni-Co niższa aniżeli w stopach Ni-Fe . Wyniki pomiarów rozpuszczalności posłużyły Schenckowi i Langemu do obliczenia entropii i entalpii rozpuszczania wodoru w stopach niklu na podstawie wzoru :

$$\log (\text{ppm H}) = - \frac{\Delta H}{4,574T} + \frac{\Delta S}{4,574} \quad (19)$$

gdzie :

$$\Delta H \text{ [kal/ mol H]} \quad , \quad \Delta S \text{ [kal/mol H} \cdot \text{°K]}$$

Zależność entropii ΔS i entalpii ΔH rozpuszczania wodoru od składu stopów Ni-Co i Ni-Fe przedstawiono na rys.22 .



Rys. 22 . Entropia i entalpia rozpuszczania wodoru w stopach Ni-Co i Ni-Fe według Schencka i Lange (185) .

Jak widać z przedstawionych wykresów , wartości ciepła rozpuszczania wodoru w stopach niklu wzrastają w miarę zwiększania się zawartości drugiego składnika stopowego . Entropia rozpuszczania jest natomiast niezależna od składu stopu . Równocześnie jej wartość jest wyższa w przypadku , kiedy stop występuje w postaci ciekłej . Obliczone (186) na bazie przyjętego modelu i termodynamiki statystycznej wartości entropii rozpuszczania wodoru w ciekłych stopach Ni-Co były zgodne z wartościami otrzymanymi z eksperymentu.

Badania nad układami Co-H czy Ni-Co-H , jakie spotyka się w literaturze , odnoszą się głównie do stopów zawierających bardzo niskie (rzędu ppm) stężenia wodoru . Wodorek CoH wykryty spektroskopowo podczas odparowywania metalu w wodorze (187,188) znany jest jedynie pod postacią cząsteczki dwuatomowej . Jakkolwiek wykonano wiele prób zmierzających do otrzymania wodorku kobaltu , głównie na drodze redukcji chlorków odczynnikiem Grignarda (189,190) , a nawet pisano o udanej syntezie tego związku , to badania późniejsze dowiodły , że miało się to z prawdą (113) .

4. Efekty izotopowe w niektórych układach metal przejściowy - wodór (deuter).

Wysoka wartość stosunku mas atomowych sprawia , że efekty izotopowe wodoru i deuteru uwidoczniają się w sposób szczególnie wyraźny . Dotyczy to również zjawisk związanych z rozpuszczaniem się deuteru i wodoru w metalach przejściowych .

Zagadnieniami dyfuzji wodoru i deuteru w układach metalicznych zajmował się m.in. Eichenauer . W jednej ze swych prac (191) wyznaczył on eksperymentalnie współczynniki dyfuzji wodoru i deuteru w niklu . Odpowiednie wartości, poszerzone w celach porównawczych o dane dotyczące palladu (192) zestawione zostały w tabeli 5.

Tabela 5 . Energie aktywacji i współczynniki częstościowe dla dyfuzji wodoru i deuteru w roztworach stałych z niklem i palladem.

	D_0 cm ² /sec ⁻¹ Czynnik częstotl.	E kcal/mol Energia aktyw. procesu dyfuzji	Zakres temp. °C
(NiH) _α	4,22 10 ⁻³	8,400	303 - 694
(NiD) _α	4,56 10 ⁻³	8,940	303 - 694
(PdH) _α	4,3 10 ⁻³	5,750	0 - 100
(PdD) _α	3,0 10 ⁻³	5,250	0 - 100

Wysoka wartość energii aktywacji dla procesu dyfuzji izotopów wodoru w niklu świadczy o tym , że w niklu dyfuzja jest znacznie wolniejsza niż w palladzie . Prócz tego , w przypadku palladu dyfuzja deuteru przebiega szybciej niż dyfuzja wodoru . Ina-

czej ma się rzecz w przypadku niklu , gdzie szybsza jest dyfuzja wodoru .

Szczególnie dużo prac poświęconych różnicom w zachowaniu się wodoru i deuteru odnosi się do wodorków t.j. do faz odznaczających się wysokim stężeniem wodoru (deuteru) , dochodzącym do 1 mola H (D) na jeden mol metalu , a nawet przekraczającym tę wartość . Bardzo wiele danych literaturowych odnosi się do układu Pd-izotop wodoru. Badania wykonane już w latach trzydziestych (193,194) dowiodły , że pomiędzy układem Pd-H i Pd-D istnieje pełna analogia w sensie jakościowym . Równocześnie układy te wykazują także pewne różnice , a między innymi :

- pętla histerezy zakreślona izotermą absorpcji i desorpcji jest w przypadku układu Pd-D przesunięta w stronę wyższych ciśnień .
- pod ciśnieniem 740 mm Hg i w zakresie temperatur 25 - 400°C rozpuszczalność deuteru w palladzie jest niższa od rozpuszczalności wodoru .
- odmienne są parametry punktu krytycznego:
układ Pd-D (195) - $T_k = 276^{\circ}\text{C}$, $p_k = 35 \text{ atm}$, $(\text{D/Pd})_k = 0,25$
układ Pd-H (196) - $T_k = 295^{\circ}\text{C}$, $p_k = 20 \text{ atm}$, $(\text{H/Pd})_k = 0,27$
- różnice entalpii i entropii tworzenia (patrz str.56).

Warto nadmienić , że w przypadku metali przejściowych struktura fazy wodorkowej jest z reguły identyczna ze strukturą fazy deuterkowej . Własności niektórych wodorków i deuterków metalicznych zestawiono w tabeli 6 . Na uwagę zasługują bardzo niewielkie różnice parametrów sieciowych odpowiednich wodorków i deu-

terków . Zazwyczaj parametry sieciowe deuterków są przy tym nieznacznie mniejsze od parametrów wodorków. Wyjątkiem jest tutaj wodorek palladu , którego parametr sieciowy jest o 0,05 % większy od parametru wodorku .

Tabela 6. Wybrane własności niektórych wodorków (deuterków metalicznych) .

* Wodorek (deuterek)	Struktura	Parametry termodynamiczne tworzenia wodorku(deuterku)			Ciśnienie tworzenia kbar
		H ^o kal/mol	S ^o kal/mol.°C	G ^o kal/mol	
(116)ZrH ₂	Tetragonalna, typCaF ₂ zdeformowana α _o =4,981 Å c _o =4,451 Å	-38900	-32,1	-29300	
(116)ZrD ₂	j.w. α _o =4,972 Å c _o =4,447 Å	-40200	-34,75	-29900	
(197,198) PdH	Regularna α _o =4,025 Å	-9325	-21,8	-2825	
(197,198) PdD	j.w. α _o =4,027 Å	-8880	-23,4	-1903	
(136,137, 199)NiH	Regularna α _o =3,725 Å	-2100	-26,0	5640	6,3 (25°C)
(137,199, 200)NiD	Regularna α _o =3,719 Å	-2100	-26,7	5860	7,5 (25°C)
(201,202) CrH	Heksagonalna α _o =2,717 Å c _o =4,418 Å	-3270	-25,9	4130	17,8 (150°C)
(203) CrD	j.w. α _o =2,710 Å c _o =4,436 Å				18,3 (150°C)

*Uwaga : Cyfry podane w nawiasach są odsyłaczami do literatury .

W większości przypadków syntezy wodorków (deuterków) metali przejściowych standardowe entalpie tworzenia ΔH° mają znak ujemny, a moduł ich jest w przypadku deuterków większy niż w przypadku tworzenia wodorków. Wyjątkami są pallad i nikiel. Entalpia tworzenia wodorku palladu ma moduł wyższy niż entalpia tworzenia deuterku natomiast w przypadku niklu entalpie tworzenia wodorku i deuterku są sobie równe w granicach błędu pomiarów.

Większe niż u wodorków wartości modułów entalpii i entropii deuterków znajdują swe odbicie w fakcie, że ciśnienia tworzenia i rozkładu deuterków są wyższe od ciśnień tworzenia i rozkładu odpowiednich wodorków. To, że wartości entropii tworzenia deuterków są bardziej ujemne wynika stąd, że entropia gazowego deuteru jest o 3,391 kal/mol.^{°K} większa od entropii gazowego wodoru.

II . CEL PRACY .

Podstawowym celem niniejszej pracy było poznanie warunków tworzenia i własności faz wodorkowych stopów żelaza z niklem i wyciągnięcie na tej podstawie wniosków odnośnie możliwości wytworzenia wodorku żelaza na drodze bezpośredniej syntezy z pierwiastków , korzystając z wysokich ciśnień gazowego wodoru .

Z biegiem czasu zakres badań rozciągnięto na układ Ni-Fe-D , a następnie na układy Ni-Co-H i Ni-Co-D .

Zastosowanie metodyki wysokociśnieniowej pozwalało na wytwarzanie wodoru o wysokiej aktywności , a także - dzięki odpowiedniej technice pomiarowej - na dokładne wyznaczanie warunków termodynamicznych obserwowanych zjawisk . Podobne badania (153,227) , przeprowadzone na układzie Pd-Rh-H - w pewnym stopniu analogicznym do układu Ni-Fe-H a zwłaszcza do układu Ni-Co-H - wykazały, że rod aktywnie uczestniczy w absorpcji wodoru i że otrzymanie wodorku rodu jest rzeczą wysoce prawdopodobną , pod warunkiem zastosowania odpowiednio wysokich ciśnień .

Przyjęto następujący zakres zamierzeń badawczych :

1. Zbadanie warunków tworzenia się faz wodorkowych i deuterkowych w układach Ni-Fe i Ni-Co .
2. Opracowanie metodyki pomiarów oporu elektrycznego w warunkach wysokich ciśnień i temperatur.
3. Próba otrzymania wodorku żelaza w warunkach ekstremalnych ciśnień i temperatur .
4. Zbadanie wpływu ciśnienia wodoru i deuteru na opór elektryczny i siłę termoelektryczną stopów Ni-Fe i Ni-Co w zakresie ciśnień do 30 kbar .
5. Pomiar temperaturowej zależności oporu elektrycznego

niektórych faz wodorkowych w zakresie od temperatur helowych do 130°K .

6. Wyznaczenie parametrów sieciowych wytworzonych faz i ilości występującego w nich wodoru .

III. METODYKA EKSPERYMENTOW I PROBKI .

1. Próbki.

Wszystkie stopy żelazo-nikiel były wykonane z niklu o czystości 99,99 % i z żelaza karbonylkowego . Po wytopie próżniowym stopy były poddawane homogenizacji w ciągu ok. 6 godzin w temperaturze 1100°C a następnie przekuwano je na pręty o wymiarach 250 x 20 x 7 mm. Wycinki prętów walcowano aż do uzyskania folii o grubości 5 - 10 μ . Folie te oczyszczano przez ekstrakcję benzenem w sokslecie przez około 4 godziny . Wszystkie stopy były analizowane na zawartość niklu i żelaza . Składy stopów Ni - Fe badanych w ramach niniejszej pracy podano poniżej w tabeli

Tabela 7 . Stopy Ni-Fe użyte w ramach niniejszej pracy (scharakteryzowane zawartością żelaza) .

(% at Fe ; drugi składnik - nikiel)	0	0,23	0,50							
1,2	2,1	4,2	5,5	5,7	9,6	10,2	16,2	17,2	21,4	
25,8	27,3	30,2	36,5	41,3	48,5	51,3	56,1	61,4		
65,9	71,0	75,7	80,7	87,6	95,0					

Rentgenowska analiza strukturalna wykazała , że w stopach zawierających od 0 do 65 % Fe występowała wyłącznie faza fcc (powierzchniowo scentrowana regularna), zaś w stopach zawierających od 70 do 88 % Fe - mieszanina faz fcc i bcc (regularna scentrowana przestrzennie) . Jedynym stopem o strukturze wyłącznie bcc był stop zawierający 5 % Ni .

Cztery stopy Ni-Co (o składach 5 - 10 - 25 - 40 % Co) zostały otrzymane z Instytutu Materiałoznawstwa Politechniki Warszawskiej . Każdy z nich miał strukturę

regularną powierzchniowo scentrowaną (fcc) .

W celu wytworzenia struktury uporządkowanej w niektórych stopach położonych w okolicy składu Ni_3Fe , poddawano je 30-dniowemu wygrzewaniu w temperaturze $460 \pm 2^\circ\text{C}$. Obecność nadstruktury w tych próbkach stwierdzono na drodze rentgenograficznej .

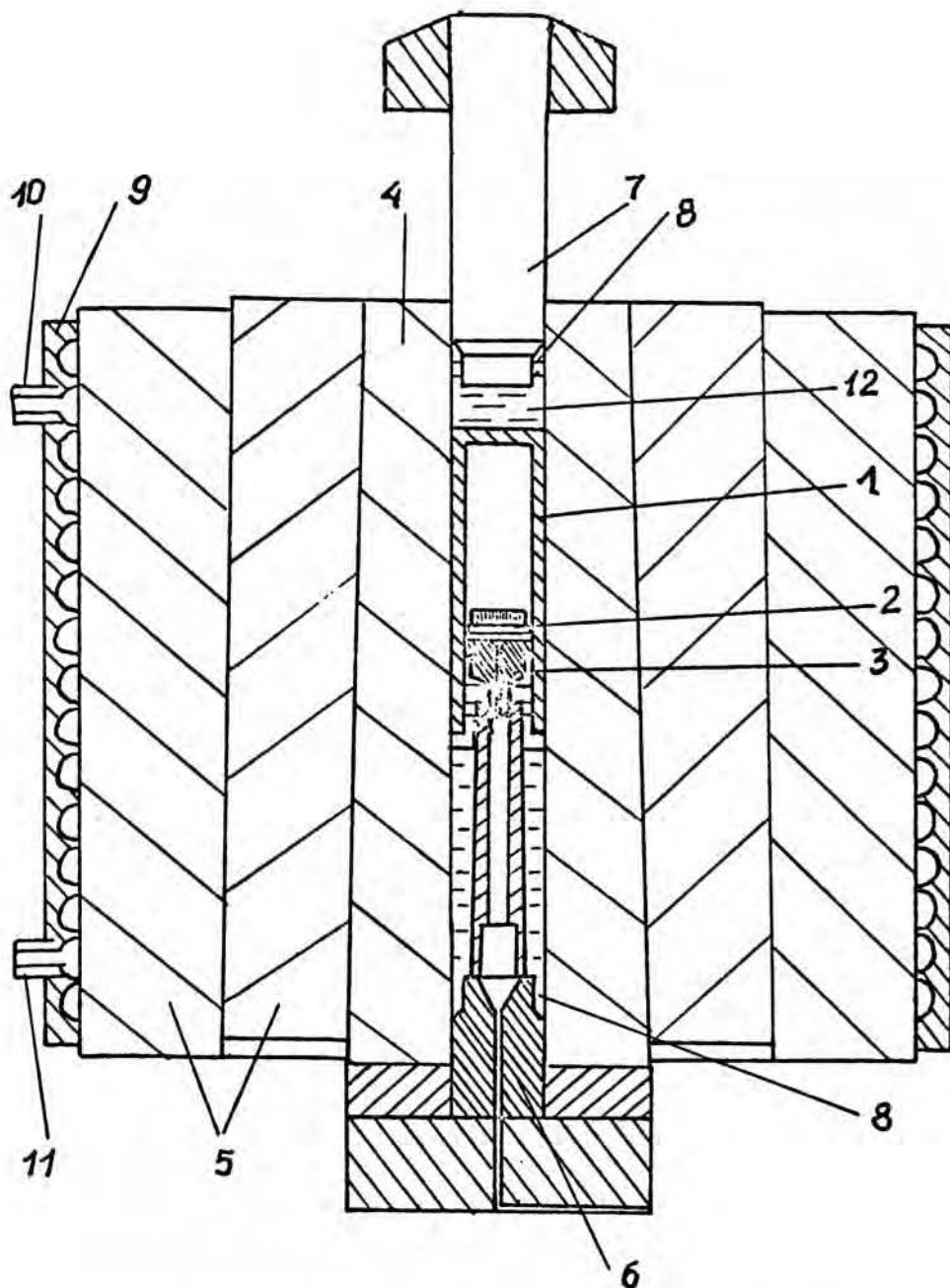
2. Aparatura.

/a/ Do wytwarzania wysokich ciśnień gazowego wodoru stosowano aparaturę projektu Baranowskiego i Bujnowskiego , początkowo według wariantu umożliwiającego pracę w zakresie do 25 kbar , później według nowego systemu pozwalającego uzyskiwać ciśnienia rzędu 30 kbar , a nawet wyższe (204,205) .

Schemat aparatury wysokociśnieniowej został przedstawiony na rys. 23 . Podstawowymi elementami aparatury jest komora wysokociśnieniowa i naczynie z brązu berylowego oraz komplet tłoczków i uszczelek do obu tych elementów . Naczynie z brązu berylowego , odporne na korozję wodorową , jest zamknięte ruchomym tłokiem zaopatrzone w uszczelkę teflonową wstępnie rozprasowaną . Nad tym tłokiem , zwanym również elektrodą (ponieważ posiada przepust służący do przeprowadzenia przewodów elektrycznych z zewnątrz do środka naczynka) zamocowana jest odpowiednia podstawka z próbkami . Rodzaj podstawki zależy od tego , jaki pomiar zamierza się wykonywać .

Po wsunięciu i zabezpieczeniu elektrody (wraz z próbkami) naczynie z brązu berylowego napełnia się wodorem pod ciśnieniem ok. 450 atm. , łączy z dolnym korkiem komory wysokociśnieniowej i wkłada do środka tej

Rys. 23 . Schemat aparatury wysokociśnieniowej
przeznaczonej do pracy w zakresie do
30 kbar .

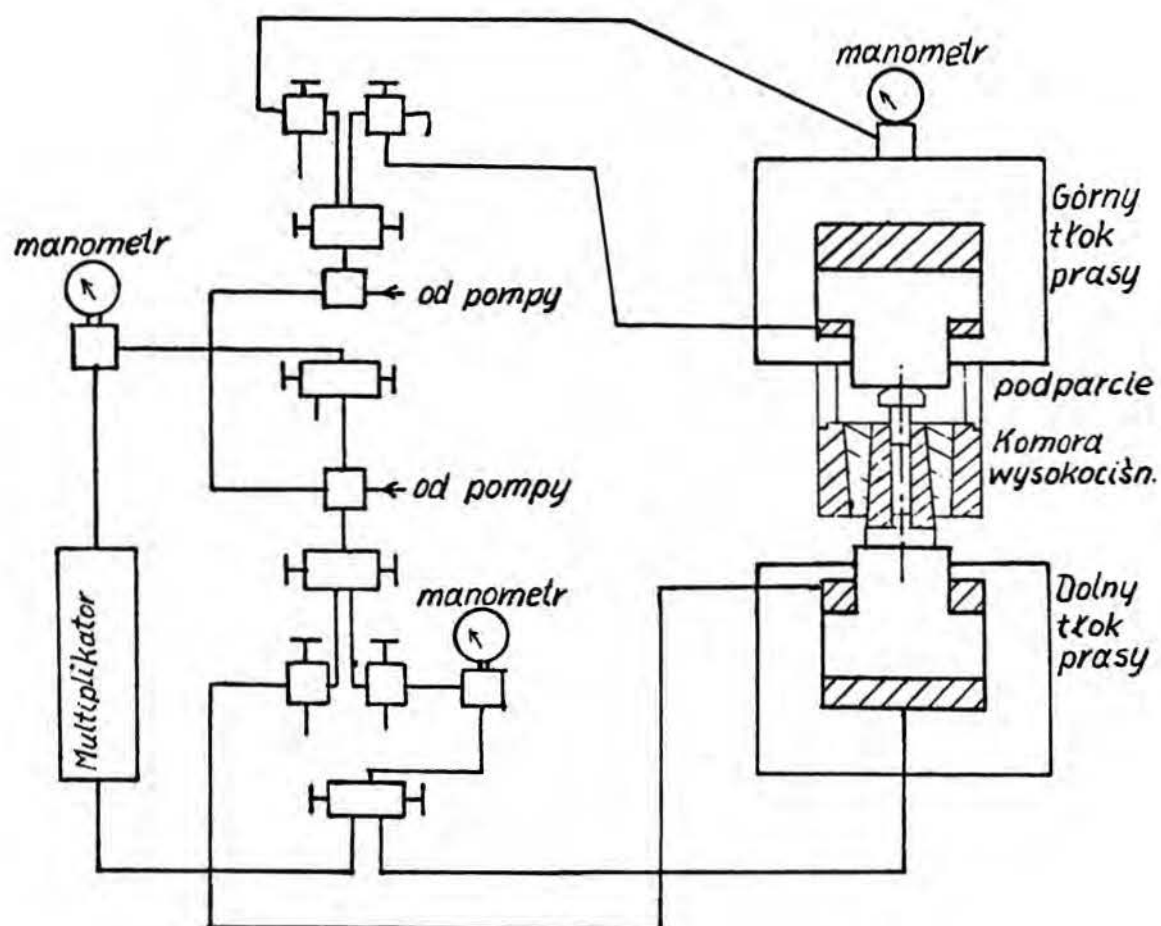


1. Naczynie z brązu berylowego zawierające próbki i wypełnione wodorem
2. Podstawka teflonowa z próbkami .
3. Przepust (elektroda) z uszczelką .
4. Komora wysokich ciśnień (wykonana ze stali 45HNMF A).
5. Cylindryczne "płaszcze" obciskające komorę 4 .
6. Przepust (korek dolny) .
7. Tłoczek .
8. Uszczelki (guma + mosiądz).
9. Wężownica termostatujuca .
10. Kurek wlotowy wody chłodzącej .
11. Kurek wylotowy wody chłodzącej.
12. Benzyna .

komory . Komora wysokociśnieniowa składa się z trzech współosiowych cylindrów wykonanych ze stali 45 HNMF A . Od dołu zamyka ją nieruchomy tłoczek wyposażony w przepust , przez który przewody elektryczne są wyprowadzane na zewnątrz . Na tym to tłoczku mocuje się naczynko z brązu berylowego oraz cewkę manganinową do pomiaru ciśnienia . Do wnętrza komory nalewa się płynu (np. benzyny) służącego jako medium przenoszące ciśnienie, a od góry zamyka się ją ruchomym , uszczelnionym tłokiem, wciskany za pomocą prasy hydraulicznej (schemat prasy hydraulicznej wraz z jej układem hydraulicznym podano na rys. 24) . W miarę zwiększania ciśnienia wewnętrzny cylinder jest wciskany w głąb komory pod działaniem dolnego tłoka prasy . Ma to na celu polepszenie mechanicznych warunków pracy komory przez stworzenie bardziej racjonalnego rozkładu naprężeń .

Początkowo oba tłoki zamykające komorę wysokociśnieniową wykonywano ze stali łożyskowej ŁH 15 . Z uwagi na częste rozrywanie się tych tłoczków w warunkach ciśnień maksymalnych (tj. około 30 kbar) materiał ten zastąpiono stalą ŁH 15 SG odznaczającą się wyższą wytrzymałością na ściskanie . Zmieniono również dotychczasowy system podparcia na nowy , zapewniający bardziej równomierny rozkład obciążeń, a przy tym odznaczający się dłuższym czasem życia i eliminujący zagrożenie od odłamków w przypadkach awaryjnych (np. rozerwanie się tłoka) .

W celu zapewnienia sprawniejszego ładowania wstępnego naczynek wodorowych zaprojektowano nowy typ multiplikatora wodorowego , zdolnego wytwarzać ciśnienia do 1,8 kbar gazowego wodoru , o prostej konstrukcji



Rys. 24 . Schemat prasy hydraulicznej współpracującej z aparaturą wysokociśnieniową służącą do wytwarzania ciśnień rzędu 30 kbar .

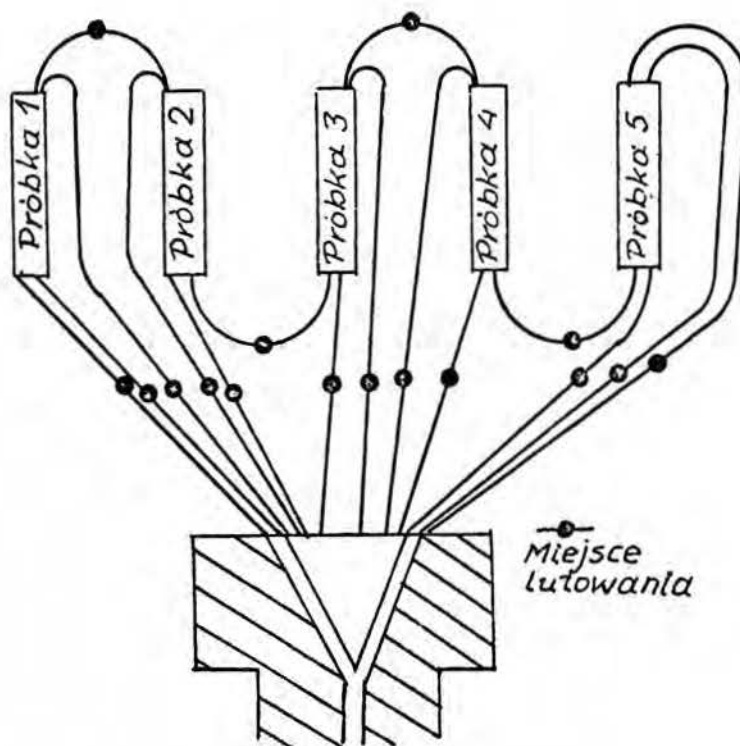
i znacznie zmniejszonych gabarytach w porównaniu z multiplikatorem rtęciowym stosowanym dotychczas . Nowy multiplikator wyeliminował przy tym konieczność stosowania rtęci .

Ponadto zaprojektowano multiplikator olejowy współpracujący z prasą hydrauliczną i przeznaczony do wytwarzania ciśnień do 1,5 kbar w stosunkowo dużych objętościach .

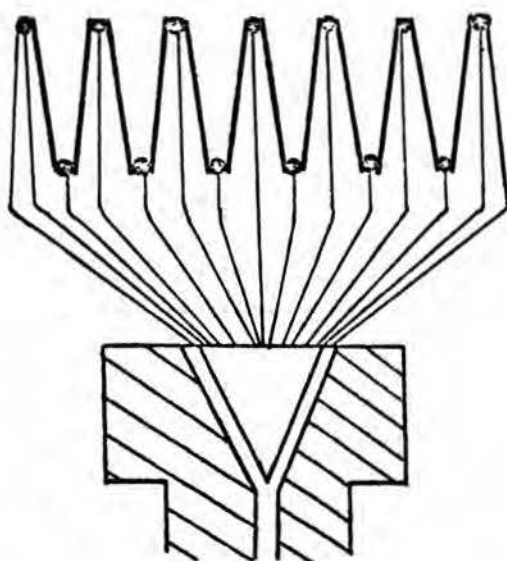
3. Pomiar oporu elektrycznego.

3.1. Pomiar oporu elektrycznego w temperaturze pokojowej.

W początkowym okresie niniejszej pracy próbki przeznaczone do pomiaru oporu elektrycznego montowano (w ilości 5 szt.) na podstawie teflonowej lub ceramicznej w sposób pokazany na rys. 25 . Zamocowanie próbek w tej wersji



Rys. 25 . Sposób łączenia próbek w wersji dotychczasowej.



Rys.26 . Sposób łączenia próbek w nowej wersji.

wymagało wykonania 26 połączeń , a pionowe mocowanie próbek powodowało konieczność zajęcia dużej przestrzeni roboczej naczynia ciśnieniowego . Aby wyeliminować te mankamenty, zaprojektowano i wykonano nowy typ podstawki (sposób połączeń - rys.26), na której montowano 12 próbek przy liczbie połączeń równej 15 . Objętość robocza zajmowana przez podstawkę z próbkami była przy tym - dzięki poziomemu ułożeniu próbek - trzykrotnie mniejsza niż w rozwiązaniu dotychczasowym .

Opór próbek wyznaczano poprzez pomiar spadków napięcia na poszczególnych próbkach przy ustalonej wartości prądu . Do pomiaru spadków napięć używano kompensatora firmy PYE Nr kat. 7600 o czułości 0,1 μ V .

Po każdorazowym podniesieniu ciśnienia mierzono opór w funkcji czasu aż do osiągnięcia stacjonarności . Osiągnąwszy ciśnienie najwyższe dla danego pomiaru albo pomiar ten kontynuowano , rejestrując zmiany oporu wraz ze zmniejszaniem ciśnienia , albo komorę razem z próbkami chłodzono do -50°C , ciśnienie redukowano do warunków atmosferycznych, a zamrożone próbki wkładano do ciekłego azotu i poddawano strukturalnej analizie rentgenowskiej (pomiar zmian parametru sieci) i masspektrometrycznej (oznaczenie stężenia wodoru w próbkach nasyconych pod ciśnieniem) .

W niektórych przypadkach ochłodzone próbki pozostawiano na elektrodzie i mierzono przebieg ich oporu elektrycznego w funkcji temperatury , poczynając od temperatury ciekłego helu .

3.2. Pomiary oporu elektrycznego w temperaturach wyższych .

Badanie substancji pod wysokimi ciśnieniami wodoru i w podwyższonej temperaturze może być zrealizowane albo przez ogrzewanie całej komory wysokociśnieniowej bez zmiany sposobu montażu próbek , albo przez ogrzewanie próbek przy pomocy specjalnego grzejnika umieszczonego wewnątrz objętości roboczej . W naszych warunkach rozwiązanie pierwsze nie daje możliwości pracy w temperaturach wyższych niż 150°C , a prócz tego ogrzanie próbek o masie rzędu 1 mg wymagałoby dostarczania nieproporcjonalnie dużych ilości ciepła potrzebnego do równoczesnego ogrzania bloku stalowego o wadze około 60 kg . Zdecydowano się zatem zastosować drugie z rozwiązań . W związku z tym zaprojekto-

wano i wykonano kształtki alundowe spełniające jednocześnie rolę piecyka i podstawki dla próbek. We współpracy z dr Bojarskim opracowano sposób montażu próbek oraz izolacji termicznej, a następnie przeprowadzono próby, które wykazały pełną przydatność tego układu do pracy w zakresie 0 - 30 kbar i w temperaturach do 400°C. Wygląd tych kształtek - w kilku wariantach - przedstawiono na fotografii 1.



Fot. 1 . Kształtki alundowe służące do pomiaru oporu folii metalowych w zakresie wysokich ciśnień i temperatur.

Próbki wycięte z folii metalowej są ułożone wewnątrz rowków i tworzą szeregowy obwód elektryczny. Z każdej próbki wyprowadzone są przewody potencjałowe umożliwiające pomiar spadku napięcia na tej próbce. Na obwodzie kształtki jest wytoczony rowek biegnący

spiralnie . W rowku tym spoczywa drut wolframowy, którego jeden koniec jest połączony z masą , a drugi - poprzez stożek odizolowany od elektrody - ze źródłem napięcia . Sama kształtka była izolowana termicznie od ścian naczynia wodorowego albo za pomocą warstwy sproszkowanego tlenku magnezu albo za pomocą odpowiedniej osłonki wykonanej z kordierytu lub innego materiału ceramicznego . Temperaturę próbek mierzono za pomocą termopary Pt-Cu (lub Pt-RhPt względnie Cu-Kon.) wsuniętej do otworu wywierconego w kształtce tuż obok próbki .

Systematyczne pomiary oporu niektórych stopów NiFe były wykonane w temperaturach 175°C i 300°C . Niezależnie od tego próbowano przeprowadzić pomiar w temperaturach powyżej 700°C (wybór tego zakresu temperatur był podyktowany punktem przejścia fazowego $\alpha\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}\delta$; spodziewano się , że w przypadku czystego żelaza struktura fcc ($\delta\text{-Fe}$) może być bardziej podatna na wpływ wodoru) . Próby te wykazały , że jakkolwiek otrzymanie temperatur tego rzędu było rzeczą możliwą , to ich utrzymanie przez dłuższy okres czasu napotykało na trudności . Przyczyną tych trudności była duża masa (a więc i pojemność cieplna kształtki) piecyka oraz rozkład termiczny benzyny , która mogła się przedostawać do wnętrza naczynia wodorowego . Powodowało to osadzanie się węgla zwierającego drut grzejny z masą . W rezultacie następowało krótkie zwarcie i temperatura próbek gwałtownie malała . Trudności te udało się wyeliminować z tym , że ogrzewanie próbek do wysokich tem-

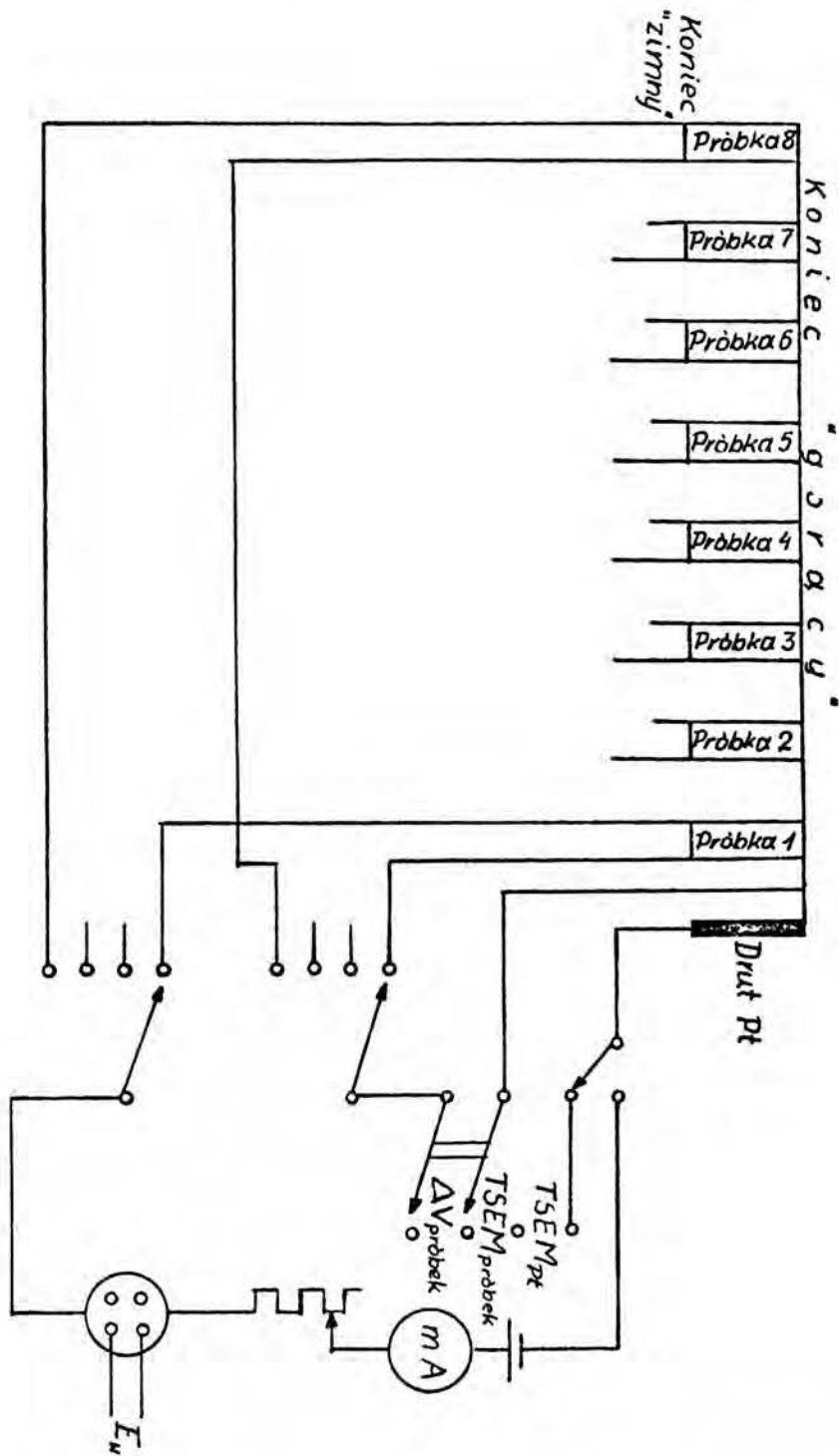
peratur realizowano kosztem rezygnacji z pomiaru ich oporu elektrycznego . Będzie o tym mowa w dalszym ciągu pracy .

3.3. Pomiary oporu elektrycznego w temperaturach niskich .

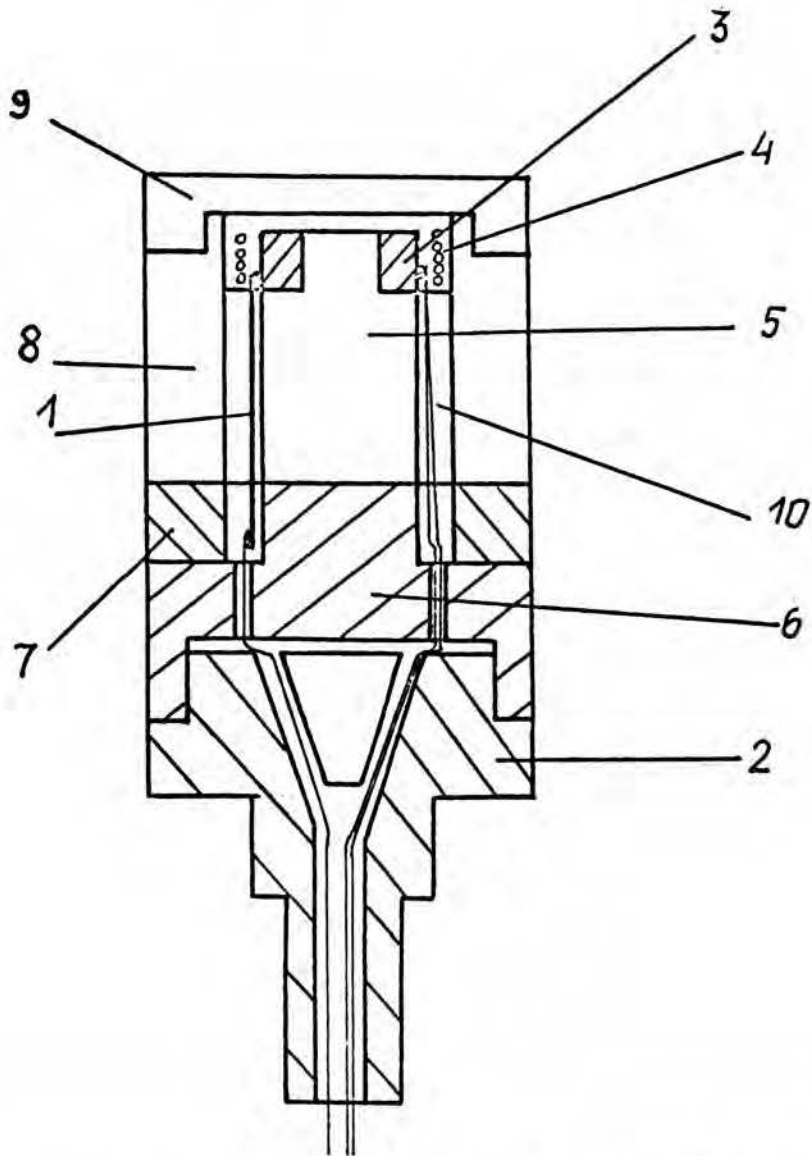
Pomiar oporu elektrycznego w temperaturach niskich wykonywano na próbkach nasyconych wodorem pod ciśnieniem ok. 25 kbar i wyjętych z komory wysokociśnieniowej w stanie zamrożonym do temperatury około -50°C . Próbki wyjęte z komory wkładano natychmiast do ciekłego azotu , gdzie przechowywano je do momentu rozpoczęcia pomiarów . Opory próbek mierzono w kriostacie helowym od temperatur $\sim 2^{\circ}\text{K}$ do około 150°K . Po zakończeniu pomiarów oznaczano stężenie wodoru w próbkach za pomocą spektrometru masowego .

4. Pomiary siły termoelektrycznej .

Układ do pomiaru siły termoelektrycznej był analogiczny jak w pracy (152) . Konstrukcja podstawki dla próbek była jednak zupełnie inna . Zastosowanie nowej podstawki pozwalało mierzyć jednocześnie większą ilość próbek (tzn. osiem zamiast czterech) oraz wyeliminować jedno połączenie miedź-miedź z obwodu elektrycznego każdej próbki . Schemat połączeń i konstrukcję podstawki dla próbek pokazano na rys. 27 i rys. 28 odpowiednio . Wprowadzone rozwiązanie pozwalało mierzyć równocześnie siłę termoelektryczną i opór elektryczny próbek . Siłę termoelektryczną mierzono przy pomocy potencjometru P 345 produkcji ZSRR , o klasie dokładności 0,001 i czułości $0,1 \mu\text{V}$.



Rys. 27 . Schemat połączeń podczas pomiaru termosilk próbek metalicznych w warunkach wysokich ciśnień gazowego wodoru .

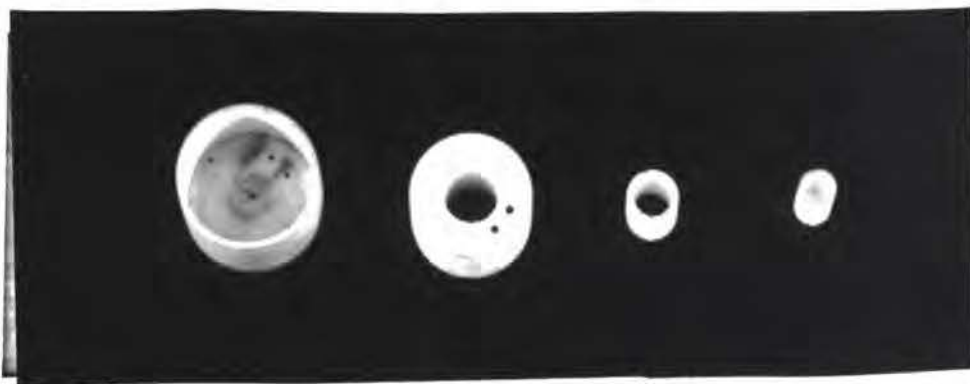


Rys. 28 . Konstrukcja podstawki dla próbek w pomiarze sił termoelektrycznych próbek metalicznych pod wysokim ciśnieniem .

- | | |
|---------------------------------------|------------------------------|
| 1.Próbka | 6.Podstawa miedziana |
| 2.Elektroda | 7.Osłona miedziana |
| 3.Tuleja miedziana
(gorący koniec) | 8.Osłona teflonowa |
| 4.Grzejnik | 9.Pokrywka teflonowa |
| 5.Podstawa teflonowa | 10.Termopara Pt-Cu (Pt-RhPt) |

5. Nasycanie próbek wodorem w warunkach wysokich ciśnień i temperatur .

Głównym celem tego eksperymentu była próba wytworzenia wodorku żelaza . Minimalna temperatura , jaką zamierzano uzyskać , miała przekraczać temperaturę przejścia $\alpha\text{Fe} \rightarrow \delta\text{Fe}$, która pod ciśnieniem 20 kbar wynosi około 720°C . Aby cel ten osiągnąć , skonstruowano piecyk przedstawiony na fotografii 2 . Próbkę umiesz-



(a)



(b)

Fot. 2 . Minipiecyk służący do pracy w warunkach wysokich ciśnień i temperatur. (a) Rozłożony na części (b) W końcowej fazie montażu .

czano w tygielku alundowym , na który nawijano drut grzewczy (np. wolframowy) . Tygielek zamknięty był od góry koreczkiem , w którym lokowano termoparę przeznaczoną do pomiaru temperatury . Tygielek wsuwano do alundowego piecyka , którego uzwojenie grzejne łączono szeregowo lub równoległe z uzwojeniem tygielka . Całość była mocowana na kostce kordierytowej (lub alundowej , porowatej) oraz była otoczona kordierytową kształtką spełniającą rolę izolacji termicznej . Układ taki umożliwił ogrzewanie próbek do temperatury wyższej aniżeli temperatura topnienia żelaza przy równoczesnym ciśnieniu wodoru rzędu 25 kbar .

6. Analiza rentgenowska.

Pomimo systematycznego postępu w zakresie techniki aparaturowej (206,207) wykonywanie pomiarów rentgenowskich oraz wyznaczanie izoterm absorpcji wodoru "in situ" przy ciśnieniach wodoru przekraczających 10 kbar nie jest jeszcze rzeczą możliwą . Ponieważ w przypadku stopów Ni-Fe szczególnie ciekawy jest zakres leżący właśnie powyżej 10 kbar , zatem zdecydowano się wykonywać zdjęcia rentgenowskie próbek wyjętych z komory wysokociśnieniowej w stanie schłodzonym (do ok. -50°C) pod możliwie wysokim ciśnieniem . Zapobiegająca desorpcji wodoru operacja schłodzenia polegała na oziębianiu komory, znajdującej się pod obciążeniem , acetonem przepływającym przez węzownicę zanurzoną w mieszaninie acetonu z suchym lodem . Zamiast oziębionego acetonu stosowano też niekiedy ciekły azot . Oziębienie komory do około -50°C było osiągnięte w ciągu 1 godziny . Po dojściu

do tej temperatury zredukowano ciśnienie , komorę rozładowywano , a podstawkę z próbkami przekładano w sposób możliwie szybki do ciekłego azotu . Zdjęcia wykonywano w niskotemperaturowej (temp. ciekłego azotu) kamerze o średnicy 114 mm . Unieruchomioną próbkę umieszczano w monochromatycznej wiązce promieniowania $\lambda_{Co K\alpha}$ o długości fali 1,7902 Å, wytwarzanej z pomocą aparatu rentgenowskiego marki Chirana typ *Mikrom*.prod.CSRS .

Większość zdjęć rentgenowskich oraz obliczenia parametrów sieciowych próbek zbadanych w niniejszej pracy wykonane zostały przez dr S.Majchrzaka , mgr M. Krukowskiego i Panią E.Miron .Pragnę Im wyrazić w tym miejscu głęboką wdzięczność za okazaną mi pomoc .

7. Analiza masspektrometryczna .

Do analizy masspektrometrycznej kierowano próbki przygotowane w sposób analogiczny jak w przypadku oznaczeń rentgenowskich . Z reguły też analizowano wszystkie próbki po wykonaniu zdjęć w kamerze rentgenowskiej . Analizy masspektrometryczne wykonywano na spektrometrze masowym MI-1305 , prod. ZSRR , o zdolności rozdzielczej rzędu 400 i czułości 10^{-2} % . Wszystkie analizy masspektrometryczne zostały wykonane przez pracowników Zakładu I IChF PAN - mgr M.Tkacza i Panią B.Kawczyńską . Chciałbym Im za to wyrazić tutaj serdeczne podziękowania .

IV. WYNIKI .

1. Układ Ni-Fe-H .

1.1. Pomiary oporu elektrycznego .

Przed przystąpieniem do właściwych pomiarów wodorowych wykonano dla wszystkich stopów oznaczenia zależności oporu elektrycznego od ciśnienia przenoszono przez medium obojętne (w tym przypadku była to benzyna) . W szerokim zakresie składów zmiany oporu w przedziale do 30 kbar były zanedbywalnie małe w porównaniu ze zmianami , jakie obserwowano w pomiarach wodorowych . Dla stopów , u których różnice te nie były tak duże , wyniki pomiarów wodorowych zostały porównane z wynikami otrzymanymi dla środowiska obojętne (tabela 8 na str. 92) .

Do pomiarów wzięto stopy z całego zakresu składów. Dla większej przejrzystości przedstawianych wyników cały zakres układu Ni-Fe podzielono na trzy odrębne obszary , biorąc jako kryterium topologiczne podobieństwo przebiegu otrzymywanych zależności .

1.1.1. Stopy zawierające 0 - 36 % Fe .

Na rysunkach 29 , 30 i 31^z przedstawiono , dla zakresu składów 0 - 36 % Fe wykresy zależności :

$$R_p/R_0 = f(p)_{T = 25^{\circ}C}$$

gdzie :

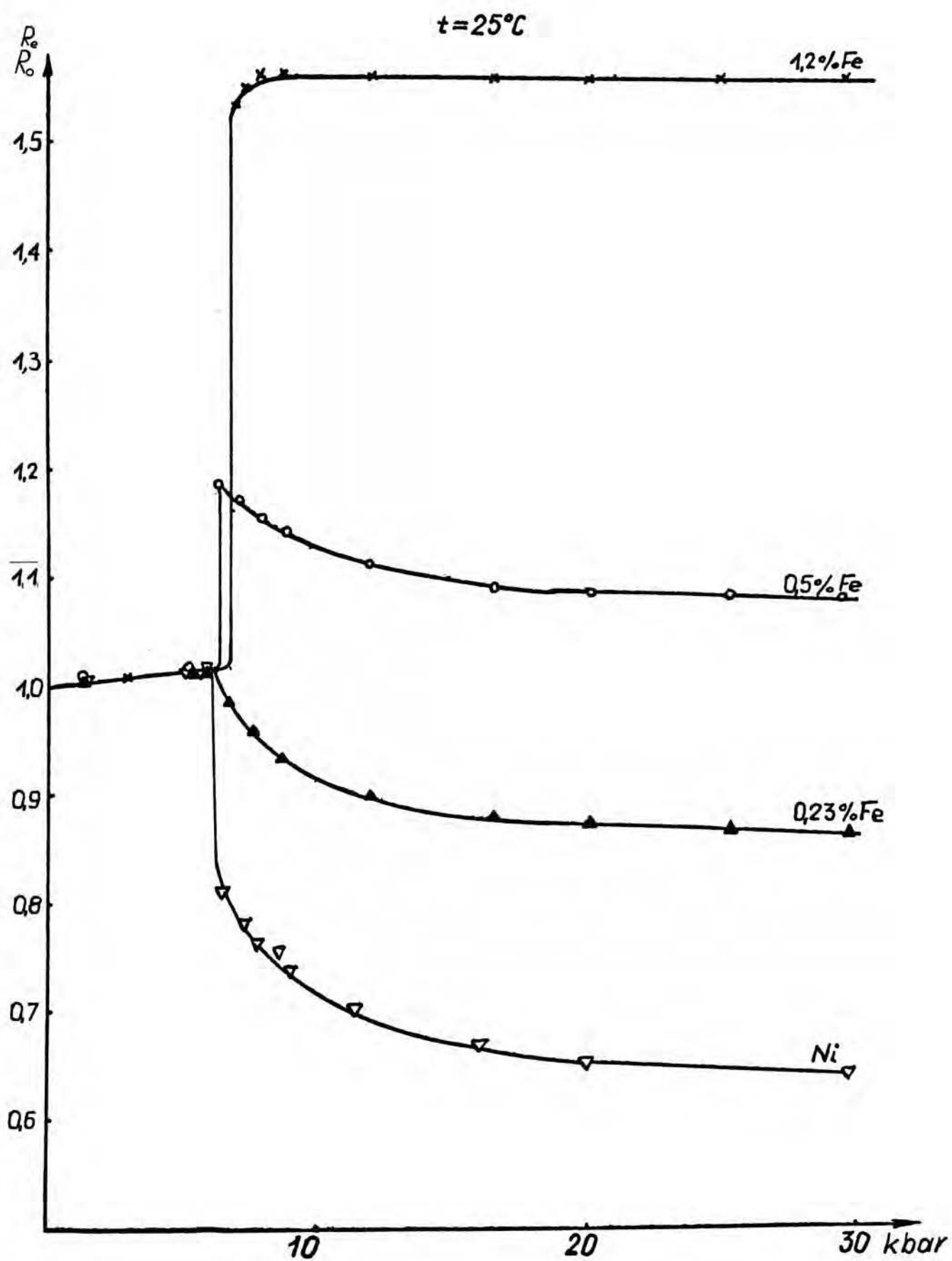
R_0 - opór próbek pod ciśnieniem atmosferycznym w medium obojętnym .

R_p - opór próbki zanurzonej w wodorze gazowym pod ciśnieniem p .

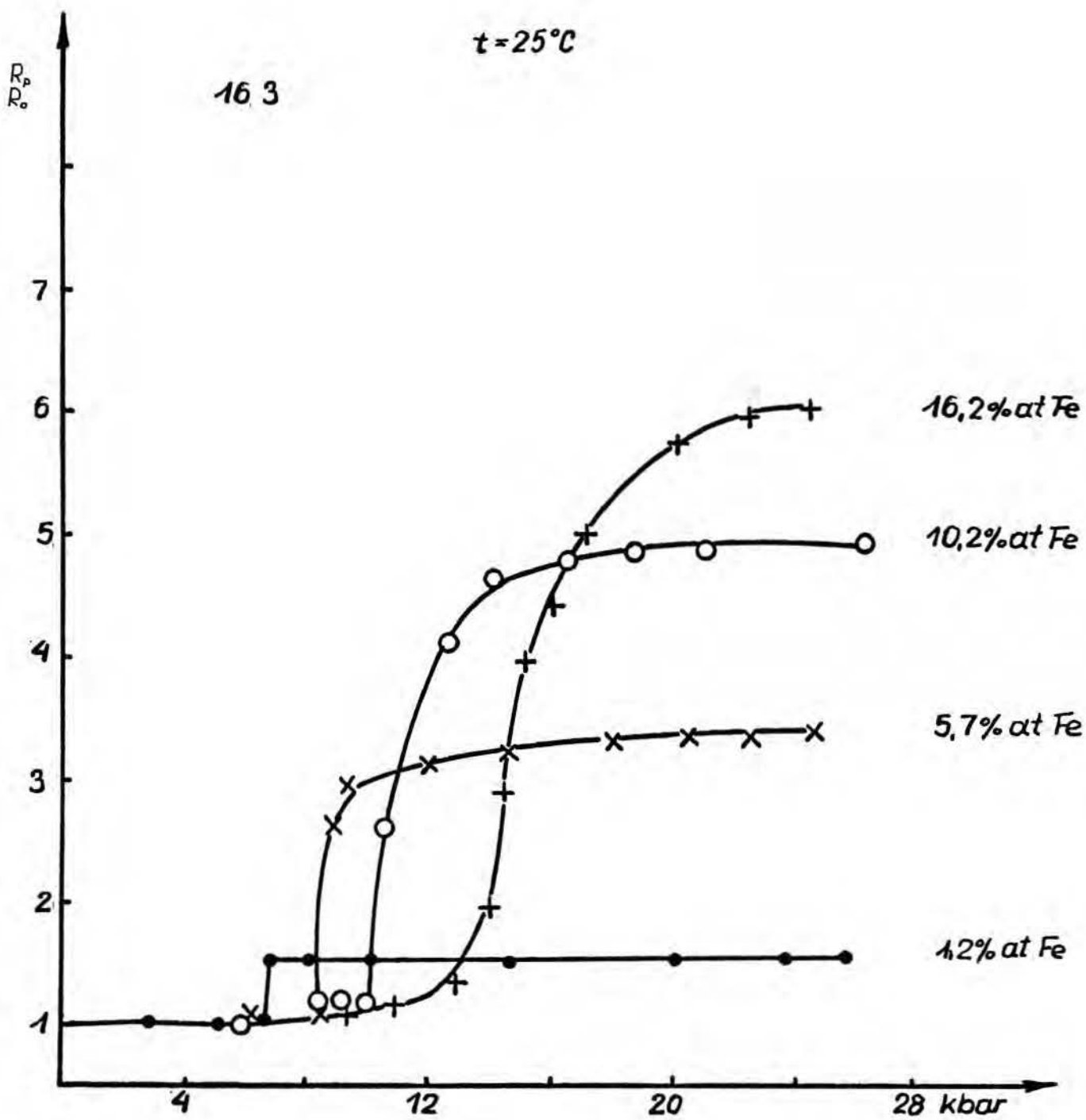
.....

^z Dla większej przejrzystości wykresów 29 , 30 i 31 i dalszych

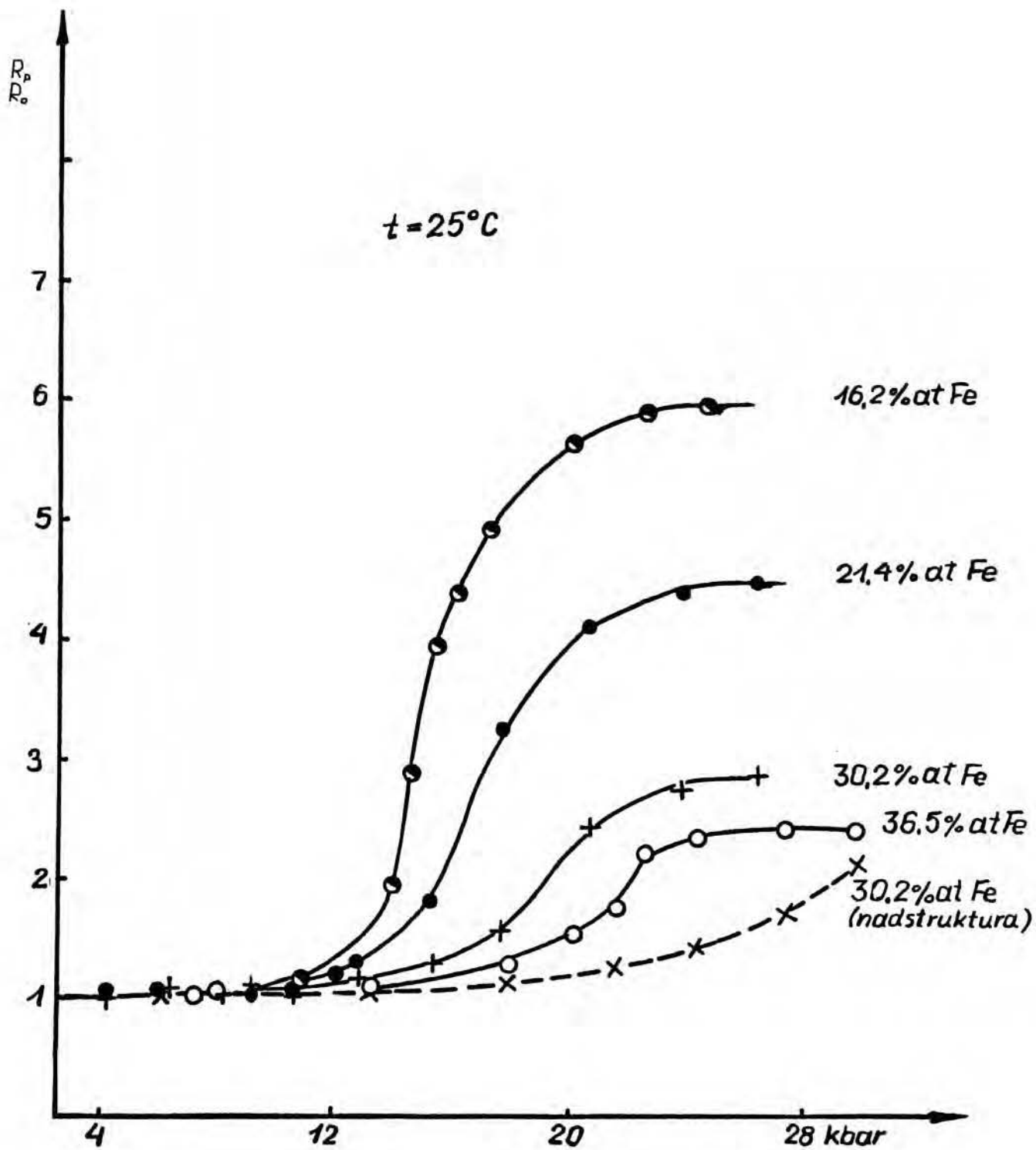
Rys . 29 . Zależność oporu elektrycznego stopów Ni-Fe od ciśnienia wodoru w temp. $25 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$.



Rys. 30 . Zależność oporu elektrycznego stopów Ni-Fe od ciśnienia wodoru w temp. $25 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$.



Rys. 31 . Zależność oporu elektrycznego stopów Ni-Fe
od ciśnienia wodoru w temp. $25 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$.



Krzywa wyrażająca powyższą zależność dla czystego niklu ma przebieg zgodny z opisem podanym we wcześniejszych pracach (129) t.j. początkowo się wznosi, przechodzi przez maksimum w okolicy 6,3 kbar a następnie monotonicznie opada. Po przejściu maksimum następują wyraźne zmiany oporu w funkcji czasu (przy stałym ciśnieniu) związane z tworzeniem się fazy wodorkowej (β). Analogiczne krzywe wykreślone dla stopów Ni-Fe z dodatkiem żelaza nie większym od około 0,30 % mają kształt podobny, z tym tylko, że w przedziale ciśnień wyższych od 6,3 kbar leżą one zdecydowanie ponad krzywą charakterystyczną dla czystego niklu. Można stąd wnioskować, że opór elektryczny fazy wodorkowej (β) szybko rośnie ze wzrostem udziału żelaza w stopie. Poczynając od około 0,50 % Fe omawiane krzywe przyjmują charakterystyczny kształt litery "S" i zachowują go do około 36 % Fe.

Do składu Ni-Fe₁₆ szybko wzrasta opór względny odpowiadający poziomowi plateau (rys.32) osiągając wartość maksymalną równą około $6 R_0$. Dalszy dodatek żelaza powoduje spadek poziomu plateau.

Charakterystyczną cechą otrzymanych zależności jest to, że ich część progowa systematycznie przesuwana się - w miarę wzrostu zawartości żelaza - w stronę wyższych ciśnień, zmniejszając równocześnie swoje nachylenie.

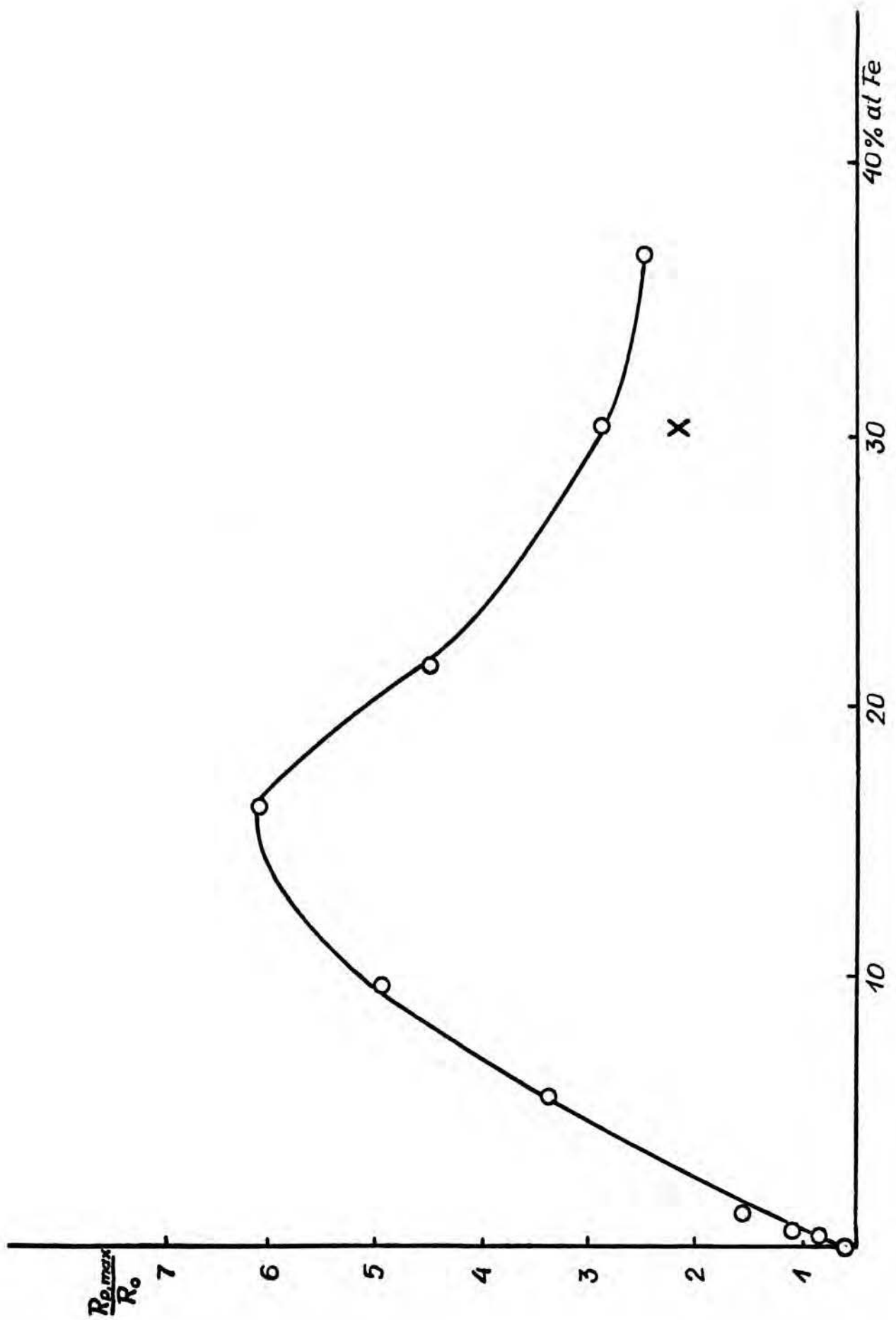
Ciśnieniowa zależność oporu elektrycznego stopów zawierających do 10 % Fe miała przebieg wykazujący wyraźną histerezę, tzn. że krzywa, jaką otrzymywano dla ciśnienia wzrastającego nie pokrywała się z krzywą

Rys. 32 . Względny opór elektryczny stopów Ni-Fe pod ciśnieniem wodoru rzędu 30 kbar jako funkcja składu stopów . Zakres stężeń żelaza - do 36 % Fe (tj. zakres , w którym kształt wykresów opór - ciśnienie wodoru przypomina literę "S") .

$R_{p,max}$ - opór pod ciśnieniem najwyższym w niniejszych eksperymentach (tj. 30 kbar) .

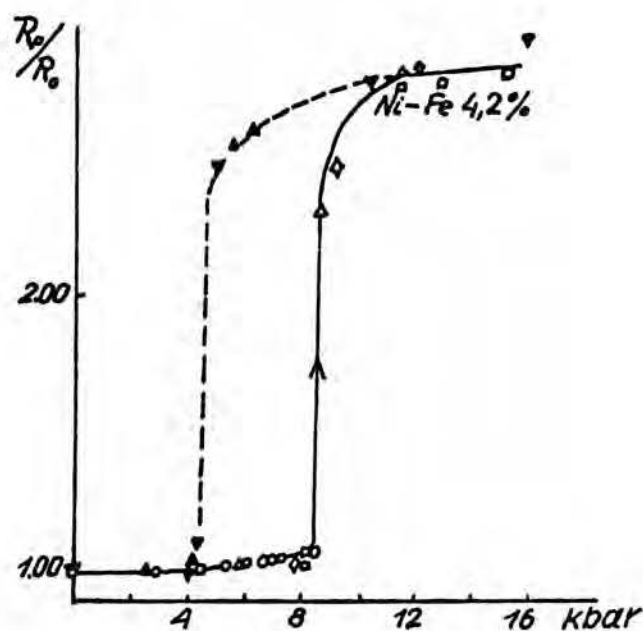
R_0 - opór pod ciśnieniem atmosferycznym bez kontaktu z wodorem .

X - punkt otrzymany dla próbki wygrzewanej w celu wytworzenia nadstruktury .



uzyskiwaną dla ciśnień malejących . Warto zwrócić uwagę na fakt , że uchwycenie takiej histerezy przez pomiar zależności ciśnieniowej oporu elektrycznego napotykało na trudności w układzie Ni-H . Trudności te wynikały z niepowtarzalnych przebiegów oporu elektrycznego podczas obniżania ciśnienia (131) .

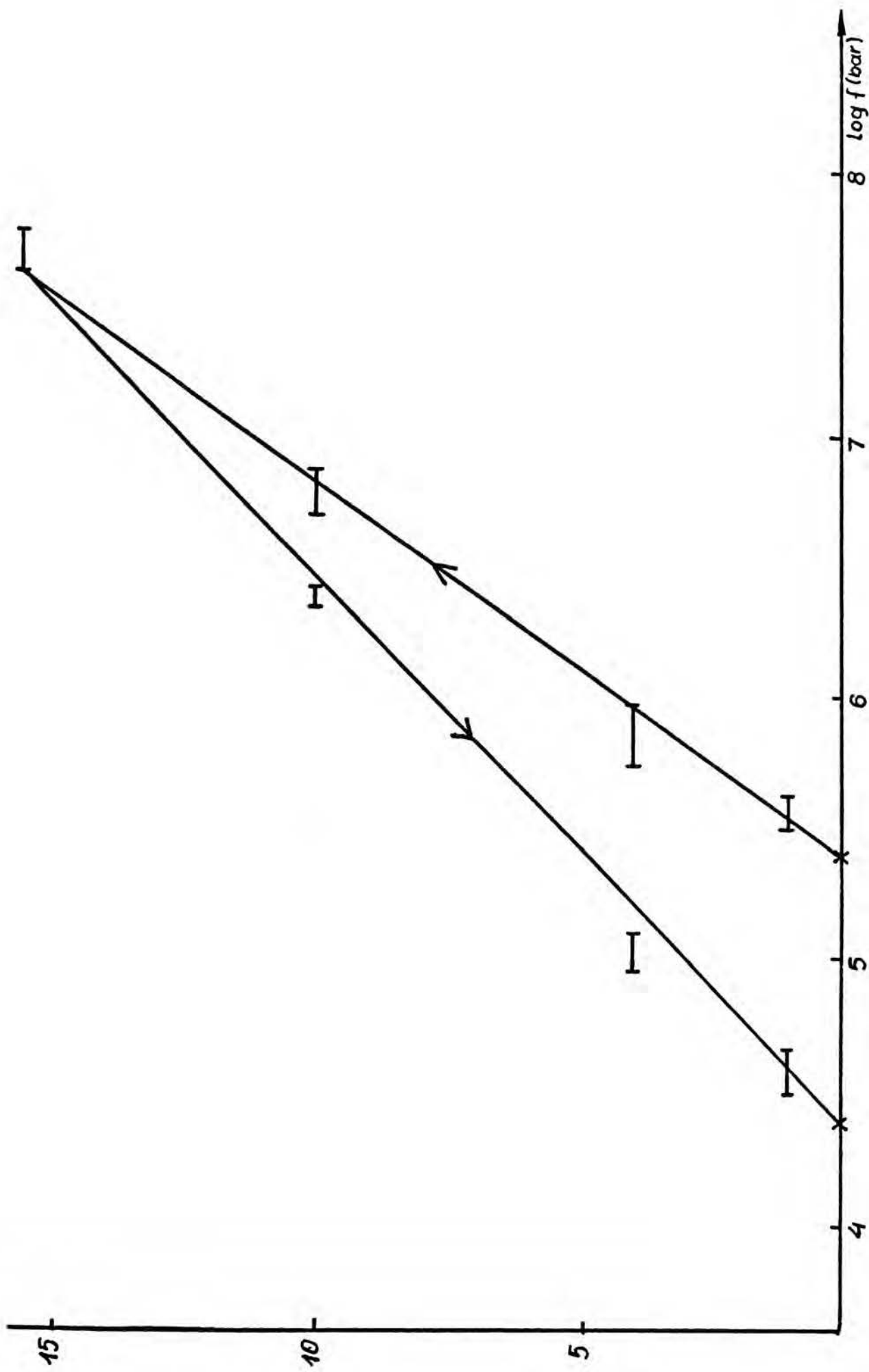
Na rys. 33 przedstawiono typowy przypadek histerezy oporu elektrycznego dla stopu Ni-Fe_{4,2} .



Rys. 33 . Przebieg oporu elektrycznego w funkcji ciśnienia wodoru dla stopu Ni-Fe_{4,2} . Linia przerywaną nakreślono przebieg odpowiadający redukcji ciśnienia .

Pętla histerezy zacieśnia się ze wzrostem stężenia żelaza i zanika w okolicy składu Ni-Fe₁₆ . Wiadać to wyraźnie na rys. 34 , gdzie przedstawiono zależność pomiędzy składem stopów Ni-Fe , a ciśnieniami tworzenia i rozkładu wodorków , wyrażonymi przez

Rys. 34 . Zależność pomiędzy składem stopów Ni-Fe a ciśnieniami tworzenia i rozkładu wodorków wyrażonymi przez logarytmy lotności odpowiadających nieciągłościom na krzywych oporu elektrycznego w funkcji ciśnienia wodoru .



logarytmy lotności odpowiadających nieciągłościom na krzywych oporu elektrycznego w funkcji ciśnienia wodoru .

Linia przerywaną na rys. 31 poprowadzono krzywą zmian oporu dla stopu Ni-Fe_{30,2} wygrzewanego przez 30 dni w temperaturze 460°C w celu wytworzenia nadstruktury typu Ni₃Fe . Obecność uporządkowania dalekiego zasięgu w tym stopie wykazała rentgenowska analiza dyfrakcyjna . Z porównania przebiegu oporu tej próbki z oporem identycznego stopu ale w stanie nieuporządkowanym , zwiększenie stopnia uporządkowania wydaje się mieć wpływ wybitnie hamujący na tworzenie się fazy wodorkowej . Przemawia za tym znaczne przesunięcie początku plateau w stronę wysokich ciśnień . Jest to wynik zdecydowanie inny niż ten , jaki otrzymano w przypadku stopów Pd-Fe , gdzie uporządkowanie typu Pd₃Fe powodowało obniżenie ciśnienia tworzenia się fazy wodorkowej (208) .

Długotrwałe wygrzewanie stopu nie tworzącego uporządkowania dalekiego zasięgu (Ni-Fe_{15,7}) spowodowało jedynie podwyższenie wartości oporu na poziomie plateau lecz nie zmieniło ciśnienia , przy którym występuje nieciągły wzrost oporu .

W obszarze występowania "progów" na krzywych zależności oporu elektrycznego od ciśnienia obserwowane były wyraźne i regularne zmiany oporu w funkcji czasu . Osiągnięcie stanu , w którym wartości oporów już się nie zmieniały , następowało zwykle po kilku godzinach choć czasem wymagało nawet kilku dni . Było to uzależnione od rodzaju i grubości próbek a także

od tego , o jaką wartość podnoszono ciśnienie . Na rysunku 35 przedstawiono zależność tego typu dla stopu $N_1-Fe_{16,2}$.

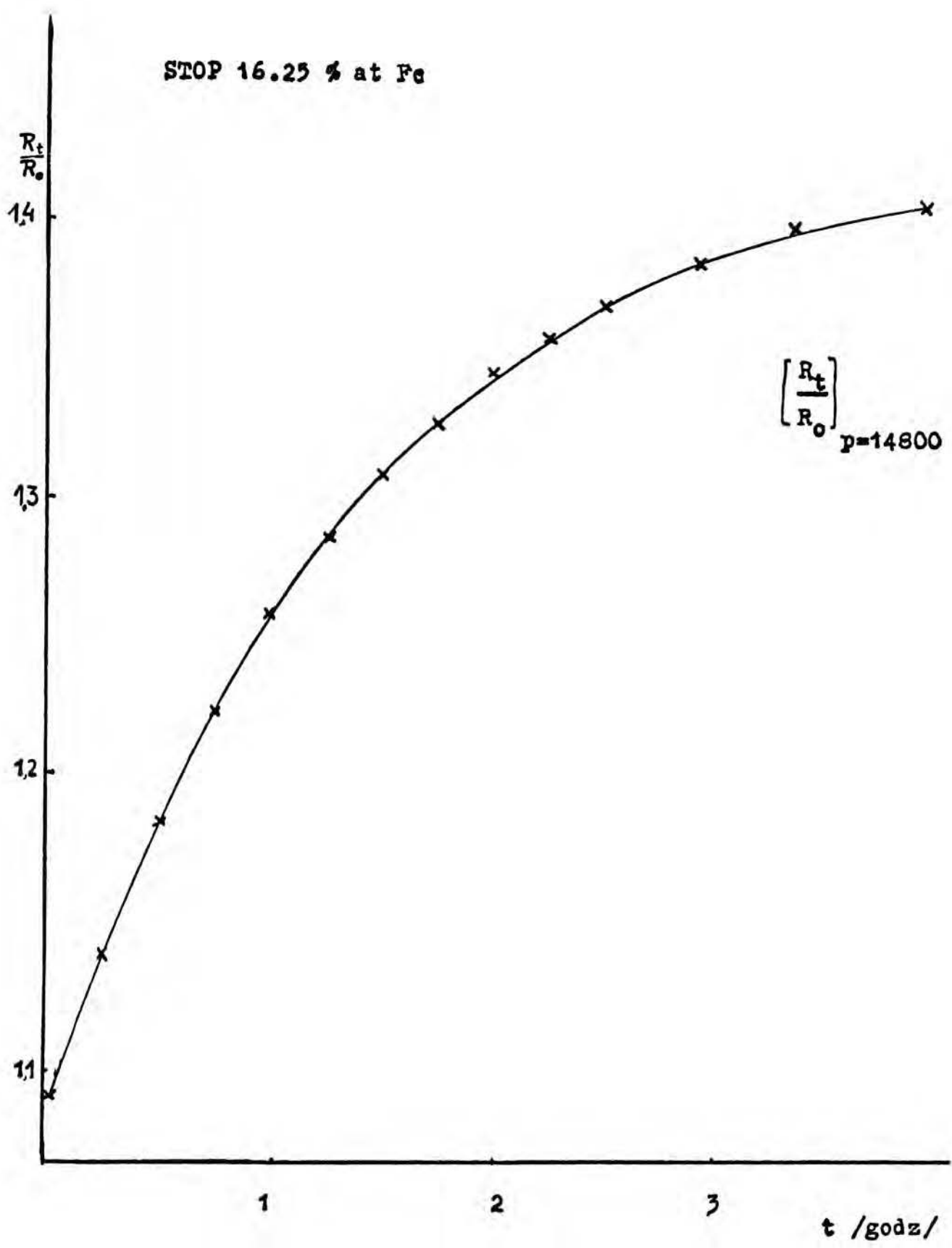
Jeśli jako R_{∞} określić opór po dojściu do stanu stacjonarnego , jako R_0 - opór zmierzony bezpośrednio po zmianie ciśnienia , a jako R_t - opór mierzony w czasie t liczonym od momentu podwyższenia ciśnienia i sporządzić wykresy zależności :

$$\ln \left| \frac{R_{\infty} - R_t}{R_{\infty} - R_0} \right| = f(t) \quad (20)$$

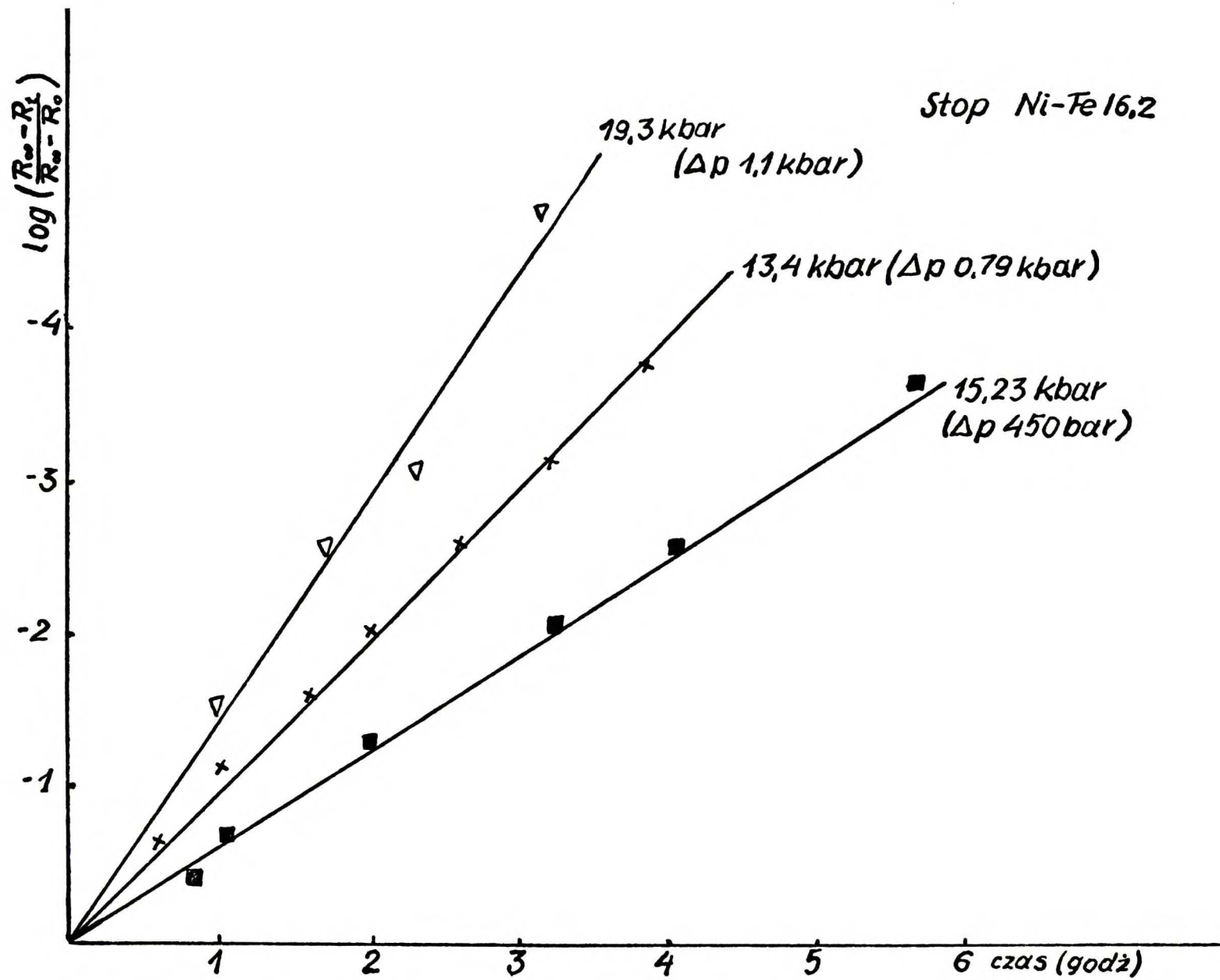
to okaże się , że mają one przebiegi prawie liniowe (patrz rys.36) . Przebiegi te , jeśli weźmie się pod uwagę kształt wykresów $R_p/R_0 = f(p)_{T=25^{\circ}C}$ oraz wyniki oznaczeń rentgenowskich, są związane z przemianą fazową polegającą na przejściu roztworu stałego wodoru w metalu w postać wodorkową o wysokim stężeniu wodoru . Zmieniające się w zakresie od 1 do 0 wartości $(R_{\infty} - R_t)/(R_{\infty} - R_0)$ są bezpośrednio związane z ilością nowej fazy powstającej w funkcji czasu po skokowym podniesieniu ciśnienia przy ustalonej temperaturze . Liniowy charakter zależności (20) sugeruje , że przebieg tworzenia się fazy wodorkowej może się dać opisać prostym równaniem kinetycznym . Niestety brak znajomości związku pomiędzy oporem elektrycznym danego stopu a objętością wytworzonej w nim fazy wodorkowej nie pozwolił na wyprowadzenie takiego równania kinetycznego .

Rys. 35 . Przyrost oporu względnego próbki
Ni - Fe_{16,2} nasycanej wodorem pod ciśnieniem
14,8 kbar , jako funkcja czasu .

STOP 16.25 % at Fe



Rys. 36. Zależność $\log \left| \frac{R_{\infty} - R_t}{R_{\infty} - R_0} \right| = f(t)$ dla stopu Ni - Fe16,2 nasycanego wodorem pod wysokim ciśnieniem . W nawiasach podano przyrost ciśnienia poprzedzający rozpoczęcie pomiaru w funkcji czasu.



1.1.2. Stopy zawierające od 36 do 65 % Fe .

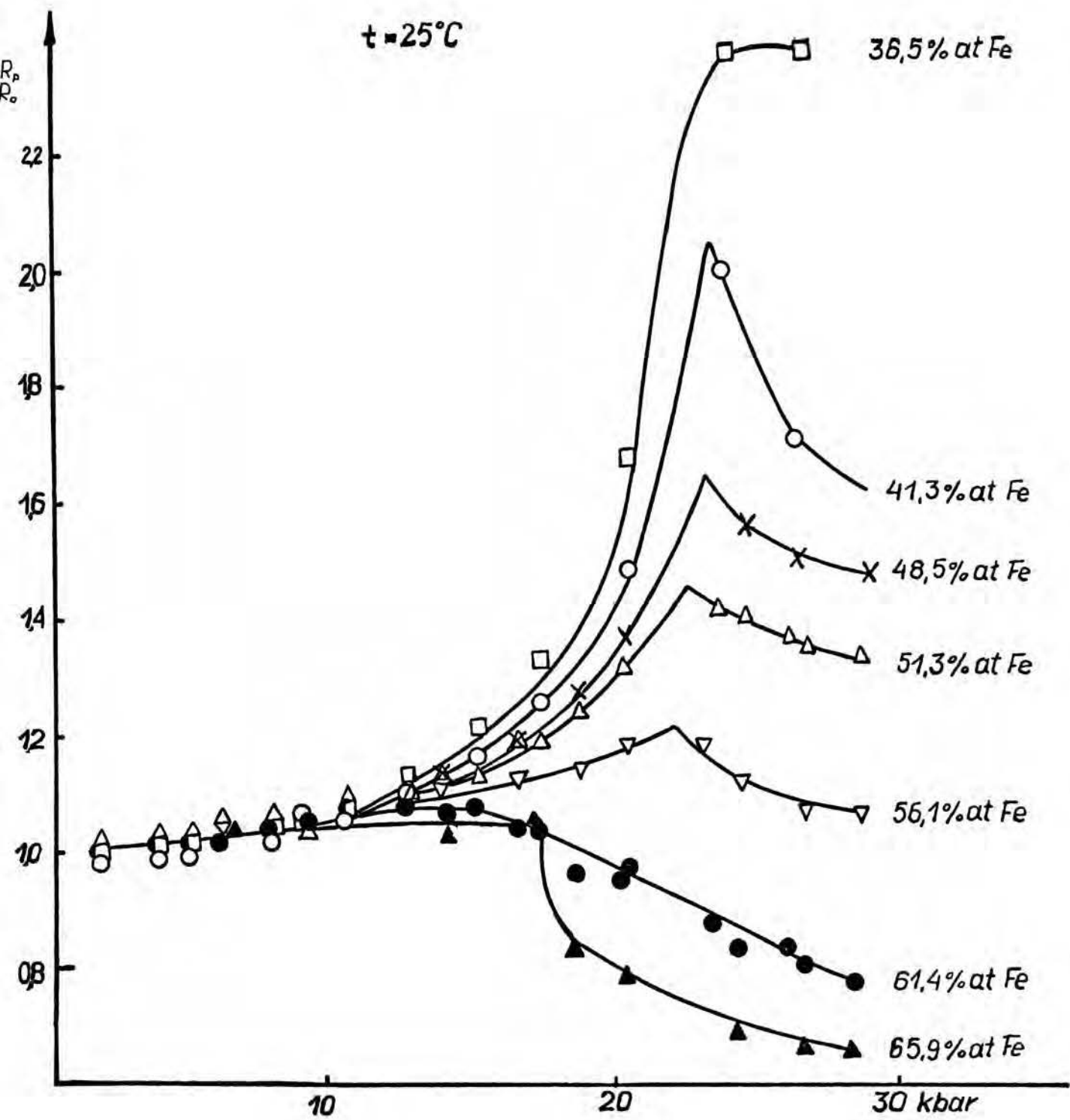
W tym zakresie składów zmiana oporu względnego w funkcji ciśnienia wodoru ma początkowo kształt zbliżony do kształtu litery lambda (rys. 37) . Wraz ze zmniejszaniem się zawartości niklu w stopie położenie krzywych R_p/R_0 ulega obniżeniu : równocześnie krzywe te stają się coraz bardziej gładkie. W przypadku stopu Ni-Fe61,4 zmiany oporu w funkcji ciśnienia wodoru dają zależność całkiem wygładzoną , posiadającą jedno rozmyte maksimum . W okolicy ciśnienia 30 kbar opór tej próbki obniża się do prawie $0,8R_0$.

Opór stopu Ni-Fe65,9 wzrasta nieznacznie w sposób liniowy aż do około 18 kbar . Po przekroczeniu tego ciśnienia następuje spadek oporu , początkowo ostry a następnie coraz wolniejszy : około 30 kbar krzywa oporu biegnie niemal równoległe do osi odciętych .

1.1.3. Stopy o zawartości 70 - 100 % Fe .

Stopy omawiane do tej pory leżały w tym obszarze diagramu fazowego , w którym występuje wyłącznie faza scentrowana powierzchniowo . Stop Ni - Fe71,0 zajmuje położenie w miejscu , gdzie obszar fazy scentrowanej powierzchniowo (faza δ) łączy się z obszarem występowania mieszniny dwufazowej δ i α (scentrowana przestrzennie) . Przebieg oporu tego stopu , jako funkcja ciśnienia wodoru zdecydowanie odbiega od wykresów , jakie obserwuje się u stopów o nieco wyższej zawartości niklu . Mianowicie opór ten początkowo wzrasta monotonicznie wraz z ciśnie-

Rys. 37 . Zależność oporu elektrycznego stopów
Ni - Fe w zakresie składów od 36,5 do 65,9 % Fe
w funkcji ciśnienia wodoru (temp. 25°C) .

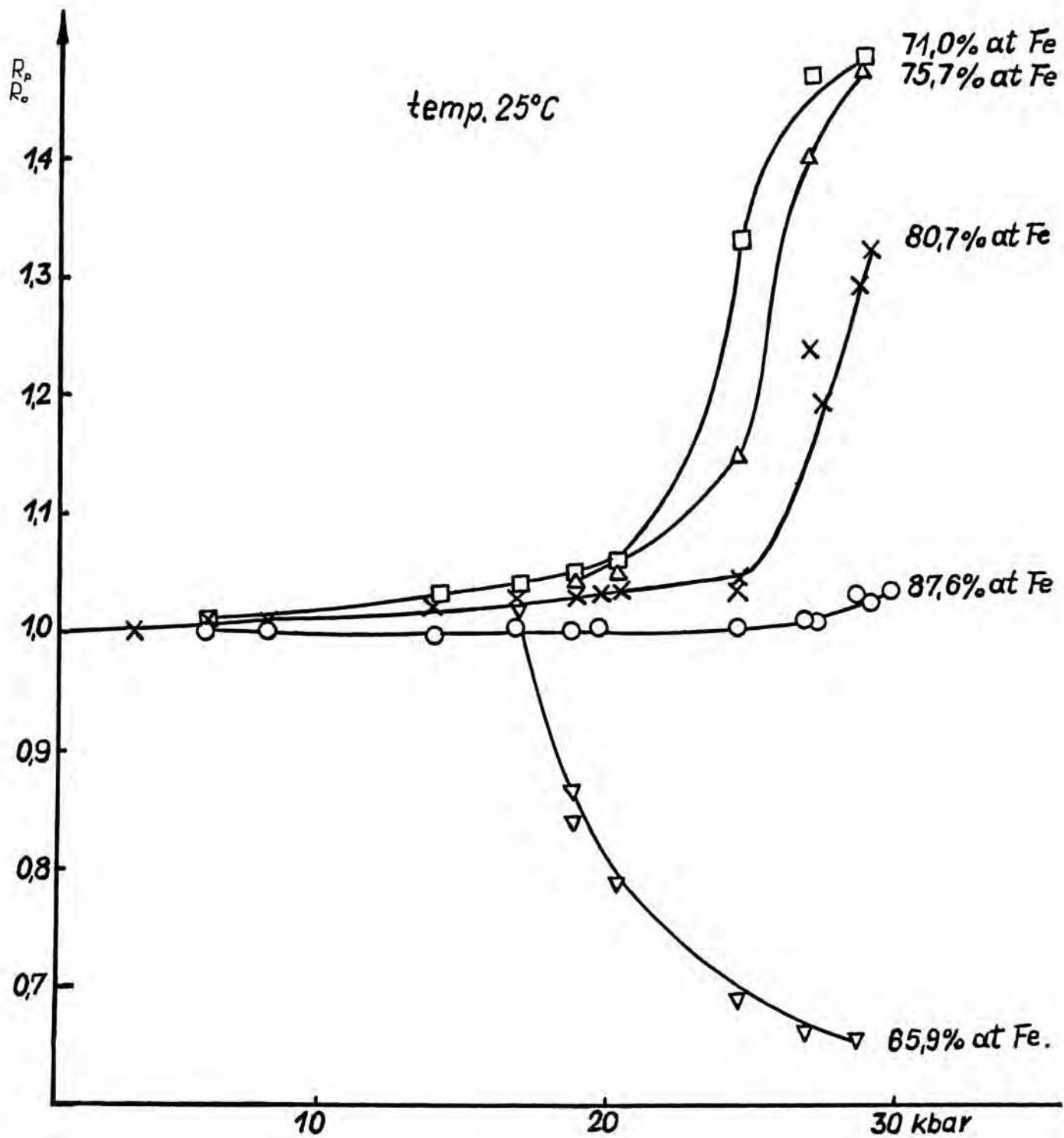


niem ; powyżej 20 kbar rośnie ostro do około $1,5 R_0$ po czym , już przy ciśnieniach bliskich 30 kbar , zaczyna się wyraźnie ustalać tworząc plateau (rys.38) . Dalsze zmniejszanie zawartości niklu w stopie przesuwają w stronę wyższych ciśnień początek szybkiego wzrostu oporu ; podobną tendencję obserwowano w przypadku stopów zawierających od 0 - 35% żelaza . Stopem o najniższej zawartości niklu , charakteryzującym się w przebadanym zakresie ciśnień wyraźną odchyłką oporu od przebiegów czysto "hydrostatycznych" (t.j. oporu mierzonego pod ciśnieniem w środowisku obojętnym) był stop Ni - Fe87,6 .

W przebadanym zakresie ciśnień (0 - 30 kbar) wodoru nie stwierdzono żadnych znaczących odchyłek oporu czystego żelaza oraz stopu Ni - Fe95 od przebiegów obserwowanych w warunkach hydrostatycznych .

Ponieważ w tym zakresie składów stopów Ni - Fe przyrosty oporów w funkcji ciśnienia wodoru nie były tak duże jak w całym pozostałym zakresie składów , przeto rzeczą konieczną było porównanie zmian zachodzących w wodorze ze zmianami oporu elektrycznego w funkcji ciśnienia przenoszonego przez medium obojętne (jako takie medium używano np. benzynę) . Porównanie takie (z uwzględnieniem kilku stopów o stężeniu żelaza wychodzącym poza zakres podany w tytule tego podrozdziału) zostało dokonane w tabeli podanej na str.92 . W tabeli tej zestawiono wyniki Bridgmana (111,112) z wynikami oporu elektrycznego stopów o zbliżonym składzie poddanych dzia-

Rys. 38 . Zależność oporu elektrycznego stopów Ni - Fe w zakresie składów od 65,9 do 100 % żelaza jako funkcja ciśnienia wodoru (temp.25°C) .



łaniu ciśnienia wodoru i osobno - działaniu ciśnienia medium obojętnego . Jak widać z poniższej tabeli, istnieje naogół dość dobra zgodność pomiędzy wynikami Bridgmana i wynikami uzyskanymi w niniejszej pracy dla warunków czysto "hydrostatycznych" .

Tabela 8 . Opór względny* stopów Ni - Fe w warunkach wysokich ciśnień wodoru oraz medium obojętnego . Porównanie z wynikami Bridgmana (111,112).

Skład stopu (%Fe)	Wyniki Bridgmana uzyskane przy 30kbar w medium obojętnym	Wyniki uzyskane w tej pracy	
		w medium obojętnym przy 30kbar.	w wodorze**
100	0,936	0,937	0,935(28,9)
95		0,975	0,976(29,4)
90	0,9858		
87,6		1,005	1,048(29,7)
85,6	1,0116		
80,9	1,039		
80,7		1,042	1,310(28,5)
76,16	1,066		
75,7		1,067	1,493(28,5)
70	1,3166		
71		1,056	1,504(28,5)
66,9	0,9976		
65,9		1,018	0,661(28,9)
63	1,1978		
61,4		1,159	0,799(28,5)

Uwagi : * Wartości podane w tabeli są stosunkiem pomiędzy oporem mierzonym pod danym ciśnieniem i oporem pod ciśnieniem atmosferycznym . We wszystkich przypadkach temperatura była stała i wynosiła 25°C .

** W nawiasach podano wartości ciśnień(w kbar) odpowiadających zmierzonym wartościom oporu elektrycznego .

1.2. Niskotemperaturowe pomiary oporu elektrycznego niektórych stopów Ni - Fe nasyconych wodorem pod wysokim ciśnieniem .

Próbki wyładowane z komory wysokociśnieniowej w stanie schłodzonym do około -55°C (dla uniknięcia desorpcji wodoru) były natychmiast zalewane ciekłym azotem i wkładane do kriostatu helowego , który używano do pomiaru oporu elektrycznego próbek w funkcji temperatury . Wyniki tych pomiarów zestawiono w tabeli 9 oraz na wykresach (rys.39 i 40) .

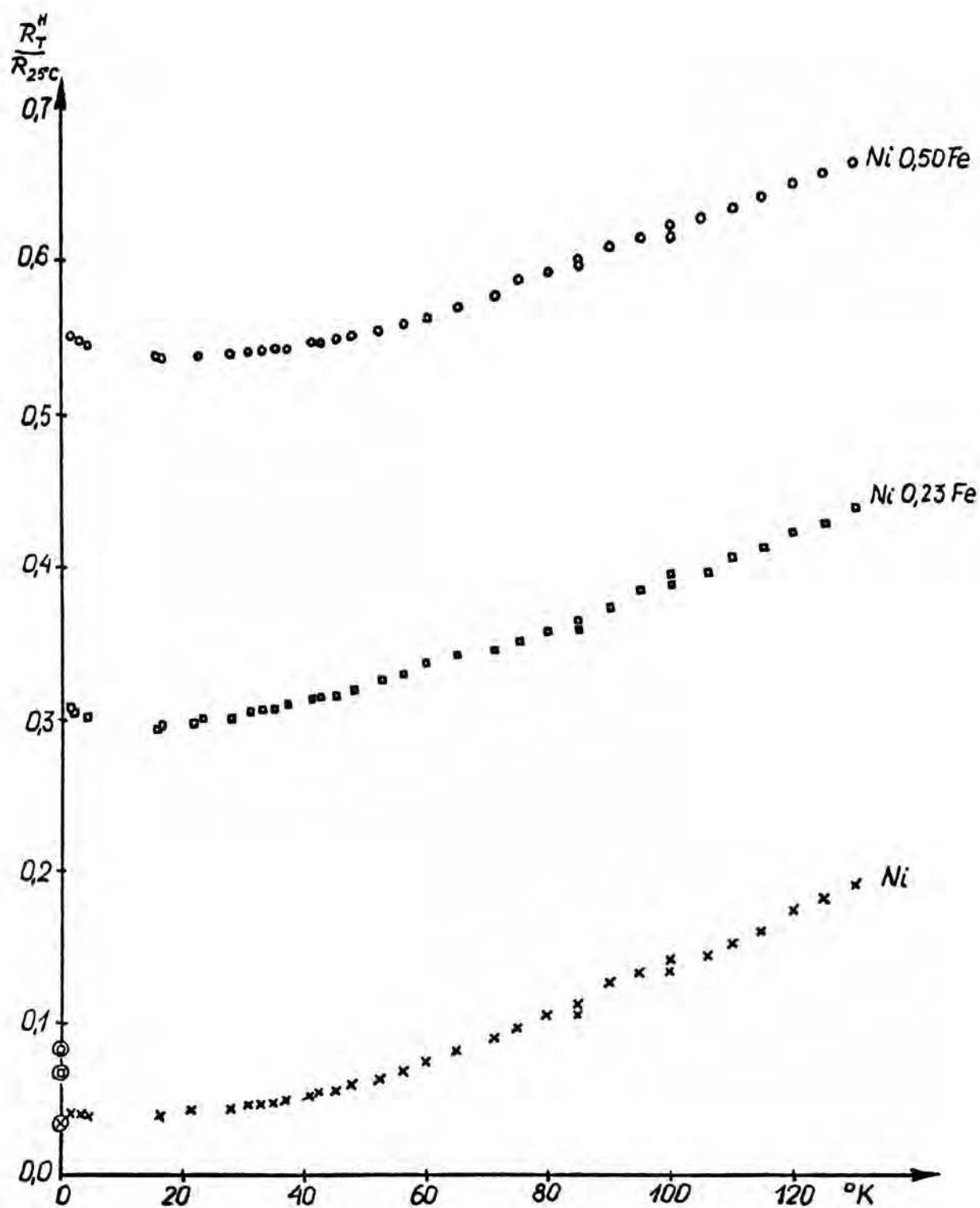
Tabela 9 .

Skład stopu (%Fe)	Opór pozost. stopu nie zawierającego wodoru ($\mu\Omega\text{cm}$)	Stopy nawodorowane		Przyrost składowej fononowej po nawodowaniu.*
		Opór pozost. ($\mu\Omega\text{cm}$)	Stężenie wodoru H/Ni	
Czysty Ni	0,263	0,312	0,94	-0,826
Ni-Fe0,23	0,537	2,433	0,94	-0,822
Ni-Fe0,5	0,700	4,392	0,94	-0,905
Ni-Fe4,22	3,664	19,950	0,90	+1,257
Ni-Fe9,6	5,032	28,650	0,78	+8,874

*W rubryce tej podano różnice pomiędzy wartością składowej fononowej próbki w stanie nawodorowanym i bez wodoru wyznaczone dla temperatury 130°K (jednostki: $\mu\Omega\text{cm}$).

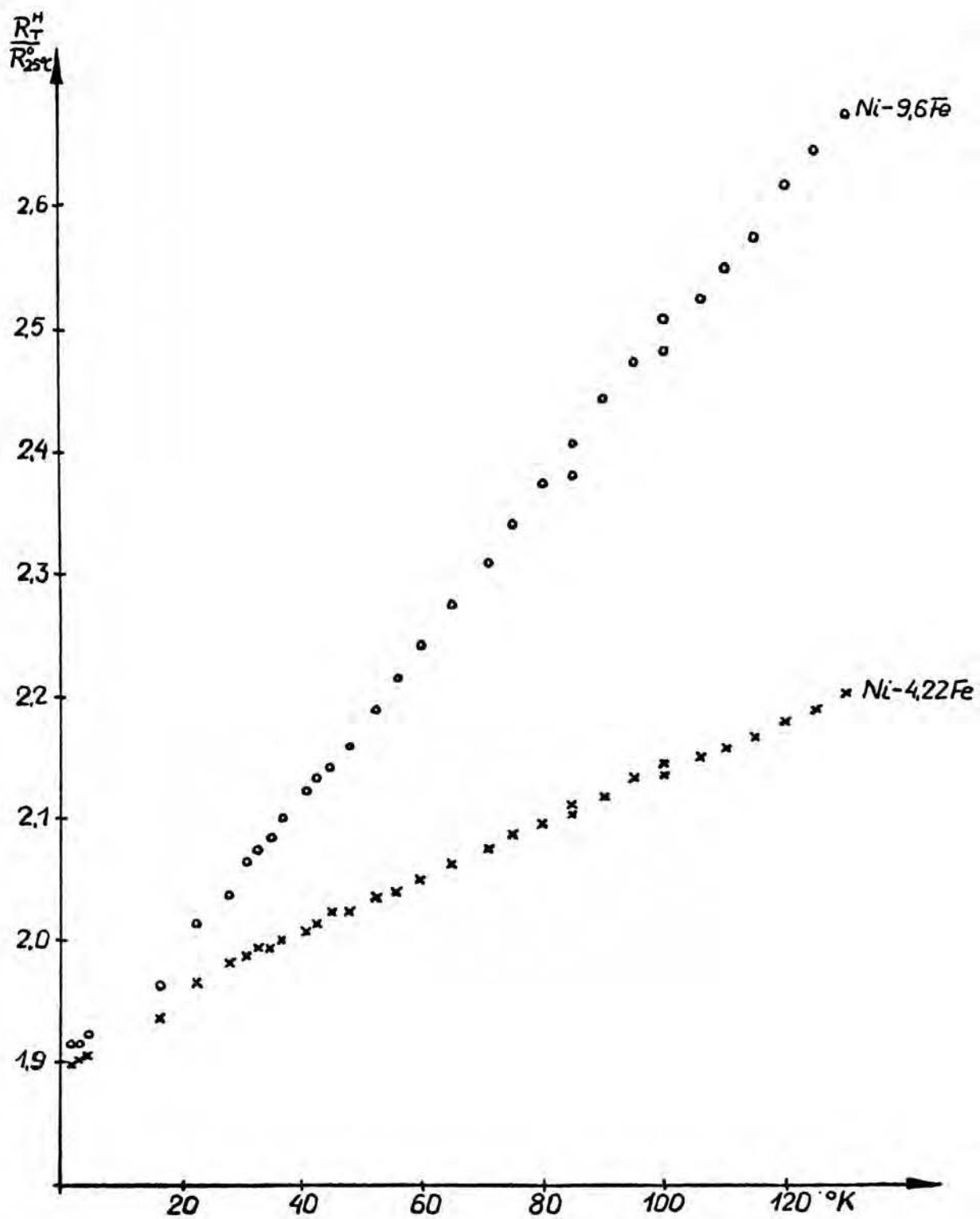
Rys. 39 odnosi się do niklu oraz stopów o małej zawartości żelaza . Opory przedstawione na tym i na następnym wykresie są wartościami względnymi wyrażonymi jako stosunki pomiędzy oporem elektrycznym próbki nasyconej wodorem i oziębionej do temperatury T a oporem tej samej próbki w temp. 25°C przed rozpoczęciem nasycania . Dla celów porównawczych na wykres naniesiono także wartości oporów pozostałościowych odpowiednich stopów w stanie nienawodorowanym (na-

Rys. 39 . Temperaturowa zależność oporu elektrycznego niklu i stopów Ni - Fe o małej zawartości żelaza (w stanie nawodorowanym ; stężenia wodoru w poszczególnych próbkach są podane w tabeli 9) .



Symbolami \odot \square \otimes oznaczono opory resztkowe odpowiednich stopów w stanie wolnym od wodoru .

Rys. 40 . Temperaturowa zależność oporu elektrycznego stopów Ni-Fe_{4,22} i Ni-Fe_{9,6} poddanych nasycaniu wodorem pod wysokim ciśnieniem (stężenia wodoru w obu stopach podane zostały w tabeli 9) .



niesiono je na osi rzędnych używając oznaczeń $\odot \otimes \otimes$) . Łatwo zauważyć , że w wyniku nasycenia wodorem opór pozostałościowy czystego niklu prawie nie zmienia się, natomiast bardzo silnie wzrastają wartości oporów pozostałościowych stopów Ni-Fe_{0,23} i Ni-Fe_{0,50} . Jeśli porównać rys.39 z rys.29 , to widać że przyczyną różnic w poziomach plateau krzywych $R_p/R_o = f(p)_{25^{\circ}C}$ są niemal wyłącznie różnice w wartościach oporów pozostałościowych . Znajduje to swoje odbicie także i w wynikach zestawionych w tabeli 9 na str. 93 .

Po nasyceniu wodorem składowa termiczna (fononowa) niklu i stopów zawierających 0,23 i 0,50 % Fe maleje, a oprócz tego jej przebieg temperaturowy jest we wszystkich trzech przypadkach prawie taki sam .

Rzeczą charakterystyczną jest występowanie minimów oporu elektrycznego związanych z efektem Kondo . Podobne minima były obserwowane przez Bauera (145,146) w niklu domieszkowanym małymi ilościami żelaza (do ~500 ppm) i nasycanym wodorem .

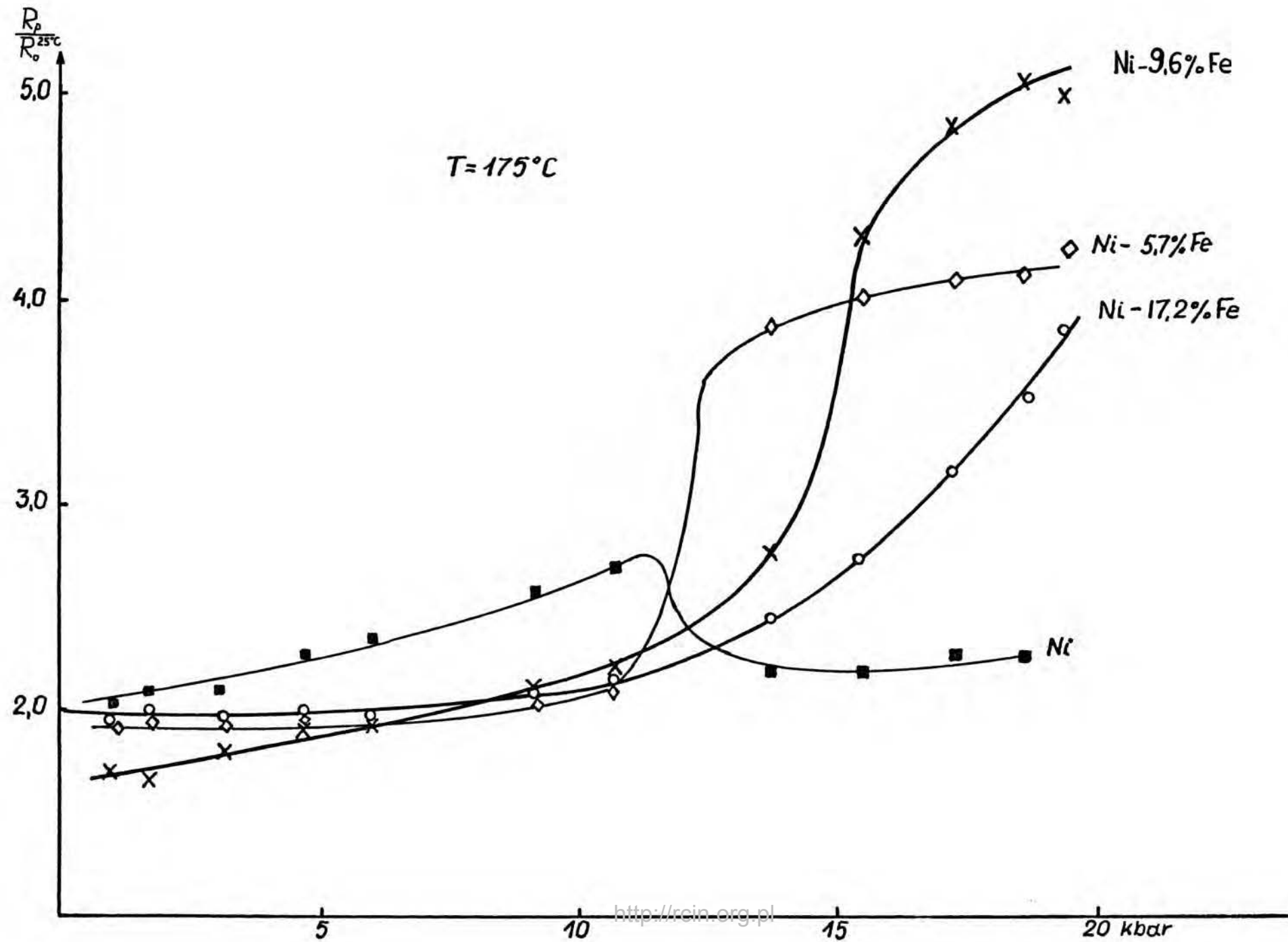
Zupełnie inny rodzaj zależności stwierdzono w przypadku stopów Ni-Fe_{4,22} i Ni-Fe_{9,6} . Jeśli przyjrzeć się rysunkowi 40 , sporządzonemu w tym samym układzie współrzędnych co rys. 39 , to widać, że opór pozostałościowy obydwu tych stopów wzrósł do wartości 1,9 raza większej aniżeli opór wyjściowy (tj. opór próbki nienawodorowanej w temp. 25^oC) . Oprócz wzrostu składowej pozostałościowej wprowadzenie wodoru do obu tych stopów powoduje też znaczny przyrost składowej fononowej zwłaszcza w przypadku próbki Ni-Fe_{9,6} .

1.3. Opór elektryczny stopów Ni - Fe w warunkach wysokich ciśnień i temperatur^{*}.

Oprócz pomiarów w temperaturze 25°C badano "in situ" także ciśnieniowe zależności oporu elektrycznego niektórych stopów Ni - Fe w temperaturach 175 i 300°C . Na rys. (41) pokazano zależności oporu elektrycznego (czystego niklu oraz stopów Ni-Fe_{5,7} , Ni-Fe_{9,6} i Ni-Fe_{17,2}) od ciśnienia wodoru w temperaturze 175°C . Jak widać zarówno nikiel jak i pozostałe trzy stopy wykazują przebiegi podobne do tych , jakie uzyskuje się w temp. 25°C . Ponieważ opór względny odnosi się tutaj do warunków normalnych, więc początki poszczególnych krzywych leżą , z uwagi na efekt temperaturowy, powyżej jedności . Krzywa dla czystego niklu wznosi się w miarę podwyższania ciśnienia , osiąga maksimum około 11 kbar a następnie opada . Pozostałe krzywe mają przebieg o kształcie podobnym do litery "S" z tym , że w porównaniu z temperaturą pokojową są one bardziej rozmyte ; ich część "progowa" jest jednak wyraźnie zaznaczona, co świadczy o tym , że temperatura 175°C leży jeszcze poniżej temperatury krytycznej . Obniżenie temperatury do 25°C powoduje , że opór próbki przyjmuje

^{*} Po zakończeniu części eksperymentalnej niniejszej pracy ukazała się publikacja Ponjatovskiego i in.(209), dotycząca podobnych pomiarów wykonanych jednak w nieco szerszym zakresie temperatur . Wyniki przedstawione w tym rozdziale wykazują dobrą zgodność z rezultatami Ponjatovskiego .

Rys. 41 . Opór elektryczny niektórych stopów Ni - Fe
jako funkcja ciśnienia wodoru w temperatu-
rze 175°C



wartość taką samą , do jakiej dochodzą zwiększając ciśnienie cały czas w temperaturze pokojowej .

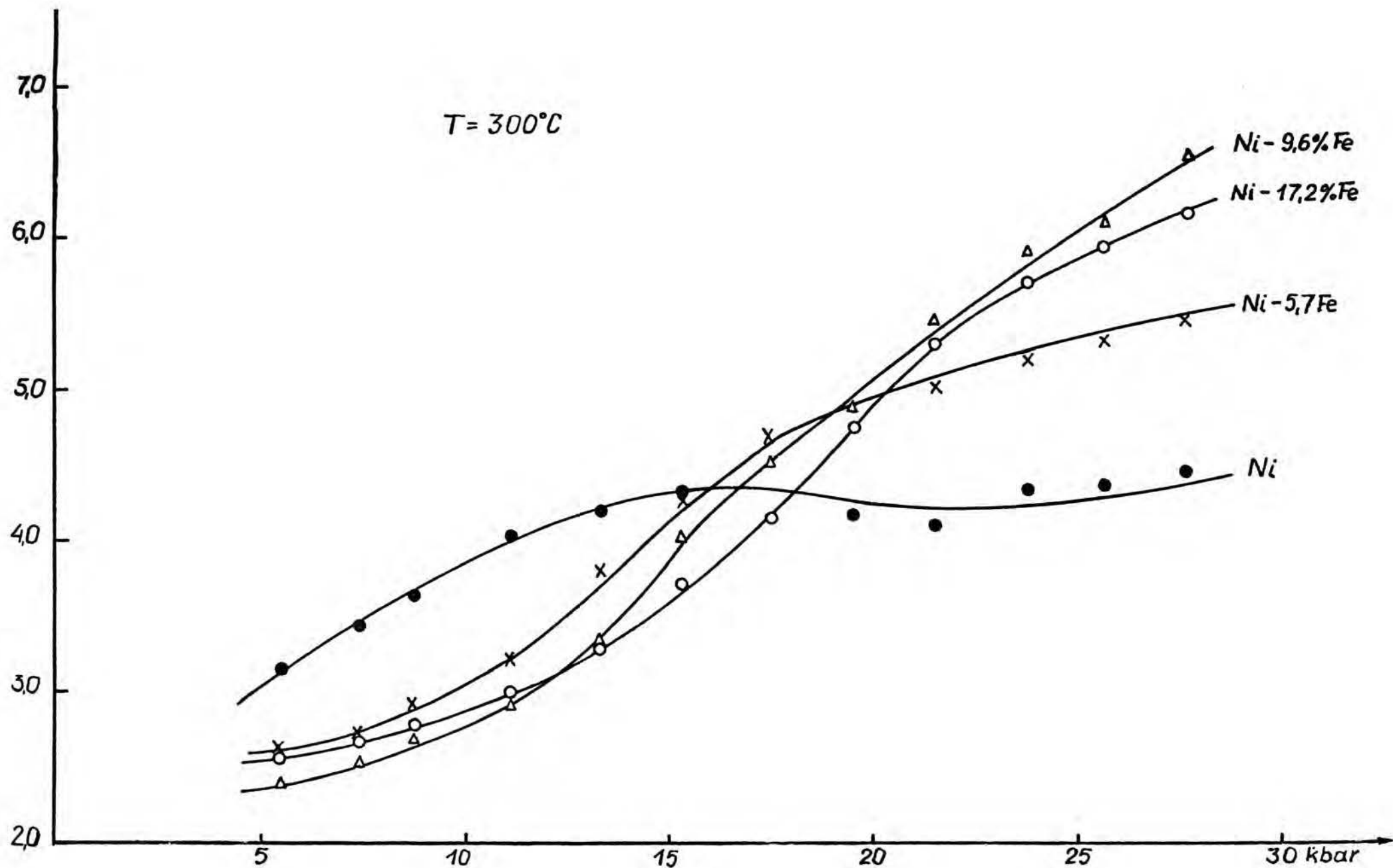
Kiedy temperaturę pomiarów podwyższono do 300°C , wówczas przebieg oporu elektrycznego niklu w funkcji ciśnienia wodoru nie posiada maksimum a jedynie plateau, formujące się w zakresie powyżej 15 kbar (rys.42) . Krzywe wykreślone dla pozostałych próbek monotonicznie rosną w całym przebadanym zakresie ciśnień . Przy 28 kbar opory względne próbek Ni-Fe_{9,6} i Ni-Fe_{17,2} dochodzą do około $7R_0$ (w temperaturze 25°C i pod tym samym ciśnieniem wodoru wynosiły one odpowiednio $4,7R_0$ i $6,2R_0$; R_0 - opór bez wodoru w warunkach normalnych) .

1.4. Siła termoelektryczna stopów Ni - Fe w funkcji ciśnienia wodoru w temp. 25°C .

Przed przystąpieniem do pomiarów wodorowych należało się zorientować , jaki jest wpływ ciśnienia - przenieszonego przez medium obojętne - na siłę termoelektryczną badanych stopów. Okazało się jednak , że jedyną dostępną pracą dotyczącą tego zagadnienia jest publikacja Bridgmana (210) z 1918 roku , która jednak ogranicza się do czystych składników stopowych, tj. niklu i żelaza a nie zawiera informacji o ich stopach . Siły termoelektryczne były mierzone do ciśnień 12 kbar i dla przedziału temperatur $0 - 100^{\circ}\text{C}$. W przypadku niklu wzrost ciśnienia do 12kbar powodował podwyższenie siły termoelektrycznej o ok. $0,1 \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$, zaś w przypadku żelaza - o około $-0,08\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$.

Z uwagi na brak odpowiednich danych zdecydowano

Rys. 42 . Opór elektryczny niektórych stopów Ni - Fe
jako funkcja ciśnienia wodoru w temperaturze 300°C



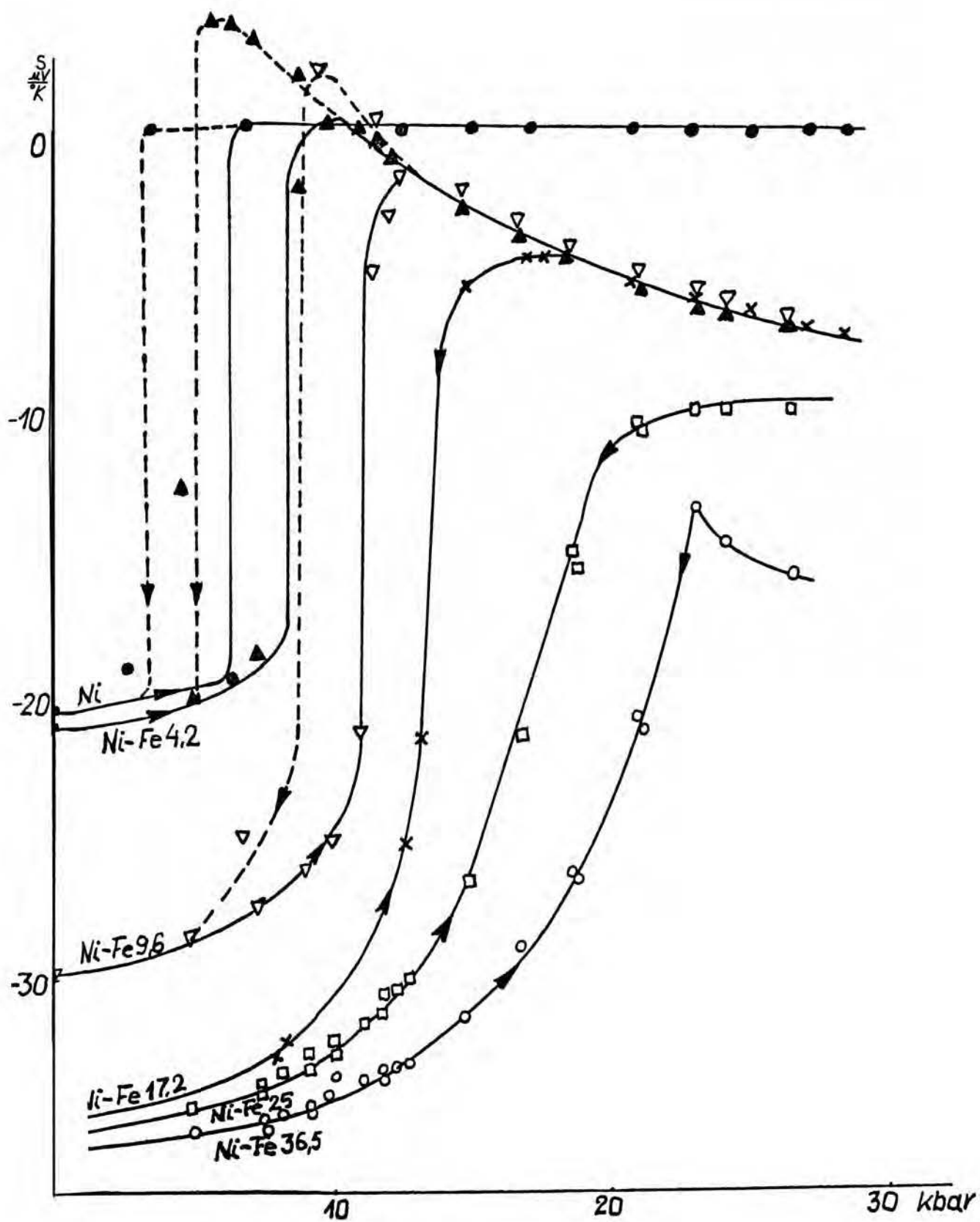
najpierw wyznaczyć zmiany siły termoelektrycznej stopów Ni-Fe pod wpływem ciśnienia przenoszonego przez medium inertne . Okazało się , że w większości stopów siła termoelektryczna jest liniowo zależna od ciśnienia przy czym wielkość przyrostu pod ciśnieniem 30 kbar jest pomijalnie mała w porównaniu ze zmianami dokonującymi się w przypadku pomiarów wodorowych . Jedynie stopy zaliczane do Inwarów zmieniają bardzo silnie swoją siłę termoelektryczną nawet pod wpływem ciśnienia przenoszonego przez medium obojętne . Przebieg tych zmian dla stopów Ni-Fe_{61,4} i Ni-Fe_{65,9} naniesiono liniami przerywanymi na wykresie (rys.44 , str. 105) .

W celu jasnego przedstawienia otrzymanych wyników postąpiono podobnie , jak podczas omawiania oporu elektrycznego (ustęp 1.1.) tj. układ Ni - Fe podzielono na kilka zakresów, biorąc jako kryterium topologiczne podobieństwo przebiegu siły termoelektrycznej w funkcji ciśnienia wodoru .

1.4.1. Stopy zawierające od 0 do 36,5 % Fe .

Na rys. 43 przedstawiono zależności sił termoelektrycznych od ciśnienia dla stopów Ni - Fe zawierających do 36,5 % Fe . Patrząc na wykres widać , że krzywa otrzymana dla czystego niklu jest prawie identyczna z tą , którą wyznaczono już we wcześniejszej pracy (151) . A więc do ciśnienia odpowiadającego przemianie fazowej (około 6,3 kbar) zmiany siły termoelektrycznej są niewielkie ; przy ciśnieniu przejścia następuje ostry skok do około $+1,0 \mu\text{V}/^\circ\text{K}$

Rys. 43 . Zależności sił termoelektrycznych od ciśnienia wodoru dla stopów Ni - Fe zawierających do 36,5 % żelaza (w temp. 25°C)



zaś dalsze zmiany są już niewielkie aż do końca dostępnego aktualnie zakresu ciśnień (tj. do 30 Kbar) . Podczas obniżania ciśnienia rozkład fazy β (wodorku niklu) i odpowiadający mu skok siły termoelektrycznej zachodzą dopiero pod ciśnieniem 3,4kbar . Jest to więc wyraźna histereza , znana dobrze z prac wcześniejszych (136) .

Stopy Ni-Fe zawierające 4,2 i 9,6 % Fe dają przebiegi do pewnego stopnia podobne jak w przypadku czystego niklu z tym , że skokowa zmiana siły termoelektrycznej zachodzi przy ciśnieniu tym wyższym im więcej żelaza jest w stopie . Ciśnienia przejścia (roztwór stały - wodorek) wyznaczone z pomiarów siły termoelektrycznej ściśle się pokrywają z wynikami otrzymanymi z pomiarów oporu elektrycznego .

W odróżnieniu od czystego niklu stopy zawierające od 4 do 18 % Fe posiadają wyraźne maksima na krzywych zależności siły termoelektrycznej od ciśnienia . Maksima te leżą nieco powyżej ciśnienia przejścia . Jest rzeczą charakterystyczną , że po przejściu tego maksimum krzywe te zaczynają się pokrywać z sobą , choć nadal różnią się od przebiegu obserwowanego dla czystego niklu .

Stopy wykazujące histerezę (tj. stopy , u których ciśnienie tworzenia wodorku jest wyższe od ciśnienia jego rozkładu) mają jeszcze jedno maksimum położone na gałęzi desorpcji nieco powyżej ciśnienia desorpcji . Leży ono w zakresie dodatnich wartości siły termoelektrycznej . Maksimum to poprzedza skokową zmianę siły termoelektrycznej do wartości wyjściowej .

Zwiększenie zawartości żelaza do 25,8 % powoduje zmniejszenie **nachylenia** skokowej zmiany siły termoelektrycznej i wytworzenie przy wyższych ciśnieniach poziomego plateau dążącego do połączenia się z krzywymi uzyskanymi dla stopów o niższych zawartościach żelaza .

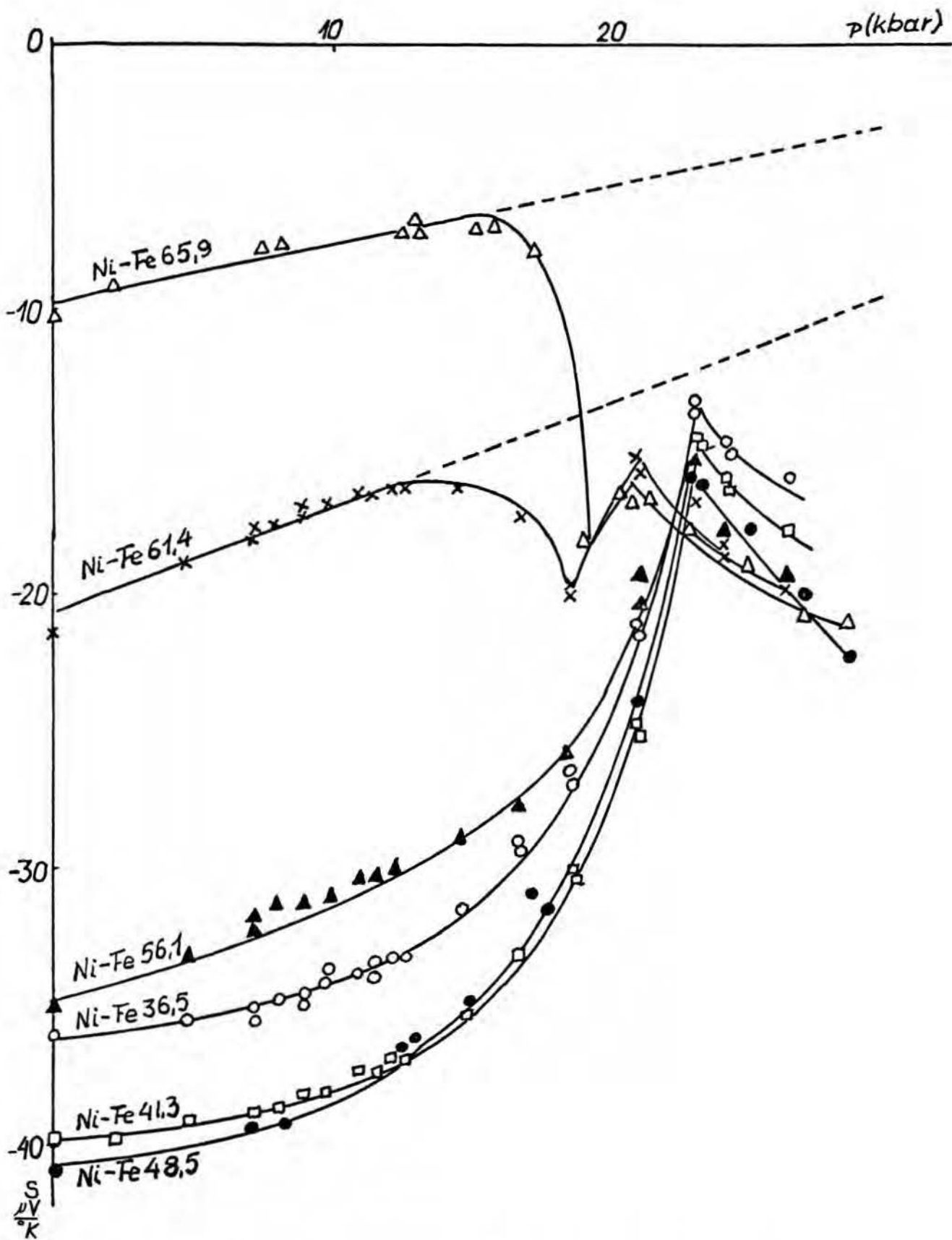
Stop zawierający 36,5 % Fe odznacza się przebiegiem o ostrym maksimum występującym przy ciśnieniu wyższym niż 20 kbar . Dalsze zwiększanie ciśnienia powoduje wzrost ujemnych wartości siły termoelektrycznej tego stopu .

1.4.2. Stopy zawierające od 36,5 do 65,9 % Fe .

W zakresie od 36,5 do 56,1 % Fe zależności siły termoelektrycznej od ciśnienia wodoru są wzajemnie do siebie podobne (rys. 44) . Analogicznie jak we wspomnianym już stopie Ni-Fe36,5 siła termoelektryczna początkowo zbliża się do zera aż do około 20 kbar . Nieco powyżej tego ciśnienia występuje ostre ekstremum , przy którym siła termoelektryczna wynosi około $-15 \mu\text{V}/^\circ\text{K}$ niezależnie od rodzaju stopu wyjściowego . Ekstremum na krzywych zależności sił termoelektrycznych od ciśnienia wodoru jest położone przy tym samym ciśnieniu , co ekstremum na krzywych oporu elektrycznego odpowiednich stopów . Po przejściu przez ekstremum siły termoelektryczne dążą w kierunku rosnących wartości ujemnych .

Nietypowy przebieg zmian siły termoelektrycznej w funkcji ciśnienia wodoru obserwuje się w zaliczanych do Inwarów stopach Ni-Fe61,4 i Ni-Fe65,9 . Są to stopy , u których ciśnienie - bez względu na

Rys. 44 . Zależności sił termoelektrycznych od ciśnienia wodoru dla stopów Ni - Fe zawierających od 36,5 do 65,9 % Fe (w temp. 25^oC)



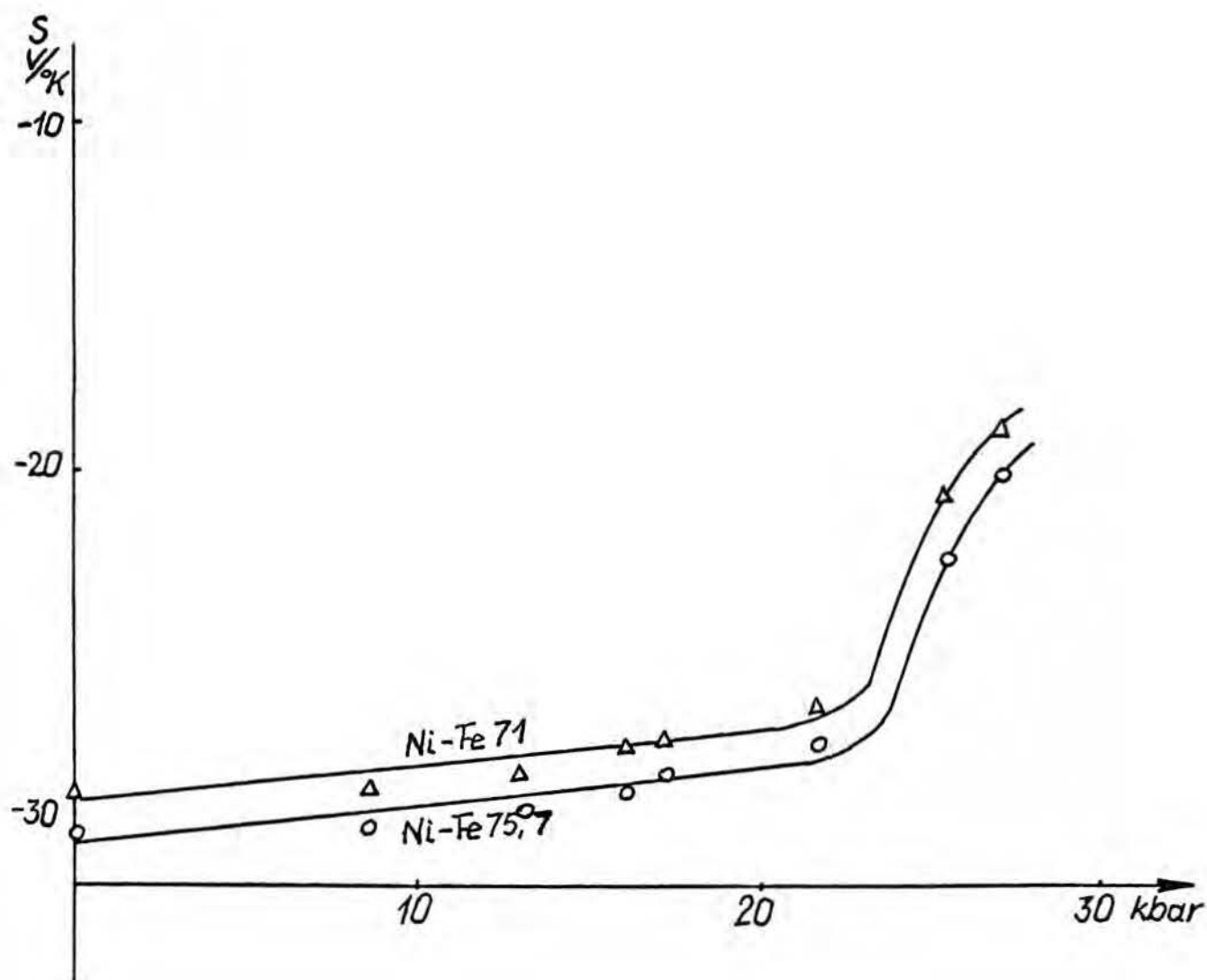
Uwaga : Liniami przerywanymi pokazano zmiany sił termoelektrycznych pod wpływem ciśnienia przekazywanego przez medium obojętne tam gdzie zmiany takie są duże (Invary).

rodzaj przenoszącego je medium - powodują znaczną zmianę siły termoelektrycznej . Z tego powodu na wykres naniesiono także czysto ciśnieniową zależność siły termoelektrycznej (na wykresie linia przerywana) . Jak widać , wpływ wodoru zaczyna się ujawniać dopiero pod ciśnieniem rzędu 16 kbar . Krzywe wykreślone dla pomiaru wodorowego odchylają się przy tym ciśnieniu w dół . Po dojściu do ostrego minimum bezwzględna wartość siły termoelektrycznej zaczyna maleć , a następnie - podobnie do stopów z niższą zawartością żelaza - przechodzi przez ekstremum nieco powyżej 20 kbar i ponownie dąży w stronę rosnących wartości ujemnych . Obydwa ostre ekstrema nie mają swoich odpowiedników na krzywych zależności oporu elektrycznego od ciśnienia wodoru , sporządzonych dla tych dwóch invarowych stopów . W przypadku wszystkich innych stopów przebiegi siły termoelektrycznej i oporu elektrycznego w funkcji ciśnienia wodoru były z reguły topologicznie identyczne.

1.4.3. Stopy zawierające ponad 65,9 % Fe.

Podobnie jak w pomiarach oporu elektrycznego nie udało się wykryć jakiegokolwiek wpływu wodoru na siłę termoelektryczną czystego żelaza oraz stopu Ni-Fe95 w całym zakresie przebadanych ciśnień . Zmiany siły termoelektrycznej stopów Ni-Fe71,0 i Ni-Fe75,7 pod wpływem sprężanego wodoru zachodzą dopiero przy ciśnieniach zbliżonych do 30 kbar . Są to te same ciśnienia , przy których obserwowano u tych próbek odchyłkę od charakterystyki oporu elektrycznego wyznaczonej przy użyciu medium obojętnego . Przyrost

siły termoelektrycznej spowodowany wnikaniem wodoru
wyniósł w okolicy 30 kbar około $-10\mu\text{V}/^\circ\text{K}$ dla każdego
z wyżej wymienionych dwóch stopów (rys. 45).



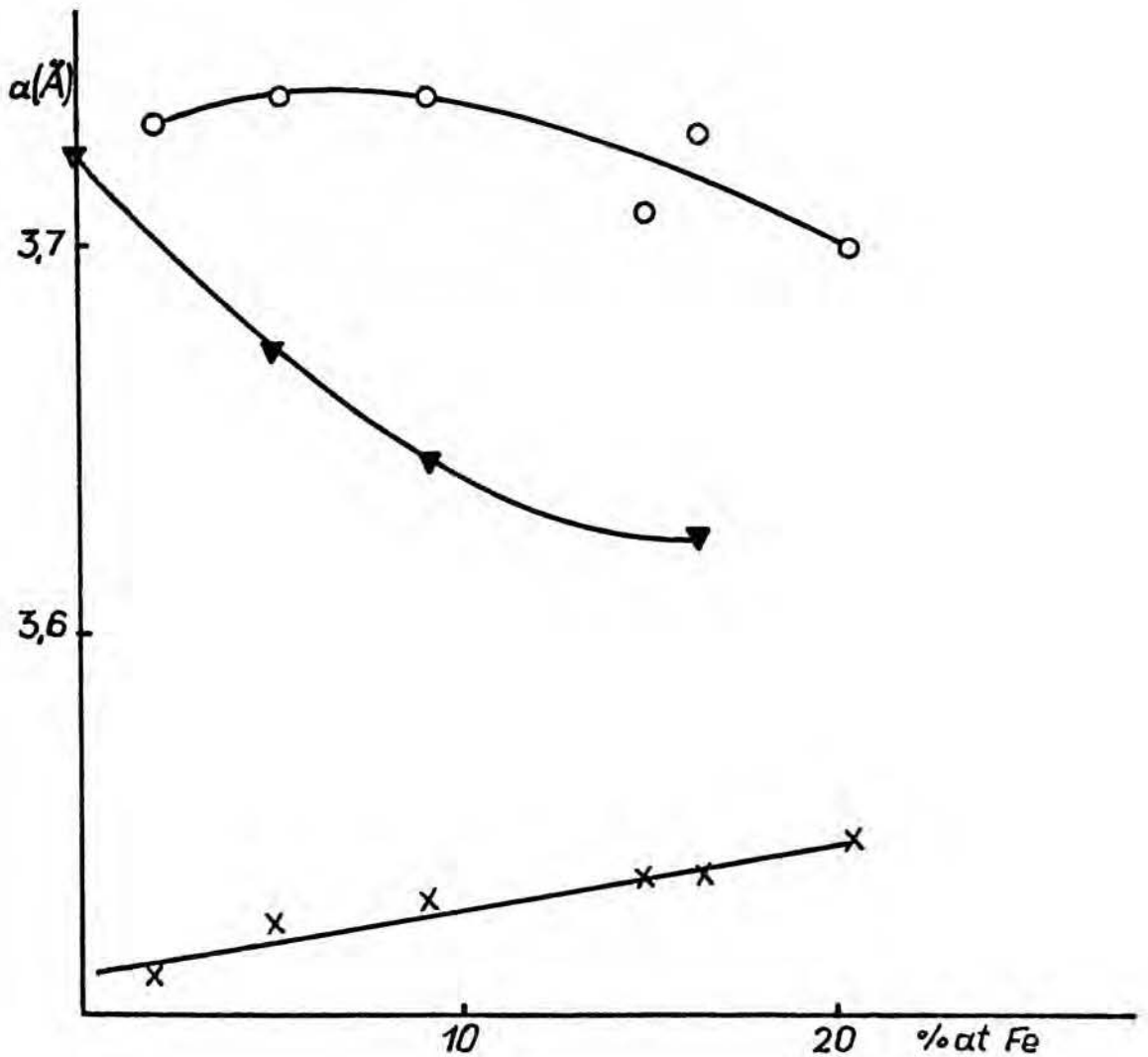
Rys. 45 . Zależność siły termoelektrycznej od ciśnienia wodoru dla stopów Ni-Fe71 i Ni-Fe75,7 (w temp. 25°C) .

1.5. Pomiary rentgenowskie. Oznaczanie stężeń wodoru.

Obecność fazy wodorkowej β w stopach zawierających 2,1 - 5,7 - 9,6 - 16,2 - 17,2 - 21,4 % Fe została potwierdzona w wyniku oznaczeń rentgenowskich wykonanych po nasyceniu tych stopów wodorem pod ciśnieniem 25 kbar, schłodzeniu do temp. -55°C i wyjęciu ich z komory wysokociśnieniowej po uprzednim zredukowaniu ciśnienia. Należy podkreślić, że zdjęcia wykazujące obecność fazy β otrzymywano jedynie wówczas, gdy operacja rozładowywania przebiegała dostatecznie szybko. W przeciwnym razie następowała desorpcja wodoru i na zdjęciach widoczne były jedynie linie fazy α (próbki zawierające ponad 4 % Fe desorbowały całkowicie w temp. 0°C w czasie krótszym niż 2 minuty).

Zależność parametrów sieciowych faz wodorkowych w funkcji składu stopów Ni-Fe przedstawiono na rys.46.

Na pokazanym tam wykresie porównano wyniki własne z rezultatami Śmiałowskiego i in. (157) uzyskanymi dla stopów nasyconych na drodze elektrolitycznej i **badanych rentgenowsko** w temperaturze -40°C . Znaczne różnice parametrów sieciowych faz wodorkowych uzyskanych obydwojma sposobami wynikają zapewne stąd, że stosując metodę wysokociśnieniową otrzymywano próbki o wyższym stopniu nasycenia wodorem aniżeli w metodzie elektrochemicznej. Poza tym w przypadku próbek nasyconych elektrochemicznie stopem granicznym, w którym jeszcze występowały linie fazy β (zresztą bardzo słabe) był stop zawierający 16,5 % Fe. W niniejszej pracy, gdzie próbki nasycono wodorem pod **wysokim ciśnieniem**, linie fazy β otrzymywano aż do



Rys. 46 . Zależność parametru sieciowego wodorków od składu stopów Ni - Fe .

x - dane dla stopów nie zawierających wodoru

▼ - wyniki Smiałowskiego i in.(157) .

o - wyniki własne .

składu Ni-Fe 21,4 . Z reguły były to wyłącznie linie fazy β . Jedynie w przypadku stopu Ni-Fe21,4 obok linii wodorkowych (faza β) występowały słabe linie

fazy α , co mogło być spowodowane częściową desorpcją wodoru z próbki . W żadnym stopie zawierającym więcej niż 21,4 % Fe nie stwierdzono jednak obecności nowej fazy wodorkowej . Istnieją tutaj dwie możliwości : albo stop Ni-Fe_{21,4} jest stopem o składzie bardzo bliskim składowi krytycznemu, powyżej którego występuje jedynie faza α , albo desorpcja wodoru podczas redukcji ciśnienia w schłodzonej komorze wysokociśnieniowej jest na tyle szybka , że ewentualna faza wodorkowa ulega rozkładowi .

W przedstawionej poniżej tabeli 10 podano zależność pomiędzy zawartością żelaza w stopach Ni-Fe a maksymalną wartością stężenia wodoru , jaką wykryto w tych stopach metodą analizy masspektrometrycznej .

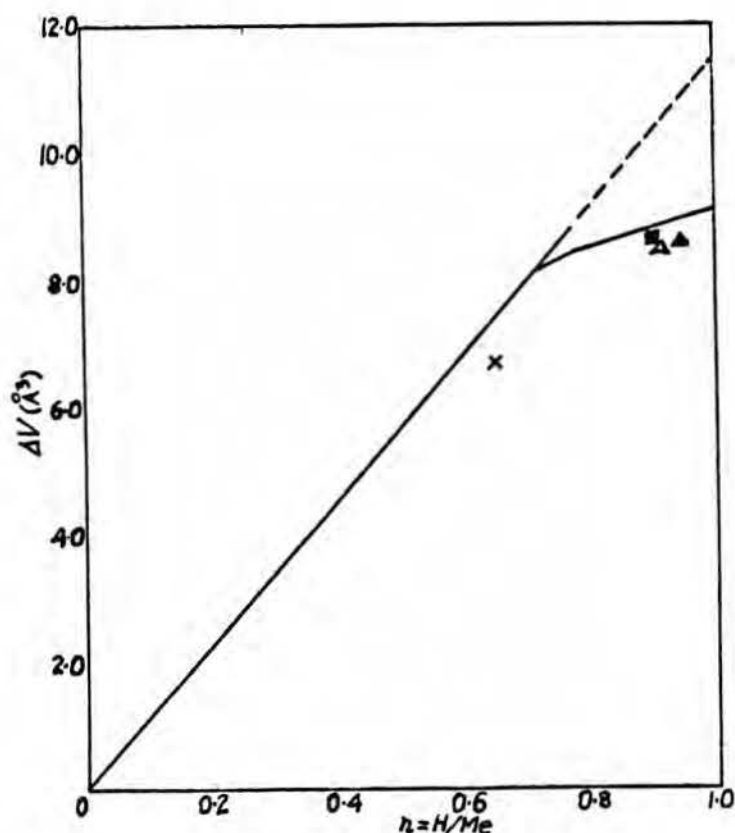
Tabela 10. Wpływ stężenia żelaza w stopach Ni-Fe na rozpuszczalność wodoru w tych stopach pod wysokim ciśnieniem wodoru .

Stężenie Fe (%)	2,1	5,5	9,6	17,2	21,4	41,3	51,3	61,4	80,7
(H/Ni) _{max}	0,93	1,02	1,058	0,77	0,84	0,51	0,53	0,48	0,03

Nie można wykluczyć , że stężenia wodoru w warunkach równowagi pod wysokim ciśnieniem różnią się od tych podanych w tabeli 10 . Przyczyną tych różnic może być desorpcja wodoru z próbek w trakcie rozkładowania komory . Można więc jedynie twierdzić , że wartości stężeń wodoru odpowiadające równowadze pod wysokim ciśnieniem są nie mniejsze od wartości zestawionych w tej tabeli .

Fazy wodorkowe tworzące się w stopach zawierających do 17,4 % Fe wykazują dobrą zgodność z ustaloną

ogólną zależnością (211) pomiędzy przyrostem objętości metali i stopów o strukturze fcc wywołanym wnikiem wodoru do sieci krystalicznej a stężeniem wodoru w tych metalach i stopach . Zależność tę , z uwzględnieniem stopów przebadanych w niniejszej pracy , przedstawiono na rys. 47 .



Rys.47 . Zależność pomiędzy przyrostem komórki elementarnej wywołanym utworzeniem fazy wodorkowej a stężeniem wodoru w tej fazie wyrażonym stosunkiem atomowym H/Me . Linie poprowadzone na wykresie odpowiadają zależności podanej w (211) . Wyniki uzyskane w tej pracy : (■) 2,1 % Fe , (▲) 5,7 , (Δ) 9,6 % Fe , (x) 16,2 % Fe .

1.6. Nasycanie żelaza wodorem w warunkach wysokich ciśnień i temperatur.

Stosując piecyk opisany w p.5 rozdz.III poddawano czyste żelazo jednoczesnemu działaniu wysokich ciśnień i temperatur . Zasada eksperymentu polegała na umieszczeniu żelaznego drucika w minitygielku znajdującym się w naczyniu z brązu borylowego , które z kolei wkładano do komory wysokich ciśnień wypłnionej benzyną jako medium przenoszącym ciśnienie. Po podwyższeniu ciśnienia do 25 kbar włączano grzanie i utrzymywano temperaturę ustaloną na określonym poziomie przez okres około 1 godz. . Bardzo często eksperymenty te kończyły się niepowodzeniem , spowodowanym zwarcie albo zerwaniem przewodu . Tym niemniej w kilku eksperymentach udało się pod ciśnieniem 25 kbar wytworzyć temperaturę wyższą od temperatury topnienia żelaza . Włożony do piecyka żelazny drucik wyjmowano po pomiarze w postaci małej kulki . Pomimo wygrzewania dochodzącego do 1 godz. , przy czym często dochodziło nawet do nadtapiania alundowego tygielka , nie udało się wykryć żadnych zmian strukturalnych w próbkach żelaza . Najwyższe stężenie wodoru w żelazie pochodzącym z opisanego wyżej eksperymentu wynosiło 0,08 H/Fe (licząc w stosunku atomowym) . Fakt ten dowodzi , że wytworzenie wodorku żelaza - o ile wogóle jest możliwe - wymaga warunków jeszcze bardziej zaostrzonych.

2. Układ Ni-Fe-D .

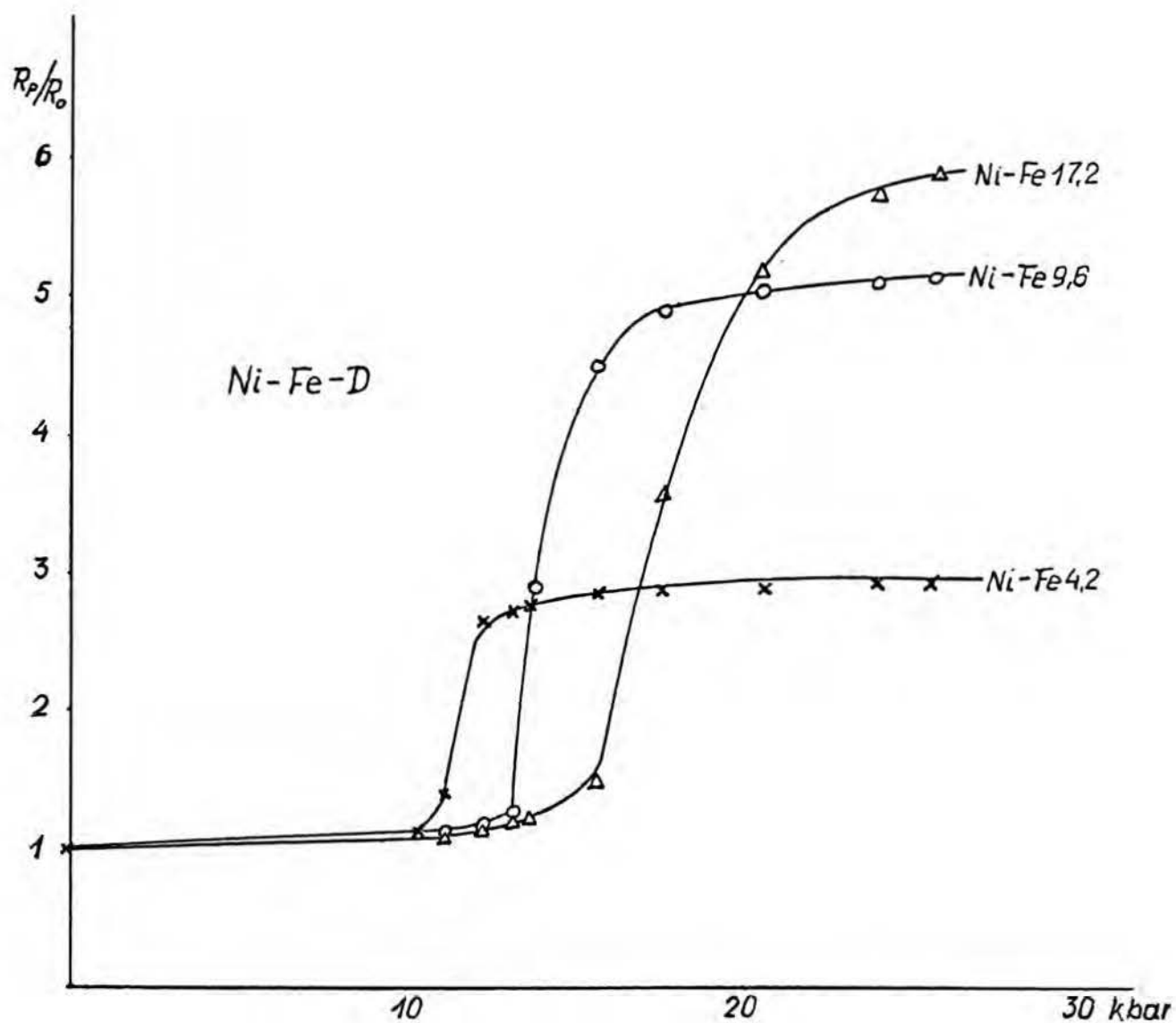
Jeśli pominąć wytwarzanie^z gazowego deuteru , co początkowo było wykonywane , to metodyka eksperymentów z użyciem deuteru w pełni pokrywała się z metodyką eksperymentów wodorowych .

O ile mi wiadomo , własności układu Ni-Fe-D nie były dotychczas wcale badane w zakresie wysokich stężeń deuteru . Szczegółowo zbadano jedynie układ Ni-D , o czym była mowa w poprzednich rozdziałach (cz.I p.4). W ramach niniejszej pracy pomiary deuterowe ograniczyły się jedynie do wyznaczenia , dla niektórych stopów , oporu elektrycznego i siły termoelektrycznej w funkcji ciśnienia deuteru .

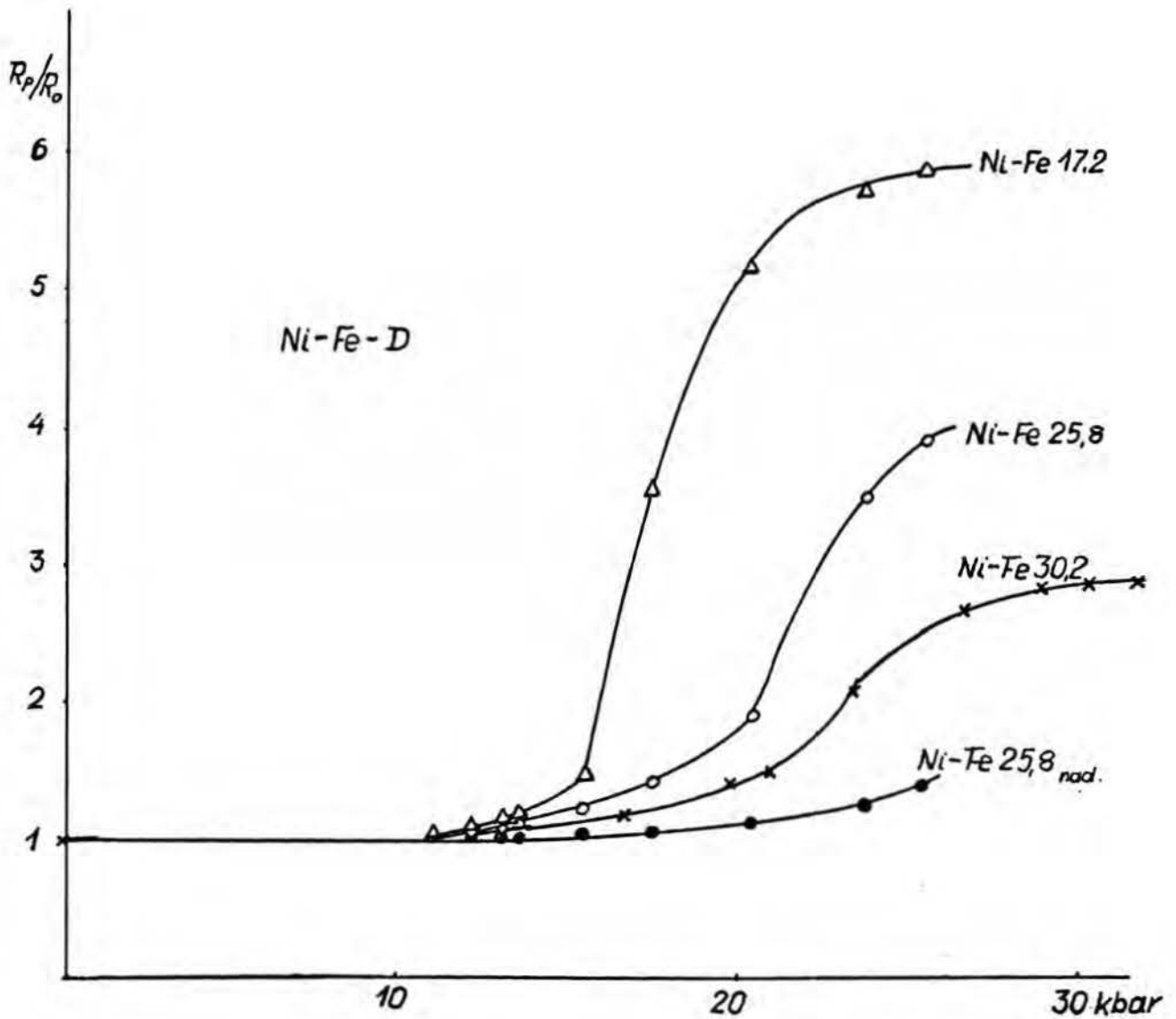
Już w przypadku czystego niklu (200) stwierdzono , że ciśnienie tworzenia i ciśnienie rozkładu fazy deuterkowej przewyższają odpowiednie ciśnienia dla fazy wodorkowej . Okazało się ponadto , że faza deuterkowa niklu jest - podobnie do wodorkowej - fazą o ograniczonej głębokości wnikania i że własności obu tych faz są do siebie zbliżone w bardzo dużym stopniu.

Na rys.rys. 48 , 49 , 50 przedstawiono wyniki pomiaru oporu elektrycznego stopów Ni-Fe w funkcji ciśnienia deuteru w temperaturze 25°C . Łatwo zauważyć wyraźne podobieństwo pomiędzy wykresami podanymi

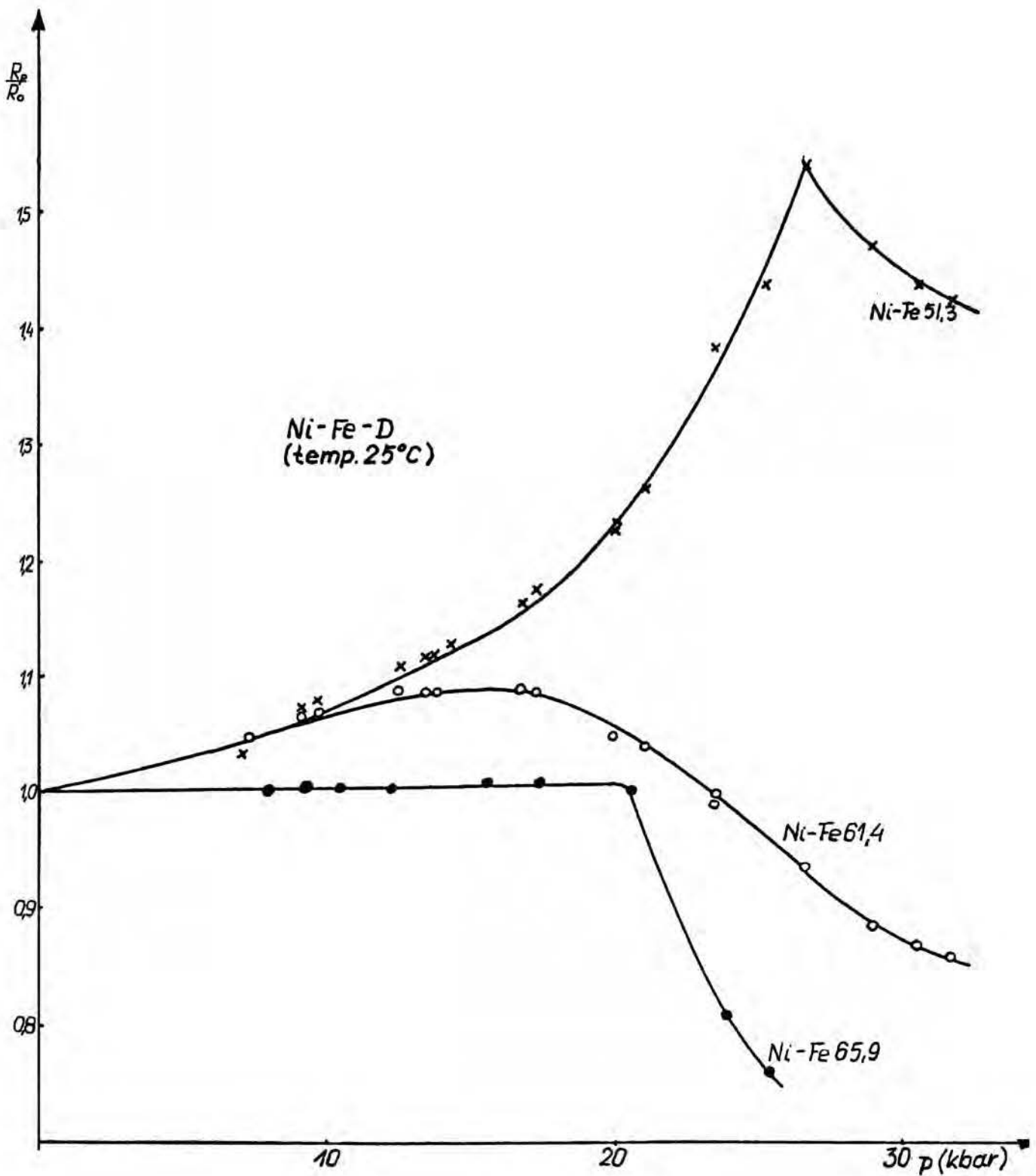
^z Początkowo gazowy deuter wytwarzano na drodze reakcji pomiędzy ciężkim wodorotlenkiem potasowym i glinem : wodorotlenek otrzymywano z ciężkiej wody i potasu. Później (tj. od roku 1974) zaczęto stosować gazowy deuter pochodzący z importu z N.R.D.



Rys. 48 . Zależność oporu względnego stopów Ni - Fe od ciśnienia deuteru w zakresie od Ni-Fe4,2 do Ni-Fe17,2 (Temp. 25°C) .



Rys. 49 . Zależność oporu względnego stopów Ni-Fe (od 17,2 do 25,8 % Fe) w funkcji ciśnienia deuteru (temp. 25°C) .

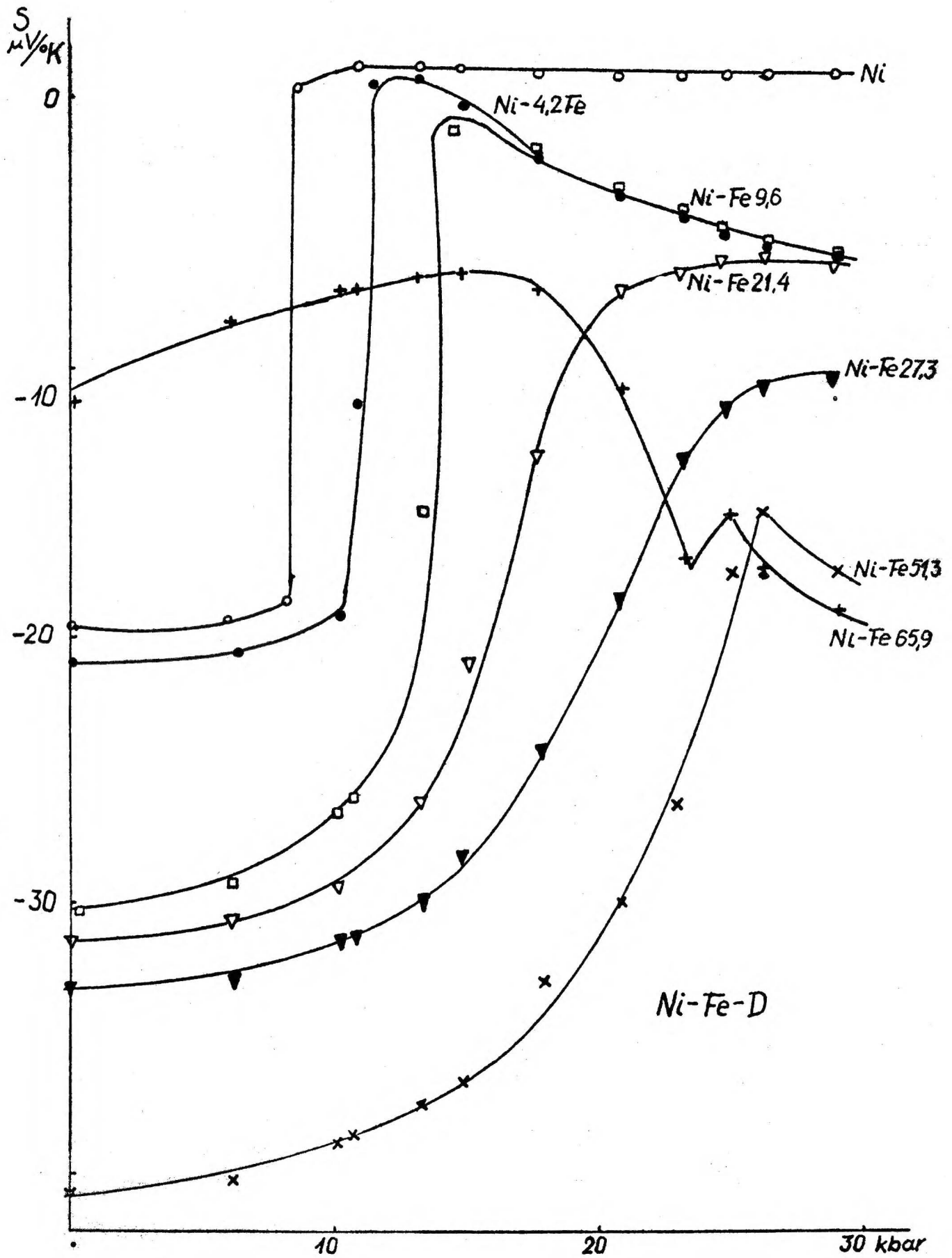


Rys. 50 . Zależność oporu względnego stopów Ni-Fe (od 51,3 do 65,9 % Fe) w funkcji ciśnienia deuteru (Temp. 25° C) .

na powyższych trzech rysunkach , a wykresami otrzymanymi dla analogicznych stopów w pomiarach z użyciem wodoru . Zwraca uwagę fakt , że w pomiarach deuterowych wszystkie miejsca charakterystyczne na poszczególnych krzywych (ekstrema i progi) są przesunięte w stronę wyższych ciśnień . Poza tym przesunięcia ciśnień tworzenia i rozkładu faz (są to ciśnienia odpowiadające progowym fragmentom krzywych) wynoszą 1,5 - 3 kbar . Warto dodać , że w eksperymentach z użyciem deuteru uzyskano najwyższe ciśnienie gazowego medium w ramach niniejszej pracy . Wynosiło ono 32 kbar gazowego deuteru .

Pomiary ciśnienia desorpcji kilku stopów Ni-Fe pozwoliły wyliczyć standardowy potencjał termodynamiczny tworzenia deuterków tych stopów . Wyniki obliczeń zestawione zostały w tabeli D-2 , znajdującej się w Dodatku .

Przebiegi sił termoelektrycznych stopów Ni-Fe pod wysokimi ciśnieniami deuteru przedstawiono zbiorczo na rys. 51 . Podobnie , jak w przypadku pomiarów oporowych tak i tutaj użycie deuteru na miejscu wodoru powoduje przesunięcie poszczególnych krzywych w stronę wyższych ciśnień ale bez zmiany kształtów tych krzywych .



Rys. 51 . Siła termoelektryczna stopów Ni-Fe , jako funkcja ciśnienia deuteru (Temp. 25°C).

3. Układy Ni-Co-H i Ni-Co-D .

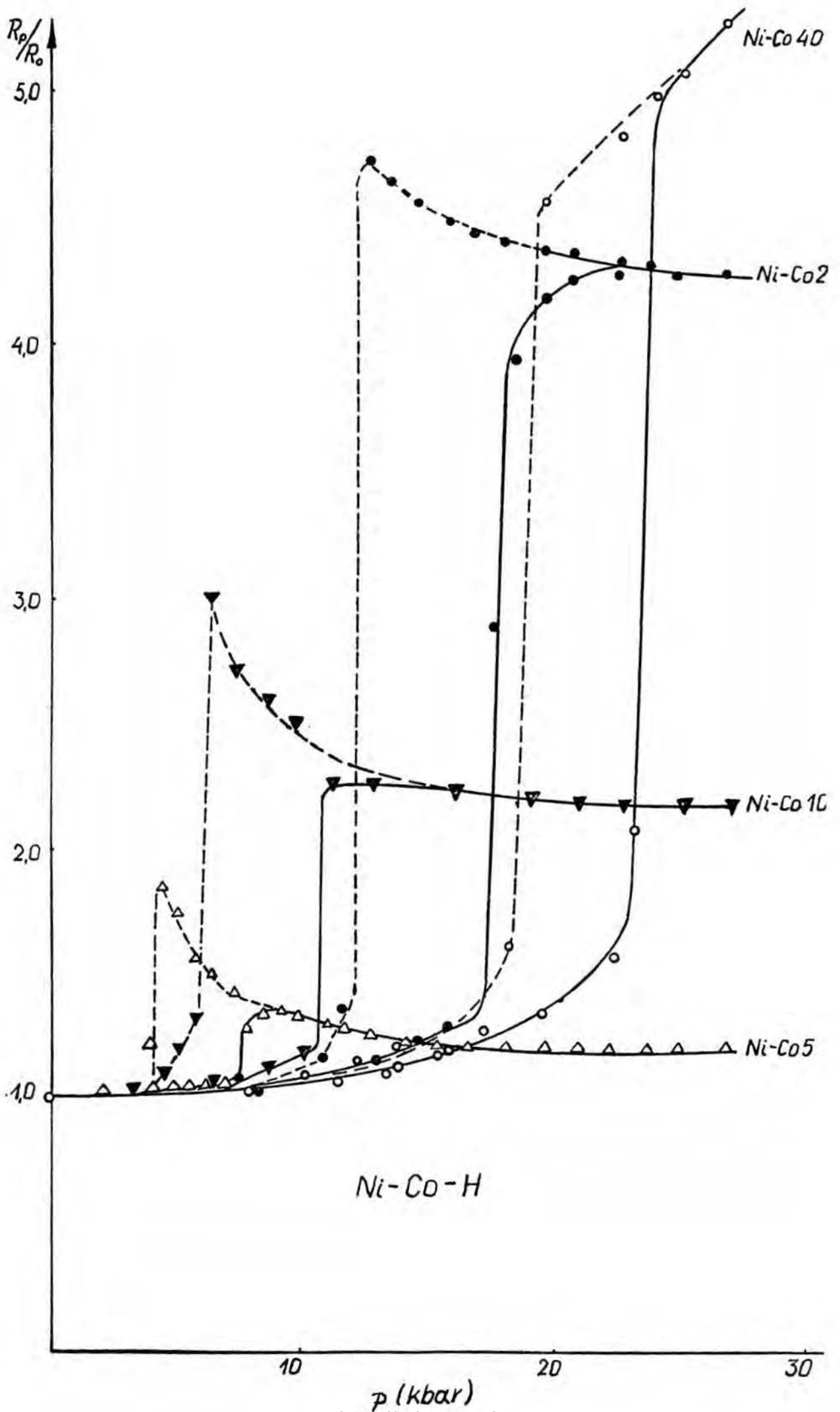
Poza układami Ni-Fe-H i Ni-Fe-D zbadano w niniejszej pracy - jakkolwiek w znacznie węższym zakresie - układy Ni-Co-H i Ni-Co-D . Stopy Ni-Co zostały przebadane w zakresie do 40 % at kobaltu .

Na rys. 52 i rys, 53 przedstawiono wykresy zależności pomiędzy oporem względnym (tj. stosunkiem oporu próbki przy danym ciśnieniu wodoru lub deuteru do oporu próbki w warunkach pokojowych , w środowisku neutralnym) stopów Ni-Co a ciśnieniem wodoru (rys.52) lub deuteru (rys.53) . Linie ciągłe odpowiadają przy tym wynikom otrzymywanym w miarę wzrostu ciśnienia , zaś linie przerywane - wynikiem podczas redukcji ciśnienia .

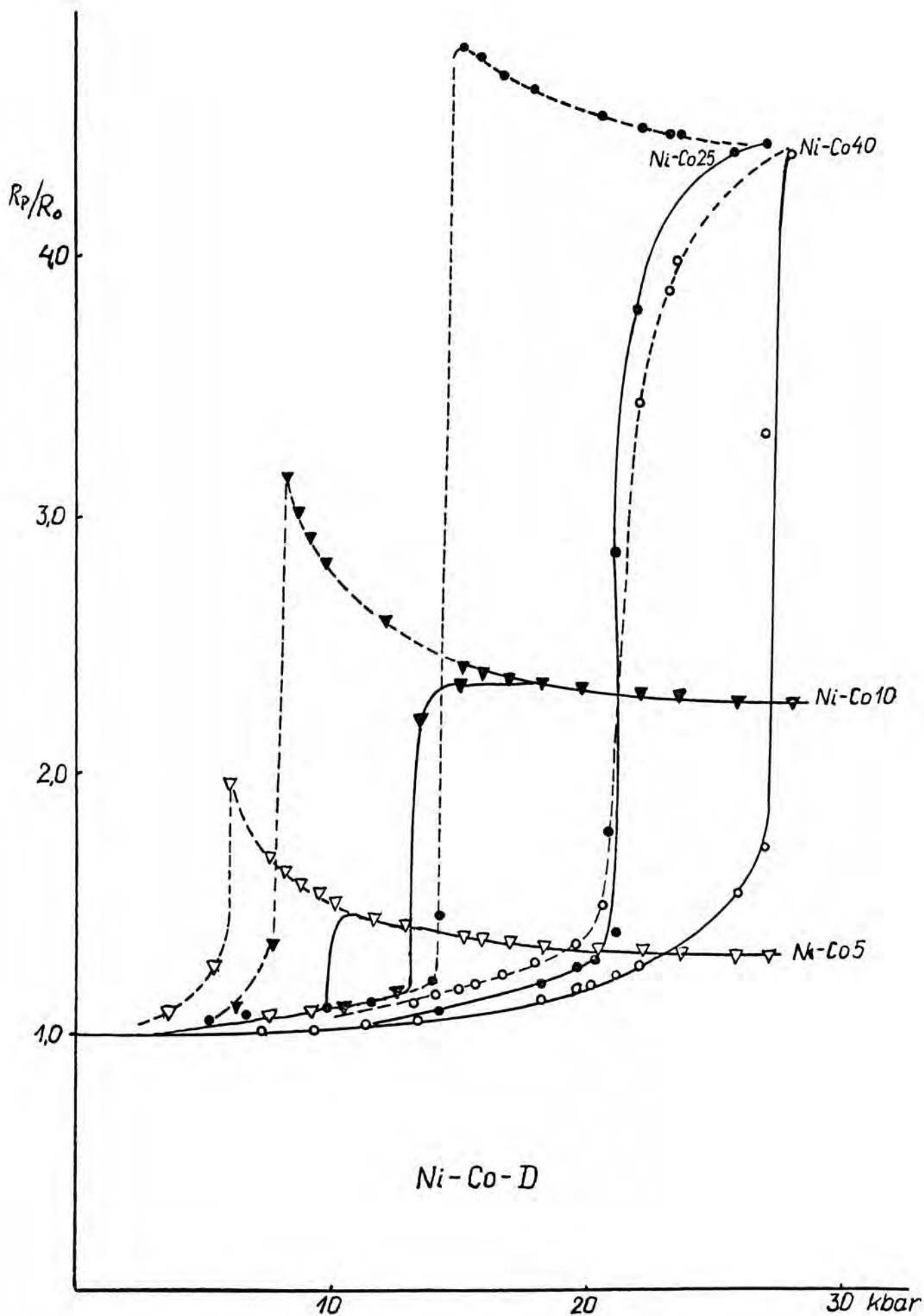
W przypadku stopów Ni-Co₅ , Ni-Co₁₀ , Ni-Co₂₅ wykresy zależności : $R_p/R_o = f(p)$ (gdzie R_p jest oporem elektrycznym pod ciśnieniem p , zaś R_o jest wartością oporu pod ciśnieniem atmosferycznym) , przebiegają w sposób bardzo podobny . Początkowy , niemal poziomy odcinek , przy pewnym ciśnieniu (odpowiadającym ciśnieniu tworzenia się fazy β) zaczyna **zwiększać swe nachylenie**, formując stromy próg . Następnie krzywe się zaginają i przechodzą w poziome plateau .

Pomiary dla próbki Ni-Co₄₀ udało się doprowadzić jedynie do początku plateau (być może nawet nieco niżej) z uwagi na ograniczony zakres wytwarzanych ciśnień . Jeśli pomiar oporu kontynuować obniżając równocześnie ciśnienie , wówczas początkowo (t.j. na całym niemal poziomie górnego plateau) dostaje się **wyniki te same** , co przy podnoszeniu ciśnienia.

Rys. 52 . Zależność oporu elektrycznego stopów Ni-Co od ciśnienia gazowego wodoru w temperaturze 25°C .



Rys. 53 . Zależność oporu elektrycznego stopów Ni-Co od ciśnienia gazowego deuteru w temperaturze 25^oC .



Dopiero w okolicy ciśnienia , przy którym tworzy się faza β obie krzywe oddalają się od siebie . W miarę dalszego obniżania ciśnienia na gałęzi odpowiadającej desorpcji formuje się ostre maksimum , poza którym opór względny natychmiast maleje zdążając do jedności .

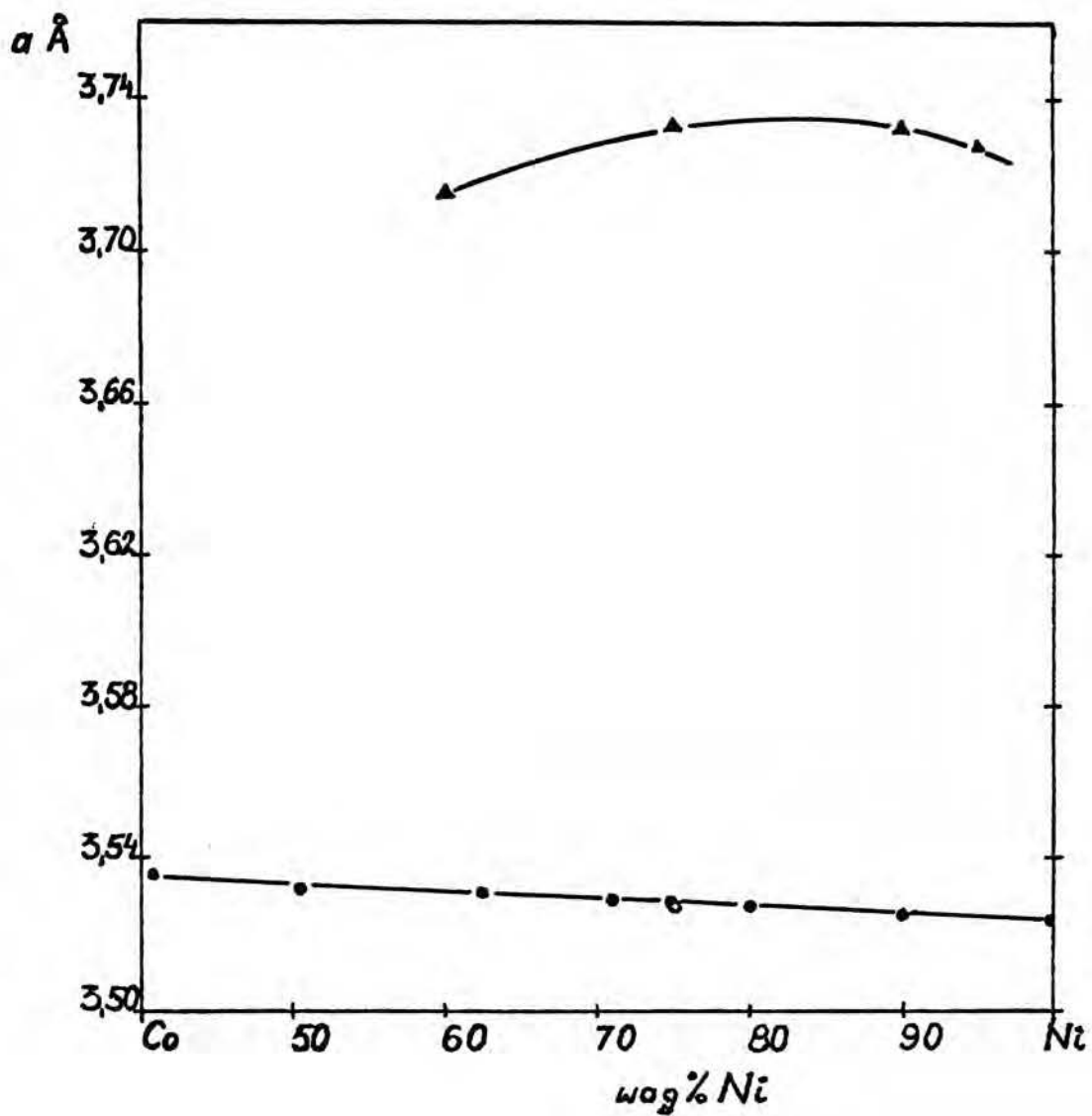
Wartość oporu w punkcie ekstremalnym na gałęzi desorpcji była przy tym dużo wyższa aniżeli na plateau. Jedynie w przypadku próbki Ni-Co40 nie stwierdzono występowania ostrego maksimum po stronie desorpcji ; mogło to być spowodowane tym , że redukcję ciśnienia rozpoczynano jeszcze przed osiągnięciem plateau .

Histeresa absorpcja-desorpcja występowała w przypadku wszystkich czterech przebadanych stopów. Świadczy to o tym , że fazy wodorkowe tworzyły się w całym zakresie przebadanych składów .

Podobnie jak w przypadku układu Ni-Fe zwiększenie stężenia składnika dodawanego do niklu powodowało przesuwanie się punktu tworzenia fazy wodorkowej w stronę wysokich ciśnień . Równocześnie zwiększenie stężenia kobaltu prowadziło do silnego wzrostu oporu elektrycznego tworzącej się fazy wodorkowej . Obecność fazy wodorkowej we wszystkich czterech stopach potwierdziły badania rentgenowskie wykonane w niskich temperaturach na próbkach nasyconych wodorem w warunkach wysokich ciśnień . Wyniki opracowane na podstawie zdjęć rentgenowskich zostały przedstawione na rys. 54 .

Po wykonaniu zdjęć próbki były analizowane na zawartość wodoru . Analizy wykonywano na spektrometrze

Rys. 54 . Zależność parametru sieciowego faz wodorkowych układu Ni - Co od stężenia kobaltu w stopie .



- - dane literaturowe (172) dla stopów bez wodoru
- ▲ - wyniki własne dla stopów nasyconych wodorem pod wysokim ciśnieniem .

masowym . Wyniki analiz (wartości średnie z ponad trzech pomiarów) zestawiono w tabeli 11 .

Tabela 11 . Stężenie wodoru w stopach Ni-Co po nasyceniu gazowym wodorem w zakresie ciśnień rzędu 25 kbar .

Skład stopu (% Co)	5	10	25	40
Stężenie wodoru w stosunku atomowym H/Ni	1,04	0,97	0,88	0,63

Z przedstawionej wyżej tabeli wynika , że ilość absorbowanego wodoru zmniejsza się wraz ze zwiększaniem się ilości kobaltu zawartego w stopie . Oczywiście , podobnie do sytuacji w układzie Ni-Fe , również i tutaj nie można wykluczyć nieścisłości spowodowanej ewentualną desorpcją podczas operacji wyjmowania próbek z komory wysokociśnieniowej .

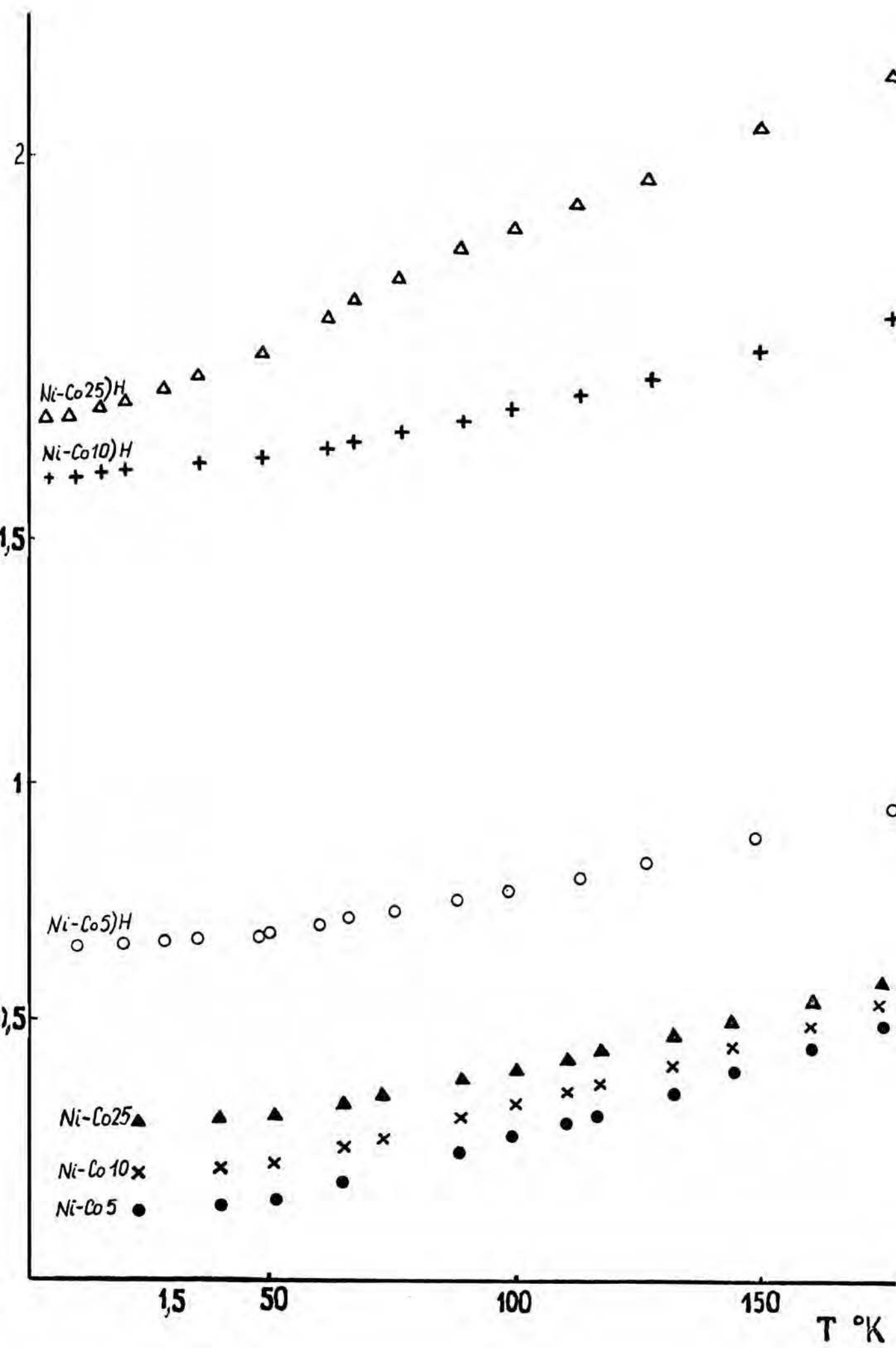
W oparciu o pomierzone ciśnienia desorpcji obliczono standardowe potencjały tworzenia faz wodorkowych dla wszystkich czterech stopów . Wyniki obliczeń podano w tabeli znajdującej się w Dodatku (tabela D-3) .

Układ Ni-Co-D wykazywał duże podobieństwo do układu Ni-Co-H . Kształty krzywych $R_p/R_o = f(p)$ były w obu przypadkach analogiczne z tym , że w pomiarach z użyciem deuteru położenia progów odpowiadały ciśnieniom wyższym o 1,5 - 3 kbar . W związku z przesunięciem ciśnień tworzenia i desorpcji , wartości standardowych potencjałów termodynamicznych tworzenia były dla faz deuterkowych (Dodatek , tab. D-4) większe aniżeli dla odpowiednich faz wodorkowych .

W zakresie temperatur 3.- 175°K wykonano pomiary

zależności oporu elektrycznego od temperatury dla nasyconych wodorem stopów Ni-Co5 , Ni-Co10 i Ni-Co25 . Na tej podstawie sporządzono wykres funkcji $R_{p,T}/R_0 = f(T)$, gdzie R_0 - opór wyjściowy próbki w temp. 25°C pod ciśnieniem atmosferycznym ; $R_{p,T}$ - opór próbki nasyconej pod wysokim ciśnieniem mierzony w temperaturze T . Wykres ten został przedstawiony na rys. 55 . Na podstawie tego wykresu widać , że wzrost oporu elektrycznego związany z tworzeniem się fazy wodorkowej w okolicy temperatury pokojowej jest , w zakresie niskich stężeń kobaltu , w pierwszym rzędzie rezultatem silnego wzrostu składowej pozostałościowej . Wpływ wodoru na składową fononową nasila się dopiero przy wyższych stężeniach kobaltu w niklu . Jest to tendencja taka sama jak u stopów Ni-Fe .

Rys. 55 . Opór elektryczny stopów Ni-Co i układu Ni-Co-H
w zakresie niskich temperatur .

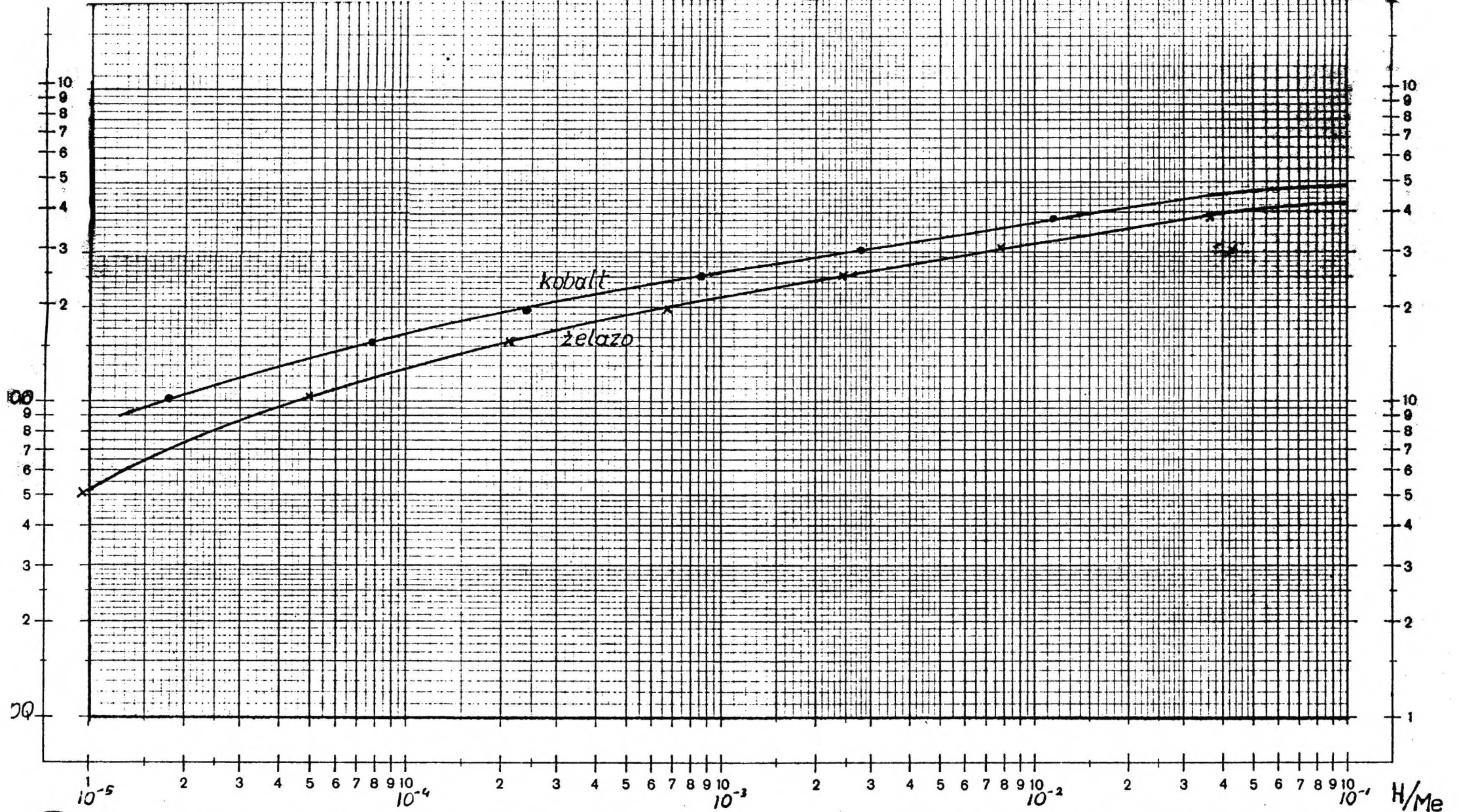


V. Dyskusja Wyników .

Jednym z podstawowych celów niniejszej pracy było sprawdzenie możliwości otrzymania wodorku żelaza i wodorku kobaltu na drodze bezpośredniej syntezy z pierwiastków w warunkach wysokich ciśnień gazowego wodoru . Jeśli, w oparciu o wzory Smitha (114) i dane dotyczące rozpuszczalności wodoru w żelazie i kobalcie , przeprowadzić ekstrapolację rozpuszczalności w funkcji ciśnienia , to okaże się, że uzyskanie stężeń H/Fe rzędu 0,1 będzie wymagać ciśnień zbliżonych do 45 kbar w temperaturze 25°C (rys. 56) . Dla kobaltu , w którym rozpuszczalność wodoru jest niższa niż w żelazie , można oczekiwać ciśnień jeszcze wyższych . Z drugiej strony ekstrapolacja taka jest bardzo niedokładna i np. dla niklu dała wynik około 3-krotnie zawyżony . Dysponując aparaturą ciśnieniową do 30 kbar spodziewano się jednak , jeśli nie wytworzyć odpowiednie wodorki , to przynajmniej uzyskać pewne informacje , mogące być przydatne z chwilą , kiedy zakres dostępnych ciśnień zostanie rozszerzony .

Już wstępne pomiary wykonane na stopach niklowych zawierających niewielkie dodatki żelaza lub kobaltu wykazały , że wprowadzenie każdego z tych pierwiastków do niklu powoduje podwyższenie ciśnienia tworzenia się fazy wodorkowej oraz silnie wpływa na własności elektronowe tej fazy . Zarówno w układzie Ni-Co , jak i Ni-Fe tworzeniu się fazy wodorkowej towarzyszy wyraźna zmiana oporu elektrycznego i siły termoelektrycznej . Pomiary obu tych parametrów w funkcji ciśnienia wodoru wykorzystano więc dla śledzenia przemian fa-

Rys. 56 . Rozpuszczalność wodoru w żelazie i niklu pod wysokimi ciśnieniami gazowego wodoru . Ekstrapolacja wykonana w oparciu o wzory Smitha (114) w które na miejsce ciśnienia wstawiano lotność wyznaczoną w oparciu o równanie stanu dla gazowego wodoru (212) .



SELEKTA COPYRIGHT SCHLEICHER & SCHÜLL, 3352 EINBECK  Bestell-Nr. 667152, Nr. 369 1/2:1 MADE IN GERMANY

Beide Achsen logar. geteilt von 1 bis 10000 und 1 bis 300 Einheit 62,5 mm

zowych w badanych stopach .

W całym przebadanym zakresie składów układu Ni-Co (tj. do 40 % Co w niklu) zmiany oporu elektrycznego w funkcji ciśnienia wodoru jednoznacznie świadczyły o tworzeniu się faz wodorkowych . Nieliniowy wzrost oporu elektrycznego (opór stopu Ni-Co40 wzrastał 5-krotnie po nasyceniu wodorem) odpowiadał obszarowi dwufazowemu , zaś następujące po nim plateau - zakresowi czystej fazy β (jej parametry wyznaczono rentgenograficznie) .

W przypadku każdego stopu Ni-Co stwierdzono , że opór podczas obniżania ciśnienia miał przebieg inny niż przy podwyższaniu ; tworzyły się szerokie pętle histerezy świadczące o tym , że desorpcja wodoru zachodziła przy ciśnieniach 3,5-5,0 kbar niższych od ciśnień absorpcji . Ekstrapolacja lotności odpowiadających nieliniowemu wzrostowi oporu daje - dla czystego kobaltu - wynik ~ 50 kbar (w jednostkach ciśnienia) , a więc dość dobrze odpowiadający wartości uzyskanej z ekstrapolacji rozpuszczalności .

Układ Ni-Fe-H wykazuje pełną analogię z układem Ni-Co-H jedynie do składu Ni-Fe18 , gdzie zanika histereza oporu elektrycznego i siły termoelektrycznej mierzonych w funkcji ciśnienia wodoru . Zanik histerezy następuje w obszarze , w którym przyrost oporu elektrycznego spowodowany absorpcją wodoru dochodzi do najwyższych wartości . Jeśli przyjąć , że zanik histerezy odpowiada granicy występowania fazy wodorkowej β , to wynik ten byłby zgodny z wnioskami opartymi na badaniach układu Ni-Fe-H metodami elektroche-

micznymi (135,157) . Z drugiej strony stop Ni-Fe_{21,4} nie wykazywał histerezy a pomimo to stwierdzono jednoznacznie obecność fazy wodorkowej β po nasyceniu tego stopu wodorem pod wysokim ciśnieniem i wyjęciu go z aparatury w stanie schłodzonym . Wynika stąd wniosek , że albo ciśnienia tworzenia i rozkładu tego wodorku są identyczne (względnie tylko nieznacznie względem siebie przesunięte) albo też faza β tworzy się dopiero po redukcji temperatury i ciśnienia . Rozstrzygnięcie tej kwestii byłoby możliwe , gdyby dysponować wysokociśnieniową kamerą rentgenowską do badań próbek "in situ" . Niestety aparatury takiej nie posiadano .

Badania rentgenowskie (dla zakresu 0-20% Fe oraz 0 - 40 % Co w niklu) wykonane na próbkach wydobytych w stanie oziębionym z komory wysokociśnieniowej potwierdziły wnioski wynikające z pomiarów oporu elektrycznego i termosil . Zasięg fazy wodorkowej w układzie Ni-Co-H rozciąga się co najmniej do składu Ni-Co₄₀-H. Zważywszy , że nawet przy tym składzie nie widać tendencji do spadku parametru sieciowego fazy wodorkowej w funkcji stężenia kobaltu można wnioskować , że zasięg występowania tej fazy jest jeszcze większy . Niestety badania próbek o wyższej zawartości kobaltu nie zostały przeprowadzone .

Wyraźnie wyższe w porównaniu z wynikami Śmiałowskiego (157) wartości parametrów sieciowych faz wodorkowych Ni-Fe-H zawierających do 20 % Fe są zapewne wynikiem uzyskania wyższych stosunków H/NiFe w próbkach nasycanych wodorem pod ciśnieniem . Zgodnie ze spostrzeżeniem Waymana i Smitha (135) parametry tych faz silnie

zależą od stężenia wodoru .

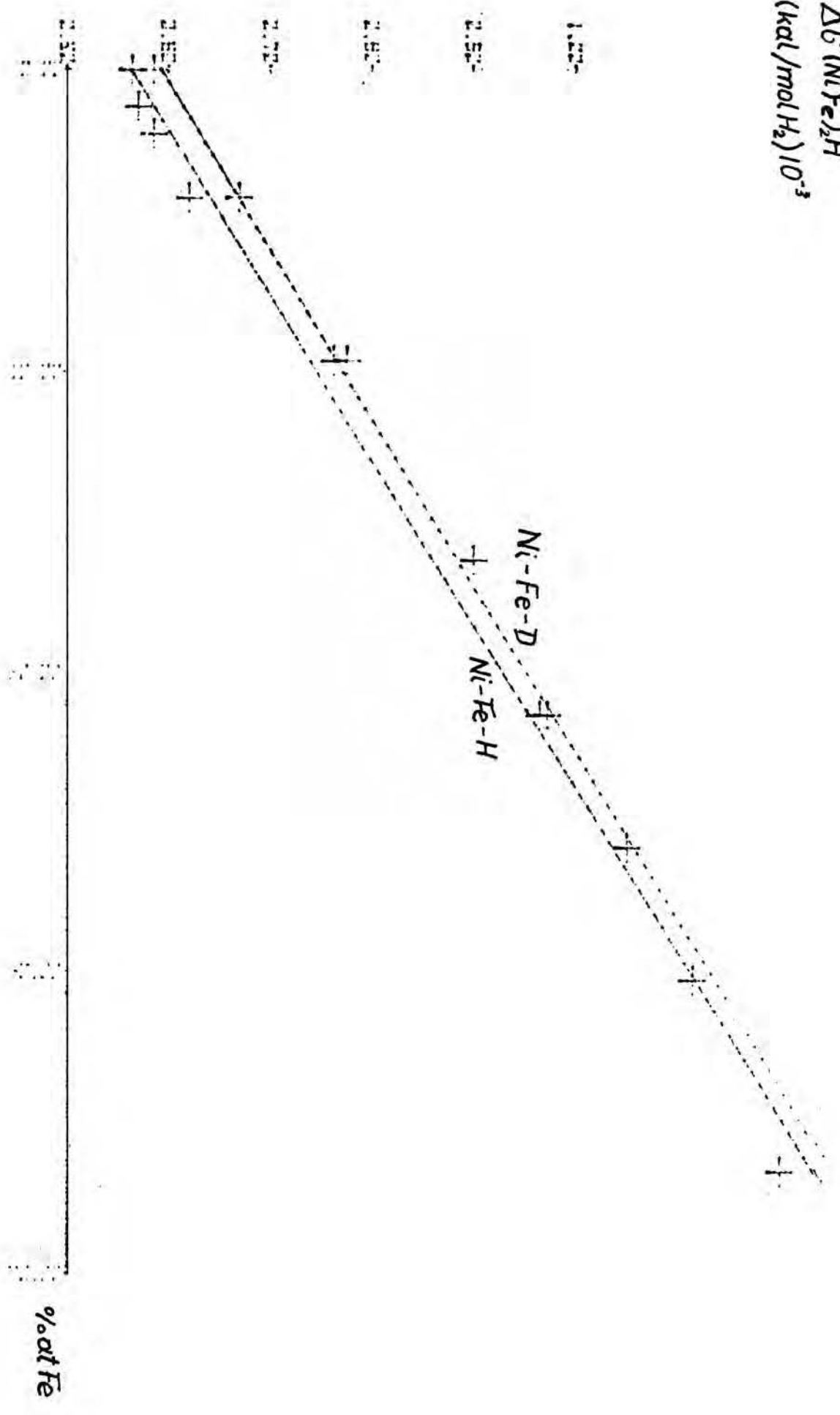
Jeśli porównać wartości ciśnień desorpcji i standardowych potencjałów termodynamicznych tworzenia faz wodorkowych w układach Ni-Fe-H i Ni-Co-H (tabele D-1 i D-3 w Dodatku ; sposób wykonania obliczeń załączony w tymże Dodatku , na końcu pracy) widzimy , że przy takich samych stężeniach składników stopowych rozkład faz wodorkowych stopów Ni-Co zachodzi przy ciśnieniach znacznie niższych aniżeli faz wodorkowych stopów Ni-Fe . Równocześnie niższe wartości potencjałów termodynamicznych tworzenia (wyznaczone na podstawie ciśnień desorpcji) świadczą o większej trwałości faz Ni-Co-H . Znajduje to swoje odbicie w wykresach na rys.rys. 57 i 58 , gdzie podano zależności potencjałów termodynamicznych tworzenia faz wodorkowych i deuterkowych stopów Ni-Fe i Ni-Co wyznaczone przy pomocy metody najmniejszych kwadratów na podstawie danych zestawionych w tabelach D-1 - D-4 . Parametry prostych (wielomianów pierwszego stopnia) wykreślonych na rys.57 i 58 podano w poniższej tabeli 11 .

Tabela 11. Uzyskane metodą najmniejszych kwadratów parametry równania $\Delta G^{\circ}(\text{NiMe})_2\text{H} = A + B.X$, gdzie $\Delta G^{\circ}/(\text{NiMe})_2\text{H}$ jest standardowym potencjałem termodynamicznym tworzenia fazy wodorkowej (lub deuterkowej , jeśli symbol H jest zastąpiony symbolem D) , zaś X jest stężeniem składnika (Fe lub Co) wyrażonym w proc. atomowych .

Układ	Parametr A (kal/mol H ₂)	Parametr B (kal/mol H ₂ ·1%at)
Ni-Fe-H	5631	183
Ni-FeD	5928	180
Ni-Co-H	5468	101
Ni-Co-D	5961	98

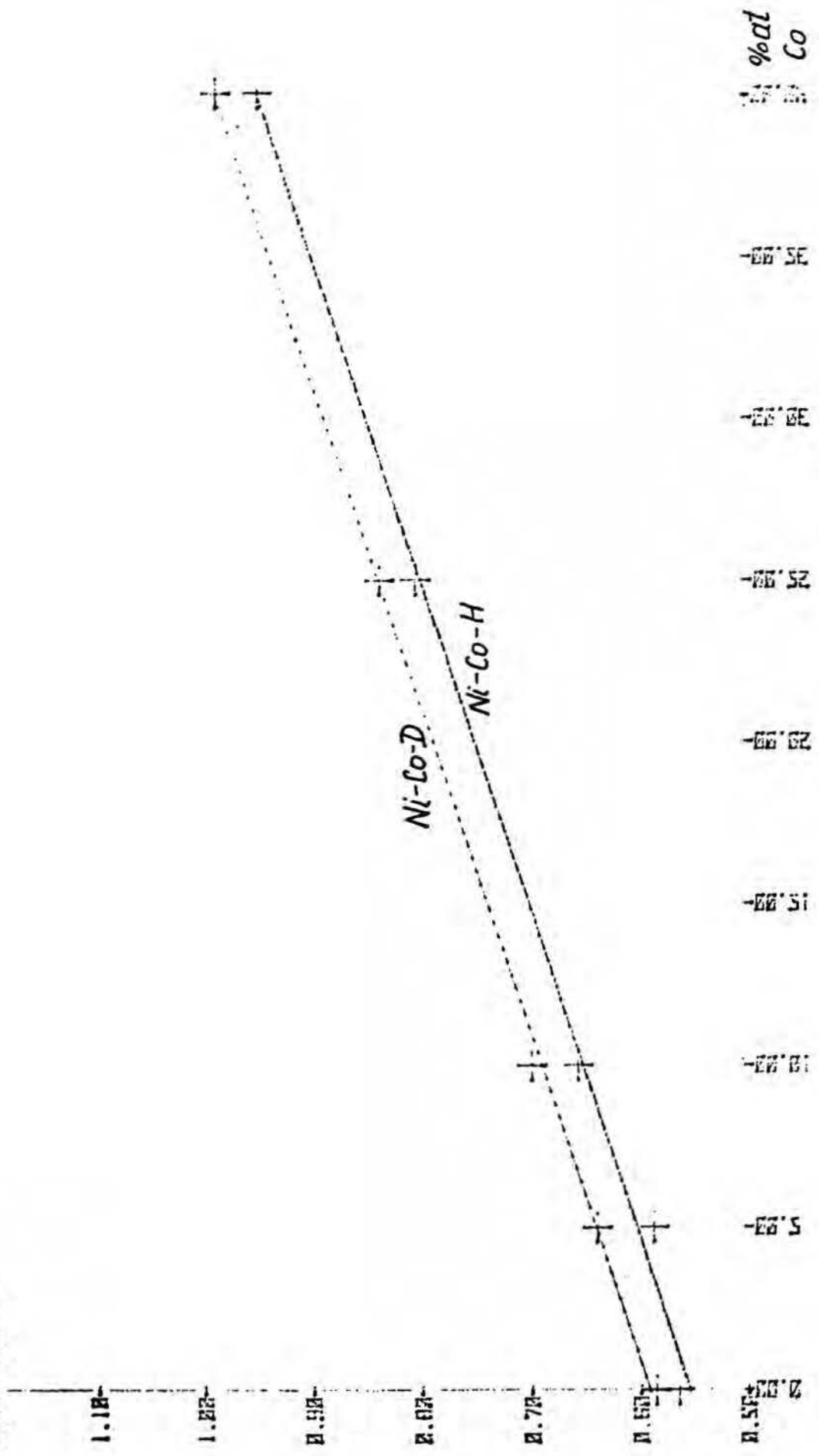
Rys. 57 . Standardowy termodynamiczny potencjał
tworzenia faz wodorkowych i deuterko-
wych w funkcji składu stopów Ni-Fe .

$\Delta G^\circ(\text{Ni-Fe})_2\text{H}$
 (kal/mol H₂) 10⁻³



Rys. 58 . Standardowy termodynamiczny potencjał
tworzenia faz wodorkowych i deuterkowych
w funkcji składu stopów Ni - Co .

$\Delta G^\circ(\text{NiCo})_2\text{H}$
 (kal/molH₂) 10⁻³
 1.28 - 1.18 + 4



Ekstrapolacja wymienionych wyżej prostych aż do 100 % składnika stopowego daje wynik $\Delta G^{\circ}(\text{Fe}_2\text{H})=23930$ kal/molH₂ dla hipotetycznego wodorku żelaza oraz $G^{\circ}(\text{Co}_2\text{H}) = 15570$ kal/molH₂ dla hipotetycznego wodorku kobaltu .

Wbrew oczekiwaniom opartym na ekstrapolacji wyników rozpuszczalności wodoru w kobalcie i żelazie w funkcji ciśnienia wodoru , potencjał termodynamiczny tworzenia "wodorku kobaltu" jest znacznie niższy od potencjału termodynamicznego tworzenia "wodorku żelaza". Taki wynik bierze się stąd , że do szacowania termodynamicznych potencjałów tworzenia brano - jako ciśnienie równowagowe - ciśnienie desorpcji wodoru . W przypadku układu Ni-Fe-H już w okolicy 15%atFe ciśnienie desorpcji zrównuje się z ciśnieniem absorpcji . W konsekwencji desorpcja wodoru ze stopów Ni-Fe zawierających ponad 15 % Fe dokonuje się przy ciśnieniach znacznie wyższych aniżeli ze stopów Ni-Co o takim samym stężeniu składnika stopowego ; w stopach Ni-Co w całym zakresie ekstrapolacji występowała bowiem szeroka (rzędu kilku tysięcy atmosfer) histereza absorpcja-desorpcja wodoru . Wynika stąd wniosek , że ewentualna "faza wodorkowa kobaltu" może okazać się jedynie bardziej stabilna, ale bynajmniej nie łatwiejsza do wytworzenia aniżeli hipotetyczny wodorek żelaza .

Jak wynika z pomiarów niskotemperaturowych wykonanych dla układu Ni-Fe-H , wzrost oporu elektrycznego fazy β w funkcji stężenia żelaza , jaki obserwuje się w temperaturze pokojowej jest - w zakresie małych (tj. do ok. 1 %) stężeń żelaza - głównie wynikiem bardzo szybkiego przyrostu oporu pozostałościowego tej fazy . Wpływ żelaza na opór pozostałościowy czystego (tj. wolnego od wodoru)

niklu jest wielokrotnie mniejszy (tab.9 na str. 93) .
Fononowa część oporu elektrycznego w tym zakresie stę-
żeń żelaza zachowuje się w sposób analogiczny jak
w przypadku niklu , tj. maleje z chwilą utworzenia wodorku.
Dopiero w okolicy stopu Ni-Fe₄ do wzrastającej wciąż
w funkcji stężenia żelaza składowej oporu pozostałoś-
ciowego dochodzi jeszcze bardzo szybki wzrost składowej
termicznej . Brak jest danych , aby podać ściśle wytłu-
maczenie powyższych faktów (podobną tendencję obserwuje
się też w przypadku układu Ni-Co-H) , ale mogą one
być wynikiem takich efektów , jak :

- i) równomierne zmniejszanie się stężenia wodoru w całej
objętości fazy wodorkowej zachodzące równoległe do
wzrostu stężenia żelaza .
- ii) nie branie przez atomy żelaza - w przeciwieństwie
do atomów niklu - udziału w absorpcji wodoru , przez
co w jednorodnej fazie wodorkowej tworzą się miejsca
nie zawierające wodoru i dlatego stanowiące zaburzenia
sieci prowadzące do wzrostu oporu pozostałościowe-
go .

Co się tyczy punktu (i) , to wyniki oznaczeń mas-
spektrometrycznych wykonanych w niniejszej pracy , jak
również wyniki Waymana (135) a także Soomura i Fuji-
ta (213) - wykazują , że wzrost zawartości żelaza w stopie
istotnie powoduje obniżenie stężenia wodoru w fazie β .
Mechanizm analogiczny do wymienionego w punkcie (ii)
został zaproponowany przez Carlow'a i Meads'a (214)
w odniesieniu do układu Pd-Fe-H , mogącego uchodzić
za zbliżony do układu Ni-Fe-H . W oparciu o wyniki
pomiarów metodą efektu Mössbauera autorzy ci doszli

do wniosku , że nawet przy dość wysokich stężeniach wodoru stan magnetyczny żelaza i jego najbliższego otoczenia nie ulega zmianom. Sugeruje to , że stan elektronowy żelaza może nie doznawać wpływu ze strony elektronów wprowadzanych wraz z wodorem do stopu i to nawet przy wysokim stężeniu wodoru w metalu .

Wyjaśnienie kwestii czy w układzie Ni-Fe-H dominuje mechanizm (i) czy (ii) , względnie czy zachodzi tutaj jeszcze jakiś inny efekt. wymagałoby jednak posiadania większej liczby informacji o układzie , np. ścisłej zależności pomiędzy opornością i stężeniem wodoru dla każdej z faz , własności magnetycznych w funkcji składu (znajomości kształtu widm Mössbauera w funkcji stężenia żelaza i stężenia wodoru) itp.. Wprawdzie badanie widm Mössbauera faz wodorkowych niklu z małymi domieszkami żelaza były podjęte przez Janot i Kies'a (158) ale głównie w celach analitycznych. Abstrahując od błędnych wniosków zawartych w ich pracy (patrz str.43), warto zwrócić uwagę na fakt , że nawet przy wysokich stopniach nawodorowania w widmach Mössbauera stopów Ni-Fe_{0,4} i Ni-Fe₁ występuje słaba składowa ferromagnetyczna , której nie obserwowano w czystym wodorku niklu (215) .

Szybki wzrost składowej termicznej oporu elektrycznego a także odmienny niż w przypadku czystego niklu przebieg siły termoelektrycznej w funkcji ciśnienia wodoru stwierdzono w okolicy składu Ni-Fe₄-H ; może to mieć związek z silniejszym oddziaływaniem atomów żelaza na atomy niklu pochodzącym stąd , że w tym obszarze składów niektóre atomy niklu znajdują się już

pod wpływem lokalnym więcej niż jednego atomu żelaza . Podobny efekt uznano np. za przyczynę zmiany nachylenia przebiegu temperatury Curie w funkcji stężenia żelaza w fazie (β) wodoroku palladu (216) .

Utworzenie nadstruktury Ni_3Fe silnie przesuwają proces absorpcji wodoru w stronę wyższych ciśnień (rys. 31 str. 79) . Wpływ nadstruktury może być przypisany trzem efektom :

- i) Przeprowadzenie stopu w stan uporządkowany powoduje obniżenie elektronowego ciepła właściwego o około 25 % (217) .
- ii) Uporządkowanie stopu Ni-Fe₂₅ powoduje spadek parametru sieci krystalicznej stopu (49).
- iii) W strukturze uporządkowanej każdy atom niklu ma cztery atomy żelaza w roli swoich najbliższych sąsiadów, czyli , że każdy atom niklu znajduje się pod wpływem czterech atomów odgrywających negatywną rolę w absorpcji wodoru .

Badania wpływu uporządkowania stopów Ni-Fe na rozpuszczalność wodoru w tych stopach pod ciśnieniami niskimi (rzędu 1 at.) nie mogą być tutaj pomocne z uwagi na duże rozbieżności wyników eksperymentalnych dotyczących tego zagadnienia . I tak według jednych autorów (126,218) uporządkowanie Ni_3Fe zwiększa rozpuszczalność wodoru , według innych (125) - obniża , a według jeszcze innych (127) - nie ma żadnego wpływu .

Z drugiej strony w stopach Pd_3Fe uporządkowanie stopu daje efekt przeciwny , t.j. w danych warunkach ciśnienia i temperatury zwiększa rozpuszczalność wodoru o blisko jeden rząd (208) . Zjawisko to było

przypisywane wytworzeniu się luk oktaedrycznych otoczonych wyłącznie atomami palladu ; atomy wodoru lokowałyby się w tych lukach . Sugerowano również , że obok tego efektu geometrycznego mógłby dochodzić czynnik wynikający ze zmiany struktury pasmowej pod wpływem uporządkowania . Okazało się jednak (219) , że uporządkowanie Pd_3Fe powoduje obniżenie elektronowego ciepła właściwego o około 38 % w stosunku do fazy nieuporządkowanej a więc działa podobnie jak w układzie Ni-Fe . Biorąc pod uwagę duże analogie pomiędzy wpływem porządkowania na własności stopów Pd_3Fe i Ni_3Fe - odmienne zachowanie się tych stopów wobec wodoru jest rzeczą bardzo zaskakującą . Otrzymane wyniki doświadczalne nasuwają wniosek , że mechanizmy oddziaływania żelaza z wodorem w stopach niklu i palladu mogą się znacznie różnić . Różnicę tę można tłumaczyć jakościowo w taki sposób , że w przypadku układu Pd-Fe istotną rolę odgrywa czynnik geometryczny polegający na wytworzeniu się luk oktaedrycznych otoczonych atomami palladu ; obecność takich luk wpływa sprzyjająco na zwiększenie absorpcji wodoru . W układzie Ni-Fe przeważającą rolę odgrywałby czynnik pasmowy . W wyniku uporządkowania Ni_3Fe obniża się wartość współczynnika elektronowego ciepła właściwego δ . Jeśli na tej podstawie przyjąć , że struktura pasmowa stopu zmienia się w wyniku uporządkowania w taki sposób , że liczba dziur możliwych do wypełnienia w pasmie "d" ulega zmniejszeniu oraz jeśli oprzeć się na klasycznym założeniu , że rozpuszczający się w stopie wodór oddaje swoje elektrony do pasma przewodnictwa stopu , to

dochodzi się do zgodnego z doświadczeniem wniosku , że uporządkowanie stopu powinno obniżyć rozpuszczalność wodoru . Warto dodać , że w obszarze stężeń do 30 % żelaza w niklu , dodatek żelaza powoduje gwałtowny spadek współczynnika elektronowego ciepła właściwego δ w stopach nieuporządkowanych . Równocześnie absorbowana ilość wodoru również maleje ze wzrostem stężenia żelaza . Trzeba jednak pamiętać , że model protonowy jest jednak tylko grubym przybliżeniem (220).

Niezależnie od czynnika pasmowego obserwowany wpływ uporządkowania na absorpcję wodoru w stopach Ni-Fe może być tłumaczony czynnikami geometrycznymi (ii) i (iii) wymienionymi na str. 134 .

Przebiegi względnych oporów elektrycznych oraz sił termoelektrycznych stopów zawierających od 40 do 60 % Fe wykreślone jako funkcja ciśnienia wodoru przypominają swym kształtem literę λ . Ze wzrostem stężenia żelaza krzywe oporu elektrycznego układają się coraz to niżej . Przebiegi takie mogą sugerować występowanie przemiany fazowej dokonującej się w sposób ciągły . Zarówno Wayman i Smith (135) , jak i Soomura (159,213) stwierdzili występowanie nowej fazy wodorkowej (nazwijmy ją fazą β') w tym właśnie zakresie stężeń . Jedni i drudzy autorzy otrzymali tę fazę na drodze elektrochemicznej . Wyniki badań Soomura nad efektem Mössbauera w nawodorowanych stopach Ni-Fe⁵⁵ wykazały istnienie silnego oddziaływania wodoru z atomami żelaza wchodzącymi w skład tej fazy . Oddziaływanie to prowadzi do znacznego obni-

żenia momentu magnetycznego żelaza oraz - jak sugeruje Soomura - do częściowego zapełnienia dziur w pasmie 3d stopu elektronami pochodzącymi od wodoru. Utworzenie takiej fazy wodorkowej i związane z tym wypełnienie pasma 3d powinno prowadzić do zmniejszenia oporu elektrycznego oraz bezwzględnej wartości siły termoelektrycznej. W związku z tym pierwszą wznoszącą się część krzywych względnego oporu elektrycznego i siły termoelektrycznej, jaką obserwowano w funkcji ciśnienia wodoru w niniejszej pracy, można tłumaczyć tworzeniem się fazy α (roztwór stały wodoru), w której - zgodnie z interpretacją Soomura - atomy wodoru zajmują luki międzywęzłowe w okolicach niklu, tworząc niejednorodny rozkład stężeń i silne odkształcenia lokalne.

Dalszy proces nawodorowywania prowadzi do stopniowego zapełniania luk w fazie α , aż poczynając od pewnej krytycznej aktywności wodoru następuje ciągłe przejście fazowe, w wyniku którego powstaje faza β . W fazie tej wodór jest rozmieszczony w sposób uporządkowany, a jej opór elektryczny jest niższy od oporu elektrycznego fazy α .

Odmienne zachowanie się stopów NiFe61,4 i NiFe65,9 może mieć związek z ich anomalnymi właściwościami (Invary). Z drugiej strony stwierdzono, że przyrost parametru i stężenie wodoru w zakresie roztworu stałego silnie maleją w tym zakresie składów wraz ze stężeniem żelaza (135); niezależnie od tego stopy te tworzą fazę wodorkową β' (u Waymana i Smitha nazywano ją fazą δ). **Gdyby więc** przyjąć model proponowany przez Waymana

i Smitha , to przebiegi oporów elektrycznych stopów Ni-Fe_{61,4} i Ni-Fe_{65,9} mogły by mieć racjonalne wytłumaczenie : skoro faza α zanika , zatem opór może z początku tylko nieznacznie wzrosnąć w porównaniu z oporem matrycy metalowej . Z chwilą kiedy zaczyna się tworzyć faza β' (a więc faza o oporze niższym od oporu czystego stopu), wówczas opór elektryczny stopniowo maleje . Co się tyczy przebiegu siły termoelektrycznej , to przede wszystkim nieoczekiwanie duży okazał się wpływ ciśnienia hydrostatycznego na siłę termoelektryczną tych dwóch stopów. Wydaje się , że jest to efekt pozostający w bezpośrednim związku z silną zależnością ciśnieniową temperatury Curie u tych stopów . Przebiegi siły termoelektrycznej tych dwóch stopów w funkcji ciśnienia (inaczej mówiąc w funkcji aktywności wodoru) mogą być w sposób jakościowy wytłumaczone na zasadzie modelu sztywnych pasm . Do około 18 kbar wpływ wodoru jest niezauważalny i siła termoelektryczna zmienia się wyłącznie pod wpływem ciśnienia czysto hydrostatycznego . W okolicy 18 kbar aktywność wodoru jest na tyle wysoka , że wodór rozpuszcza się w metalu . Rozpuszczanie się wodoru powinno (przyjmując , że żelazo usuwa elektrony z pasma 3d niklu a wodór dostarcza elektronów zapełniających znajdujące się tam luki) zmieniać siłę termoelektryczną podobnie , jak obniżanie stężenia żelaza w czystym stopie Ni-Fe . Przebieg taki jest w rzeczy samej obserwowany ; siła termoelektryczna najpierw spada , dochodzi do wartości minimalnej a następnie wzrasta . Przy jeszcze dalszym zwiększaniu

ciśnienia siła termoelektryczna przechodzi jednak przez ostre maksimum, podobnie do stopów o niższym stężeniu żelaza poddanych działaniu wysokich ciśnień wodoru.

Na uwagę zasługuje fakt, że w dużym zakresie stężeń żelaza stopy Ni-Fe wykazują - po nasyceniu wodorem - prawie jednakową wartość siły termoelektrycznej.

W ramach niniejszej pracy nie udało się, niestety, zdobyć bezpośrednich dowodów istnienia fazy β' . Przyczyną tego była zapewne zbyt czasochłonna operacja rozładowania komory wysokociśnieniowej, przez co wódór mógł desorbować, co było by równoważne z zanikiem wytworzonej fazy.

Interpretacja wyników otrzymanych w przypadku stopów o strukturze martenzytu względnie o strukturze bcc nie jest możliwa na obecnym etapie. W każdym bądź razie wiadomo, że przy dostatecznie wysokich ciśnieniach (około 30 kbar) następuje wyraźny wzrost oporu elektrycznego oraz zmiana siły termoelektrycznej nawet u stopu Ni-Fe₈₈. Brakuje jednak danych, aby móc twierdzić, że jest to nowa faza wodorkowa. Nic też nie wiadomo o stężeniu wodoru w tym wysokociśnieniowym produkcie.

Wyniki pomiarów wykazały istnienie pełnej jakościowej analogii zachowania się wodoru i deuteru wobec stopów Ni-Fe i Ni-Co. Stwierdzono jednocześnie duże różnice ilościowe w warunkach tworzenia i rozpadu poszczególnych wodorków i odpowiadających im deuterków. Zarówno w układzie Ni-Fe-H, jak Ni-Co-H zastąpienie wo-

doru deuterem powoduje przesunięcie charakterystyk opór elektryczny-ciśnienie (względnie : siła termo-elektryczna-ciśnienie) w stronę wyższych ciśnień . W przypadku stopów tworzących w sposób ewidentny fazę deuterkową jej rozkład następuje przy ciśnieniach około 2000 bar wyższych aniżeli wynoszą ciśnienia rozkładu odpowiednich faz wodorkowych (patrz tab. tab. D-1 - D-4) . Jak wynika z wykresów na rys. rys. 57 i 58 standardowe potencjały termodynamiczne tworzenia faz deuterkowych zależą liniowo od stężenia drugiego składnika metalicznego (Fe , Co) w niklu a równocześnie są o około 300 kal/mol H₂ (układ Ni-Fe) lub o około 500 kal/mol H₂ (układ Ni-Co) wyższe niż w przypadku odpowiednich faz z udziałem wodoru. Widać to wyraźnie , jeśli przyjrzeć się zestawieniu dokonanemu w tabeli 11 , gdzie podane zostały wyliczone metodą najmniejszych kwadratów parametry równania liniowego wiążącego standardowy potencjał termodynamiczny tworzenia faz wodorkowych (lub deuterkowych) ze stężeniem składnika metalicznego wprowadzanego do niklu . Parametry stałe są w przypadku deuterków wyższe o 297 kal/molH₂ (Ni-Fe) lub o 497 kal/molH₂ (układ Ni-Co) zaś współczynniki przy zmiennych niezależnych (zmiennymi niezależnymi są stężenia Fe lub Co) są dla deuterków niemal takie same jak dla wodorków : różnica wynosi zaledwie 3 kal/molH₂.1%at. .

Jak widać , deuterki tworzące się w stopach Ni-Fe i Ni-Co odznaczają się - jak wszystkie deuterki metaliczne - wyższą wartością ciśnienia równowagowego desorpcji aniżeli

odpowiednie wodorki. Ilościowo biorąc, różnice te są jednak większe niż w przypadku czystego deuterku i wodorku niklu ($\Delta G^{\circ}(\text{Ni}_2\text{D}) = 5860 \text{ kal/mol D}_2$ i $\Delta G^{\circ}(\text{Ni}_2\text{H}) = 5640 \text{ kal/mol H}_2$) .

Brak danych odnośnie entalpii tworzenia poszczególnych wodorków i deuterków uniemożliwił dokonanie szerszego opisu termodynamicznych własności przebadanych wodorków .

VI. PODSUMOWANIE WYNIKÓW .

W niżej przedstawionych punktach podane zostały podstawowe wyniki otrzymane w tej pracy .

1. Metodyka .

- 1.1. Zaprojektowano i wypróbowano kilka wersji mikro-
piecyków pozwalających mierzyć opór próbek do
temperatury 500°C wewnątrz wysokociśnieniowej
komory przeznaczonej do prac w atmosferze gazo-
wego wodoru . Przestrzeń zajmowana przez piecyk
nie przekracza 1 cm^3 . Ponadto zaprojektowano
i wypróbowano wersję mikropiecyka pozwalającego
w warunkach analogicznych jak powyżej ogrzewać
próbki do ok. 1500°C ale bez możliwości pomiaru
ich oporu elektrycznego .
- 1.2. Zaprojektowano i wypróbowano podstawkę do równo-
czesnego pomiaru oporu elektrycznego dwunastu
próbek w warunkach wysokich ciśnień gazowego
wodoru (w okolicy temperatury pokojowej) .
Podstawka ta zajmuje dwukrotnie mniejszą przestrzeń
i wymaga mniejszej liczby połączeń i przewodów
doprowadzających aniżeli stosowana do tej pory
podstawka na pięć próbek .
- 1.3 Zaprojektowano i wypróbowano podstawkę do równo-
czesnego pomiaru siły termoelektrycznej i oporu
elektrycznego ośmiu próbek w warunkach wysokich
ciśnień gazowego wodoru (w okolicy temperatury
pokojowej) . Urządzenie to zajmuje taką samą
objętość , co stosowane do tej pory urządzenie
przewidziane dla czterech próbek a wymagające

większej ilości połączeń i przewodów doprowadzających niż urządzenie obecne .

Zwiększenie ilości równocześnie mierzonych próbek ma szereg zalet a między innymi tę , że pozwala proporcjonalnie zmniejszyć ilość eksperymentów wysokociśnieniowych potrzebnych dla osiągnięcia zamierzonego celu badawczego .

1.3 Zaprojektowano multiplikator do wodoru pozwalający na uproszczenie operacji wstępnego ładowania wodorem do ciśnień maksymalnych rzędu 1800 at . Operacje te były dotąd wykonywane z pomocą multiplikatora działającego na zasadzie U-rurki wypełnionej rtęcią - bardzo niewygodnego w użyciu .

1.4 Zaprojektowano multiplikator do oleju i usprawniono podparcie komory wysokociśnieniowej oraz zastosowano nowy materiał do wyrobu tłoków wysokociśnieniowych . Umożliwiło to uzyskać ciśnienie ok. 32 kbar .

2. Układ Ni-Fe-H₂D .

2.1. W pełnym zakresie składów zmierzono zależności oporu elektrycznego i siły termoelektrycznej stopów Ni-Fe od ciśnienia gazowego wodoru . Pomiarów wykonywano w zakresie ciśnień do 30 kbar (w jednym z pomiarów osiągnięto ciśnienie 32 kbar) i w temperaturze 25^oC ; w kilku przypadkach (były to wyłącznie pomiary oporu elektrycznego w wodorze) także w temperaturach 175^oC i 300^oC . W okolicy składu Ni-Fe₁₇ stwierdzono zanik histerezy absorpcja-desorpcja wodoru . Wpływ wodoru

na mierzone własności stopów ujawniał się do składu Ni-Fe88 .

2.2. Zmierzono parametry sieciowe i stężenia wodoru w fazach wodorkowych otrzymanych przez nasycanie stopów Ni-Fe gazowym wodorem pod wysokim ciśnieniem i ochłodzenie do temperatury ciekłego azotu . Badania rentgenowskie wykazały , że zakres występowania fazy β rozciąga się do składu Ni-Fe20 (co najmniej) .

2.3. Na podstawie wyników pomiarów (p.2.1. i p.2.2) wyciągnięto wnioski odnośnie równowag fazowych i obliczono potencjały termodynamiczne tworzenia faz wodorkowych i deuterkowych . Zarówno dla faz wodorkowych jak deuterkowych wartości tych potencjałów liniowo zależą od stężenia żelaza . Zależności te zostały wyznaczone metodą najmniejszych kwadratów w oparciu o dane wyznaczone na drodze eksperymentalnej . Mają one postać :

$$\Delta G^{\circ}(\text{NiFeH}) = 5631 + 183 X \quad (\text{kal/mol } \text{H}_2)$$

$$\Delta G^{\circ}(\text{NiFeD}) = 5928 + 180 X \quad (\text{kal/mol } \text{D}_2)$$

gdzie: ΔG° - standardowe termodynamiczne potencjały tworzenia faz wodorkowych (deuterkowych)

X - stężenie żelaza w stopie w % at. .

2.4. Przeprowadzono próby otrzymania wodorku żelaza przez bezpośrednią syntezę z pierwiastków (temp.; 1500°C , ciśnienie wodoru; 25 kbar , czas ; 1 godz.) Stwierdzono , że w powyższych warunkach otrzymanie wodorku żelaza nie jest rzeczą możliwą .

2.5. W zakresie niskich temperatur zmierzono opór elektryczny stopów Ni-Fe o wysokiej zawartości Ni

- nasyconych uprzednio wodorem pod wysokim ciśnieniem. Wzrost oporu elektrycznego fazy wodorkowej w zakresie temperatury pokojowej i niewielkich stężeń żelaza (do ok. 1 %) jest głównie wynikiem silnego wzrostu oporu pozostałościowego tej fazy w funkcji stężenia żelaza . Przy wyższych stężeniach żelaza (poczynając od około 4 % Fe) niezależnie od oporu pozostałościowego rośnie również składowa temperaturowa oporu elektrycznego .

W przypadku stopów Ni-Fe_{0,23} i Ni-Fe_{0,5} stwierdzono , po nasyceniu wodorem , występowanie minimów oporu elektrycznego w funkcji temperatury . Minima te były wywołane efektem Kondo , jaki występuje w fazach wodorkowych wspomnianych dwóch stopów .

2.6. W zakresie przeprowadzonych pomiarów zaobserwowano istnienie pełnego podobieństwa pomiędzy układami Ni - Fe - H i Ni - Fe - D . Zastąpienie wodoru deuterem powoduje jedynie wzrost ciśnień równowagowych tworzenia faz wodorkowych (w przypadku deuteru są to oczywiście fazy deuterkowe) o około 2 kbar . Wiąże się z tym wzrost standardowego potencjału termodynamicznego tworzenia fazy , który w przypadku deuterku jest o około 300 kal/molH₂ wyższy . Wzrost ten jest prawie nie zależny od stężenia żelaza w niklu .

2.7. Wykryto anomalnie duży wpływ ciśnienia na siłę termoelektryczną stopów Ni-Fe w zakresie Inwarów .

3. Układ Ni-Co-H,D .

- 3.1. W temperaturze pokojowej i w zakresie ciśnień do 30 kbar zmierzono zależności oporu elektrycznego od ciśnienia wodoru (deuteru) stopów Ni-Co zawierających od 0 do 40 % at.Co .
- 3.2. Zmierzono parametry sieciowe i stężenia wodoru w fazach wodorkowych otrzymanych przez nasycenie wodorem pod wysokim ciśnieniem i ochłodzenie do temperatury ciekłego azotu .
- 3.3. Na podstawie wyników pomiarów (p.3.1. i p.3.2.) wyciągnięto wnioski odnośnie równowag fazowych i obliczono potencjały termodynamiczne tworzenia faz wodorkowych i deuterkowych . W jednym i drugim przypadku wartości tych potencjałów zależą w przybliżeniu liniowo od stężenia kobaltu w stopie . Zależności te zostały wyznaczone metodą najmniejszych kwadratów w oparciu o dane otrzymane na drodze eksperymentalnej . Zależności te mają postać :

$$\Delta G^{\circ}(\text{NiCoH}) = 5468 + 101 X \quad (\text{kal/mol H}_2)$$

$$\Delta G^{\circ}(\text{NiCoD}) = 5961 + 98 X \quad (\text{kal/mol H}_2)$$

gdzie :

ΔG° - standardowe termodynamiczne potencjały tworzenia faz wodorkowych(deuterkowych).

X - stężenie kobaltu w stopie w % at.

W porównaniu z układem Ni-Fe zakres składów , przy których występuje histereza absorpcja-desorpcja wodoru, jest znacznie szerszy i sięga poza 40 % at. kobaltu w niklu .

- 3.4. Zakres istnienia faz wodorkowych pochodnych od wodorku niklu sięga co najmniej stopu Ni-Co₄₀ .
- 3.5. W zakresie przeprowadzonych pomiarów stwierdzono istnienie pełnego podobieństwa pomiędzy układami Ni-Co-H i Ni-Co-D . Zastąpienie wodoru deuterem powoduje jedynie wzrost równowagowych ciśnień tworzenia i rozkładu odpowiednich faz o około 2 kbar . Wiąże się z tym wzrost termodynamicznego potencjału tworzenia , który dla faz deuterkowych jest o około 500 kal/mol H₂ większy niż dla faz wodorkowych . Wielkość tego wzrostu nie zależy od stężenia kobaltu w niklu .
- 3.6. Rozkład faz wodorkowych w układzie Ni-Co przebiega w ciśnieniach znacznie niższych niż w układzie Ni-Fe . Wyznaczone w oparciu o ciśnienia desorpcji wartości potencjałów termodynamicznych tworzenia wodorków są w związku z tym mniejsze w przypadku układu Ni-Co . Dowodzi to większej stabilności faz wodorkowych wytworzonych w układzie Ni-Co . Nie znaczy to jednak , aby wytworzenie tych faz było możliwe w ciśnieniach niższych aniżeli ciśnienia wymagane dla wytworzenia odpowiednich (tj. o identycznym stężeniu składnika stopowego w niklu) faz wodorkowych w układzie Ni-Fe .

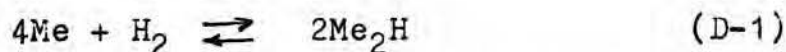
Większość wyników niniejszej pracy została opublikowana w (221,222,223,224) .

VII . DODATEK .

Sposób wyznaczania potencjału termodynamicznego tworzenia wodorków i deuterków w stopach NiFe i NiCo.

Obliczenia potencjałów termodynamicznych tworzenia wodorków i deuterków wzorowano na pracach (136 i 225) . Ponieważ tok obliczeń dla wodorków i deuterków był identyczny (różniły się tylko wartości wstawiane do poszczególnych wzorów np. współczynniki wirialne w równaniach stanu gazów , równowagowe ciśnienia desorpcji itd.) przeto ograniczono się tutaj do przedstawienia go na przykładzie wodorków . Występujące w toku obliczeń wartości wyjściowe i pochodne zamieszczono częściowo w tabelach D-1 do D-4 . W tabelach tych podano również ostateczne wyniki obliczeń .

Weźmy pod uwagę reakcję tworzenia się wodorku w jakimś stopie Me , gdzie symbol Me oznacza atom niklu i żelaza względnie niklu i kobaltu . Tak więc :



Jeśli przyjąć , że produkty i substraty powyższej reakcji znajdują się w warunkach normalnych wówczas standardowy potencjał termodynamiczny tworzenia danego wodorku ΔG° będzie równy :

$$\Delta G^{\circ} = 2G^{\circ}_{\text{Me}_2\text{H}} - 4G^{\circ}_{\text{Me}} - G^{\circ}_{\text{H}_2} \quad (\text{D-2})$$

przy czym przyjmuje się , że

$$G^{\circ}_{\text{Me}} = 0 \quad \text{i} \quad G^{\circ}_{\text{H}_2} = 0$$

Przyjmując , że ciśnienie przy którym opór elektryczny danej fazy wodorkowej gwałtownie maleje - odpowiada równowadze termodynamicznej pomiędzy wodorem i fazą stałą , oraz traktując omawiane wodorki jako roztwory

wodoru i metalu , można wyrazić potencjał termodynamiczny wodorku dla ciśnienia równowagi

$$G(\text{Me}_2\text{H} , p_{\text{eq}}) = 2\mu_{\text{Me}}(\text{Me}_2\text{H}, p_{\text{eq}}) + 1/2 \mu_{\text{H}_2}(\text{Me}_2\text{H}, p_{\text{eq}}) \quad (\text{D-3})$$

gdzie :

$\mu_{\text{Me}}(\text{Me}_2\text{H}, p_{\text{eq}})$ - potencjał chemiczny danego stopu w wodorku utworzonym przez ten stop.

$\mu_{\text{H}_2}(\text{Me}_2\text{H}, p_{\text{eq}})$ - potencjał chemiczny wodoru pod ciśnieniem równym ciśnieniu desorpcji danego wodorku .

W warunkach równowagi termodynamicznej pomiędzy wodorkiem i gazowym wodorem spełniona jest równość :

$$G(\text{H}_2, p_{\text{eq}}) = \mu_{\text{H}_2}(\text{Me}_2\text{H}, p_{\text{eq}}) \quad (\text{D-4})$$

Aby obliczyć powyższą wartość korzysta się najpierw z podanego przez de Graaffa (212) równania stanu gazowego wodoru , zapisanego w postaci wirialnej :

$$PV = A + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + E\rho^4 + F\rho^5 \quad (\text{D-5})$$

gdzie A , B , C , D , E , F są wartościami stałymi (innymi dla wodoru i innymi dla deuteru) a ρ - gęstością wyrażoną w jednostkach Amagat . Dla każdej fazy wodorkowej z osobna wyznaczono wartość ρ odpowiadającą danemu ciśnieniu desorpcji i na tej podstawie obliczono PV . Następnie wykorzystano wzór Woolley'a (226) w celu obliczenia potencjału termodynamicznego wodoru o gęstości ρ w temperaturze 25°C :

$$\frac{G(\text{H}_2, p_{\text{eq}})}{RT} = \frac{G_{\rho, T}^{\circ}(\text{real})}{RT} = \frac{G_{p=1, T}^{\circ}(\text{ideal})}{RT} + \ln T/T_0 + \ln \rho + \int_0^{\rho} [(Z - 1)/\rho] d\rho + (Z - 1) \quad (\text{D-6})$$

gdzie $Z = PV/RT$, $T_0 = 273,16^\circ\text{K}$.

Występującą w powyższym wzorze całkę oraz wartość Z łatwo obliczyć przy pomocy danych , z których korzysta się przy liczeniu PV (wzór D-5) . Wyliczone dla poszczególnych faz wodorkowych wartości całki $\int_0^p [(Z-1)/p] dp$, członu Z oraz potencjału chemicznego $\mu_{\text{H}_2}(\text{Me}_2\text{H}, p_{\text{eq}})$ podano odpowiednio w czwartej , piątej i siódmej kolumnie tabel D-1 , D-2 , D-3 , D-4 .

Z kolei przystępuje się do obliczenia potencjału chemicznego metalu w fazie wodorkowej . W tym celu korzysta się z równania Gibbsa-Duhema , odnosząc je do wodoru i do składnika stopowego :

$$\mu_{\text{Me}}(\text{Me}_2\text{H}, p_{\text{eq}}) = -1/4 RT \int_{x=0}^{x=0,5} x \, d \ln P^{\#} + \int_1^{p_{\text{eq}}} \bar{V}_{\text{Me}} dp \quad (\text{D-7})$$

gdzie :

$x = n_{\text{H}}/n_{\text{Me}}$; stosunek atomowy wodoru do składnika stopowego
 $P^{\#}$; lotność wodoru

\bar{V}_{Me} ; molowa objętość stopu

Obliczenie pierwszej całki we wzorze D-7 nie było możliwe , gdyż zależność $x = f(P^{\#})$ nie była znana . Wiadomo jednak , że w przypadku czystego niklu wartość liczbowa tej całki jest pomijalnie mała (136) . Można więc oczekiwać , że również w przypadku stopów niklu pominięcie tej całki nie powinno wprowadzić dużego błędu do obliczeń . Zanedbując ponadto ścisłości poszczególnych stopów i korzystając z danych własnych odnośnie objętości molowych wyliczono wartości całek $\int_1^{p_{\text{eq}}} \bar{V}_{\text{Me}} dp$ i wstawiono je do tabel , jako wartości potencjałów chemicznych **Ni i Fe / względnie Ni i Co /**

Ni-Fe (lub Ni-Co)

w fazach wodorkowych V . Posługując się wynikami dotyczącymi obliczeń wyznaczono potencjały termodynamiczne $G(\text{Me}_2\text{H}, p_{\text{eq}})$. Przejście do warunków standardowych zostało dokonane w oparciu o wzór :

$$G_{\text{Me}_2\text{H}}^{\circ} = G_{\text{Me}_2\text{H}, p_{\text{eq}}} + \int_{p_{\text{eq}}}^1 V_{\text{Me}_2\text{H}} dp \quad (\text{D-8})$$

gdzie $V_{\text{Me}_2\text{H}}$ oznacza objętości molowe wodorków wyliczone przy pomocy danych rentgenowskich. Wartości całek $\int_{p_{\text{eq}}}^1 V_{\text{Ni}_2\text{H}} dp$ zebrano w kolumnie dziewiątej, zaś wyniki końcowe tj. standardowe termodynamiczne potencjały tworzenia faz wodorkowych (deuterkowych) zestawiono w kolumnie dziesiątej tabel D-1, D-2, D-3 i D-4.

Tabela D-1 . Wyniki obliczeń dla układu Ni-Fe-H .

X_{Fe}	Ciśnienie desorpcji p(kbar)	Gęstość wodoru w jedn. Amagat	$\int_0^p \frac{Z-1}{p} dp$	$Z = PV/RT$	Objętość molowa NiFe (cm^3)	$\mu_{H_2}(Me_2H, p_{eq})$ (kal/mol H_2)	$\mu_{Me}(Me_2H, p_{eq})$ kal/molMe	$\frac{1}{2} \int_{p_{eq}}^1 V_{Me_2H} dp$ kal/molMe $_2H$	Standardowy potencjał termodynamiczny tworzenia Me_2H kal/mol H_2
1,2	3,48±0,1	1031±14	1,25±0,01	3,059±0,600	6,64	6120 ± 50	550 ± 20	660 ± 20	5700 ± 40
2,1	3,98±0,20	1088±22	1,35±0,05	3,300±0,102	6,65	6330 ± 120	630 ± 40	760 ± 40	5750 ± 100
4,2	4,79±0,28	1170±27	1,53±0,06	3,703±0,136	6,67	6750 ± 130	770 ± 50	900 ± 50	6200 ± 100
9,6	9,67±0,17	1503±12	2,45±0,03	5,815±0,055	6,73	8690 ± 60	1550 ± 30	1830 ± 30	7680 ± 90
16,3	15,71±0,35	1762±12	3,37±0,05	8,069±0,123	6,82	10670 ± 110	2590 ± 30	3000 ± 40	9000 ± 90
21,4	17,15±0,35	1813±10	3,58±0,04	8,583±0,103	6,87	11110 ± 90	2810 ± 60	3180 ± 60	9650 ± 70
25,8	19,55±0,45	1887±12	3,90±0,05	9,375±0,137	6,93	11800 ± 120	3240 ± 70	3570 ± 70	10500 ± 90
30,2	21,26±0,44	1937±12	4,12±0,06	9,932±0,140	6,98	12270 ± 130	3530 ± 90	3820 ± 80	11140 ± 100
36,5	23,10±0,50	1986±13	4,36±0,06	10,511±0,151	7,06	12770 ± 140	3890 ± 90	4090 ± 90	12000 ± 120

- $\mu_{H_2}(Me_2H, p_{eq})$ - potencjał chemiczny wodoru w wodorkowej fazie stopu pod ciśnieniem równym ciśnieniu desorpcji .
 $\mu_{Me}(Me_2H, p_{eq})$ - potencjał chemiczny stopu NiFe w fazie wodorkowej pod ciśnieniem j.w. .
 X_{Fe} - stężenie żelaza w stopie (% at.).

Tabela D-2 . Wyniki obliczeń dla układu Ni-Fe-D .

X_{Fe}	Ciśnienie desorpcji p (kbar)	Gęstość deuteru w jedn. Amagat	$\int_0^p \frac{Z-1}{p} dp$	$Z = PV/RT$	Objętość molowa NiFe (cm^3)	$\mu_{D_2}(Me_2D, p_{eq})$ (kal/mol D_2)	$\mu_{Me}(Me_2D, p_{eq})$ (kal/mol Me)	$\frac{1}{2} \int_{p_0}^1 \frac{1}{p} dp$ (kal/mol Me_2D)	Standardowy potencjał termodynamiczny tworzenia Me_2D (kal/mol D_2)
4,2	6,40±0,20	1325±15	1,842±0,054	4,358±0,086	6,67	7390 ± 90	1040 ± 40	1200 ± 40	6700 ± 90
9,6	10,75±0,25	1585±15	2,571±0,057	6,092±0,114	6,73	8900 ± 60	1750 ± 40	2050 ± 50	7770 ± 70
1,4	18,75±0,45	1895±15	3,707±0,052	8,828±0,156	6,87	11320 ± 140	3120 ± 70	3530 ± 80	9730 ± 100

X_{Fe} - stężenie żelaza w stopie (% at.).

$\mu_{D_2}(Me_2D, p_{eq})$ - potencjał chemiczny deuteru w deuterkowej fazie stopu pod ciśnieniem równym ciśnieniu desorpcji .

$\mu_{Me}(Me_2D, p_{eq})$ - potencjał chemiczny stopu NiFe w fazie deuterkowej pod ciśnieniem j.w.

Tabela D-3 . Wyniki obliczeń dla układu Ni-Co-H .

X_{Co}	Ciśnienie desorpcji p(kbar)	Gęstość wodoru w jedn. Amagat	$\int_0^p \frac{Z-1}{p} dp$	$Z = PV/RT$	Objętość molowa Ni-Co (cm^3)	$\mu_{H_2}(Me_2H, p_{eq})$ (kal/mol H_2)	$\mu_{Me}(Me_2H, p_{eq})$ Kal/mol Me	$\frac{1}{2} \int_{Me_2H}^{dp} Me_2H$ kal/mol Me_2H	Standardowy potencjał termodynamiczny tworzenia Me_2H (kal/mol H_2)
5	3,95±0,15	1085±15	1,342±0,032	3,293±0,071	6,64	6346±70	640 ± 40	750 ± 40	5880 ± 70
10	6,10±0,30	1279±21	1,795±0,055	4,300±0,120	6,65	7307±120	980 ± 50	1150 ± 50	6580 ± 120
25	12,05±0,25	1618±18	2,830±0,044	6,740±0,110	6,67	9506±110	1940 ± 60	2300 ± 60	8060 ± 120
40	18,75±0,75	1861±23	3,790±0,100	8,130±0,230	6,68	11570±210	3020 ± 120	3540 ± 140	9490 ± 220

Tabela D-4 . Wyniki obliczeń dla układu Ni-Co-D

5	5,75±0,25	1275±25	1,702±0,060	4,081±0,135	6,64	7080±80	925 ± 40	1100 ± 50	6405 ± 90
10	7,80±0,20	1425±20	2,092±0,040	4,970±0,140	6,65	7930±100	1260 ± 50	1500 ± 50	7000 ± 110
25	14,50±0,50	1750±20	3,140±0,080	7,458±0,190	6,67	10150±150	2330 ± 70	2780 ± 90	8390 ± 150
40	21,50±0,50	1995±20	4,136±0,080	9,878±0,210	6,68	12250±150	3460 ± 80	3450 ± 90	9878 ± 150

Uwaga : znaczenie poszczególnych symboli analogiczne , ka w tab.tab.D-1 i D-2 .

Panu Profesorowi Bogdanowi Baranowskiemu chciałbym wyrazić moją głęboką wdzięczność za wprowadzenie w niezwykle ciekawą i nowoczesną dziedzinę chemii fitochemii, za wiele cennych wskazówek i rad oraz za słowa życzliwej zachęty w trakcie realizacji niniejszej pracy .

LITERATURA .

1. Faraday M. ; Quarterly Journal of Science , Literature and Arts 7 ; 288 (1819) .
2. Osmond F. , Cartaud G. ; Rev. Metall., 1 , 69 (1904).
3. Guilleaume C.E. ; Compt. Rend. 125,235 (1897).
4. Hopkinson J. ; Proc. Roy. Soc. 48 , 1 (1890) .
5. Arnold H.D. , Elmen G.W. ; J. Franklin Inst. , 195 , 621 (1923) .
6. Yensen T.D. ; Proc. Amer. Inst. Elect.Eng. 39 ,791 (1920),
7. Kubaschewski O. , Goldbeck O. ; Trans.Faraday Soc. , 45 , 958 (1949) .
8. Oriani R.A. ; Acta Met. 1 , 448 (1953) .
9. Steiner W., Krisement O. ; Archiv. Eisenhüttenwesen , 10 , 701 (1969) .
10. Turkdogan E.T. i in. ; J.Iron[&]Steel Inst. 183 , 69 (1959).
11. Ward R.G. , Wright J.A. ; J. Iron[&]Steel Inst. 194 , 304 (1960) .
12. Zellars G.R. i in. ; AIME Trans. , 215 , 181 (1959) .
13. Speiser R., Jacobs A.J.,Spretnak J.W. ; AIME Trans. , 215 , 185 (1969) .
14. Fleischer B., Elliot J.F. ; J. Phys.Chem.,68 , 1345 (1964) .
15. Smith R.P. ; TMS AIME 239 , 634 (1967).
16. Smith J.H.,Paxton H.W.,Mc Cabe C.L. ; J. Phys. Chem., 68 , 1345
17. Smith J.H.,Paxton H.W.,Mc Cabe C.L. ; TMS AIME 230 , 1484 (1964) .
18. Rao M.M., Russel R.J.,Winchel P.G. ; TMS AIME 239 , 634 (1967) .

19. Hansen M. ; "Constitution of Binary Alloys ", s.678,
New York , Mc Graw Hill Co. 1958 r .
20. Goldstein J.I.,Ogilvie R.E. ; TMS AIME 233 , 2083 (1965)
21. Bradley A.J., Goldschmidt H.J. ; J. Iron Steel Inst.,
140 , 11 (1939) .
22. Jones E.W. , Pumphrey W.J. ; J.Iron Steel Inst., 163 ,
121 (1949).
23. Tino Y.,Nakaya Y. ; J.Phys. Soc. Japan , 41, 54 (1976).
24. Hoselitz K., Sucksmith W. ; Proc. Roy. Soc. A181 ,
303 (1943) .
25. Hoselitz K. ; J.Iron Steel Inst. , 149 , 193 (1944) .
26. Sachs G. , Spretnak J.W. ; TMS AIME 145 , 340 (1941).
27. Pickles A.T., Sucksmith W. ; Proc. Roy. Soc. A175 ,
331 (1940) .
28. Owen E.A. , Sully A.H. ; Phil. Mag. 27 , 614 (1939)
ibid 31 , 314 (1941) .
29. Owen E.A., Liu Y.H. ; J. Iron Steel Inst. 163 , 121
(1949) .
30. Lihl F. ; Arch. Eisenhüttenw. , 25 , 475 (1954) .
31. Rostocker W. : TMS AIME , 191 , 1203 (1951) .
32. Anathanarayanan N.J., Peavler R.J. ; "Advances in
X-ray Analysis " , vol.10 (1967) .
33. Owen E.A.,Yates E.L.,Sully A.H. ; Proc. Phys. Soc. ,
49 , 315 (1937) .
34. Bradley A.J.,Jay A.H.,Taylor A.; Phil. Mag. 23 , 545
(1937) .
35. Jette E.R.,Foote F. ;:TMS AIME , 120 , 259 (1936) .
36. Sutton A.L., Hume-Rothery W. ; Phil. Mag. 46 , 1295
(1955) .
37. Guljaev A.P., Trusova E.F. ; Z. Tekh. Fiz. ZSRR 20,66

- (1950) .
38. Breedis J.F., Wayman C.M. ; TMS AIME 224 , 1128 (1962) .
 39. Pines J., Grebennik I. P. ; Kristallografia ZSRR, 3, 461 (1958)
 40. Chino O. ; Reported at the Annual Meeting of the Phys.Soc. of Japan , Kwiecień 1956 .
 41. Kussman A., Jessen K. ; Arch.Eisenhüttenwesen 29, 585 (1958) .
 42. Christian J.W. ; Proc. Roy.Soc., A206 , 51 (1951) .
 43. Frank F.C. ; Acta Met. 1 , 151 (1953) .
 44. Suzuki H. ; Sci.Rep.Res.Inst.Tohoku Univ. A6, 30 (1954).
 45. Wechsler M.S., Lieberman S., Read T.A. ; J.Metals 5, 1503 (1953) .
 46. Bowles J.S., Mackenzie J.K. ; Acta Met., 2, 129 (1954) .
 47. Kachi S., Bando Y., Higuchi S. ; Jap. J.Appl.Phys., 1 , 307 (1962) .
 48. Brenner S.S. ; Acta Met. 4 , 84 (1956) .
 49. Leech P., Sykes C. ; Phil. Mag. 27 , 742 (1939).
 50. Kälbäck O. ; Arch. Mat.Astron.Fysik 34 B, 17 (1947)
 51. Kaya S., Nakayama M., Sato H. ; Proc.Phys.Math.Soc. Japan , 25, 179 (1943) .
 52. Wakelin R.J., Yates E.L. : Proc.Roy.Soc. 66B, 221 (1953) .
 53. Schindler A.J., Williams C.M. ; J.Appl.Phys. 35 , 877 (1964) .
 54. Schindler A.J., Kernohan R.H., Weertman J. ; J.Appl. Phys. 35, 2640 (1964).
 55. Gomankov V.I., Puzev J.M., Loshanov A.A. ; Fiz.Metal. Metalloved., 2 , 128 (1966) .
 56. Ferro A., Griffa G. ; J.Phys.Chem.Solids, 31, 2789 (1970) .
 57. Pauleve J., Dautreppe D., Laugier J., Neel L. ;

- Compt.Rend. 254 , 965 (1962) .
58. Ferro A., Griffa G. ; Il Nuovo Cimento , 31,1165 (1964) .
59. Neel L.,Pauleve J., Pauthenet R. ; Journ.Appl.Phys., 35 , 873 (1964) .
60. Pauleve J., et al. ; Compt.Rend., 260,2439 (1965) .
61. Chamberod A.,Pauleve J. ; Journ.Phys.Chem.Solids 29 , 1683 (1968).
62. Armstrong B.E.,Fletcher R. ; Canad. Journ. Phys. , 50 , 244 (1972).
63. Mathon J.,Wohlfarth E.P. ; Phys. Status Solidi 30 , K131 (1968) .
64. Wohlfarth E.P. ; Phys.Lett. A 28 , 569 (1969) .
65. Graham G.M., Cochrane R.W. ; Phys. Rev., 184 , 543 (1969) .
66. Argyres P., Kittel C. ; Acta Met. , 1 , 241 (1953) .
67. Kondor^Ski E.J., Sedov V.L. ; J.Appl.Phys. , 31 , 331 S (1960) .
68. Farrel T.,Greig D. ; J.Phys. C1 , 1359 (1968) .
69. Mannari J. ; Progr.Theor.Phys. , 22 , 335 (1959) .
70. Hatherly M.,Hirakawa K.,Lowde R. ; Proc. Phys. Soc. , 84 , 55 (1964) .
71. Mott N.F.,Jones H. ;"The theory of the Properties of Metals and Alloys", Clarendon Press , Oxford (1936) .
72. Wilson A.H. ; "The Theory of Metals" , Cambridge Univ. Press (1953) .
73. Ioffe A. ; "Semiconductors , Thermoelements and Thermoelectric ..." , Infosearch , London (1923) .
74. MacDonald D.K.C. ;"Thermoelectricity, An Introduction

- to the Principles " , John Wiley (1962) .
75. Vedernikov M.W., Kolomoec N.V. ; Fiz. Tverd. Tela II , 11 , 2718 (1960) .
76. Mott N.F. ; Proc. Roy. Soc. , 156 , 368 (1936) .
77. Kolomoec N.V.,Vedernikov ; Fiz.Tverd.Tela III , 9 , 2735 (1961) .
78. Wang T.P.,Starr C.D.,Brown N. : Acta Metal. 14 , 649 (1966) .
79. Shimizu M. ; Proc.Int.Conf. Magn. (Grenoble),1970 r.
80. Peschard M. ; Rev. Met., 22 , 490 , 581 (1925).
81. Kondorski E.J.,Fedotov.L.N. ; Izvest.Akad.Nauk ZSRR , 16 , 432 (1952) .
82. Crangle J.,Hallam G.C. ; Proc.Roy.Soc.(London) A 272 , 119 (1963) .
83. Tino Y.,Maeda T. ; J.Phys.Soc.Japan, 24 , 729 (1968).
84. Chevenard P. ; Rev.Metall., Paris,35 , 14 (1928) .
85. Schlosser W.F. ; J.Phys. Chem. Solids , 32, 939 (1971) .
86. Kaufman L.,Clougerty E.V. ; Publ. of the ASME , 62 , WA 258 (1962) .
87. Claussen W.F. ; Publ.of the ASME , 62 , WA 277 (1962) .
88. Kennedy G.C. ; "Solids under pressure" s.176 McGraw Hill , New York (1963) .
89. Leger J.M.,Susse C.,Vodar B. ; Sol.State Comm. , 4 , 503 (1966) .
90. Kaufman L.,Ringwood A.E. ; Acta Met. 9 , 941 (1961) .
91. Balchan A.,Drickamer H.G. : Rev.Sci.Instr. 32 ,308 (1961) .
92. Bancroft D.,Peterson E.L.,Minshall S. ; J.Appl.

- Phys., 22 , 291 (1956) .
93. Giles P.M., Marder A.R. ; Met.Trans. , 2 , 1371 (1971) .
94. Kouvel J.S. ; "Solids under Pressure" , wyd. Mc Graw-Hill , New York (1963) .
95. Leger J.M., Susse C., Vodar B. ; Sol, State Comm., 5 , 755 (1967) .
96. Patrick L ; Phys.Rev. , 93 , 384 (1954) .
97. Kaneko T. ; J.Phys.Soc.Japan , 15 , 2247 (1960) .
98. Dubovka G., Ponjatovski E.G. ; Doklad.Akad.Nauk ZSRR , 206 , 83 (1972) .
99. Dubovka G.T., Ponjatovski E.G. ; Fizika Metall., Metalloved. 33 , 640 (1972) .
100. Kouvel J.S., Wilson R.A. ; J.Appl.Phys. , 32, 435 (1961).
101. Tatsumoto E., Fujiwara H. ; Phys.Rev. , 128 , 2179 (1962) .
102. Tatsumoto E. i in. ; J.Phys.Soc.Japan , 17 , 592 (1962) .
103. Hasuo M. ; J.Sci.Hiroshima Univ. Series A-II , 28 , 71 (1964) .
104. Stoelinga J.H.M., Gersdorf R., de Vries G. ; Physics , 31 , 349 (1965) .
105. Fawcett E., White G.K. ; J.Appl.Phys. 36, 3839 (1965).
106. Williams G., Pavlovic A.S. ; J.Appl.Phys., 39 , 571 (1968) .
107. Bloch D., Pauthenet R. ; J.Appl.Phys., 36, 1229 (1965) .
108. Ebert H., Kussman A. ; Phys.Z. 38 , 437 (1937) .
109. Laurens J.A.J., Alberts L. ; Sol.Stat.Comm., 2 , 141 (1964) .
110. Okamoto T., Fuji H. i in. ; J.Phys.Soc.Japan , 22 , 337 (1967).

111. Bridgman P.W. ; Proc.Amer.Acad., 63,329 (1928).
112. Bridgman P.W. ; Collected Experimental Papers 178,242 , Harvard Univ.Press , Cambridge , Massachusetts .
113. Bridgman P.W. ; Collected Experimental Papers 197 , 206 , Harvard Univ.Press , Cambridge , Massachusetts .
114. Smith D.P. ; "Hydrogen in Metals" , The Univ. of Chicago Press , Chicago , 1948 .
115. Borelius G. ; Ann.Phys. , B3 , 121 (1927) .
116. Mueller W.,Blackledge J.,Libovitz G. ; "Metal Hydrides" , Acad.Press , N.York 1969 .
117. Ambruster M.H. ; J.Amer.Chem. Soc. 65 , 1043 (1943) .
118. Martin E. ; Arch.Eisenhüttenw. , 6 , 209 (1932)
Techn.Mitt.Krupp. 1 , 121 (1933) .
119. Sieverts A. ; Z.Metallk. , 21 , 37 (1929).
120. Luckemeyer-Hasse L.,Schenck H. ; Arch.Eisenhüttenw., 6 , 209 (1932) .
121. Stafford S.W.,McLellan R.B. ; Acta Met. 22 , 1463 (1974) .
122. Schenck H., Lange K.W. ; Arch.Eisenhüttenw.,37, 739 (1966) .
123. Heumann T.,Primas D. ; Z.Naturf. 21 , 260 (1966) .
124. Beck W.,Bockris J.O.M.,Genshaw M.A.,Subramanyan P.K. ; Met. Trans. 2 , 883 (1971) .
125. Duś R. ; Bull.Acad.Polon.Sci.Ser.Sci.Chim. XVI , 7 , 371 (1968).
126. Golcov V.A.,Geld P.V.,Simakov Y.P. ; Diff.proc. v metallach , 92 (1968) . Izd.Akad.Nauk ZSRR.

127. Stafford S.W., McLellan R.B. ; Acta Met. 24, 553 (1976) .
128. Baranowski B., Śmiałowski M. ; J.Phys.Chem.Sol. 12 , 206 (1959) .
129. Baranowski B. ; w "Festkörperchemie.Beiträge aus Forschung und Praxis" s.364 , VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1973 .
130. Baranowski B., Wiśniewski W. ; Bull.Acad.Polon.Sci.Ser.Sci.Chim. 14, 273 (1966) .
131. Baranowski B., Bocheńska K., Majchrzak S. ; Roczniki Chem. 41 , 207 (1967) .
132. Janko A. ; Bull.Acad.Polon.Sci.Ser.Sci.Chim. 8 , 131 (1960) ; Naturwiss. 47 , 225 (1960) .
133. Cable L.W., Wollan E.O., Koehler W.C. ; J.Physique 25 , 460 (1964) ; J.Phys.Chem.Solids 24 , 1141 (1963) .
134. Majchrzak S. ; Bull.Acad.Polon.Sci.Ser.Sci.Chim. 10 , 485 (1967).
135. Wayman M.L., Smith G.C. ; J.Phys.Chem.Solids 32 103 (1971) .
136. Baranowski B., Bocheńska K. ; Z.Phys.Chem^(N.F) 45 , 140 (1965) .
137. Czarnota J., Baranowski B. ; Bull.Polon.Acad. Sci. 14 , 191 (1966) .
138. Wolf G., Baranowski B. ; J.Phys.Chem.Solids 32 , 1649 (1971) .
139. Bauer H.J., Schmidbauer E. ; Z.Phys. 164 , 367 (1961).
140. Andrä W. ; Phys.Stat.Sol. 1K , 135 (1961).
141. Kozłowski L., Kubiak S. ; Phys.Stat.Sol. 190 ,

- 10 (1966) .
142. Wiśniewski R. ; Phys.Stat.Sol. A5 , K31(1971) .
143. Baranowski B. ; Acta Met. , 12 , 322 (1964)
144. Baranowski B.,Szymaszek J. ; Phys.Stat.Sol. 20,
K37 (1967) .
145. Bauer H.J.,Bauer K.H.W. ; Z.Naturf. 21 a , 575
(1967) .
146. Bauer H.J.,Kohler K.A.,Dietrich I.,Kadereit H.G. ;
Z.Angew.Phys. 30,32(1970)
147. Kohler K.A.,Bauer H.J. : Phys.Stat.Sol. A14 ,
K27 (1972) .
148. Kondo J. ; Progr.Theor.Phys. ; 32 , 37 (1964) .
149. Baranowski B. ; Phys.Stat.Sol. 7 , K141 (1964).
150. Baranowski B.,Skośkiewicz T. : Acta Phys.Polon.
33 , 349 (1968) .
151. Skośkiewicz T. ; Phys.Stat.Sol. , 6 , 29 (1971) .
152. Skośkiewicz T. ; Praca doktorska , IChF PAN, 1969r.
153. Baranowski B. ; Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 76 (8)
714 (1972) .
154. Ziman J.M. ; "Electrons and Phonons", Oxford 1960 .
155. Schindler A.I.,Smith R.J.,Kammer E.W. ; Proc.
X Int. Congr.Refrig. 1959.Perg.Press. London ,
1,74 (1960) .
156. Becker M.,Bauer H.J. ; Phys.Stat.Sol. A24 , K141
(1974) .
157. Śmiałowski M.,Szkłarska-Śmiałowska Z.,Janko A. ;
Omagiu Raluca Ripan, Editura Acad.Republ.Soc.
Romania 541 (1966) .
158. Janot Ch., Kies A. ; "L'hydrogene dans les metaux"
t.1,str.1 . Ed. Science et Industrie ,Paris 1972 .

159. Soomura T. ; Praca doktorska "Mössbauer effect in hydrogenated Fe-Ni alloys" , Osaka University Marzec 1976 r .
160. Hayes F.H., Müller F.,Kubaschewski O. ; J.Inst. Metals 98, 20 (1970) .
161. Guertler W.,Tammann G. ; Z.anorg.Chem.,42 , 353 (1904).
162. Ruer R.,Kaneko K. ; Metallurgie 9 , 419 (1912) .
163. Kase T. ; Sci.Repts Tohoku Univ. 16,491 (1927) .
164. Hashimoto U. ; Nippon Kinzoku Gakkai-shi 1 ,177 (1937) .
165. Masumoto H. ; Sci.Repts Tohoku Univ. 15 , 463 (1926) .
166. Broniewski W., Pietrik W. ; Compt. Rend. 201, 206 (1935) .
167. Hashimoto U. ; Kinzoku-no kenkyu 9 ,63 (1932) .
168. Yamamoto M. ; Sci.Repts Res.Inst.Tohoku Univ. A4 , 871 (1952) .
169. Yamamoto M. ; Sci.Repts Research Inst.Tohoku Univ. A4 , 14 (1952) .
170. Lihl F. : Metall. 5 , 183 (1951) .
171. Lihl F. : Z.Metallkunde 46 , 434 (1955) .
172. Taylor A. : J.Inst.Metals 77,585 (1950) .
173. Velisek J.,Vrestal V. ; Czechoslov.J.Phys. 16 B, 937 (1966) .
174. Collins M.F.,Whealler D.A. ; Proc.Phys.Soc.Lond. 82 , 633 (1963) .
175. Aotani K. ; Nippon Kinzoku Gakkai-shi 14B , 5 (1950) .
176. Weiss P.,Forrer R. : Ann.Phys.,Paris 12 , 297 (1929) .

177. Bozorth R. : "Ferromagnetyzm", I.L.Moskwa 1956 .
178. Ho J.C., Viswanathan R. : Phys.Rev. 172 ,705
(1968) .
179. Gupta K.P. i in. ; J.Phys.Chem.Solids 25, 73
(1964) .
180. Walling J.C. ; Proc.Phys.Soc.Lond. 74 , 417 (1939).
- 181, Friedel J. : Nuovo Cimento Suppl. 7 , 287 (1958) .
182. Heiniger F. , Bucher E.,Muller J. ; Phys. Kondens.
Materie 5 , 243 (1966) .
183. Farrel T.,Greig D. ; J.Phys. C , 2 ,1465 (1969) .
184. Sieverts A.,Hagen H. ; Z.Phys.Chem. A , 169 ,
273 (1934).
185. Schenck H.,Lange K.W. : Z.Metallkunde 57 , 378
(1966).
186. Schenck H.,Lange K.W. : Ber.Bunsenges.Phys.
Chem. 70 , 485 (1966) .
187. Heimer A. ; Naturwissenschaften 24 , 413 (1936).
188. Heimer A. ; Z.Phys. 104 , 448 (1937) .
189. Sahai R.B.N., Ray R.C. : J.Indian Chem.Soc. 23 ,
190. Sarry B. : Z.Anorg.Allg.Chem. 286 , 211 (1956).
191. Eichenauer W. : Mem.Scient.Rev.Met. , 52 , 943
(1960) .
192. Np. Wicke E. : "Diffusion von Wasserstoff in
Metallen", Simposio di Dinamica delle Reazioni
Chimiche III , 9 .
193. Sieverts A.,Danz W. : Z.Phys.Chem. 38 B , 46 (1937) .
194. Sieverts A., Zapf G. : Z.Phys.Chem. 174 A ,359
(1935).
195. Gillespie L.J.,Downs H.R. : J.Am.Chem.Soc. 61 ,
2496 (1939) .

196. Gillespie L.J., Galstaum L.S. ; J.Am.Chem.Soc. ,
58,2565 (1936) .
197. Maeland A.J. , Flanagan T.B. ; J.Phys.Chem. ,
68 , 1419 (1964) .
198. Wicke E.,Nernst G. ; Ber.Bunsenges.Phys.Chem. ,
68, 224 (1964) .
199. Janko A.,Pielaszek J. ; Bull.Acad.Pol.Ser.Sci.chim.
XV, 11 , 569 (1967) .
200. Stroka A., Freilich A. ; Roczniki Chem. 44 , 235
(1970) .
201. Snavely C.A.; Trans. Electrochem.Soc., 92 ,537 (1947).
202. Baranowski B.,Bojarski K. ; Roczniki Chem. 46 , 1403
(1972) .
203. Baranowski B., Tkacz M. : Roczniki Chem. 48 , 713
(1974) .
204. Baranowski B.,Wiśniewski R. ; Bull.Acad.Polon. Sci.
Ser.sci.chim.geol.,et geogr., 14 ,273 (1966) .
205. Baranowski B.,Bujnowski W. ; Roczniki Chem. 44 ,
2271 (1970) .
206. Majchrzak S.,Baranowski B.,Bujnowski W.,Krukowski M.;
Roczniki Chem., 46 ,1173 (1972)
207. Baranowski B.,Tkacz M.,Bujnowski W. ; Roczniki
Chem. , 49 , 437 (1975) .
208. Flanagan T.B.,Majchrzak S.,Baranowski B. ; Phil. Mag.
(25 , (1) ,257 (1972) .
209. Ponjatovski E.G.,Antonov V.E.,Belas I.T. ; Dokl.
Akad.Nauk ZSRR , Fiz.Chim., 230 ,(3),649 (1976) .
210. Bridgman P.W. ; Proc.Am.Acad.Arts Sci., 53 , 269
(1918) .

211. Baranowski B., Majchrzak S., Flanagan T.B. ;
J.Phys.F: Metal.Phys., 1,258 (1971) .
212. de Graaff W. ; "Compressibility Isotherms and
Thermodynamic Functions of Hydrogen and Deuterium.
Conclusions Regarding the Intermolecular Field",
Amsterdam (1960) .
213. ^{Soomura, Fujita ; Nippon Kinzoku Gakkai-shi} 莊村, 藤田: 日本金属学会誌; 39(4), 374(1975)
214. Carlow J.R., Meads R.E. ; J.Phys.F : Metal Phys.,
2,982 (1972) .
215. Wertheim G.K., Buchanan D.W.E ; J.Phys.Chem.Solids
28 , 225 (1967) .
216. Carlow J.R., Meads R.E.; J.Phys.C: Solid St.Phys.
2 , 2120 (1969) .
217. Kollie T.G., Scarbrough J.O., McElroy D.L. ; Phys.
Rev. B , 2 , 2831 (1970) .
218. Golcov V.A. et al. ; Phys. Chem. Mech. Materials
5 , 597 (1969) .
219. Bechman C.A., Wallace W.E., Craig R.S. ; Phil. Mag.,
27 (6) , 1249 (1973) .
220. Switendick A.C. ; Sol.St.Comm. 8 , 1463 (1971) .
221. Baranowski B., Filipek S. ; Roczniki Chem., 45 ,
1353 (1971).
222. Baranowski B., Filipek S. ; Roczniki Chem., 47 , 2165
(1973) .
223. Filipek S. , Baranowski B. ; Roczniki Chem., 49 ,
1149 (1975) .
224. Filipek S., Baranowski B., Makoto Y.; Roczniki Chem.
/ w druku /
225. Stroka A.: Praca doktorska , IChF PAN Warszawa 1970 .
226. Woolley H.W. et al. ; J.Res.Nat.Bur.Stand., 41 , 379(194

227. Baranowski B., Majchrzak S., Flanagan T.B. ;
J. Phys. Chem., 77(1) , 35 (1973) .



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.166/78



70000000012071