

A-21-13
A-21-7

A-21-5
K-g-164

Lidia Dębowska

TWORZENIE FAZ WODORKOWYCH W STOPACH Pd-Ni

Praca doktorska

wykonana w Zakładzie Fizykochemii Ciała Stałego

Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie

pod kierunkiem

Prof. dr Bogdana Baranowskiego

H. P. 1. 22.

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.372/05

Warszawa 2004 r.

<http://rcin.org.pl>





B 372 / 05

*Panu Profesorowi
dr Bogdanowi Baranowskiemu
serdecznie dziękuję
za
wybór ciekawego tematu i opiekę naukową*

-Lidia Dębowska

Dziękuję także wszystkim pozostałym osobom
z Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie,
z Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie,
z Instytutu Niskich Temperatur we Wrocławiu
oraz z Uniwersytetu Vermontu w Burlington,
które w sposób bezpośredni lub pośredni
przyczyniły się do powstania tej pracy.

Spis treści

I. Wstęp literaturowy.	1
1. Stopy Pd-Ni w stanie stałym.	1
1.1. Diagram fazowy i własności termodynamiczne.	1
1.2. Własności elektronowe i magnetyczne.	9
2. Wodorki w układzie Pd-Ni.	16
2.1. Wodorek palladu.	16
2.1.1. Własności strukturalne i termodynamiczne.	16
2.1.2. Własności elektronowe i magnetyczne.	24
2.2. Wodorek niklu.	27
2.2.1. Własności strukturalne i termodynamiczne.	27
2.2.2. Własności elektronowe i magnetyczne.	31
2.3. Fazy wodorkowe w stopach Pd-Ni.	35
2.3.1. Struktura sieciowa.	35
2.3.2. Własności termodynamiczne.	36
2.3.3. Własności elektronowe i magnetyczne.	41
2.4. Głębokość wnikania fazy wodorkowej.	44
II. Praca własna.	47
1. Cel pracy.	47
2. Wyznaczanie ciśnień tworzenia i rozkładu wodorków stopów Pd-Ni.	48
2.1. Aparatura wysokociśnieniowa.	49
2.2. Opis układu do pomiarów oporu i termosil.	52
2.3. Mierniki ciśnieniowe.	54
2.4. Próbkki.	55
2.5. Pomiarów oporów i termosil.	55
2.6. Ciśnienia tworzenia i rozkładu faz wodorkowych w wybranych stopach Pd-Ni.	57
2.7. Obliczanie potencjału termodynamicznego tworzenia wodorku.	59
3. Wyznaczanie głębokości wnikania fazy wodorkowej w stopach Pd-Ni.	64
3.1. Nasycanie próbek.	64
3.2. Wyniki analiz masspektrometrycznych zawartości wodoru.	65
3.3. Obliczanie głębokości wnikania fazy wodorkowej w stopach Pd-Ni.	66
3.4. Wnioski dotyczące głębokości wnikania.	71

4. Próba wyjaśnienia przyczyny ograniczenia głębokości wnikania.	72
5. Podsumowanie wyników.	73
III. Literatura.	74

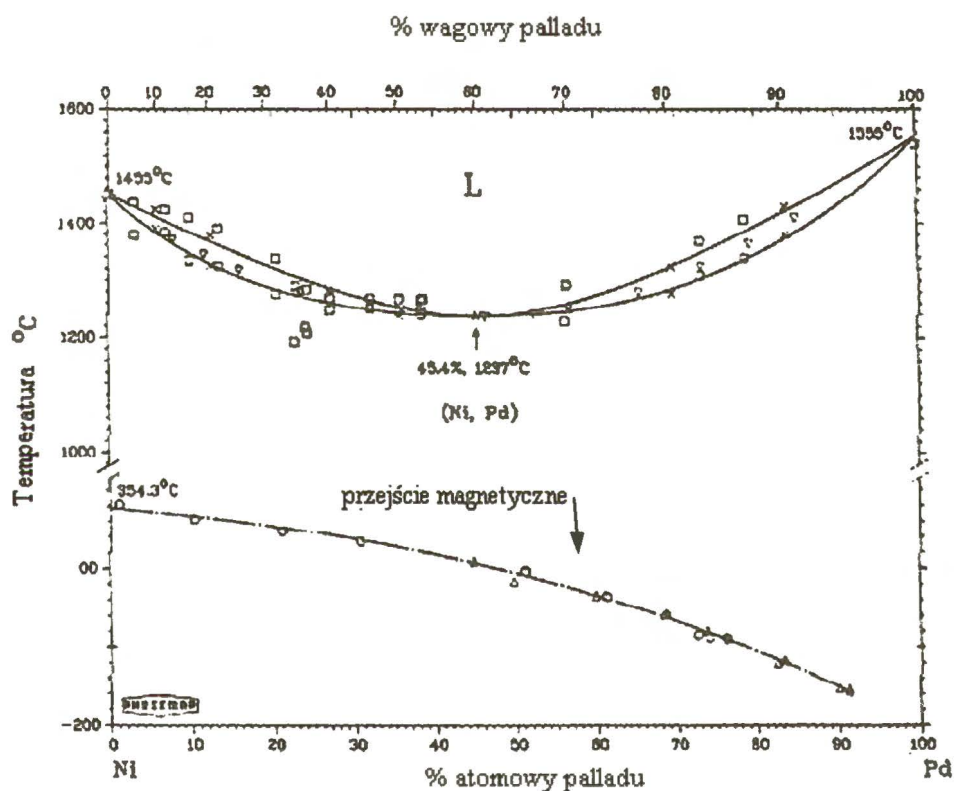
I. Wstęp literaturowy.

1. Stopy Pd-Ni w stanie stałym.

1.1. Diagram fazowy i własności termodynamiczne.

Pierwsze badania własności stopów Pd-Ni przeprowadzono na początku XX wieku [1-5]. Do chwili obecnej ukazało się szereg prac opisujących ich własności termodynamiczne, elektryczne, magnetyczne i mechaniczne.

Poniżej przedstawiono diagram fazowy zaczerpnięty z pracy [6].



Rys. 1. Diagram fazowy układu Pd-Ni [6].

Diagram jest typowy dla układu o nieograniczonej mieszalności. Linie solidus i liquidus pokrywają się w ok. 10% przedziale wokół punktu odpowiadającego 45 at.% Pd. Przy 45,4% at. zawartości Pd krzywe osiągają minimum w temperaturze 1237°C. Temperatura topnienia czystego palladu wynosi 1555°C i jest o 100° wyższa od temperatury topnienia niklu.

Dolna krzywa określa zależność temperatury Curie od składu stopu. Poniżej temperatury 354,3°C nikiel jest ferromagnetykiem. Pomimo, że krzywa punktów Curie kończy się na

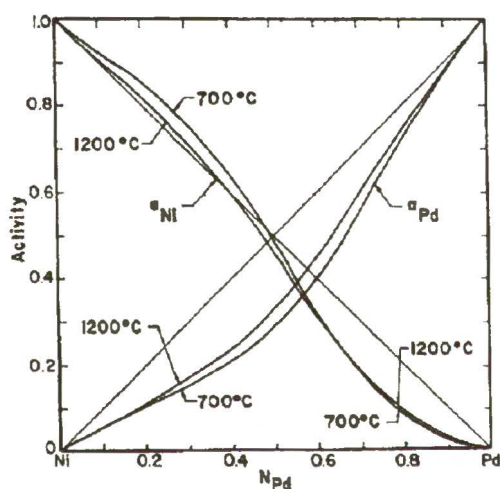
współrzędnej odpowiadającej 92% at. Pd, dane literaturowe mówią, że własności ferromagnetyczne pojawiają się przy ok. 2% zawartości Ni [7-9].

Potencjały termodynamiczne dla układu Pd-Ni w stanie stałym podane zostały po raz pierwszy w 1965 r. [10], w oparciu o pomiary potencjału ogniwa:



w temperaturach 700-1200°C. W tym samym roku ukazała się praca [11], w której tą samą metodą wyznaczono aktywności palladu i niklu i podano wartości nadmiarowego potencjału termodynamicznego mieszania (ΔG^{ex}).

Rysunek 2 przedstawia przebieg zmian aktywności cząstkowych Pd i Ni w funkcji składu stopu w temperaturach 700 i 1200°C [10].

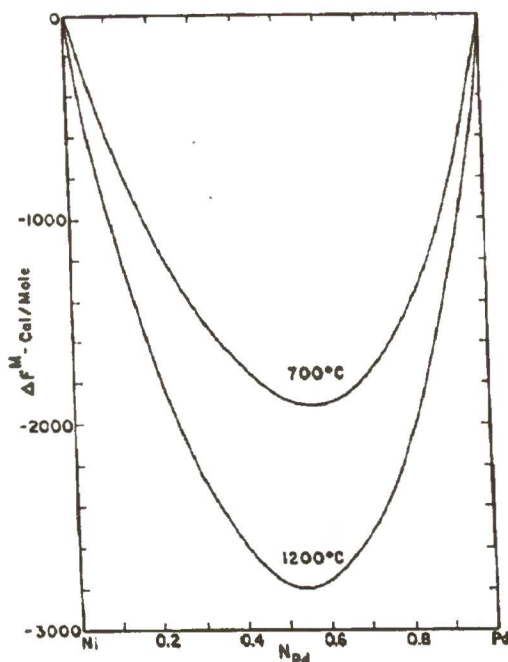


Rys. 2. Aktywność Pd i Ni w stopach Pd-Ni w temperaturach 700°C i 1200°C [10].

Z zestawienia wyników podanych w [10] i [11], odnoszących się do podanego wyżej przedziału temperatur wynika, że w Pd różnica między rzeczywistą aktywnością w stopie a aktywnością w układzie idealnym (Δa^{ex}) jest ujemna w całym zakresie składów. Dla Ni Δa^{ex} zmienia znak i jest ujemna przy nadmiarze Pd, natomiast staje się dodatnia w stopach o przewadze Ni, począwszy od pewnej wartości granicznej, zależnej od temperatury. Podwyższanie temperatury powoduje, że aktywności obu składników zbliżają się do układu idealnego, a zmiana znaku Δa^{ex} Ni następuje przy większej jego zawartości. Podobne zachowanie składników w roztworze, polegające na różnych typach odstępstwa od układu idealnego było już obserwowane w układach

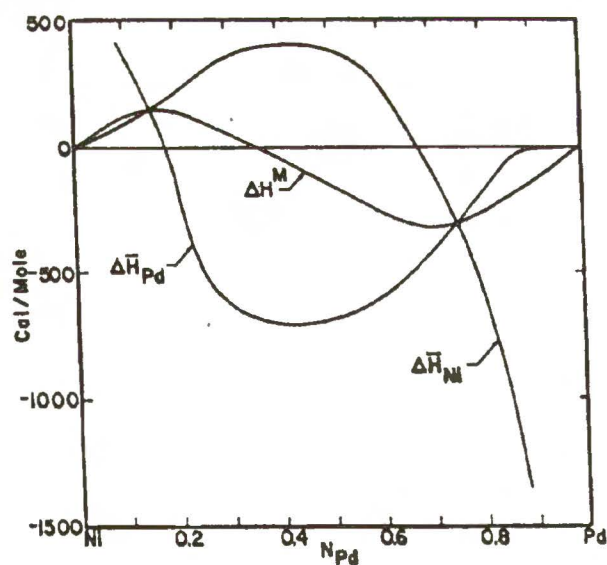
metali przejściowych z całkowicie lub prawie całkowicie zapełnioną powłoką d (np. Pt-Cu, Pt-Co, Pd-Au, Pd-Fe).

Względna cząstkowa molowa energia swobodna Ni (tj. molowa energia swobodna niklu w stopach mierzona względem czystego niklu w stanie stałym) jest liniową funkcją temperatury. Minimum względnej energii swobodnej stopów Pd-Ni przesuwa się w miarę wzrostu temperatury w kierunku połowy osi składów (rys.3).



Rys. 3. Pd-Ni. Względna molowa energia swobodna w temperaturach 700 i 1200°C [10].

Rysunek 4 przedstawia zależność entalpii mieszania (ΔH^M) oraz względnych molowych entalpii palladu i niklu ($\Delta \bar{H}_i$) od składu stopu w temperaturach 700-1200°C.

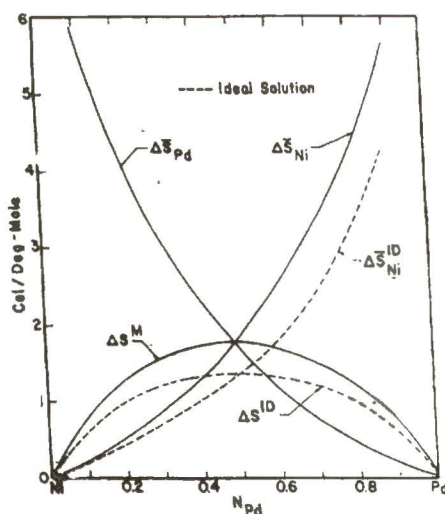


Rys. 4. Pd-Ni. Względne cząstkowe molowe entalpie ($\Delta \bar{H}_{Pd}$, $\Delta \bar{H}_{Ni}$) i entalpia mieszania ΔH^M w temperaturach 700-1200°C [10].

Względna cząstkowa molowa entalpia Ni jest dodatnia w szerokim zakresie począwszy od czystego Ni aż do ok. 35%; w obszarze wartości ujemnych wykazuje silną zależność stężeniową. Cząstkowa molowa entalpia Pd jest egzotermiczna w stopach zawierających powyżej 20% tego pierwiastka, natomiast dodatnia przy wysokich stężeniach Ni. Odnośne krzywe na rys. 4 osiągają ekstrema przy 45% zawartości Pd, co zbiega się z minimum na diagramie fazowym.

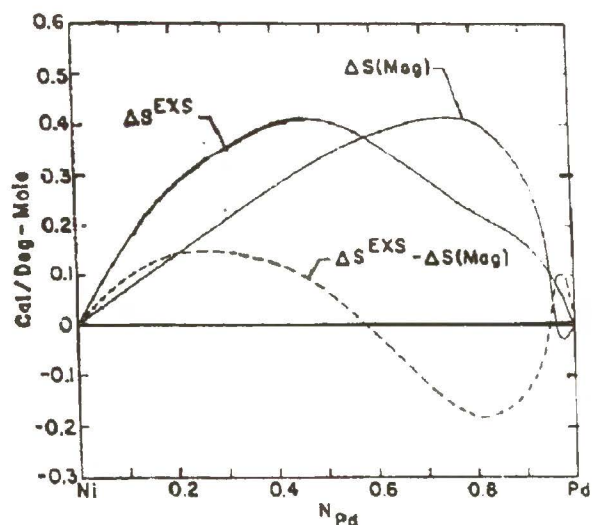
Odnośnie entalpii mieszania dane literaturowe nie są ze sobą zgodne. W [10] podano, iż entalpia mieszania jest dodatnia w stopach z przewagą niklu a ujemna w stopach zawierających ponad 40% Pd, natomiast według [12] ciepło mieszania jest dodatnie w całym zakresie składów.

Nadmiarowa entropia mieszania (rys.5) jest niewielka i przechodzi przez maksimum, które pokrywa się z minimum na diagramie fazowym. Jej dodatni znak wskazuje na to, że decydującą rolę w tworzeniu własności termodynamicznych układu Pd-Ni odgrywa struktura magnetyczna i elektronowa (pkt. I.1.2) oraz różnice średnic atomowych obu metali, a nie struktura sieciowa. Udział, jaki wnosi struktura magnetyczna w entropii mieszania przedstawiony jest na rysunku 6.



Rys. 5. Względne cząstkowe molowe entropie oraz entropia mieszania w układzie Pd-Ni w temperaturach 700-1200°C [10]. Liniami przerywanymi zaznaczono wartości tych funkcji dla układu idealnego.

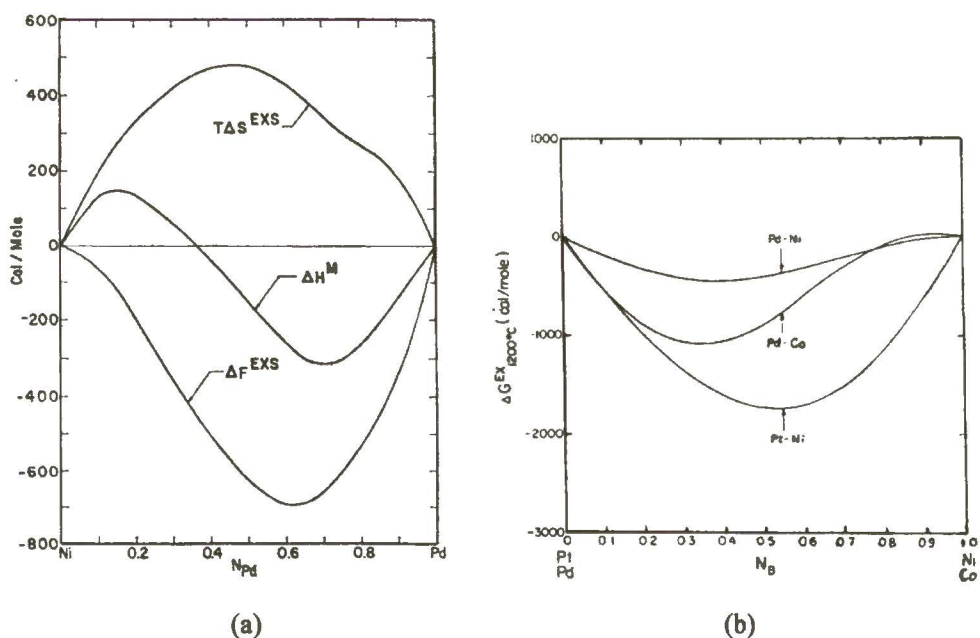
W pracy [10] oszacowano, że wkład do nadmiarowej entropii mieszania w temperaturze 900°C jest mniejszy, niż 0,3 cal/deg/mol dla stopów bogatych w Ni oraz 0,1 cal/deg/mol dla stopów bogatych w Pd.



Rys. 6. Wpływ struktury magnetycznej na wartość entropii mieszania [10].

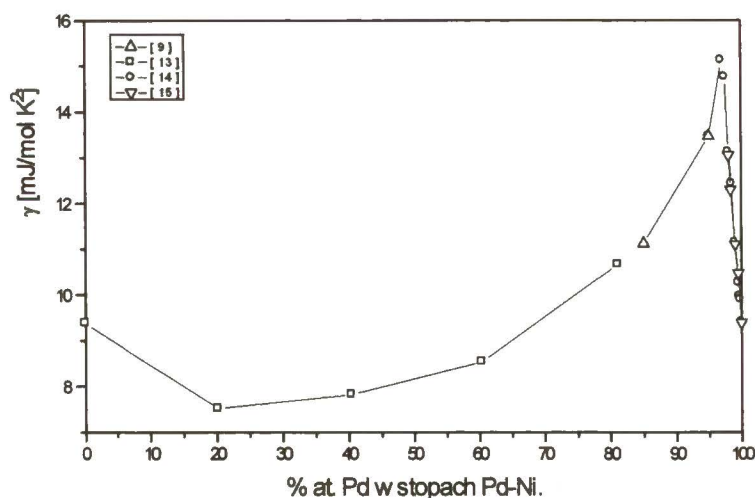
W entalpii mieszania wkład wynikający ze struktury elektronicznej i magnetycznej nie przekracza 170 cal/mol dla stopów o dużej zawartości Ni i 70 cal/mol dla stopów, w których przeważa pallad.

Pozostałe nadmiarowe funkcje mieszania – energia i entalpia swobodna są ujemne w całym zakresie stężeń, z minimum przypadającym na stop o ok. 60% zawartości Pd.



Rys 7. a/ zależność nadmiarowych funkcji termodynamicznych od składu stopu w temperaturze 900°C [10]; b/ zależność nadmiarowej energii swobodnej mieszania w temperaturze 1200°C (górna krzywa) [11].

Rysunek 8 przedstawia wartości współczynnika elektronicznego ciepła właściwego

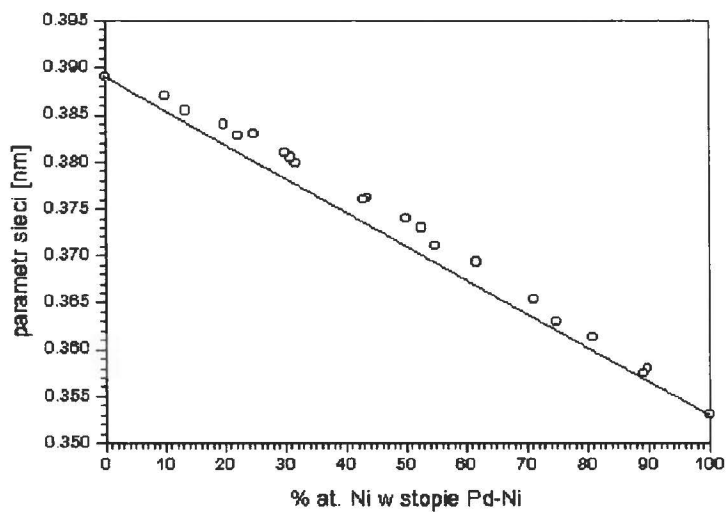


Rys. 8. Współczynnik elektronowego ciepła właściwego w stopach Pd-Ni [6].

otrzymane na podstawie pomiarów niskotemperaturowych [9, 13-15]. W szerokim zakresie stężeń (za wyjątkiem stopów, w których zawartość Pd nie przekracza 20%) współczynnik elektronowego ciepła właściwego wzrasta w miarę dodawania Pd. Odmienny przebieg wykazuje ciepło elektronowe w stopach zawierających ponad 97% Pd, w których niewielki nawet dodatek palladu powoduje znaczne obniżenie współczynnika ciepła elektronowego. Maksimum - wynoszące 15.13 mJ/mol K^2 odpowiada składowi Ni-97% Pd, dla którego temperatura Curie jest bliska zera. Ciepło właściwe w podwyższonych temperaturach badano w stopie o zawartości Ni-50% at. Pd, który poddawano uprzednio różnym typom obróbki cieplnej. Wykazano, że rodzaj obróbki, który wprowadza różnice w wewnętrznym uporządkowaniu stopu, odbija się na przebiegu temperaturowej zależności ciepła właściwego powyżej temperatury Curie. Obecność dodatkowego pików w przedziale temperatur 620-720K uzasadniana jest zmianą konfiguracji atomowej typu porządek-nieporządek.

Struktura sieciowa palladu jest strukturą kubiczną, ściennie centrowaną (fcc) [16]. Ni krystalizuje także w strukturze fcc, choć istnieją doniesienia o krystalizacji w strukturze hcp w pewnych warunkach. Stopy palladu z niklem mają strukturę fcc w całym zakresie składów [17]. Badania rentgenograficzne oraz neutronograficzne [18-19] stopów Ni-45% at. Pd, Ni-50% at. Pd oraz Ni-75% at. Pd wykazały uporządkowanie bliskiego zasięgu, jakkolwiek sugeruje się również możliwość uporządkowania dalekiego zasięgu w niskich temperaturach [20]. Na podstawie pomiarów rentgenograficznych [19] dla stopów Ni-50% Pd oraz Ni-75% Pd stwierdzono istnienie klasterów w płaszczyznach $\{100\}$ z odgałęzzeniami w kierunkach $\langle 100 \rangle$.

Badania rentgenowskie stopów w stanie ciekłym [21] wykazały właściwości zbliżone do układu idealnego. Parametr sieci stopów Pd-Ni zmienia się ze składem w przybliżeniu liniowo (rys.9), wykazując nieznaczne - dodatnie odstępstwa od prawa Vegarda.



Rys. 9. Parametr sieci stopów Pd-Ni [16].

1.2. Własności elektronowe i magnetyczne.

Pallad i nikiel są metalami przejściowymi i należą do tej samej grupy układu okresowego. Szereg własności wspólnych, jakie posiadają metale przejściowe, wynika z obecności w ich strukturze pasma d. Różnice natomiast związane są głównie z położeniem poziomu Fermiego - gęstość stanów na poziomie Fermiego określa elektronowe ciepło właściwe, własności transportowe (przewodnictwo elektryczne, efekt Halla itp.), dodatnią podatność magnetyczną typu Pauliego oraz warunkuje ferromagnetyzm.

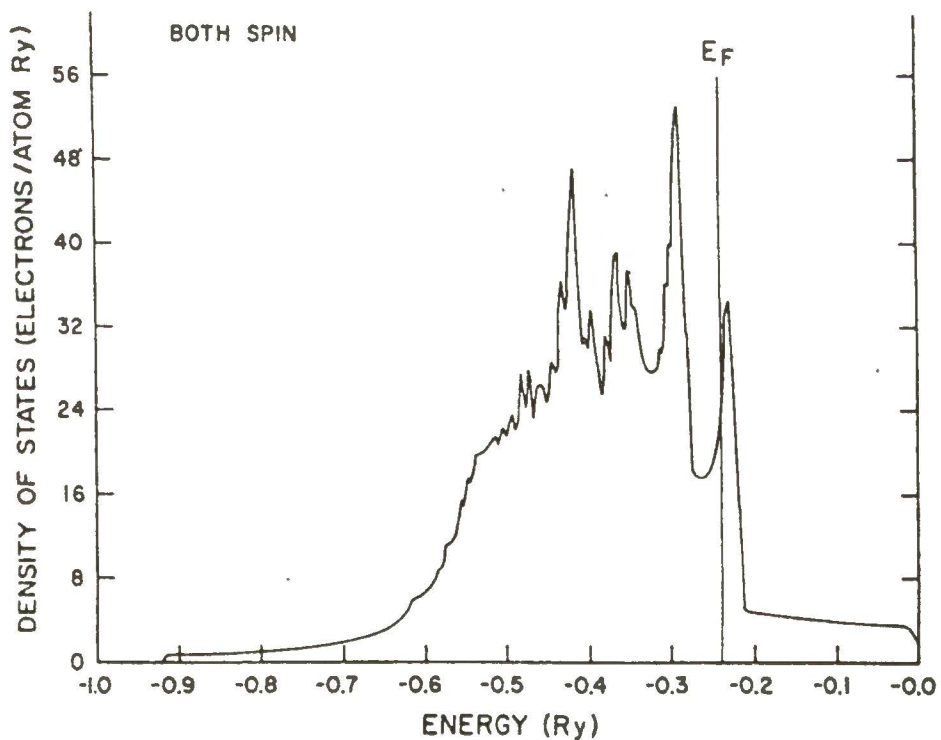
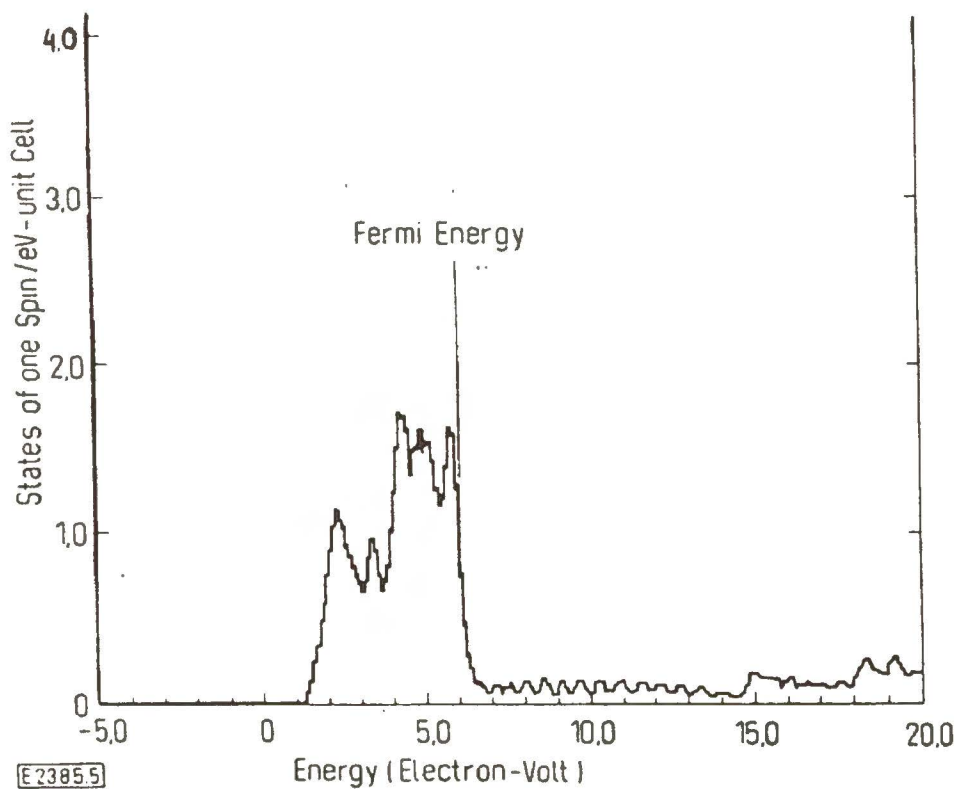
W palladzie poziom Fermiego położony jest nieco poniżej wierzchołka pasma d, w obszarze o dużej gęstości stanów (rys.10), dlatego pallad jest silnym paramagnetykiem oraz posiada wysokie elektronowe ciepło właściwe. Liczba dziur w paśmie 4d wynosi ok. 0.6/1 atom i są one rozmieszczone równomiernie w obu podpasmach. W przewodnictwie elektrycznym palladu główny udział biorą elektrony s. Ich rozproszeniem sprzyja znaczna ilość niezajętych stanów w paśmie d, co jest przyczyną dużej wartości oporu właściwego.

Poziom Fermiego w niklu leży również poniżej wierzchołka pasma d, rozszczepionego ze względu na spin. Energie podpasem $3d\uparrow$ i $3d\downarrow$ są rozsunięte w wyniku oddziaływania wymiany. Pasma $3d\uparrow$ jest całkowicie zapełnione, natomiast pasmo $3d\downarrow$ zawiera 4.46 elektronów i 0.54 dziury. Przyjmuje się też, że pasmo 4s zawiera w przybliżeniu równą liczbę elektronów o obu kierunkach spinu. Konsekwencją nadwyżki obsadzenia podpasma $3d\uparrow$ względem podpasma $d\downarrow$ w temperaturach poniżej temperatury Curie jest wypadkowy moment magnetyczny $0.54\mu_B$ na atom oraz przewaga udziału elektronów $s\uparrow$ w przewodnictwie elektrycznym.

Problem powiązania własności ze strukturą jest na tyle złożony, że nawet w przypadku układu Pd-Ni, który jest bardzo zbliżony do układu idealnego, nie stworzono jak dotąd spójnej teorii. Mimo, że większość prac nt. układu Pd-Ni powstała do I połowy lat 70-tych, w literaturze podstawą dyskusji jest najczęściej model sztywnych pasm Motta [22], w którym przewodnictwo elektryczne związane jest z gęstością stanów na poziomie Fermiego równaniem:

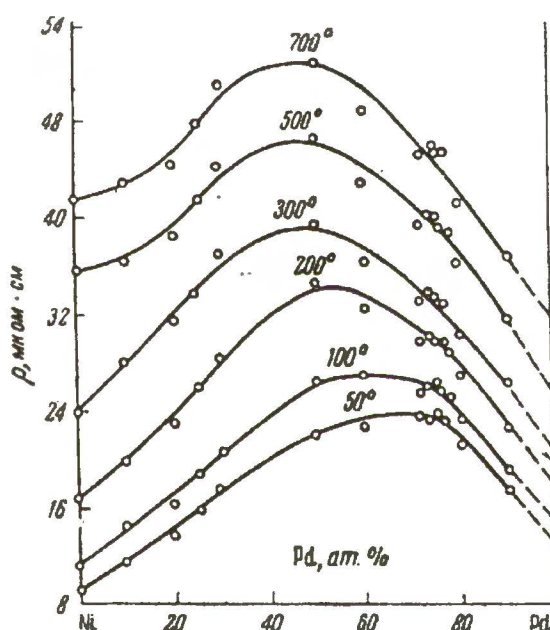
$$\sigma = const. \frac{1}{N_d(E)} = const. \frac{1}{(E_0 - E_F)^{1/2}}; \quad (1)$$

gdzie $N_d(E)$ - gęstość stanów w paśmie d, E_0 - maksymalna energia elektronu w paśmie, E_F - energia Fermiego. Jednocześnie w metalach przejściowych opór traktuje się jako wypadkową dwu wkładów, tj. rozpraszania typu s-s oraz rozpraszania s-d, przy czym ze względu na dużą masę efektywną dziur w paśmie d przewodnictwo w tym paśmie jest o rząd wielkości mniejsze od



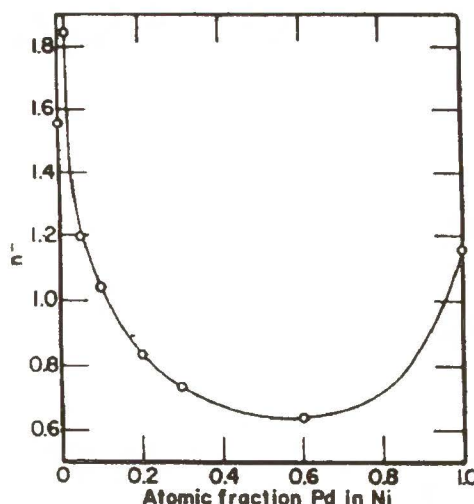
Rys. 10. Porównanie gęstości stanów w palladzie (górny wykres) [23] i niklu [24].

przewodnictwa w paśmie s. (Pamiętając o tym, że występuje hybrydyzacja i w istocie nie ma czystych stanów s, p, i d; pod pojęciem „pasma d” rozumie się tę część struktury pasmowej, która charakteryzuje się dużą gęstością stanów.) Wynika stąd, że w stopach dwuskładnikowych opór właściwy powinien być proporcjonalny do ułamka dodatku stopowego wg prawa Nordheima: $\rho \approx x(1-x)$ i maksymalną wartość oporu powinien posiadać stop o jednakowej zawartości składników. W stopach Pd-Ni tego typu zależność ma miejsce wyłącznie w wysokich temperaturach (rys.11) [25], natomiast w niskich temperaturach oraz temperaturze pokojowej maksimum oporu przypada na stop o zawartości ok. 70% at. Pd [26]. Przesunięcie maksimum oporu wyjaśnia się w ten sposób, że dodanie do niklu palladu powoduje udostępnienie do rozproszeń elektronów s drugiego podpasma - $d \uparrow$.



Rys. 11. Izotermy oporu właściwego w stopach Pd-Ni [25].

Niezależne badania z wykorzystaniem efektu Halla [27] wykazały, że maksimum oporu pokrywa się z maksimum wartości bezwzględnej stałej zwyczajnej Halla, skąd również wynika, że w stopie Ni-70% Pd efektywna liczba nośników ładunku jest najmniejsza (rys.12). Ujemny znak stałej zwyczajnej Halla w całym zakresie stężeń określa elektronowy charakter przewodnictwa.

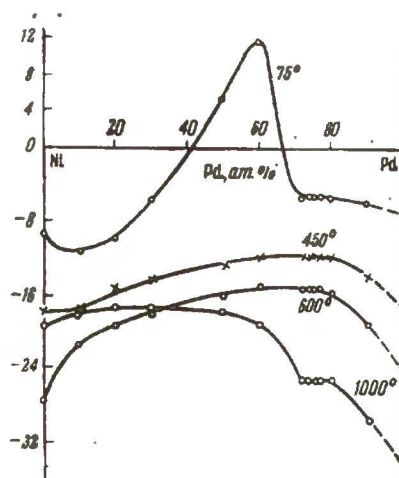


Rys. 12. Efektywna liczba elektronów przypadająca na 1 atom w stopach Pd-Ni w $T=4$ K [27].

Izotermy oporu właściwego oraz współczynnika temperaturowego oporu [25] są ciągłymi funkcjami stężeń, a więc mają przebiegi typowe dla roztworów stałych o nieograniczonej mieszalności. W podwyższonych temperaturach stopy w całym zakresie stężeń spełniają regułę Matthiessena.

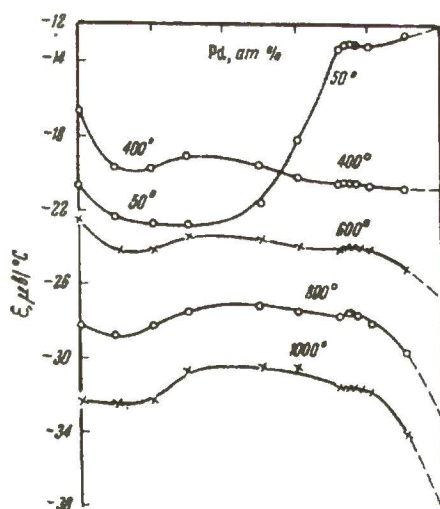
(Opór właściwy metali jest wypadkową dwu składników: oporu fononowego oraz oporu spowodowanego rozpraszaniem fali elektronowej na defektach sieci. Gdy koncentracja defektów jest mała, opór fononowy jest niezależny od liczby defektów i składowa rozpraszania na defektach nie zależy od struktury.)

Na rysunkach 13 i 14 przedstawiono zależności stężeniowe wielkości termoelektrycznych otrzymane przez Jazleva [25].



Rys. 13. Izoterm współczynnika Thomsona w stopach Pd-Ni [25].

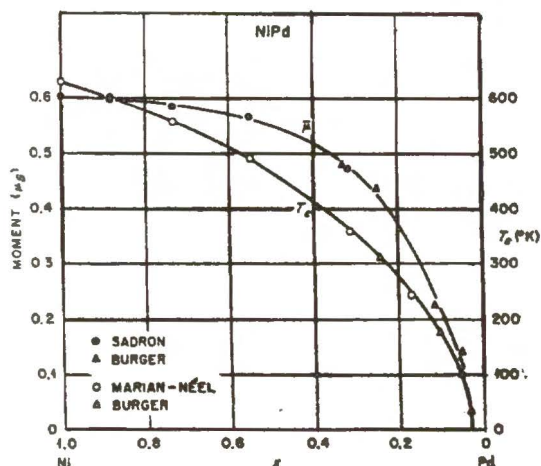
Przebiegi izoterm na rysunkach 13 i 14 są także charakterystyczne dla roztworów stałych o nieograniczonej wzajemnej mieszalności. Ujemny znak absolutnej siły termoelektrycznej (rys.14) potwierdza elektronowy charakter przewodnictwa. Wang [28] opierając się na modelu Motta przedstawił teorię zależności absolutnej siły termoelektrycznej od składu dla różnych stopów metali przejściowych biorąc pod uwagę liczby elektronów i dziur oraz przesunięcie poziomu Fermiego. Dodanie palladu do niklu powinno powodować, że siła termoelektryczna niklu przyjmowałaby wartości coraz bardziej ujemne, z minimum położonym przy składzie Ni-55%Pd co nie zgadza się jednak z doświadczeniem.



Rys. 14. Izoterm absolutnej siły termoelektrycznej w stopach Pd-Ni [25].

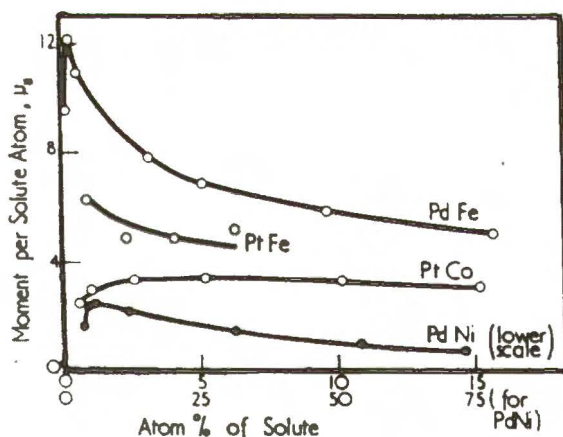
Podstawowych informacji dotyczących struktury magnetycznej stopów Pd-Ni dostarczyły pomiary momentu magnetycznego [9,15], podatności magnetycznej [3] oraz temperatury Curie

[9,25]. Jak wspomniano, jedynie stopy o zawartości niklu mniejszej, niż 2% nie posiadają własności ferromagnetycznych. Średni moment magnetyczny, podobnie, jak temperatura Curie, wykazuje największe zmiany w obszarze dużych stężeń palladu (rys. 15).



Rys. 15. Średni moment magnetyczny w stopach Pd-Ni [29].

Ciekawym zjawiskiem, zaobserwowanym zarówno w stopach palladu z niklem, jak również w stopach Pd-Fe, Pt-Co i Pt-Fe jest polaryzacja spinowa. Rysunek 16 przedstawia zależność stężeniową momentu magnetycznego przypadającego na 1 atom domieszki w stopach palladu z niklem i żelazem oraz platyny z kobaltem i żelazem [7].



Rys. 16. Zależność momentu magnetycznego przypadającego na 1 atom dodatku stopowego w funkcji zawartości tego dodatku w stopach Pd i Pt. Dolna skala odnosi się do układu Pd-Ni [7].

Moment magnetyczny zlokalizowany na atomie ferromagnetycznym powoduje polaryzację spinową oraz wzmocnienie amplitud fluktuacji spinów w bezpośrednim sąsiedztwie. W wyniku

nakładania się spolaryzowanych obszarów powstaje dalekozasięgowe uporządkowanie magnetyczne o dużej wartości momentu magnetycznego, stąd moment magnetyczny przypadający na 1 atom domieszki jest niekiedy kilkakrotnie wyższy, niż moment magnetyczny czystej domieszki w stanie ferromagnetycznym. Krzywe zależności stężeniowej posiadają maksima przy niskich zawartościach domieszki. W stopie Pd-Ni obszar występowania maksimum momentu magnetycznego w przybliżeniu pokrywa się z obszarem występowania maksimum elektronowego ciepła właściwego (rozdz. I.1.1). To zjawisko na gruncie mechaniki kwantowej wyjaśnia się to w ten sposób, że oddziaływanie fal spinowych z elektronami d prowadzi do zwiększenia masy efektywnej tych elektronów, a tym samym do wzrostu elektronowego ciepła właściwego [9]. Schindler i Macklert [15] wskazali natomiast na zmiany w strukturze pasmowej palladu powstałe w efekcie tworzenia stopów. Dodanie do palladu niewielkiej ilości niklu, powoduje, że poziom Fermiego przesuwa się w stronę niższych energii, tj. do obszaru o największej gęstości stanów.

Z większości przedstawionych dotąd własności termodynamicznych, strukturalnych oraz danych dotyczących przewodnictwa elektrycznego wynika, że pallad z niklem tworzą układ stopowy zbliżony do układu idealnego. O niewielkich odstępstwach od idealności świadczą pomiary potencjałów termodynamicznych, przewodnictwa, współczynnika temperaturowego oporu, siły termoelektrycznej oraz współczynnika Thomsona.

2. Wodorki w układzie Pd-Ni.

2.1. Wodorek palladu.

2.1.1. Własności strukturalne i termodynamiczne.

Wodorek palladu jest jednym z najlepiej poznanych dotychczas wodorków. Jego odkrycie nastąpiło w 1866 roku, podczas badań nad przenikaniem wodoru przez warstwy różnych metali przejściowych [30,31]. W sieci palladu wodór cechuje duża rozpuszczalność - pod ciśnieniem 1 atm. (w $T=30^{\circ}\text{C}$) stosunek atomowy H/Pd wynosi 0,704 [32]. Jako jedyny metal z VIII grupy układu okresowego pallad tworzy wodorek pod ciśnieniem niższym od atmosferycznego (tj. 2×10^{-2} atm.), a zmiany oporu elektrycznego, świadczące o absorpcji wodoru, rejestrowane są do ciśnień przekraczających 2×10^4 atm. (co odpowiada lotności powyżej 10^9 atm. [33]). Rozpuszczanie zachodzi więc w przedziale ciśnień o rozpiętości 6 rzędów i aktywnościach w zakresie 11 rzędów wielkości.

Z badań neutronograficznych fazy β [34] oraz badań fazy α przeprowadzonych metodą kanałowania [35] wiadomo, że wodór sieci palladu zajmuje luki oktaedryczne. (Pod pojęciem fazy α rozumie się roztwór wodoru w metalu, natomiast faza β - oznacza wodorek.)

Potencjał chemiczny wodoru w palladzie jest sumą trzech składników:

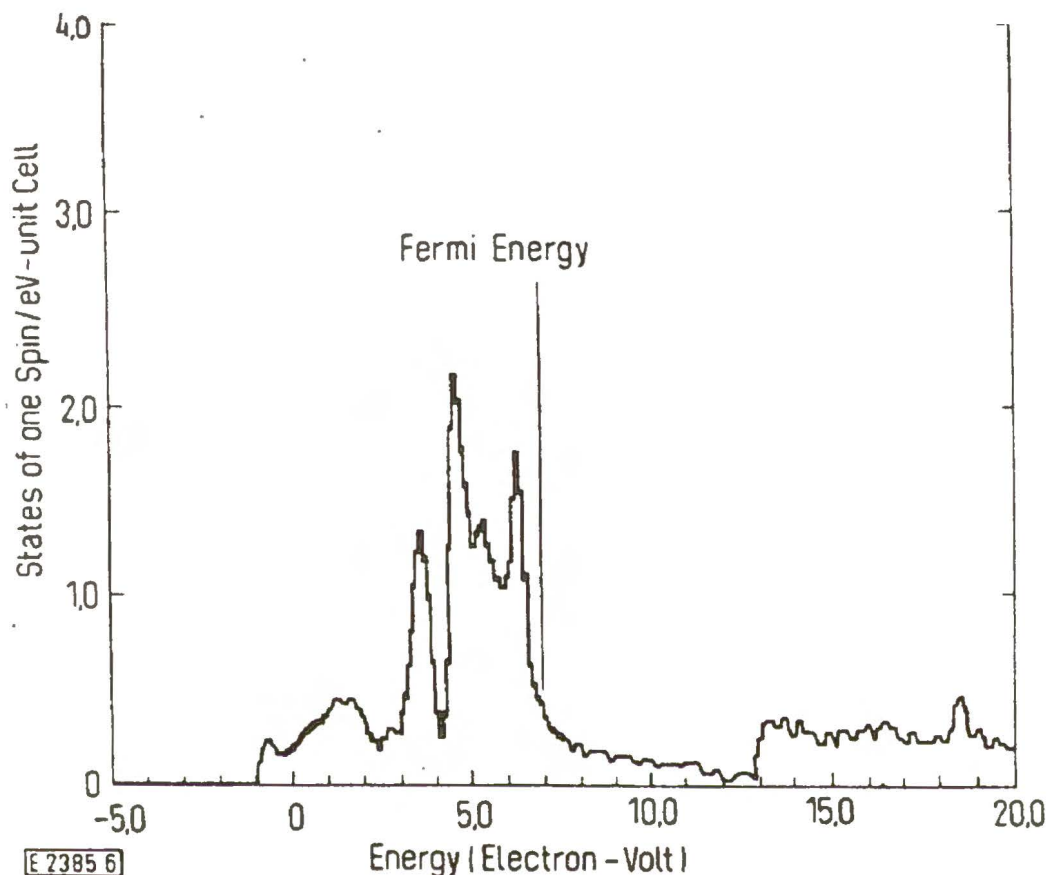
$$\mu_H = \mu_H^0 + RT \ln \frac{n}{1-n} + \Delta\mu_H; \quad (n=H/Pd) \quad (1)$$

tj. potencjału standardowego (μ_H^0), czynnika konfiguracyjnego, związanego ze statystycznym rozmieszczeniem atomów w sieci oraz z wyrazu określającego odstępstwo od układu idealnego. Ten ostatni zapisywany jest w postaci sumy [36-37]:

$$\Delta\mu_H = \Delta\mu_e + \Delta\mu_{H^+} \quad (2)$$

Atom wodoru występuje w sieci w formie protonu ekranowanego ładunkiem, który jest zdelokalizowany i zajmuje po części stany w paśmie 4d, a po części w paśmie 5s metalu. (Według dwu przeciwstawnych modeli wodór w sieci palladu może występować w formie jonów H^+ oraz H^- . Przedstawiony tu opis opiera się na modelu protonowym [38]). Jedną z konsekwencji pojawienia się w metalu dodatkowego ładunku jest przesunięcie poziomu Fermiego w stronę wyższych energii (rys.17). W równaniu (2) odbiciem tego faktu jest składnik $\Delta\mu_e$. Udział tego składnika wzrasta ze stężeniem wodoru i staje się szczególnie istotny przy stosunkach atomowych przekraczających wartość 0.6 (rys. 18).

Konsekwencją obecności wodoru w sieci są także naprężenia, wywołane rozszerzaniem luk oktaedrycznych ($\Delta\mu_{H^+}$). Naprężenia sieciowe indukują przyciąganie między atomami wodoru, co



Rys. 17. Gęstość stanów dla wodoru palladu wg pracy [23].
(vide rys. 10 rozdz. I.1.2.)

powoduje tworzenie klastrow a przy określonych warunkach temperatury i składu prowadzi również do rozdziału faz.

W warunkach równowagi pomiędzy gazowym wodorem a fazą metaliczną z równania (1) otrzymuje się związek pomiędzy stężeniem a ciśnieniem w postaci:

$$\ln \sqrt{p_{H_2}} = \ln \left(K \frac{n}{1-n} \right) + \frac{1}{RT} (\Delta\mu_{H^+} + \Delta\mu_e). \quad (3)$$

gdzie: K - stała równowagi dana wzorem:

$$K = \exp[(\mu_H^0 - 1/2\mu_{H_2}^0) / RT]$$

Przy pominięciu ostatniego wyrazu w równaniu (3), (tj. gdy $n \rightarrow 0$) powyższe równanie sprowadza się do prawa dla roztworu idealnego. W zakresie niskich stężeń ($0 < n \leq 0.02$) zakłada

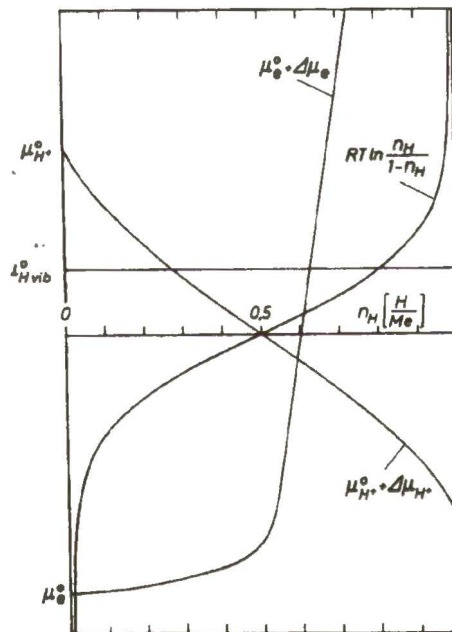


się, że odstępstwo od idealności jest liniową funkcją n ($\Delta\mu_{H^+} = E(T)n$) i izotermy układu Pd-H opisuje się równaniem:

$$\ln \sqrt{p_{H_2}} = \ln \left(K \frac{n}{1-n} \right) + \frac{E(T)n}{RT} \quad (4)$$

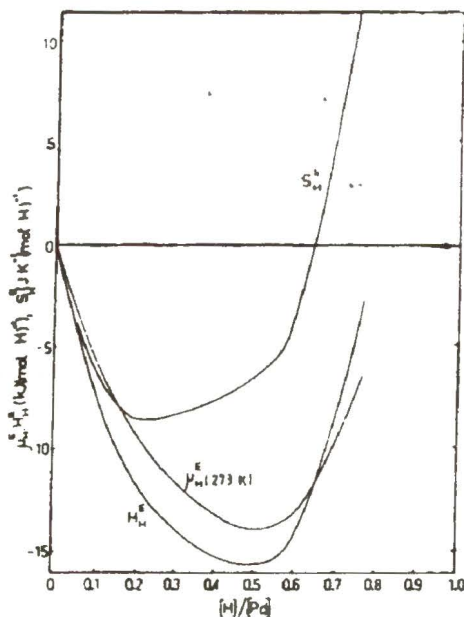
Przy koncentracjach wodoru - w zakresie $n \leq 0.6$ wypełnianie elektronami pasma 4d powoduje stopniowy wzrost udziału $\Delta\mu_e$ w nadmiarowym potencjale termodynamicznym. Wzrost ten - jak już wspomniano - staje się następnie bardzo gwałtowny dla n przybierających wartości powyżej 0.6, tzn. wtedy, gdy po całkowitym obsadzeniu pasma 4d następuje obsadzanie pasma 5s (rys. 19). Izotermy w tym obszarze stężeń przybierają prostą formę logarymiczną:

$$\ln p = -a(T) + b(T)n; \quad a, b > 0 \quad (5)$$



Rys. 18. Składowe potencjału chemicznego wodoru w palladzie [39].

Cząstkowy nadmiarowy potencjał chemiczny wodoru w palladzie wraz z nadmiarową entropią i entalpią przedstawia rys.19.



Rys. 19. Częstkowe nadmiarowe potencjały termodynamiczne wodoru w układzie Pd-H w przedziale temperatur 0-300°C [40,41].

Cząstkowa molowa nadmiarowa energia oraz entalpia swobodna wodoru przybierają wartości ujemne począwszy od fazy α aż do stężeń przekraczających wartość 0.7. Minimum dla obu krzywych przypada na obszar dwufazowy, w którym stosunek wodoru do metalu wynosi ok. 0.5. Znak cząstkowej nadmiarowej entropii zmienia się przy stężeniu równym 0.6.

Analizę termodynamiczną wodorków palladu o stężeniach powyżej 0.7 podał Baranowski [42], posługując się pojęciami aktywności i uwzględniając objętość molową wodoru w metalu w wyrażeniach na potencjały chemiczne.

$$\frac{1}{2} \mu_{H_2(g)} = \frac{1}{2} (\mu_{H_2(g)}^0(T) + RT \ln p_{H_2} f) \quad (6)$$

$$\mu_{H(m)} = \mu_{H(m)}^0(T) + RT \ln a_{H(m)} + V_{H(m)}(p - p_0) \quad (7)$$

Po przyrównaniu potencjału chemicznego wodoru w fazie gazowej (6) i metalicznej (7) zależność stężenia wodoru w metalu od ciśnienia ma postać:

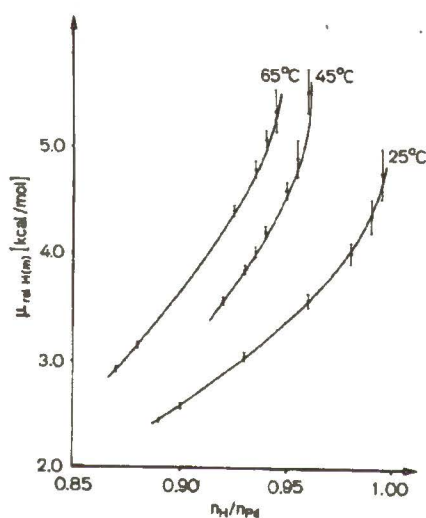
$$\ln p_{H_2} + \ln f_{H_2(g)} = A + 2 \ln \frac{n}{n_{\max} - n} + \frac{2V_{H(m)}}{RT} (p - p_0) + 2B n \quad ; \quad \text{gdzie:} \quad (8)$$

$$A = \frac{2\mu_{H(m)}^0(T) - \mu_{H_2(g)}^0(T)}{RT} \quad , \quad B - \text{stała}$$

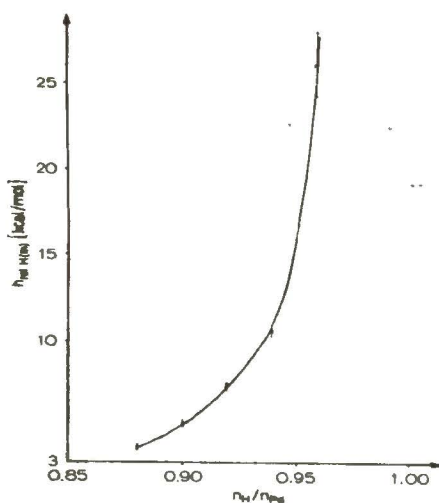
W przypadku, gdy $n_{\max} = 1$ (tj. pod ciśnieniami 200-1500 atm. w temperaturze 25°C) wzór (8) redukuje się do:

$$n = a + b \log p_{H_2} f_{H_2(g)}. \quad (9)$$

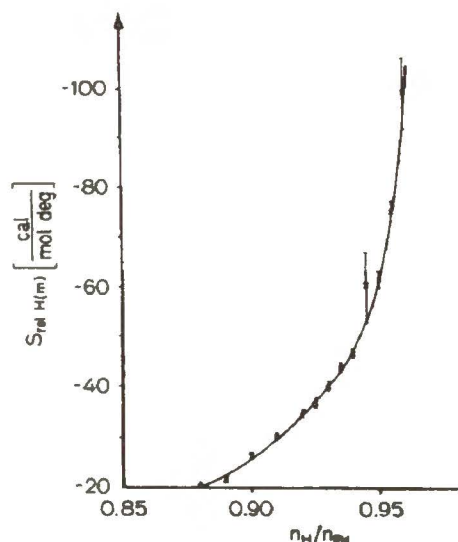
Krzywe na rysunkach 20-22 ilustrują zależność stężeniową cząstkowych molowych potencjałów termodynamicznych (tj. różnic między molowym potencjałem termodynamicznym wodoru w fazie metalicznej a potencjałem standardowym w fazie gazowej) wodoru w fazie β . Charakterystyczną cechą tych potencjałów jest silny wzrost w funkcji stężenia wodoru, który odzwierciedla jednocześnie silną zależność koncentracji od ciśnienia w podanym zakresie stężeń.



Rys. 20. Względna cząstkowa molowa energia swobodna wodoru w fazie metalicznej jako funkcja koncentracji [42].

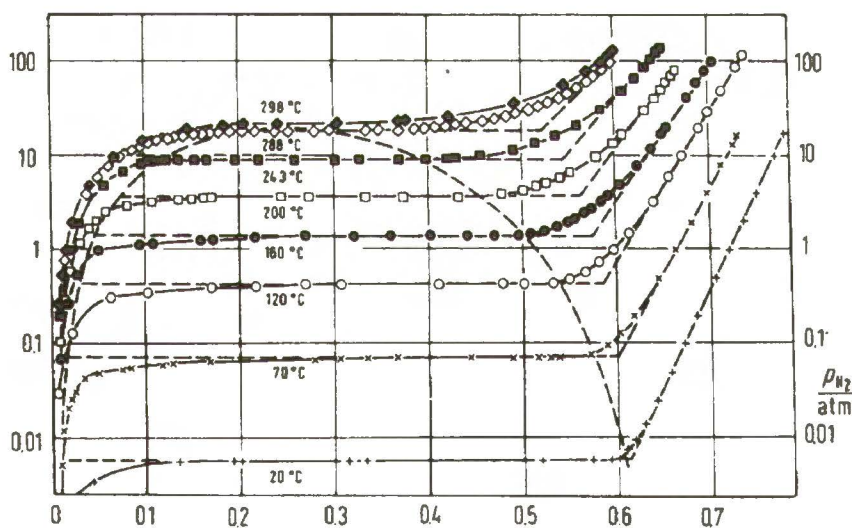


Rys. 21. Względna cząstkowa molowa entalpia wodoru w fazie metalicznej jako funkcja koncentracji [42].



Rys. 22. Względna cząstkowa molowa entropia wodoru w fazie metalicznej jako funkcja koncentracji [42].

Rysunek 23 przedstawia izotermę absorpcji wodoru w palladzie w temperaturach 20-298°C [38].



Rys. 23. Izotermę absorpcji wodoru w palladzie w temperaturach 20-298°C [38].

Obszary niskich stężeń wodoru odpowiadają fazie α . W temperaturze 25°C graniczna zawartość wodoru w tej fazie oznaczana jako α_{\max} określona jest stosunkiem atomowym H/Pd=0.08÷0.03. Tworzeniu się fazy α towarzyszy nieznaczna zmiana parametru sieci – od 3.840Å do 3.894Å. Wraz z podwyższaniem ciśnienia układ zbliża się do stanu reprezentowanego na wykresie linią plateau. Jest to obszar dwufazowy, składający się z fazy α oraz wodorku. Koniec

współistnienia faz α i β wyznacza tzw. fazę β_{\min} . Utworzeniu nowej fazy towarzyszy wzrost stosunku atomowego H/Pd do wartości $0.55 \div 0.608$. Zapełnianiu się pasma d (orbitali antywiązących) towarzyszy osłabienie wiązania tak, że następuje również skokowy wzrost stałej sieciowej do wartości $4.013 \div 4.025 \text{ \AA}$ [44]. Przemianie nie towarzyszy zmiana typu struktury krystalograficznej. (Prócz omówionych tutaj faz występujących w układzie Pd-H w umiarkowanych temperaturach istnieją także dwie odmiany niskotemperaturowe fazy β : tetragonalna A_2B_2 o prototypie $\text{PdH}_{0.5}$ oraz tetragonalna A_4B o prototypie Ni_4Mo [45].) W obszarze powyżej plateau, absorpcja wodoru i wzrost parametru sieciowego zachodzi dalej w szerokim przedziale ciśnień a skład stechiometryczny w temperaturze pokojowej osiągany jest przy ciśnieniu rzędu ok. 25 kbar [46].

Absorpcja wodoru w palladzie jest procesem egzotermicznym, dlatego przy podwyższaniu temperatury maleje rozpuszczalność w fazie α i wzrasta ciśnienie tworzenia fazy β . Ciśnienie rozkładu fazy β (uważane za ciśnienie równowagowe) jest niższe od ciśnienia tworzenia i również ulega podwyższeniu ze wzrostem temperatury. Tę zależność opisuje równanie:

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (10)$$

w którym (w zakresie temperatur -80°C

do 300°C)- entalpia mieści się w przedziale $9.3\text{-}9.8 \text{ cal/molH}_2$ a wartość entropii wynosi ok. $22 \text{ cal/molH}_2\text{K}$ [38,47].

Parametry krytyczne układu Pd-H wg wyników zestawionych w pracy [48] mają wartości średnie: $T_c=564\text{K}$, $p_c=20$, $n_c=0.26$. Dla układu Pd-D średnie parametry krytyczne wynoszą: $T_c=553\text{K}$, $p_c=37\text{b}$, $n_c=0.26$.

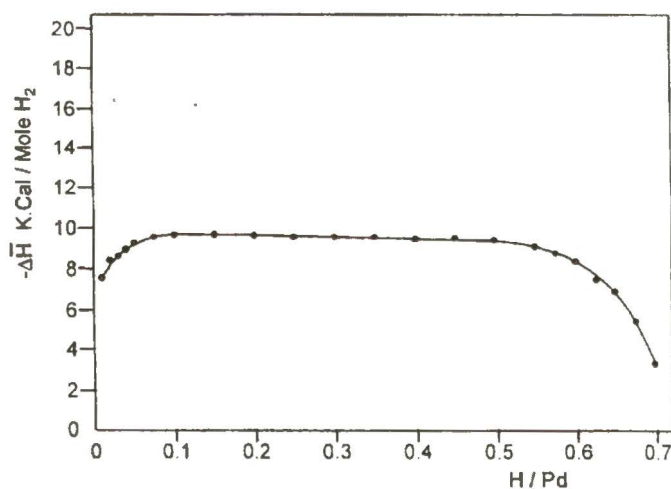
W związku z bardzo wczesnym odkryciem wodorku palladu jego własności termodynamiczne były przedmiotem bardzo wielu prac. (Bogaty wykaz literatury znajduje się w pracach [38] i [48].) Zdarza się jednak, że prezentowane wyniki wykazują istotne różnice (np. dane nt. entalpii tworzenia fazy β - vide [49]). Tabela I przedstawia funkcje termodynamiczne tworzenia fazy wodorkowej, zaczerpnięte z pracy przeglądowej Lewisa [48].

Tabela I. Funkcje tworzenia wodorków palladu.

Układ	ΔH kJ/mol H	ΔS J/mol H K	ΔG kJ/mol (H)
Pd-H	-19,5±0,12	-46,2±0,6	-5,7
Pd-D	-17,7±0,12	-46,7±0,6	-3,8
Pd-T	-16,1±0,55	-45,2±1,6	-2,6

Standardowa molowa energia swobodna tworzenia fazy β jest ujemna i wzrasta w przypadku izotopów wodoru o większej masie atomowej, ponieważ reakcje tworzenia z deuterem i trytem przebiegają pod wyższym ciśnieniem.

Pomiary kalorymetryczne ciepła absorpcji przeprowadzone do fazy β o stężeniu 0.7 wykazały, że największa wartość entalpii przypada na obszar dwufazowy [50]. Obniżenie efektu cieplnego w obrębie fazy β wynika ze wzrostu energii oddziaływań H-H oraz stopniowego obsadzania elektronami stanów 5s o wyższej energii.



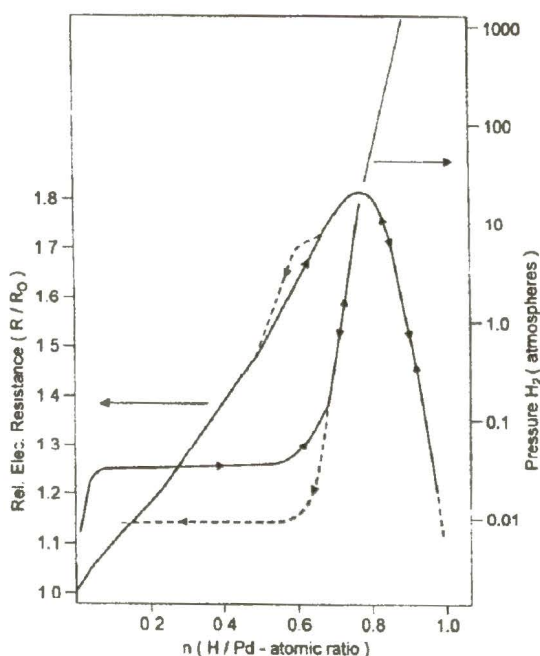
Rys. 24. Entalpia absorpcji wodoru w palladzie [50].

Molowe ciepło właściwe wodorku palladu o składach 0.5-0.89 wykazuje anomalię typu λ w temperaturze 55K [51-53]. Z maksimum na krzywej zależności temperaturowej ciepła właściwego pokrywają się także położenia maksimum innych wielkości fizycznych, takich jak: opór elektryczny, termosila, stała Halla oraz moduł sprężystości [54].

2.1.2. Własności elektronowe i magnetyczne.

Podobnie, jak to ma miejsce w przypadku dodania do palladu składnika stopowego, różnice własności układu Pd-H w stosunku do czystego palladu wynikają ze zmian powstałych pod wpływem wodoru w strukturze pasmowej (I.2.1.1). Niestechiometryczny wodorek palladu wykazuje podobieństwo własności do całkowicie mieszalnego, substytucyjnego układu Pd-Ag.

Układ Pd-H wykazuje silną zależność przewodnictwa elektrycznego od składu. Pomiaru oporu elektrycznego w temperaturze pokojowej wykazały liniowy wzrost w funkcji stosunku atomowego H/Pd z maksimum położonym przy stężeniu ok. 0.7 (rys.25). Względny przyrost oporu w tym punkcie wynosi 80% i jest wynikiem zmian oporu pozostałościowego, który osiąga najwyższą wartość również przy stężeniu 0.7 [55]. Czynnikiem pomijalnym jest natomiast rozpraszanie fononowe. Za uzasadnieniem tej tezy przemawia fakt, że współczynnik temperaturowy oporu posiada maksimum już przy stężeniu równym 0.1 a przy składzie, w którym pojawia się maksimum oporu - wartość tego współczynnika jest 2x mniejsza, niż w czystym palladzie [31,56]. Przy stężeniach przekraczających wartość 0.7, co odpowiada czystej fazie β - spadek oporu jest wynikiem poprawy periodyczności sieci oraz wyeliminowaniem rozprożeń typu s-d.

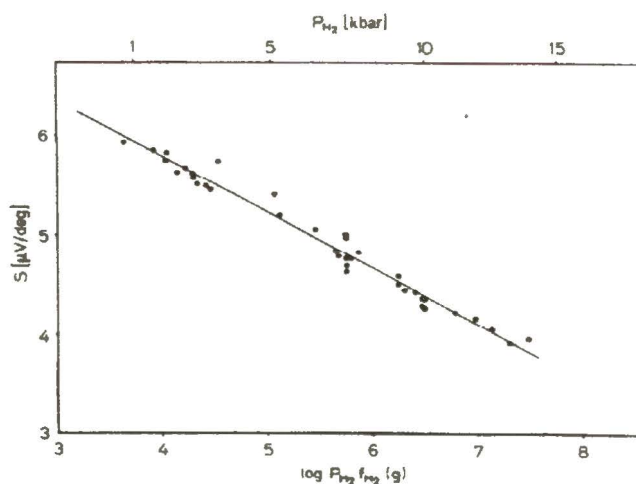


Rys. 25. Zależność oporu elektrycznego od stosunku H/Pd
T= 25°C [48,55].

Badając opór elektryczny oraz absolutną siłę termoelektryczną w wodorkach o stężeniach 0.5-0.7 [57,42] w temperaturach rzędu 50-70K zauważono maksima, pokrywające się z położeniami maksimum ciepła właściwego. Przy obniżaniu zawartości wodoru maksima przemieszczają się w stronę wyższych temperatur i są coraz słabsze. Skośkiewicz [57] stwierdził, że ta anomalia nie występuje również dla stosunków atomowych wyższych, niż 0.9.

W literaturze podano kilka interpretacji tego zjawiska. Ferguson [58] stwierdził metodą neutronograficzną, że w niskich temperaturach następuje przemieszczenie wodoru z luk oktaedrycznych do luk tetraedrycznych. Brodowsky [59] wskazuje na powstawanie w niskich temperaturach obszarów stechiometrycznych wodorku palladu, podczas gdy w temperaturach wysokich rozmieszczenie wodoru jest stochastyczne. Przyczyną może być także powstawanie cząstek PdH₂, które w temperaturze ok. 55K zmieniają sposób drgań od libracji (T<55K) do zahamowanej rotacji (T>55K) [51-53, 57,60]. Wodorki o stężeniach przekraczających wartość 0.83 posiadają własności nadprzewodzące [61].

Zmiany zachodzące pod wpływem wodoru w strukturze elektronowej palladu odbijają się także w wartościach absolutnej siły termoelektrycznej. W temperaturze pokojowej absolutna siła termoelektryczna czystego palladu ma wartość $-6.8\mu\text{V/K}$. Pomiary wykonane w zakresie ciśnień 1-15000 atm. wykazały, że w fazie β absolutna siła termoelektryczna jest malejącą funkcją liniową logarytmu lotności [57] (rys.26).



Rys. 26. Zależność absolutnej siły termoelektrycznej od logarytmu lotności. $T=30^{\circ}\text{C}$ [57].

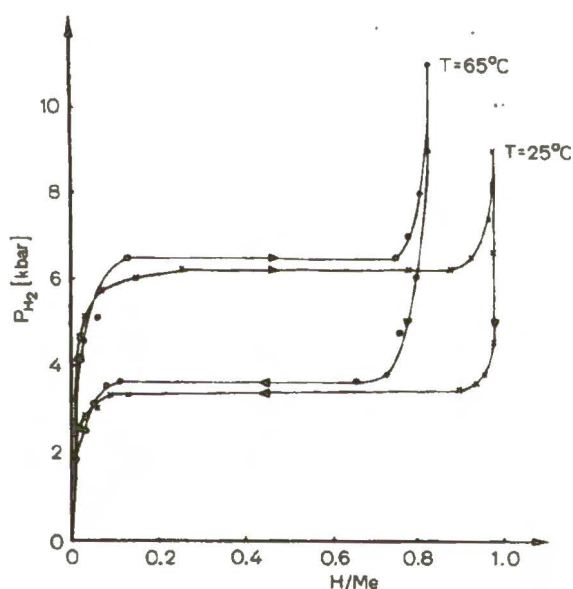
Zmiany własności magnetycznych palladu pod wpływem wodoru polegają na utracie paramagnetyzmu i przejściu w stan diamagnetyczny. Podatność magnetyczna, wynosząca dla czystego palladu ok. $+550 \times 10^{-6}$ Si zmniejsza się liniowo w funkcji stężenia wodoru do wartości -1×10^{-6} Si dla próbek o składzie określonym stosunkiem atomowym H/Pd=0.65 i powyżej tego składu. Zależność podatności magnetycznej od zawartości wodoru w palladzie jest zależnością odwracalną [62,63,31,60].

2.2. Wodorek niklu.

2.2.1. Własności strukturalne i termodynamiczne.

W stosunku do palladu rozpuszczalność wodoru w niklu w normalnych warunkach ciśnienia i temperatury jest mała - H/Ni osiąga wartość zaledwie 3×10^{-5} [64]. Utworzenie fazy wodorkowej wymaga potencjału chemicznego wodoru, który w temperaturze pokojowej uzyskuje się przy ciśnieniu ok. 6.3kbar. Wodorek niklu został po raz pierwszy otrzymany na drodze elektrochemicznej [65,66], zaś pierwszą syntezę metodą wysokociśnieniową przeprowadzono w 1966 roku [67].

Rysunek 27 przedstawia izotermę absorpcji i desorpcji wodoru w temperaturach 25 i 65°C.



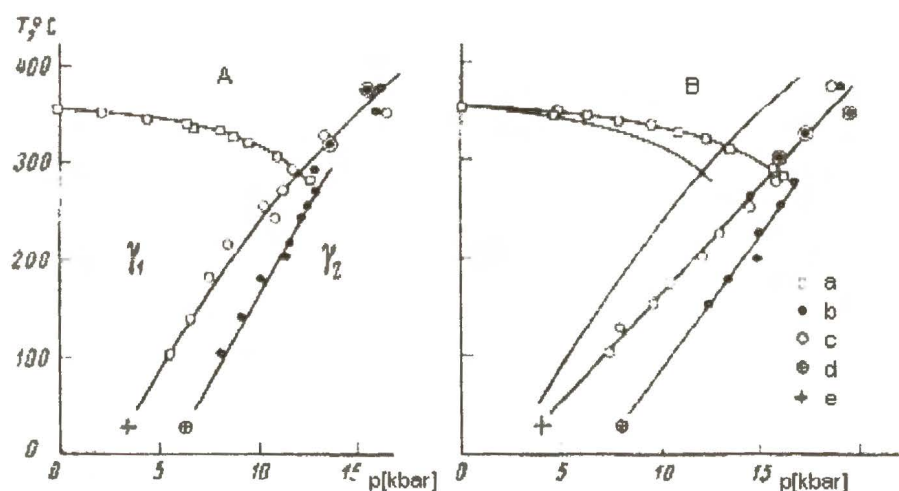
Rys. 27. Izotermę absorpcji i desorpcji wodoru w niklu w temperaturach 25 i 65°C [42].

Pod niskimi ciśnieniami stosunek atomowy H/Ni jest proporcjonalny do pierwiastka kwadratowego z ciśnienia. Ta zależność załamuje się przy ciśnieniach bliskich plateau, w których obserwowany przyrost zawartości wodoru jest znacznie szybszy. Efekt wyjaśnia się silnym oddziaływaniem przyciągającym pomiędzy atomami wodoru w sieci. W odróżnieniu od palladu (rozdz. I.2.1.1.), tworzenie wodorku w niklu zachodzi w bardzo wąskim zakresie ciśnień, a utworzony wodorek w temperaturze pokojowej ma skład prawie stechiometryczny.

Różnica pomiędzy ciśnieniami tworzenia i rozkładu wodorku niklu w temperaturach 25 i 65°C wynosi ok. 3 kbary. Wraz z podwyższeniem temperatury zachodzi przesunięcie pętli histerezy w

kierunku wyższych ciśnień i zawężenie plateau. Szacuje się, że ciśnienie krytyczne dla układu Ni-H mieści się w przedziale 16-19 kbar a temperatura krytyczna wynosi ok. 620-700K [68].

Rysunek 28 przedstawia jedyne opublikowane w literaturze diagramy fazowe dla wodorku i deuterku niklu podane w pracy [69].



Rys. 28. Diagramy fazowe: A/ dla układu Ni-H, B/ dla układu Ni-D.

a/ - punkty Curie; b/ - ciśnienia przejścia $\alpha \rightarrow \beta$; c/ - ciśnienia przejścia $\beta \rightarrow \alpha$;

d/-e/ - ciśnienia przejść fazowych w temp. 25°C. Punkty Curie naniesione także na wykresie B/ liniami ciągłymi [69].

Przedstawione dane budzą jednakże pewne wątpliwości, gdyż np. w temp. 350°C punkt odpowiadający desorpcji znajduje się na skali ciśnień powyżej punktu odpowiadającego absorpcji. Stąd również podane parametry krytyczne mają wartość jedynie szacunkową.

Tabela II przedstawia potencjały termodynamiczne tworzenia wodorku i deuterku niklu zaczerpnięte z pracy [42].

Tabela II. Termodynamiczne funkcje tworzenia wodorku i deuterku niklu [42].

Układ	Ciśnienie równowagowe w temp. 25°C (atm.)	Lotność przy ciś. równowag. w temp. 25°C (atm.)	Standardowa energia swobodna tworzenia [kcal/mol H ₂]	Standardowa entalpia tworzenia [kcal/mol H ₂]	Standardowa entropia tworzenia [cal/mol H ₂ deg.]
NiH _{0,5}	3400 ± 70	29.700 ± 550	5.64 ± 0.02	-2.10 ± 0.14	-25.4 ± 0.3
NiD _{0,5}	4010 ± 90	46.600 ± 1200	5.86 ± 0.03	-2.10 ± 0.14	-26.2 ± 0.1

Standardowe energie swobodne tworzenia obliczono z wartości ciśnień równowagowych, tj. plateau desorpcji. (Sposób obliczeń zostanie przedstawiony w części II.) Standardowe entropie tworzenia otrzymano na podstawie pomiarów kalorymetrycznych zależności temperaturowej entalpii. Standardowa energia swobodna tworzenia wodorku Ni jest dodatnia i wynosi 5,6kcal/molH₂.

Widoczny tutaj efekt izotopowy jest zgodny z ogólnym trendem w układach metal-wodór, tzn. ciśnienie równowagowe, a w konsekwencji energia swobodna tworzenia jest wyższa dla izotopu o większej masie atomowej. Istotnych różnic nie wykazuje natomiast standardowa entropia tworzenia wodorku, która jest nieznacznie bardziej ujemna od entropii tworzenia deuterku.

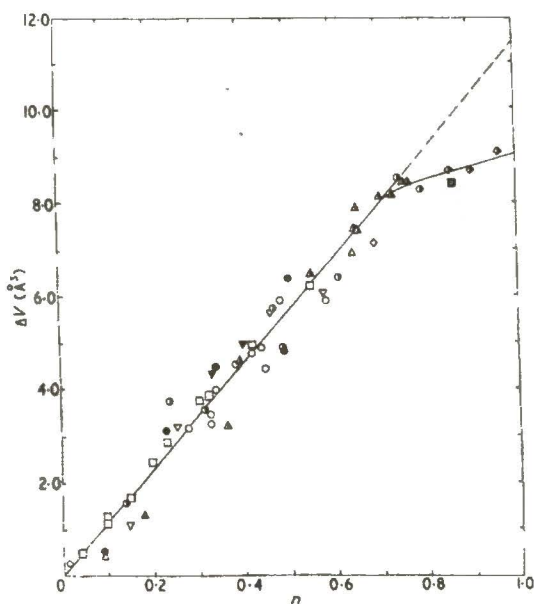
Standardowa entalpia tworzenia wodorku i deuterku niklu wznosi -2,1 kcal/mol H₂.

Obecność wodoru w niklu powoduje zwiększenie pojemności cieplnej. W wodorkach, w których stosunek atomowy wodoru do metalu wynosił 0.50, 0.59 i 0.68 pojemność cieplna wzrastała w proporcji do zawartości wodoru.

Zmiany właściwości pod wpływem wodoru uwidaczniają się także w wartościach elektronowego ciepła właściwego, które zmienia się w granicach $1.744 \cdot 10^{-3}$ cal/molK⁻² (dla czystego niklu) do $2.65 \cdot 10^{-3}$ cal/molK⁻² przy stosunku atomowym H/Ni=0.68 [70].

Wnikanie wodoru do niklu powoduje, że początkowy parametr sieci równy 3.525Å wzrasta w toku tworzenia fazy α do 3.532Å, zaś tworzeniu fazy wodorkowej towarzyszy skokowy wzrost parametru sieci do 3.724Å (a_{βmin.}) przy zachowaniu struktury krystalograficznej -fcc. Graniczne zawartości wodoru w fazach α i β w temperaturze pokojowej wynoszą: r_{αmax.} ≅ 0.01÷0.1 i r_{βmin.} ≅ 0.6÷ 0.8 [71-72, 44]. Atomy wodoru w niklu umiejscawiają się w lukach oktaedrycznych.

Zbadano związek pomiędzy stężeniami wodoru a objętościami komórek elementarnych [73] niklu, palladu i szeregu stopów tych pierwiastków z metalami grupy przejściowej.



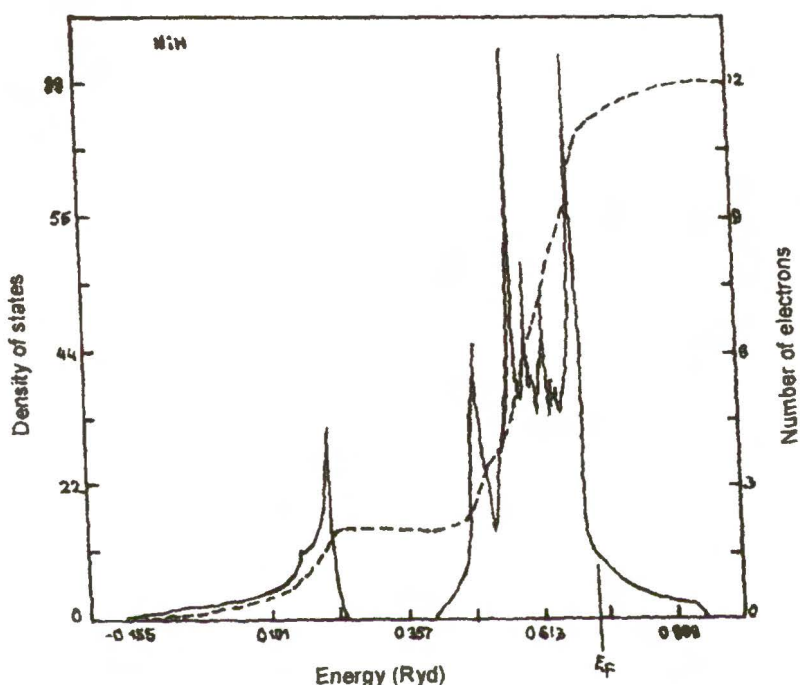
Rys. 29 [73]

The relationship between ΔV and the H-to-metal atom ratio, r , for a series of f.c.c. metals and alloys (25°C) [50]. \diamond , \diamond (half shaded) : Pd, \blacksquare : Ni, ∇ : Pd-Ir, \square : Pd-Au, \circ , \circ (half shaded) : Pd-Ag, \triangle , \triangle (half shaded) : Pd-Pt, \blacktriangledown : Pd-Cu, \bullet : Ni-Cu

Zarówno w niklu, palladzie jak i w przypadku pozostałych metali względny przyrost objętości komórki elementarnej jest wprost proporcjonalny do stosunku atomowego H/Me. W szerokim zakresie stężeń (tj. od 0-0.75) wynosi on 12Å^3 i maleje dopiero w obrębie fazy β (rys.29).

2.2.2. Własności elektronowe i magnetyczne.

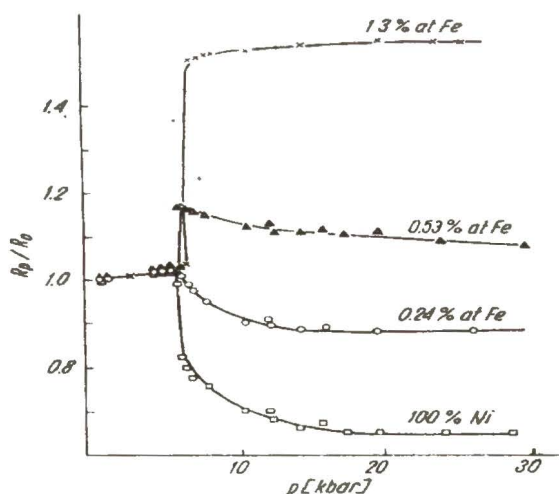
Podstawowe zmiany w strukturze pasmowej niklu powstałe pod wpływem wodoru polegają na wypełnianiu pasma d oraz przesunięciu poziomu Fermiego do obszaru o większej gęstości stanów (rys.30).



Rys. 30. Gęstość stanów w wodorku niklu [24].
(vide rys. 10 rozdz. I.1.2.)

Zmiany strukturalne znajdują odbicie w wartościach wielu wielkości mierzalnych, jak np. opisany wzrost ciepła elektronowego i pojemności cieplnej. Podobnie, jak to miało miejsce w układzie Pd-H, w układzie Ni-H występuje silna zależność przewodnictwa elektrycznego od stężenia wodoru. Zjawisko to jest wynikiem nakładania się szeregu procesów: zmianami w stopniu uporządkowania struktury, związanymi z liczbą luk oktaedrycznych zajętych przez jony wodoru i zmianą struktury magnetycznej, jak również zmianą składowej fononowej oporu. Wodorek niklu jest typowym metalem, podobnie jak wodorek palladu. Jego szczególną cechą jest wysoka wartość przewodnictwa elektrycznego, które o kilkadziesiąt procent przewyższa przewodnictwo czystego niklu [74,75]. Podobne własności ma zresztą wodorek palladu, ale pod bardzo wysokimi ciśnieniami.

Na rysunku 31 przedstawiono zależność względnego oporu elektrycznego niklu od ciśnienia wodoru w temperaturze pokojowej.



Rys. 31. Względny opór elektryczny Ni oraz stopów Ni-Fe w funkcji ciśnienia wodoru. $T=25^{\circ}\text{C}$ [74].

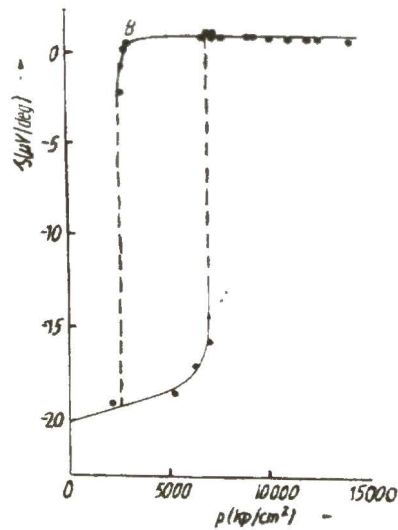
W obszarze odpowiadającym na wykresie czystej fazie wodorkowej zachodzi gwałtowny spadek oporu po przejściu przez maksimum w punkcie przemiany, po czym aż do ciśnień rzędu 28 kbar nie obserwuje się już dalszych zmian charakteru tego spadku.

Pomiary niskotemperaturowe oporu wodorku niklu wykazały istnienie minimum, zinterpretowane jako efekt Kondo [75,76]. Przyczynę pojawienia się tego minimum upatruje się w obecności nieniklowych zanieczyszczeń ferromagnetycznych, których wpływ ujawnia się po zaniku ferromagnetyzmu niklu. Podobne zjawiska były już obserwowane w metalach szlachetnych pod wpływem niewielkich domieszek metali przejściowych [57,77]. W pomiarach temperaturowych oporu nie udało się natomiast zaobserwować anomalii λ , która występuje w wodorku palladu.

W pomiarach współczynników Halla [60,78,64] przy ciśnieniach wodoru odpowiadających fazie α zaobserwowano niewielki wzrost stałej nadzwyczajnej Halla spowodowany wpływem domieszek, a następnie gwałtowny spadek - interpretowany oddziaływaniami typu d-spin-s-orbita i spin-orbita d-elektronów. Gwałtowny spadek zwyczajnej stałej Halla, odpowiadający jednopasmowemu mechanizmowi przewodnictwa miał miejsce przy stosunku atomowym H/Ni nieco powyżej 0.4. Rejestrowane duże zmiany oporności hallowskiej próbek niklowych pod wpływem wodoru są dowodem, że podstawowym czynnikiem powodującym te zmiany jest wypełnianie pasma d. W fazie wodorkowej struktura pasmowa niklu upodabnia się do struktury miedzi.

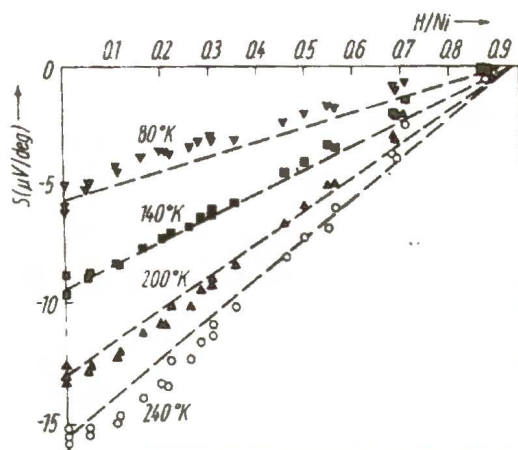
Siła termoelektryczna w układzie Ni-H była mierzona zarówno warunkach nasycania elektrolitycznego [79], jak i wysokociśnieniowego [80,81].

Na rysunku 32 przedstawiono zmiany absolutnej siły termoelektrycznej niklu w atmosferze gazowego wodoru. W obszarze fazy α absolutna siła termoelektryczna wykazuje jedynie nieznaczny wzrost w stosunku do wartości dla czystego niklu (ok. $-20 \mu\text{V/K}$). Przejście od wartości ujemnych do dodatnich następuje skokowo - przy ciśnieniu przemiany, po czym w fazie β - z powodu prawie całkowitego wypełnienia luk sieciowych wartość termosily utrzymuje się prawie na stałym poziomie.



Rys. 32. Absolutna siła termoelektryczna niklu w funkcji ciśnienia gazowego wodoru. $T=303\text{K}$ [80].

W niklu nasycanym elektrolitycznie w temperaturach niższych od temperatury pokojowej (77-250K) absolutna siła termoelektryczna w zakresie stężeń 0.2-0.9 wzrastała liniowo w funkcji stężenia (rys.33), natomiast przy ustalonym stężeniu wartość termosily malała (również liniowo) ze wzrostem temperatury.



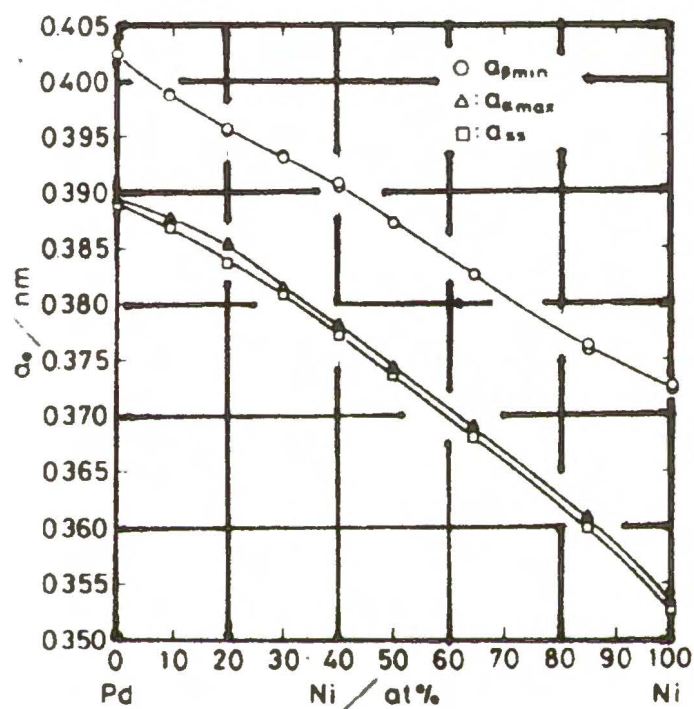
Rys. 33. Absolutna siła termoelektryczna jako funkcja stosunku atomowego H/Ni [80].

Własności magnetyczne układu Ni-H zależą od stężenia wodoru. W fazie α obserwowano stopniowe zmniejszanie wartości momentu magnetycznego niklu, natomiast utworzeniu wodoru towarzyszyło przejście w stan paramagnetyczny. [64,99 i 100]. Stwierdzono, że zmiany własności magnetycznych są całkowicie odwracalne w cyklu desorpcji.

2.3. Fazy wodorkowe w stopach Pd-Ni.

2.3.1. Struktura sieciowa.

Rysunek 34 przedstawia podane przez Sakamoto [44] stałe sieciowe stopów Pd-Ni w układzie bez wodoru oraz parametry graniczne α_{\max} i β_{\min} , zdefiniowane w rozdz. I. 2.1.1.



Rys. 34. Parametry sieciowe stopów Pd-Ni oraz parametry graniczne: α_{\max} i β_{\min} w funkcji stężenia Ni. $T=25^{\circ}\text{C}$ [44].

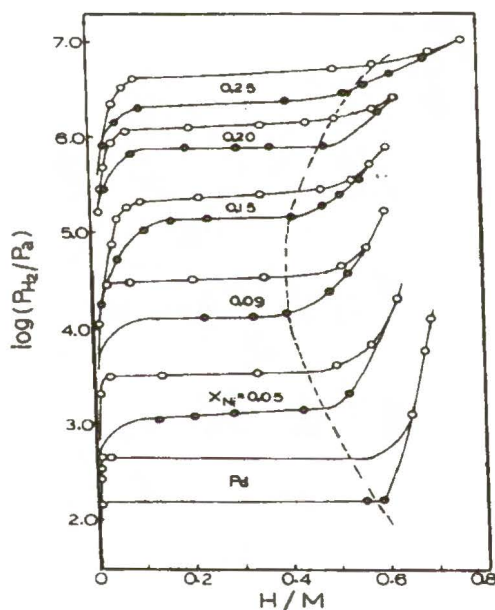
Liniowa zależność parametru sieciowego od składu zostaje zachowana, zarówno w fazie α , jak i w fazie β . Największe jednak zmiany parametru sieci, w porównaniu z czystym metalem obserwuje się w niklu i jego stopach z niewielką domieszką palladu.

Charakterystyczne (przynajmniej w zakresie umiarkowanych temperatur) jest zachowanie typu struktury krystalograficznej (fcc) przy przejściu do fazy wodorkowej. Atomy wodoru zajmują w sieci luki oktaedryczne.

2.3.2. Własności termodynamiczne.

Większość przeprowadzonych dotychczas badań układu Pd-Ni-H obejmuje stopy o dużym stężeniu palladu. W zakresie temperatur pokojowych termodynamika stopów zawierających ponad 70% palladu opisana jest w pracach [83-86].

W miarę, jak nawodorowywaniu poddaje się stopy o coraz większej zawartości niklu, wzrasta ciśnienie przejścia fazowego $\alpha \rightarrow \beta$. Obserwowany efekt wynika z opisanych już różnic między warunkami tworzenia fazy β w palladzie i niklu. Natomiast ciekawym i nie wyjaśnionym zjawiskiem jest występowanie minimum rozpiętości histerezy w stopie zawierającym ok. 15% niklu (rys.35). Minimum odnosi się zarówno do różnicy ciśnień przemiany fazowej, jak i granicznego stosunku atomowego H/Me w fazie β [84].



Rys. 35. Izotermy stopów Pd-Ni w temperaturze 273K [84].

W stopach, w których zawartość niklu przewyższa 15% faza β tworzy się przy coraz wyższych stosunkach atomowych, co jest zrozumiałe zważywszy, że minimalny skład wodorku palladu wynosi 0.6, natomiast w niklu osiągany jest od razu skład stechiometryczny. W miarę podwyższania zawartości niklu w stopie z palladem wzrasta także różnica między ciśnieniami tworzenia i rozkładu.

W tabeli III oraz IV przedstawiono zestawienia podanych w literaturze parametrów termodynamicznych dla absorpcji i desorpcji wodoru w stopach Pd-Ni.

Tabela III. Standardowe funkcje termodynamiczne przemiany $\alpha \rightarrow \beta$
oraz energia swobodna oddziaływań H-H w układzie Pd-Ni-H.¹

% at. Ni w stopie	ΔH_r^0 kJ/molH	ΔS_r^0 kJ/molH K	g^2 kJ/molH	ΔH^0 kJ/molH	ΔS^0 J/molH K	ΔG^0 kJ/molH	ΔH^z kJ/molH	ΔS^z J/molHK
0 (a)	-10,0	-54,0	-44,5	-18,5	-46,0	-4,8	7,6	-12,6
5 (b)	-9,5	-55,3	-45,5	-16,6	-46,5	-2,7	6,7	-7,2
7,2 (c)	-	-	-	-15,5	-40,6	-3,4	9,8	12,5
8,4 (c)	-	-	-	-15,3	-43,0	-2,5	9,8	15,5
9,6 (b)	-7,9	-55,9	-47,0	-13,5	-43,3	-0,6	-	-
13,1 (c)	-	-	-	-12,8	-41,9	-0,3	-	-
15 (b)	-6,0	-55,0	-60,1	-11,5	-43,6	1,5	-	-
20 (b)	-4,5	-54,5	-68,8	-	-	-	-	-
30 (b)	-0,7	-52,2	-274,0	-	-	-	-	-

(a)- [87, 88, 89], (b) - [83], (c) - [85].

¹ Objaśnienia symboli w tekście.

² Dla T=373K.

Tabela IV. Standardowe potencjały termodynamiczne rozkładu fazy β w stopach Pd-Ni [85].

% at. Ni w stopie	ΔH^0 kJ/molH	ΔS^0 J/molH K	ΔG^0 kJ/molH
7,2	-	-	4,6
8,4	16,4	42,8	3,6
13,1	15,4	48,0	1,1
16,8	14,3	51,5	-1,1
19,8	-	-	-2,0

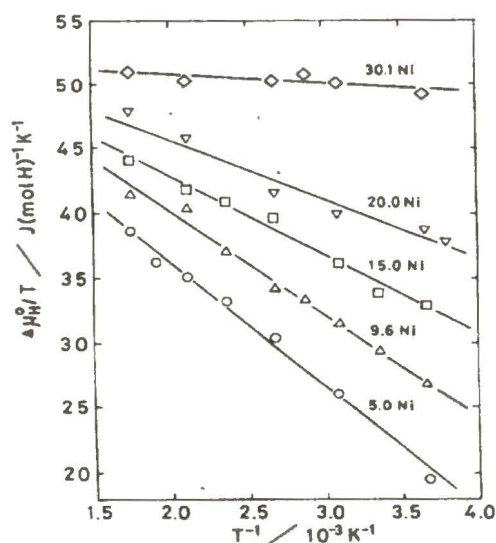
Wartości względnych cząstkowych entalpii (ΔH_r^0) oraz entropii rozpuszczania wodoru (ΔS_r^0) w granicznie małym stężeniu wyznaczono z temperaturowych zależności względnego potencjału chemicznego ($\Delta\mu_H^0$). Potencjał chemiczny wodoru w nieskończenie małym stężeniu otrzymano z ekstrapolacji $RT \ln p^{1/2}(\beta-n)/n$ w funkcji n (przy $n \rightarrow 0$); tj:

$$RT \ln \frac{p^{1/2}(\beta-n)}{n} = \Delta\mu_H^0 + \mu_H^E(n), \text{ gdzie:}$$

β - jest liczbą luk oktaedrycznych przypadających na 1 atom (tu: $\beta=1$).

Z przedstawionych danych wypływają następujące wnioski:

- 1/. Entalpie rozpuszczania wodoru (ΔH_r^0) w stopach Pd-Ni są tym mniej egzotermiczne, im większy jest w stopie udział niklu, natomiast entropia rozpuszczania (ΔS_r^0) nie wykazuje trendu zmian w podanym zakresie składów.



Rys. 36. Stopy Pd-Ni. Zależność temperaturowa względnego potencjału chemicznego wodoru w nieskończonym rozcieńczeniu [83].

- 2/. Współczynnik aktywności wodoru maleje ze wzrostem stężenia niklu, a przy ustalonym składzie stopu jego wartość obniża się w miarę wzrostu stężenia.
- 3/. Przy ustalonej temperaturze maksymalne stężenie wodoru w fazie α wzrasta z zawartością niklu. Podobnie całkowita zmiana entalpii (ΔH^z) związana z procesem absorpcji zwiększa się z zawartością niklu w stopie.

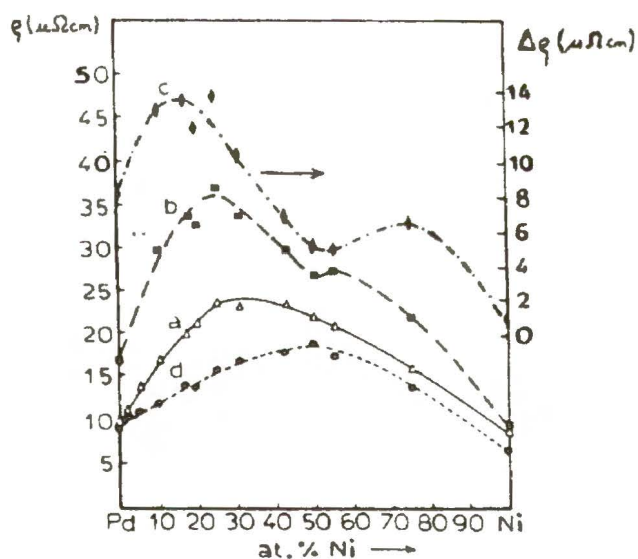
- . Standardowa entalpia przemiany fazowej $\alpha \rightarrow \beta$ (ΔH^0) staje się coraz mniej egzotermiczna ze wzrostem zawartości niklu, a standardowa entropia (ΔS^0) wykazuje nieznaczne tendencje wzrostowe. Przy ustalonej temperaturze ze stężeniem niklu w stopie maleje stabilność wodoru w fazie metalicznej względem fazy gazowej (rys.36). Maleje także energia swobodna oddziaływań H-H, co oznacza innymi słowy zwiększenie oddziaływania przyciągającego pomiędzy tymi atomami.
- 5/. Standardowa entalpia tworzenia fazy wodorkowej (tab.IV) w stopach Pd-Ni maleje z zawartością Ni.
- 6/. Standardowa molowa energia swobodna tworzenia fazy β w stopach Pd-Ni podwyższa się ze stężeniem niklu.

W kontekście własności termodynamicznych wątkiem uzupełniającym były badania wpływu czynników takich, jak: sposób otrzymania stopu oraz liczba cykli absorpcji, połączonych z utworzeniem fazy β [84,90]. Wpływ tych czynników wiąże się z różnicami w strukturze wewnętrznej, przede wszystkim gęstością dyslokacji, a także innych defektów sieciowych, wielkością kryształitów i stopniem uporządkowania. W efekcie badań stwierdzono, że rozpuszczalność wodoru wzrasta w próbkach poddawanych kolejnym cyklom absorpcji i desorpcji, a równocześnie zmniejsza się różnica między ciśnieniami tworzenia i desorpcji fazy wodorkowej. Ciśnienie tworzenia tej fazy ponownie podwyższa się po wygrzaniu stopu.

2.3.3. Własności elektronowe i magnetyczne.

W niniejszym rozdziale podano najważniejsze wyniki eksperymentalne, dotyczące przewodnictwa elektrycznego, absolutnej siły termoelektrycznej oraz momentu magnetycznego układu Pd-Ni-H.

Przewodnictwo elektryczne stopów Pd-Ni było szczegółowo badane w szerokim zakresie stężeń, ciśnień i temperatur. Rysunek 37 zaczerpnięty z pracy [91] przedstawia zależność oporu elektrycznego stopów Pd-Ni od składu stopu oraz ciśnienia wodoru w temperaturze pokojowej. W efekcie badań stwierdzono, że pod dostatecznie wysokimi ciśnieniami opór elektryczny w stopach Pd-Ni w fazie wodorkowej jest mniejszy od oporu czystych metali. W zależności oporu od stężeń składników stopowych zasadnicza zmiana polega na przesunięciu maksimum w kierunku składu równowagowego; takie położenie maksimum w pokojowej temperaturze zaobserwowano przy ciśnieniu rzędu 16 kbar. Najmniejszy wpływ przemiany fazowej na oporność elektryczną zaznaczył się w stopach o zbliżonych zawartościach palladu i niklu.

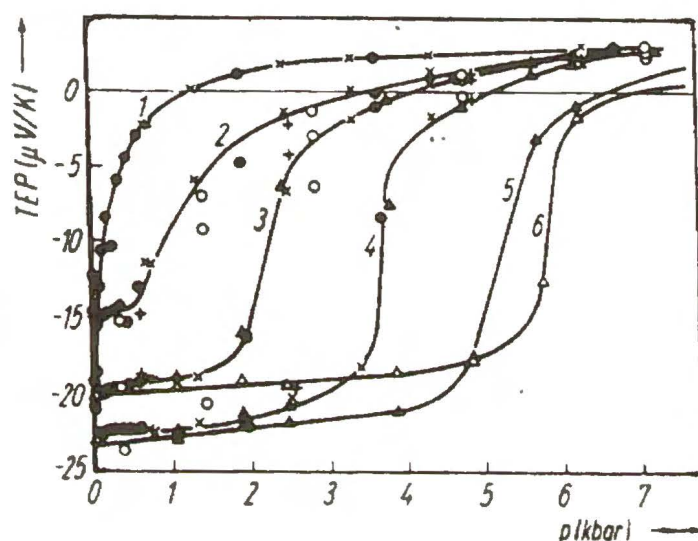


Rys. 37. Opór właściwy (ρ_0) stopów Pd-Ni oraz opór układu Pd-Ni-H (ρ) w funkcji zawartości % Ni:

- a) - ρ_0 , b) - ρ_{\max} , c) - $\Delta\rho = \rho_{\max} - \rho_0$, (ρ_{\max} jest maksymalną wartością oporu na krzywej zależności R/R_0 w funkcji ciśnienia w procesie desorpcji, d) ρ przy ciśnieniu wodoru 16 kbar. $T=25^\circ\text{C}$ [91].

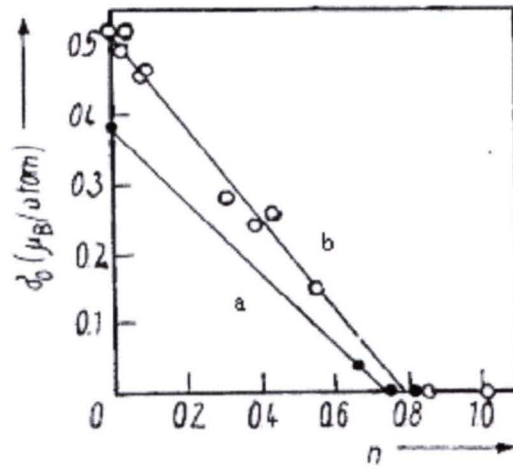
W zakresie niskich temperatur wodorki stopów o dużej zawartości palladu wykazują własności nadprzewodzące [61 i 92].

Rysunek 38 przedstawia zmiany absolutnej siły termoelektrycznej w procesie absorpcji wodoru w temperaturze pokojowej. Interpretacja jest analogiczna do opisanej w rozdz. I.2.2.2. dla układu Ni-H. Absolutna siła termoelektryczna w fazie wodorkowej osiąga podobną wartość dla wszystkich podanych stopów oraz czystego niklu, podczas gdy w przypadku tych samych czystych metali wykazuje istotne różnice.



Rys. 38. Zmiany absolutnej siły termoelektrycznej Ni oraz stopów Pd-Ni w cyklu absorpcji wodoru: 1/ - 83% Pd, 2/ - 69% Pd, 3/ - 56%Pd, 4/ - 45% Pd, 5/ - 25% Pd, 6/ - Ni [81].

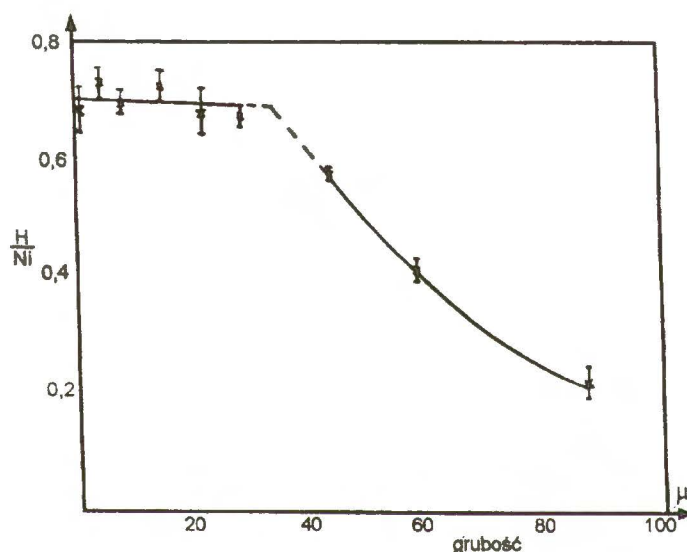
Co się tyczy zagadnienia własności magnetycznych układu Pd-Ni-H to jak dotąd nie doczekało się wielu prac eksperymentalnych. Antonov [86] przedstawił zależność spontanicznego namagnesowania od zawartości wodoru dla dwóch wybranych stopów, tj: Ni-80% Pd oraz Ni-60% Pd. Rysunek 39 ukazuje efekt redukcji namagnesowania pod wpływem wodoru aż do całkowitego zaniku w fazie wodorkowej. Zaobserwowany zanik momentu magnetycznego pod wpływem wodoru jest zgodny z modelem sztywnych pasm.



Rys. 39. Namagnesowanie spontaniczne (σ_0) w funkcji koncentracji wodoru w stopach Pd-Ni: a) Ni-80% Pd; b) Ni-60% Pd. $T=0$ K [86].

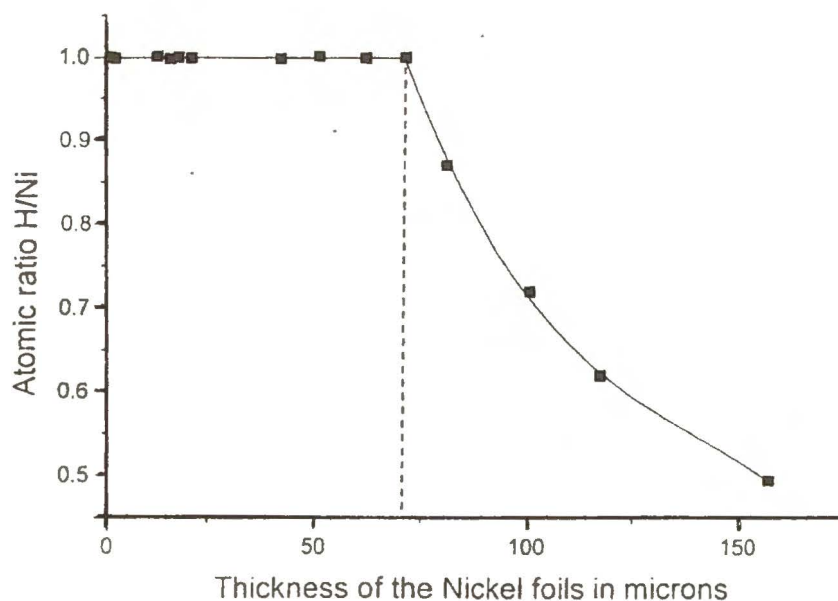
2.4. Głębokość wnikania fazy wodorkowej.

Problemem o aspekcie poznawczym i praktycznym, nasuwającym się w związku z tworzeniem fazy wodorkowej jest głębokość wnikania. W odniesieniu do omawianych tu metali dane literaturowe dotyczą wyłącznie niklu. Badania zapoczątkowało odkrycie, iż w próbkach niklowych, nasyconych elektrochemicznie głębokość wnikania fazy wodorkowej ograniczona jest do cienkiej warstwy podpowierzchniowej o grubości ok 30 μm [65,66,75].

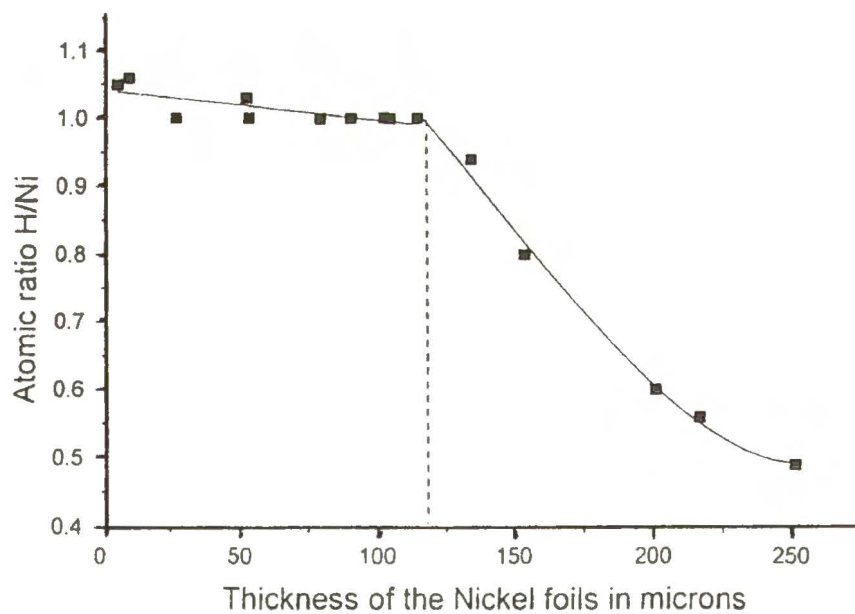


Rys. 41. Ograniczona głębokość wnikania wodoru niklu [65,66,75].

Szczegółowe badania tego zagadnienia przeprowadzono na wodoru niklu syntetyzowanym metodą wysokociśnieniową [94]. Rysunki: 42 i 43 ilustrują stosunki atomowe wodoru do metalu w foliach o różnych grubościach, nasyconych w pokojowej temperaturze pod ciśnieniami: 7,7 kbar oraz 12,4 kbar.



Rys. 42. Stosunek atomowy H/Ni w funkcji grubości folii po 7,5 m-cach nasycania pod ciśnieniem 7,65 kbar w $T=298\text{K}$. Głębokość wnikania fazy wodorkowej wynosi $35,5\ \mu\text{m}$ [94].

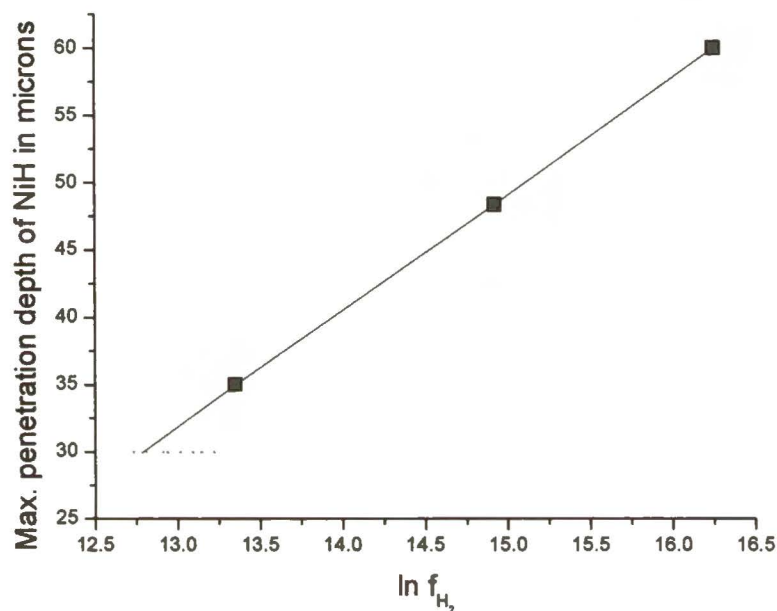


Rys. 43. Stosunek atomowy H/Ni w funkcji grubości folii po 3,5 m-cach nasycania pod ciśnieniem 12,4 kbar w $T=298\text{K}$. Głębokość wnikania fazy wodorkowej wynosi $59,5\ \mu\text{m}$ [94].

Przyjmując, że minimalne stężenie w fazie β wynosi 1 oszacowano głębokości wnikania tej fazy na $35,5\ \mu\text{m}$ oraz $59,5\ \mu\text{m}$. Z obu przedstawionych wykresów wynika, że w wyniku nasycania

folii niklowych pod coraz większymi ciśnieniami wzrasta zarówno głębokość wnikania, jak i stosunek atomowy wodoru do metalu w próbkach o tej samej grubości.

Stwierdzono, że głębokość wnikania fazy wodorkowej w niklu jest liniową funkcją logarytmu lotności (rys.44), a więc potencjału chemicznego wodoru.



Rys. 44. Głębokość wnikania fazy β w niklu w funkcji \ln lotności gazowego wodoru [94].

Ekstrapolacja prostej do punktu odpowiadającego ciśnieniu tworzenia fazy β (tj. 6,3 kbar) daje wartość 30 μm .

Problemem do wyjaśnienia pozostała przyczyna, dla której głębokość wnikania fazy wodorkowej jest ograniczona. Przeprowadzone badania nie były wystarczające do stwierdzenia, czy ograniczenie głębokości wnikania wynika z przyczyn kinetycznych (tak jak to ma miejsce ma w przypadku tworzenia tlenków metali), czy jest efektem rozkładu naprężeń, powstałego w wyniku różnic parametrów sieciowych metalu i fazy β , czy też obu tych czynników łącznie.

II. Praca własna.

1. Cel pracy.

Celem niniejszej pracy było:

- 1/. Zbadanie własności termodynamicznych układu Pd-Ni-H.
- 2/. Wyznaczenie głębokości wnikania fazy β w cylindrycznych próbkach Pd-Ni.

1. Wyznaczanie ciśnień tworzenia i rozkładu wodorków stopów Pd-Ni.

Do wyznaczenia ciśnień tworzenia i rozkładu fazy β wybrano metodę pomiaru wielkości elektrycznych: oporu elektrycznego i absolutnej termosiły.

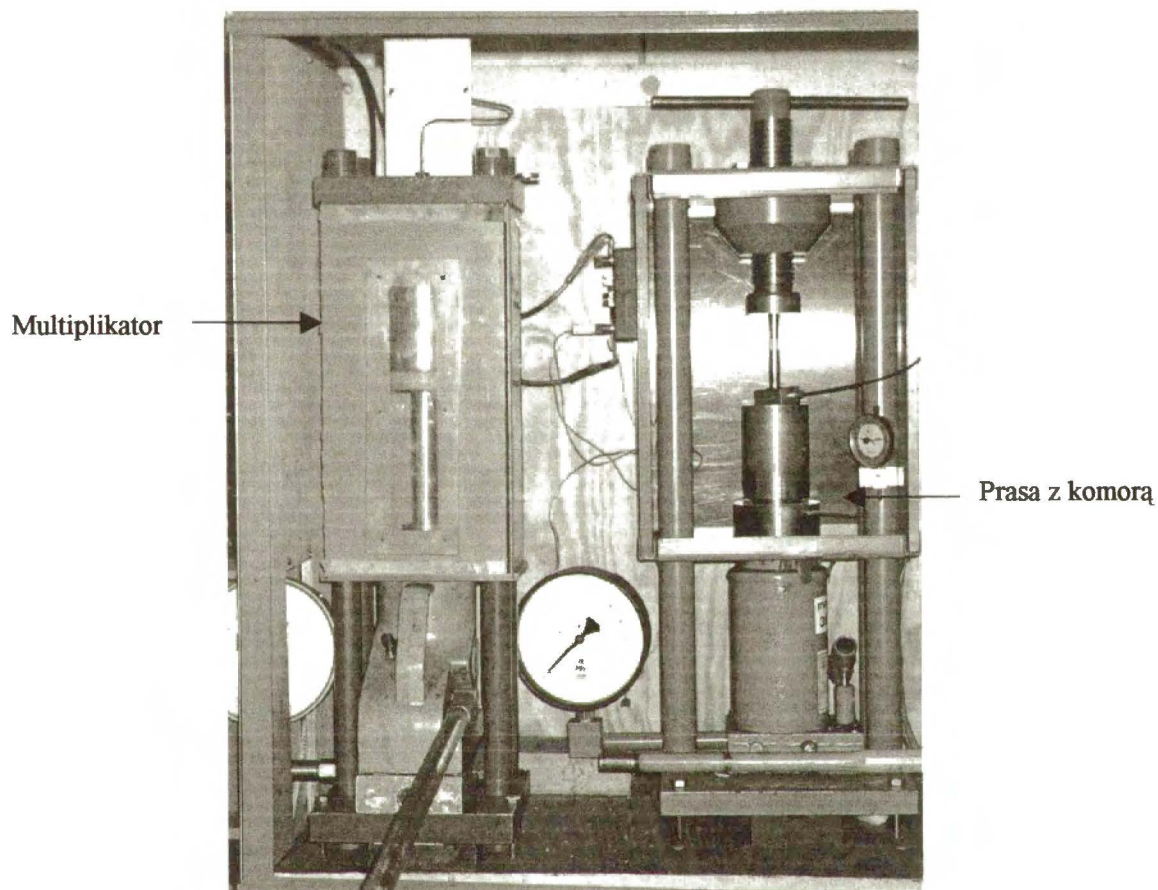
Pomiar absolutnej siły termoelektrycznej okazał się szczególnie użyteczny w przypadku niklu [80], gdzie zmiany wartości w przemianie fazowej $\alpha \rightarrow \beta$ są znacznie większe, niż ma to miejsce w przypadku oporu (rys.31,38). Co więcej zmiany następują w niezwykle wąskim przedziale ciśnień.

W stopach Pd-Ni ostrość zmian absolutnej siły termoelektrycznej jest zależna od zawartości palladu (rys.38). Pomiar termosiły wymaga ponadto umieszczenia w komorze wysokociśnieniowej drutu platynowego, co w przypadku zerwania kończy doświadczenie. Z powyższych względów zdecydowano się na równoległe prowadzenie pomiarów oporu.

Wszystkie badania opisane w tej pracy wykonano w temperaturze 25°C.

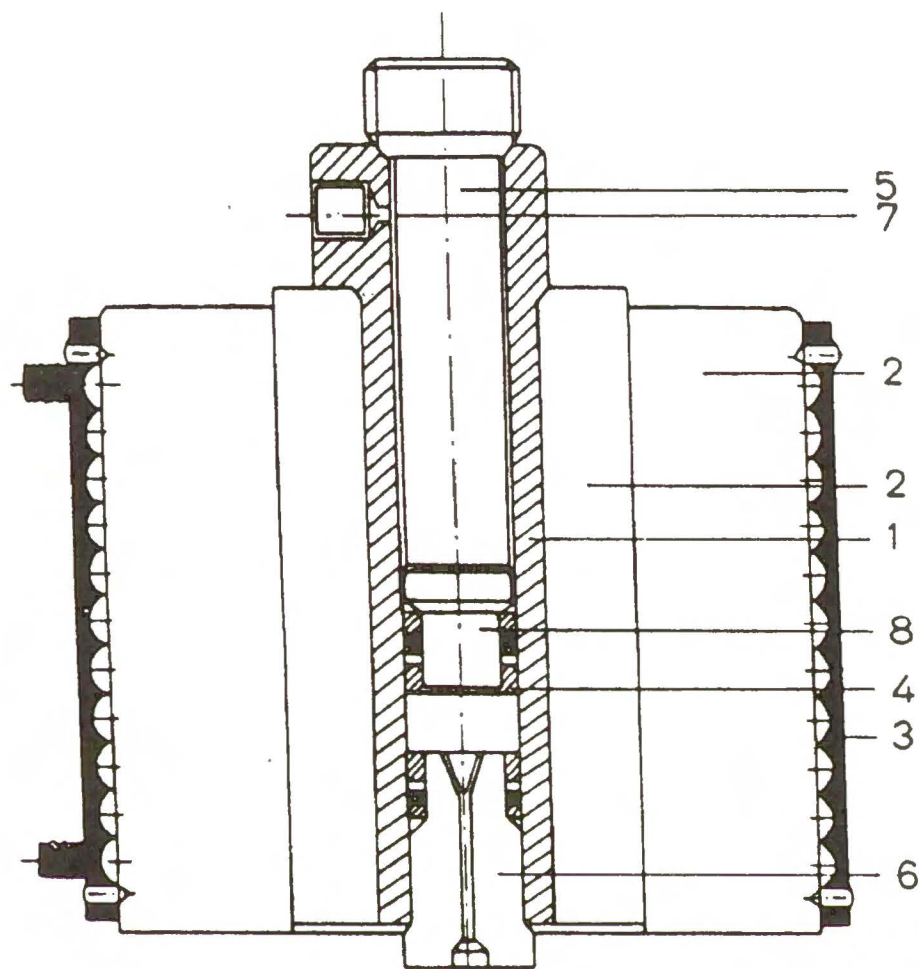
2.1. Aparatura wysokociśnieniowa.

Na zdjęciu poniżej przedstawiono aparaturę stosowaną do wytwarzania wysokich ciśnień wodoru.



Gaz z butli doprowadzany jest do multiplikatora, w którym jest wstępnie sprężany do ciśnienia nie przekraczającego 1100 atm. W drugim etapie gaz przepuszcza się poprzez kapilarę do komory wysokociśnieniowej, umieszczonej na prasie hydraulicznej, wykonanej na bazie hydraulicznego podnośnika samochodowego. Po wytworzeniu w komorze ciśnienia (którego wartość dobierana jest w zależności od zakresu potrzebnych ciśnień pomiarowych) kapilara jest odcinana poprzez szybki przesuw tłoka. Dalsze sprężanie umożliwia osiągnięcie ciśnienia pożądanego w eksperymencie.

Rysunek 45 przedstawia schemat komory wysokociśnieniowej, używanej do pracy z wodorem.



Rys. 45. Schemat komory wysokociśnieniowej [95].

1. Naczynie z brązu berylowego.
2. Pierścienie osłonowe komory.
3. Płaszcz grzejny.
4. Objętość robocza.
5. Ruchomy tłok stalowy.
6. Korek z brązu berylowego.
7. Otwór na kapilarę
8. Końcówka z brązu berylowego.

Zasadniczą częścią komory jest cylindryczne naczynie wykonane z brązu berylowego (1), umieszczonego w zewnętrznych pierścieniach osłonowych ze stali (2). W dolnej części naczynia zamyka „korek”(6), na którym montowany jest zestaw z próbkami; od góry zaś ruchomy tłok (5) wyznacza objętość roboczą. Tłok - wykonany głównie ze stali - posiada końcówkę z brązu berylowego (8), który jest materiałem odpornym na „korozję wodorową”. Wytrzymałość mechaniczna brązu berylowego ogranicza zakres pracy komory do ciśnień rzędu 12 kbar. Zarówno na tłok, jak i na korek nakładane są uszczelki metalowe typu Bridgmana oraz uszczelki gumowe, służące do uszczelniania komory przy ciśnieniach poniżej 3 kbar. W eksperymentach przeprowadzonych w zakresie ciśnień do 1,5 kbara, w których powtarzano wielokrotnie cykle absorpcji i desorpcji, w miejsce uszczelek mosiężnych zastosowano uszczelnienie z teflonu, które okazało się skuteczne i bardziej trwałe od uszczelnienia za pomocą gumy. W górnej części komory znajduje się otwór kapilarny (7), służący do doprowadzania gazu z multiplikatora.

Komora termostatowana jest za pomocą przylegającego do niej z zewnątrz płaszcz grzejny (3). Pomiar temperatury wewnątrz komory umożliwia termometr oporowy (umieszczony w otworze płaszcz), współpracujący z kontrolerem temperatury UNIPAN typ 650.

Wahania temperatury w cyklu 12 godzinnym wynosiły $\pm 0.05\text{K}$.

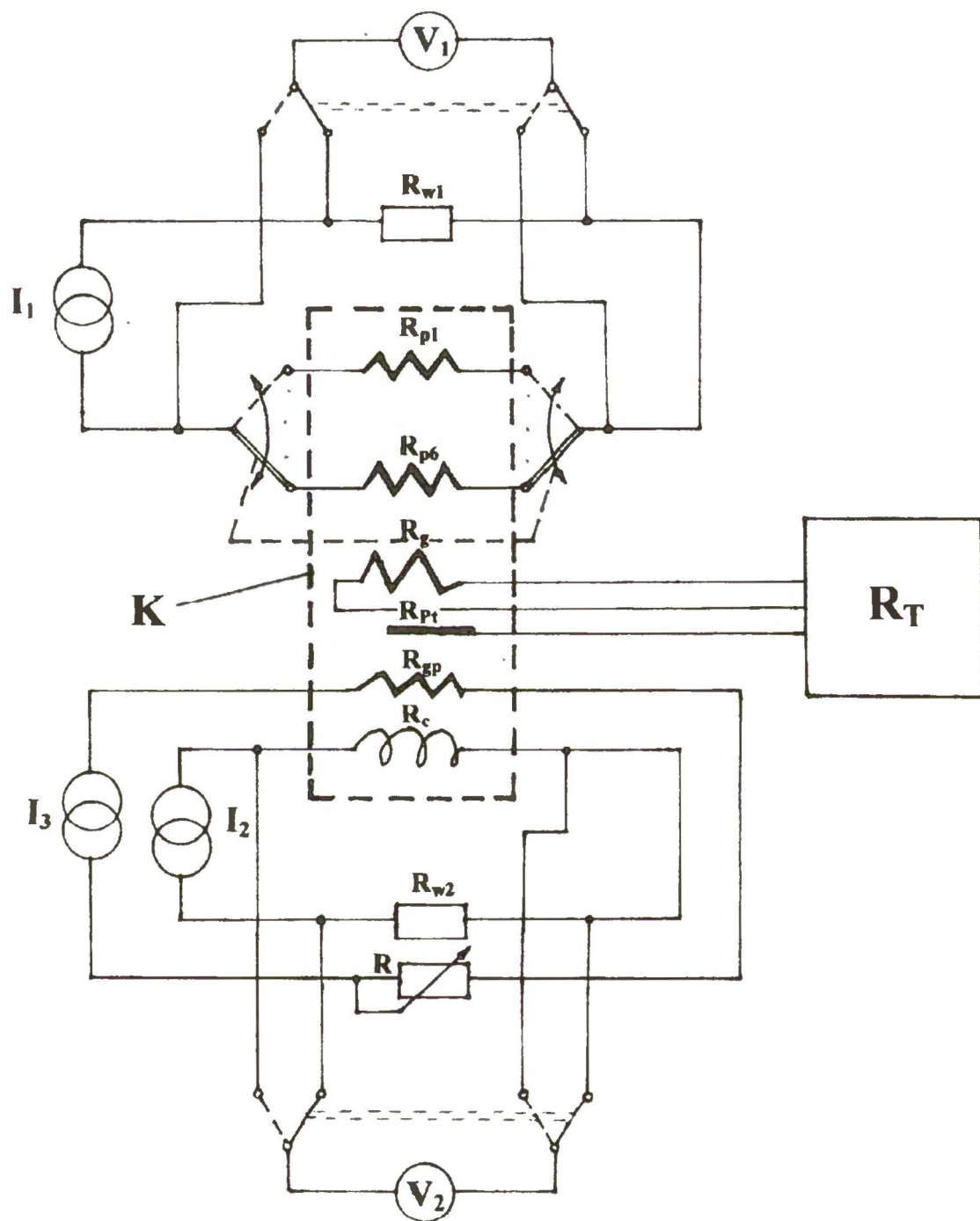
2.2. Opis układu do pomiarów oporu i termosit.

Zasadniczymi elementami układu pomiarowego są: źródła prądowe, oporniki wzorcowe, układ próbek i cewki w komorze oraz miliwoltomierz firmy KEYTHLEY .

Cały układ składa się z 2 niezależnych podukładów: układu do pomiarów spadku napięć na próbkach oraz układu do pomiarów spadku napięcia na cewce.

Pomiary rozpoczynano każdorazowo od kontroli prądów płynących przez próbki i cewkę. Wartości prądów ustalono mierząc spadki napięć na opornikach wzorcowych (próbki i cewki) w obu podukładach. Bezpośrednimi wynikami pomiarów były wartości spadków napięć na próbkach i cewce, które w dalszym etapie przeliczano na wartości oporów. Taki sposób pomiarów okazał się optymalny ze względu na uzyskiwaną dokładność pomiarową.

Schemat układu pomiarowego

Oznaczenia:

K- komora,

I_1 - źródło prądowe zasilające próbki,

I_2 - źródło prądowe zasilające cewkę,

I_3 - źródło prądowe do grzejnika próbek,

V_1 - miernik napięcia w obwodzie próbek,

V_2 - miernik napięcia w obwodzie cewki,

$R_{p1} \dots R_{p6}$ - próbki,

R_g - grzejnik komory,

R_{Pt} - termometr oporowy platynowy,

R_{gp} - grzejnik próbek („piecyk”),

R_c - cewka do pomiaru ciśnienia,

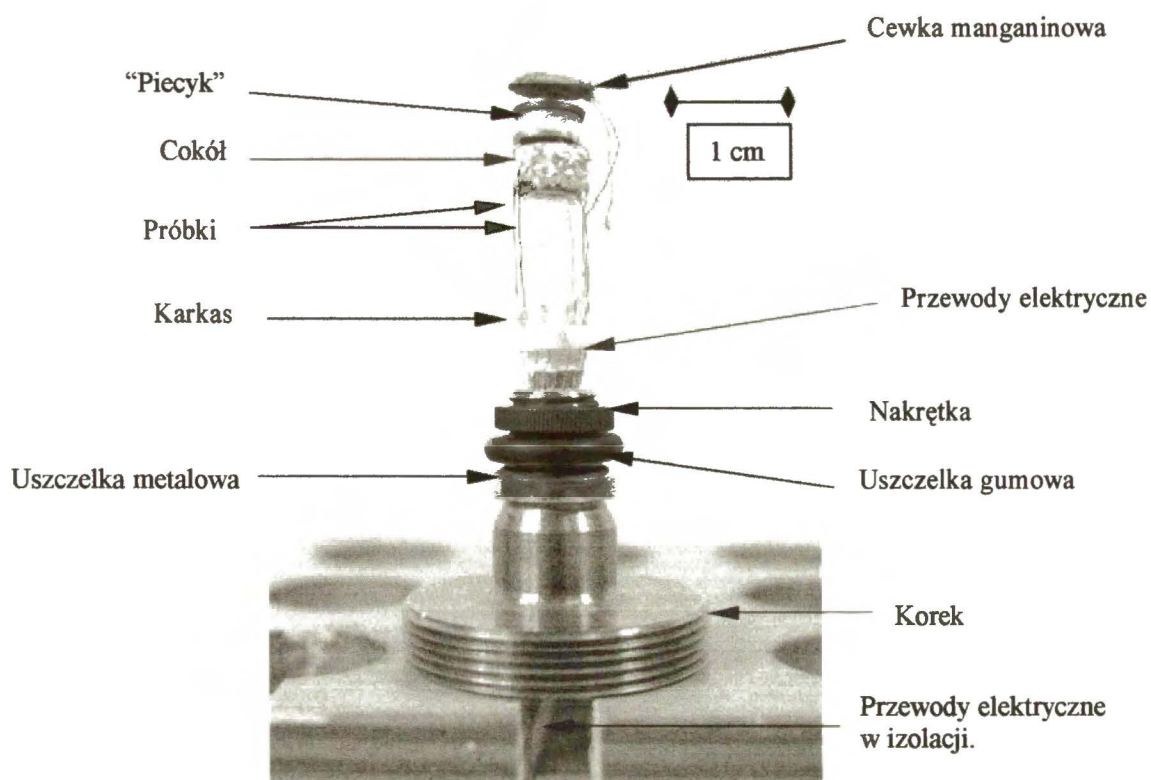
R_{w1} - opornik wzorcowy dla próbek,

R_{w2} - opornik wzorcowy dla cewki,

R - opornica dekadowa do regulacji prądu,

R_T - regulator temperatury.

Próbki montowane były na karkasie z teflonu, przykręcanym do korka (zdjęcie poniżej).



Zestaw pomiarowy.

W przedstawionym układzie dolne końce każdej z próbek połączone są z 2 przewodami doprowadzającymi, przechodzącymi przez korek i połączonymi poprzez gniazdo z zewnętrznym obwodem pomiarowym. Górne końce próbek dolutowywano do miedzianego cokołu, do którego dochodzą także elektrody zbiorcze – prądowa i napięciowa, zamykające obwód. (Taki sposób podłączenia eliminuje błąd pochodzący ze spadków napięć na przewodach doprowadzających.) W celu uniknięcia zwarć z komorą zestaw izolowano dodatkowo za pomocą teflonu.

Do pomiarów siły termoelektrycznej w układzie próbek lutowano dodatkowo drut platynowy, a ponad cokołem umieszczano „piecyk” grzejny. Wartości prądu podawanego na „piecyk” regulowano za pomocą opornicy dekadowej w taki sposób, aby gradient temperatury pomiędzy końcami próbek był przy każdym ciśnieniu jednakowy.

2.3. Mierniki ciśnieniowe.

Ciśnienie wodoru mierzono za pomocą cewek manganinowych oraz cewek złoto – chromowych. Wymienione metale cechuje liniowy charakter zmian oporu w funkcji ciśnienia, co było już wielokrotnie wykorzystywane. Cewki manganinowe zakupiono uprzednio od

Politechniki Warszawskiej. Cewki złoto-chromowe nawinięto ze stopu o składzie Au-3% Cr, pochodzącego z Uniwersytetu Vermontu w Burlington; drut wykonała Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie. Dla wszystkich używanych cewek współczynniki ciśnieniowe oporu były wyznaczone wg cewki wzorcowej, kalibrowanej metodą obciążnikowo-tłokową na Politechnice Warszawskiej. Jakkolwiek współczynniki nachylenia cewek manganinowych wskazują na dwukrotnie większą dokładność pomiaru ciśnienia (ok. 50 atm.), niż jest to w przypadku tych drugich, to zasadnicza wada manganinów, w stosunku do stopu Au-Cr (w zakresie stosowanych ciśnień) polega na częściowej absorpcji wodoru. Z powyższych względów w niniejszej pracy zdecydowano się na korzystanie z mierników obu rodzajów.

2.4. Próbkki.

Stopy palladu z niklem o zawartościach: 90.0, 69.94, 50.05 oraz 29.89 % at. niklu oraz średnicach: 80, 120, 150, 200 i 250 μm wykonane zostały przez firmę „ENGELHARD CLAL-Polish StateMint” S. A. W końcowej fazie pracy użyto drutu o zawartości 90% Ni i średnicy 80 μm , wykonanego przez Akademię Górniczo-Hutniczą w Krakowie.

Wszystkie stopy analizowane były pod kątem jednorodności i składu w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych we Wrocławiu.

Przed przystąpieniem do eksperymentów stopy wygrzano w temperaturze 600°C przez ok. 5 godzin w próżni. Ponadto próbki przed montażem przemywano w alkoholu, wodzie destylowanej i chloroformie.

2.5. Pomiary oporów i termosiał.

Pomiary oporów i termosiał rozpoczynano od zmierzenia ich wartości w atmosferze bez wodoru. Po załadowaniu komory pomiary wykonywano po ustaleniu ciśnienia i temperatury i kontynuowano aż do osiągnięcia stanu stacjonarnego. Ostatecznymi wynikami pomiarów oporu były zależności R/R_0 w funkcji ciśnienia, podobne do opisanych przykładowo w rozdziale I. 2.2.2. Łączne uwzględnienie czynników, takich jak dokładność miernika napięć oraz fluktuacje temperatury w komorze pozwala przyjąć, iż dokładność pomiaru oporu wynosiła 0.005 Ω .

Absolutną siłę termoelektryczną mierzono w układzie miedź-platyna-miedź. Taki wybór złączy uzasadniony był brakiem wpływu stosowanych ciśnień i temperatury na własności elektronowe. Metoda pomiaru absolutnej termosiały opisana została w pracach [96 i 60].

Pomiary sprowadzały się do wyznaczenia napięcia termoelektrycznego próbki ($U_{x,Pt}$) względem platyny, napięcia termoelektrycznego próbki względem miedzi ($U_{x,Cu}$) i napięcia termoelektrycznego cieplejszego końca próbki, co pozwalało wyznaczyć temperaturę tej części próbki. Różnica temperatur pomiędzy zimnym i gorącym złączem wynosiła $4,5^{\circ}\text{C}$. Siłę termoelektryczną próbek względem miedzi wyznaczano ze wzoru:

$$S_{x,Cu} = \frac{U_{x,Cu}}{U_{x,Pt} - U_{x,Cu}} S_{Cu,Pt},$$

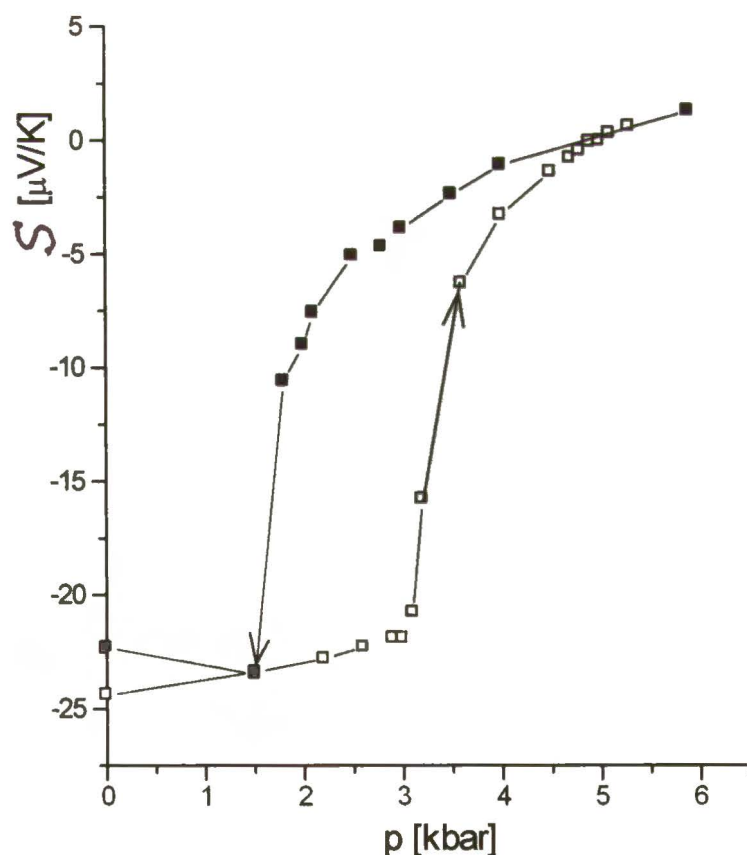
gdzie: $S_{Cu,Pt}$ - siła termoelektryczna miedzi względem platyny wzięta z tablic.

Bezwzględna siła termoelektryczna - S_x obliczono ze wzoru:

$$S_x = S_{x,Cu} - S_{Cu}, \text{ w którym}$$

S_{Cu} - bezwzględna siła termoelektryczna miedzi wzięta z tablic.

Rysunek 46 przedstawia przebieg zmian absolutnej siły termoelektrycznej w funkcji ciśnienia otrzymany dla stopu $\text{Ni}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$.



Rys. 46. Absolutna siła termoelektryczna stopu $\text{Ni}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$ w funkcji ciśnienia wodoru: □ - absorpcja, ■ - desorpcja. $T=25^{\circ}\text{C}$.

2.6. Ciśnienia tworzenia i rozkładu faz wodorkowych w wybranych stopach Pd-Ni.

Ciśnienia tworzenia i rozkładu faz wodorkowych w stopach Pd-Ni były uprzednio przedmiotem kilku prac. W pracach [83,84,92,97] podano ciśnienia tworzenia i rozkładu faz wodorkowych dla stopów o dużym stężeniu palladu. Z kolei w pracy [81], dotyczącej przewodnictwa w układzie Pd-Ni-H, podane są ciśnienia przejść $\alpha \rightarrow \beta$ oraz zależności ciśnieniowe absolutnej siły termoelektrycznej wyłącznie w procesie absorpcji.

Pełne dane w całym zakresie stężeń podano w pracy [91], w postaci graficznej - w skali logarytmicznej. Ciśnienie rozkładu wodorku niklu według odczytu z tej skali wynosiłoby ok. 3.1 kbar, podczas, gdy z [89] wiadomo, że ciśnienie to wynosi 3.4 kbar. Z punktu widzenia celu badawczego - obliczenia energii swobodnych tworzenia – odczytywanie wyników z wykresu stwarzałoby możliwość popełnienia błędów trudnych do oszacowania. Z tego powodu uznano za konieczne przeprowadzenie pomiarów od nowa.

Tabela V przedstawia ciśnienia tworzenia i rozkładu fazy β w Ni oraz stopach: $\text{Ni}_{0,9}\text{Pd}_{0,1}$, $\text{Ni}_{0,7}\text{Pd}_{0,3}$, $\text{Ni}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$ i $\text{Ni}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}$ oraz ich porównanie z wartościami odczytanymi z pracy [91].

Tabela V. Ciśnienia tworzenia i rozkładu fazy β w Pd, Ni oraz w stopach Pd-Ni.

Skład	Ciśnienie tworzenia fazy β [kbar]	Ciśnienie rozkładu fazy β [kbar]	Ciśnienie tworzenia fazy β [91] [kbar]	Ciśnienie rozkładu fazy β [91] [kbar]
Pd [97]	24×10^{-6}	6×10^{-6}	-	-
30% Ni	0.4	0.1	0.4	0.2
50% Ni	3.1	1.6	3.2	1.9
70% Ni	5.0	2.4	5.2	2.8
90% Ni	5.8	2.9	5.9	3,0
Ni [42,89]	6.1	3.4	6.3	3.1

Porównując dane dla stopów z odpowiednich kolumn widać, iż wyniki otrzymane w tej pracy wykazują nieznaczne zniżenie wartości w porównaniu z danymi literaturowymi [91]. Wyjątek stanowi ciśnienie tworzenia w stopie zawierającym 30% Ni, którego wartość jest identyczna z wartością literaturową. Mając na uwadze maksymalny błąd pomiarowy, wynoszący ok. 0,1kbar, można stwierdzić, iż wyniki pomiarowe oraz dane literaturowe są ze sobą porównywalne. Istotną różnicę wykazuje jedynie ciśnienie równowagowe w stopie o 70% zawartości Ni, dla którego wartość literaturową oszacowano na podstawie interpolacji.

2.7. Obliczanie potencjału termodynamicznego tworzenia wodorku.

Potencjał termodynamiczny tworzenia fazy β w stopach Pd-Ni obliczono metodą zastosowaną w pracy [89] dla wodorku niklu a podaną po raz pierwszy przez Nace i Astona [51]. Punktem wyjścia jest równanie reakcji 4 moli atomów metalu z 1 molem gazowego wodoru, której produktem są 2 mole wodorku:



(symbol Me oznacza tu atom niklu lub palladu.)

Zakładając, że składniki po obu stronach równania znajdują się w warunkach standardowych, energię swobodną tworzenia Me_2H można zapisać w postaci różnicy energii swobodnych produktu i substratów:

$$\Delta G^0 = 2G_{Me_2H}^0 - 4G_{Me}^0 - G_{H_2}^0 \quad (12)$$

Przyjmuje się, że standardowa energia swobodna tworzenia czystych substancji wynosi zero

$$G_{Me}^0 = G_{H_2}^0 = 0, \quad (13)$$

zatem (traktując wodorek jako roztwór wodoru w metalu) energię swobodną wodorku można zapisać w postaci sumy:

$$G_{Me_2H, P_{eq}} = 2\mu_{Me(Me_2H), P_{eq}} + 1/2\mu_{H_2(Me_2H), P_{eq}} \quad (14)$$

gdzie:

$\mu_{Me(Me_2H), P_{eq}}$ - potencjał chemiczny danego metalu w wodorku,

$\mu_{H_2(Me_2H), P_{eq}}$ - potencjał chemiczny wodoru pod ciśnieniem równowagowym. Za ciśnienie równowagowe przyjmuje się ciśnienie rozkładu fazy β [98], ponieważ koherentny charakter tworzenia tej fazy (rozdz. II.4.) wymaga nadmiarowej aktywności wodoru.

Zakładając, że pomiędzy wodorkiem a gazowym wodorem istnieje równowaga termodynamiczna:

$$\mu_{H_2(Me_2H), P_{eq}} = G_{H_2, P_{eq}}, \quad (15)$$

molową energię swobodną wodoru obliczono z iloczynu logarytmu naturalnego lotności pod ciśnieniem równowagowym oraz stałej RT:

$$G = RT \ln f. \quad (16)$$

W celu obliczenia potencjału chemicznego metalu w fazie wodorkowej skorzystano z równania Gibbsa-Duhema:

$$\mu_{Me(Me_2H),P_{eq}} = -1/4RT \int_{n=0}^{n=0.5} nd \ln p + \int_1^{P_{eq}} V_{Me} dp \quad (17)$$

w którym $n=H/Me$, natomiast V_{Me} oznacza objętość molową stopu.

Obliczenie pierwszej całki we wzorze (17) nie było możliwe ze względu na nieznaną funkcję $n=f(p)$. Jednak z obliczeń przeprowadzonych wcześniej dla wodorku niklu [89] wiadomo, że wkład tej całki do wartości potencjału chemicznego jest pomijalnie mały. Zatem obliczenie potencjału chemicznego stopów w fazie β sprowadzało się wyłącznie do wyznaczenia wartości $\int_1^{P_{eq}} V_{Me} dp$. Całkę tę obliczano zaniebując ścisłości poszczególnych stopów i wykorzystując dane strukturalne podane w rozdz.

I. 2.3.1.

Na końcu dokonano przejścia do warunków standardowych wg równania:

$$G_{Me_2H}^0 = G_{Me_2H,P_{eq}} + \int_{P_{eq}}^1 V_{Me_2H} dp, \quad (18)$$

w którym V_{Me_2H} - oznacza objętość molową wodorku o składzie 0,5.

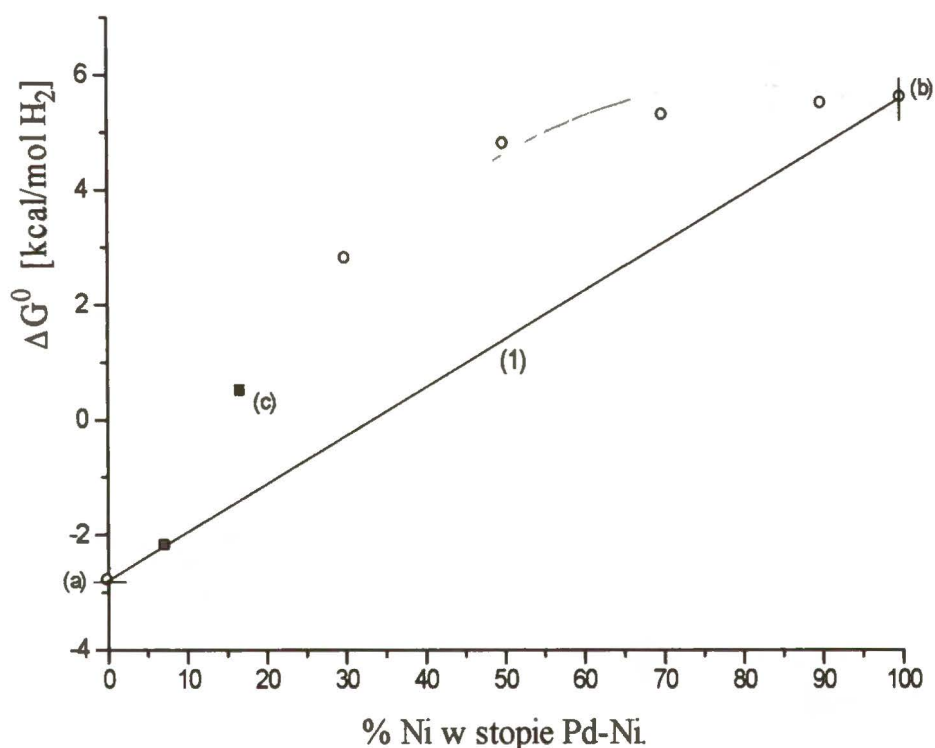
Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli VI. W ostatniej kolumnie podane są także wartości nadmiarowej energii swobodnej tworzenia, o której będzie mowa w dalszej części rozdziału. Dodatkowo zamieszczono dane literaturowe odnoszące się do palladu i niklu [97,89] oraz stopów o dużym stężeniu palladu [85].

Tabela VI. Potencjał termodynamiczny tworzenia fazy wodorkowej w stopach Pd-Ni.

%at. Ni w stopie Pd-Ni	Cis. rozkl. fazy β [atm.]	$\ln f$	μ_{H_2} [cal/mol H_2]	Stała sieci Me [nm]	V_{Me} [cm ³ /mol Me]	$\int_1^{p_{H_2}} V_{Pd-Ni} dp$ [cal/mol Me]	ΔG [cal/mol] Me ₂ H]	Stała sieci MeH [nm]	$V_{MeH_{0,5}}$ [cm ³ /mol MeH _{0,5}]	$\int_{p_{H_2}}^1 V_{Me_2H} dp$ [cal/mol Me ₂ H]	ΔG^0 [kcal/mol H ₂]	ΔG^{0ex} [kcal/mol H ₂]
0 ^(a)	0,009	4.696	-2782	0.389	8.86	-0.213	-1391	0.403	9,86	0.473	-2,8	0
7.2 ^(b)	0,024	3.730	-2210	0.389	8.86	-0.209	-1105	0.400	9,64	0.455	-2,2	-0,026
16.8 ^(b)	2,39	0.885	524	0.385	8.59	0.29	263	0.397	9,42	-0.634	0,5	1,9
30	100	4.679	2773	0.381	8.33	20.0	1427	0.393	9,14	-43.83	2,8	3,0
50	1600	8.42	4989	0.374	7.88	305	3105	0.388	8,80	-682	4,8	3,4
70	2400	9.33	5528	0.365	7.36	428	3620	0.381	8,33	-973	5,3	2,2
90	2900	9.83	5824	0.358	6.91	485	3882	0.375	7,94	-1115	5,5	0,7
100 ^(c)	3400	10.29	6080	0.353	6.60	535	4110	0.373	7,81	-1290	5,6	0

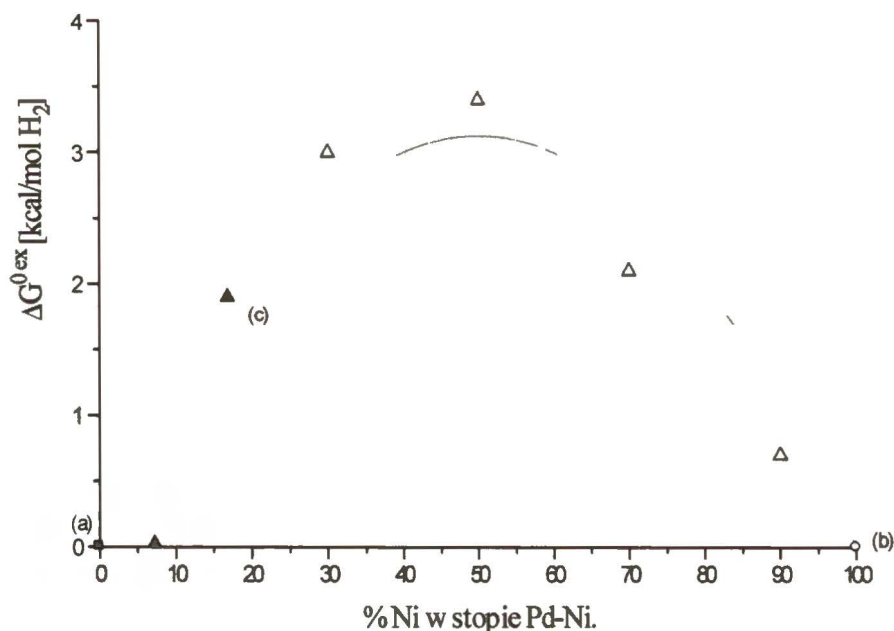
(a) – dane literaturowe [97], (b) - dane literaturowe [85], (c) - dane literaturowe [89].

Przedstawione dane wskazują, iż standardowy potencjał termodynamiczny tworzenia fazy β w stopach Pd-Ni wykazuje najsilniejsze zmiany przy składach o niewielkich stężeniach niklu. Już przy kilkunastoprocentowym jego dodatku znak potencjału termodynamicznego tworzenia zmienia się na dodatni. Całkowity przyrost energii swobodnej w stopach, w których stężenie niklu zawiera się w granicach 0-50% wynosi 7,6 kcal/molH₂. Z kolei w stopach o przewadze niklu całkowita zmiana energii tworzenia w stosunku do energii odpowiadającej składowi równowagowemu jest niemal 10-cio krotnie mniejsza. Taki rezultat, (który jest konsekwencją różnic pomiędzy ciśnieniami tworzenia dla palladu i niklu) świadczy o tym, iż dominującą rolę w kształtowaniu własności termodynamicznych stopów Pd-Ni odgrywa nikiel.



Rys. 47. Standardowa molowa energia swobodna tworzenia fazy β funkcji zawartości niklu w stopach Pd-Ni: a) - wartość literaturowa [97], b) - wartość literaturowa [89], c) wartości literaturowe [85].

Prosta łącząca punkty odpowiadające czystym składnikom wyznacza zbiór wartości, jakie otrzymano by w przypadku, gdyby rozpatrywany układ był układem idealnym, a zatem różnice pomiędzy wartościami eksperymentalnymi a odpowiednimi punktami na prostej odpowiadają nadmiarowej energii tworzenia (rys.48).



Rys. 48. Nadmiarowa energia swobodna tworzenia wodorku jako funkcja zawartości niklu w stopie Pd-Ni: a) - wartość literaturowa [97], b) - wartość literaturowa [89], c) - wartości literaturowe [85].

Nadmiarowa energia swobodna jest duża, szczególnie w stopie zawierającym 50% palladu, dla którego w przypadku idealnym powinna wynosić około 1 kcal/mol H₂, podczas gdy w rzeczywistości wynosi ona 4,8 kcal/mol H₂. Maksimum nadmiarowej energii swobodnej leży w pobliżu składu Ni-50% Pd.

3. Wyznaczanie głębokości wnikania fazy wodorkowej w stopach Pd-Ni.

3.1. Nasycanie próbek.

Do nasyczeń wybrano stopy o składach: $\text{Ni}_{0,9}\text{Pd}_{0,1}$, $\text{Ni}_{0,7}\text{Pd}_{0,3}$, $\text{Ni}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$, $\text{Ni}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}$ i średnicach: 80, 120, 150, 200 i 250 μm . Próbki przygotowywano w sposób opisany w rozdz. II.2.4. Właściwe nasycanie poprzedziło trenowanie, polegające na 4-ro krotnym powtórzeniu cyklu absorpcji i desorpcji, z wytworzeniem fazy β . W następnym etapie próbki załadowano do komory wysokociśnieniowej, w której nasycały pod ciśnieniem 6,8 kbar w temperaturze 25°C. Czas nasycania, wynoszący 4,5 miesiąca ustalono wcześniej, przyjmując za kryterium stanu stacjonarnego stałość oporu elektrycznego. Ze względu na znaczną liczbę próbek, uniemożliwiającą przeprowadzenie podłączeń elektrycznych ciśnienie mierzono pośrednio manometrem Bourdona. Wcześniejsze doświadczenia potwierdziły, że odczyty ciśnienia za pomocą tego manometru są zgodne ze wskazaniami cewki. Stałość ciśnienia kontrolowano za pomocą zegarowego czujnika przesuwu tłoka o dokładności 0.01mm. Po upływie podanego czasu nasycania komorę wraz z próbkami szybko schłodzono do temperatury -60°C a następnie rozładowano. Próbki poddano analizom masspektrometrycznym na zawartość wodoru, których wyniki przedstawiono w rozdz. II.3.2.

3.2. Wyniki analiz masspektrometrycznych zawartości wodoru.

Analizy zawartości wodoru wykonano na spektrometrze masowym RC RGA firmy HIDEN Analytical Ltd. z komputerową rejestracją danych. Przed analizami próbek o średnicach przekraczających 200 μm ich końcówki odcinano (uzasadnienie podano w rozdz. II.3.3). Po desorpcji każdą próbkę dwukrotnie ważono na wadze Cahn o czułości 10^{-3} mg.

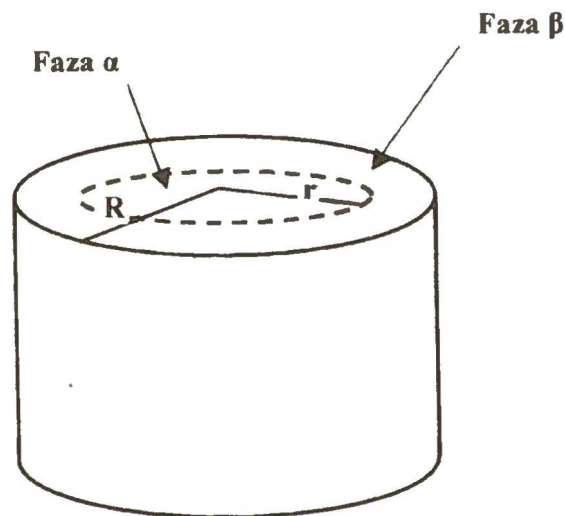
Tabela VII. Stosunek atomowy H/Me w stopach Pd-Ni.

Stosunek atomowy H/Me				
Promień drutu w μm	Ni _{0,9} Pd _{0,1}	Ni _{0,7} Pd _{0,3}	Ni _{0,5} Pd _{0,5}	Ni _{0,3} Pd _{0,7}
40	0,84	0,82	0,88	0,91
60	0,82	0,89	0,89	0,93
75	-	0,88	0,87	0,93
100	0,80	0,90	0,85	0,93
125	0,82	0,88	0,87	0,93

Tabela VII przedstawia wyniki w postaci stosunku atomowego wodoru do metalu. Każda z wartości jest średnią z co najmniej kilku analiz. Dla większości wyników średnie odchylenia standardowe nie przekraczają 1%, zaś błąd maksymalny wynosił 1,8%.

3.3. Obliczanie głębokości wnikania fazy wodorkowej w stopach Pd-Ni.

Obliczenia głębokości wnikania fazy β przeprowadzono przyjmując, że modelem próbek jest cylinder o długości jednostkowej i promieniu R (rys.49), zawierający x moli metalu. Założono, że wodór wnika do cylindra wyłącznie poprzez jego boczną powierzchnię; tak więc wodorek tworzy się w pierścieniu zewnętrznym, w którym stosunek atomowy wodoru do metalu jest równy n_{\max} , zaś całkowity stosunek wodoru do metalu w cylindrze wynosi n . Wnętrze cylindra (o promieniu r) zawiera fazę α oraz czysty metal.



Rys. 49.

Przy powyższych założeniach, wewnętrzny promień cylindra - nie zajęty przez wodorek - można obliczyć z równania:

$$\pi R^2 n x = (\pi R^2 - \pi r^2) n_{\max} x, \quad (1)$$

z którego po prostych przekształceniach:

$$r = R \sqrt{1 - \frac{n}{n_{\max}}} \quad (2)$$

$$\text{A zatem głębokość wnikania fazy } \beta \text{ dana jest różnicą: } R - R \sqrt{1 - \frac{n}{n_{\max}}}. \quad (3)$$

Na podstawie diagramów fazowych w obliczeniach przyjęto, że stosunki H/Me w wodorkach niklu i palladu przy ciśnieniu 6,8 kbara wynoszą 0,96 i 0,99. W ostatnim etapie otrzymane głębokości wnikania skorelowano na podstawie danych o przyroście parametrów sieciowych w fazie β (rozd. II.2.7.).

Tabela VIII. Głębokości wnikania fazy β w stopie $\text{Ni}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}$.
 $T=25^\circ\text{C}$, $p=6,8$ kbar.

$\text{Ni}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}$					
Promień drutu [μm]	r [μm]	Głębokość wnikania [μm]	n_{max}	Wsp. korekcji	Skorygowana głębokość wnikania [μm]
40	10,7	29,3	0,98	3,1 %	30,2
60	13,6	46,4			47,8
75	16,9	58,1			59,9
100	22,6	77,4			79,8
125	28,2	96,8			99,8
Średni błąd kwadratowy:					0,8

Tabela IX. Głębokości wnikania fazy β w stopie $\text{Ni}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$.
 $T=25^\circ\text{C}$, $p=6,8$ kbar.

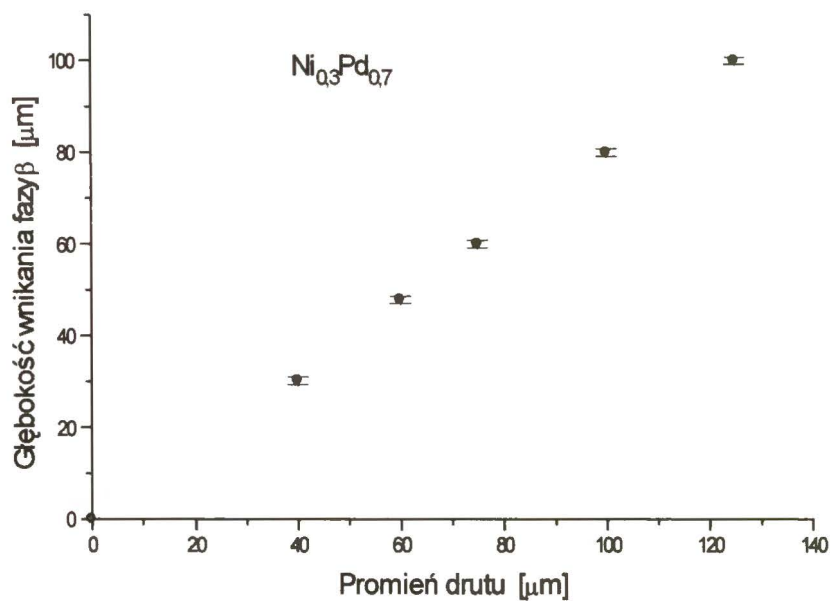
$\text{Ni}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$					
Promień drutu [μm]	r [μm]	Głębokość wnikania [μm]	n_{max}	Wsp. korekcji	Skorygowana głębokość wnikania [μm]
40	12,8	27,2	0,98	3,7 %	28,2
60	18,2	41,8			43,3
75	25,1	49,9			51,7
100	36,4	63,6			66,0
125	41,9	83,1			86,2
Średni błąd kwadratowy:					1,9

Tabela X. Głębokości wnikania fazy β w stopie $\text{Ni}_{0,7}\text{Pd}_{0,3}$.
 $T=25^\circ\text{C}$, $p=6,8$ kbar.

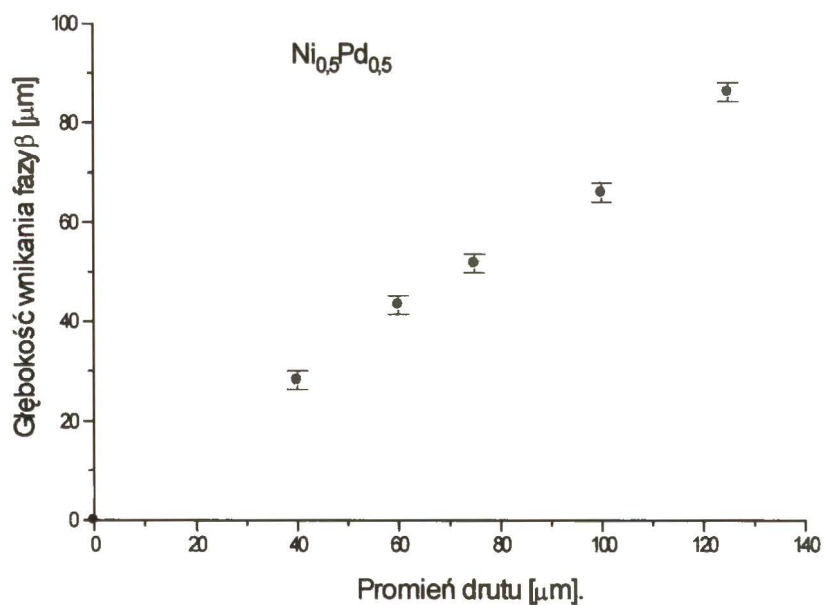
$\text{Ni}_{0,7}\text{Pd}_{0,3}$					
Promień drutu [μm]	r [μm]	Głębokość wnikania [μm]	n_{max}	Wsp. korekcji	Skorygowana głębokość wnikania [μm]
40	15,7	24,3	0,97	4,4 %	25,4
60	17,2	42,8			44,7
75	22,8	52,2			54,5
100	26,9	73,1			76,3
125	38,1	86,9			90,7
Średni błąd kwadratowy:					2,7

Tabela XI. Głębokości wnikania fazy β w stopie $\text{Ni}_{0,9}\text{Pd}_{0,1}$.
 $T=25^\circ\text{C}$, $p=6,8$ kbar.

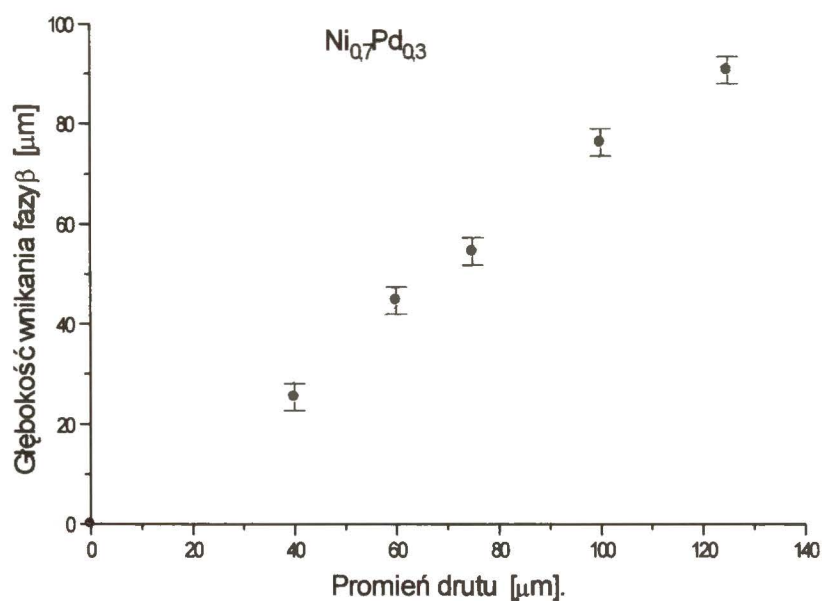
$\text{Ni}_{0,9}\text{Pd}_{0,1}$					
Promień drutu [μm]	r [μm]	Głębokość wnikania [μm]	n_{max}	Wsp. korekcji	Skorygowana głębokość wnikania [μm]
40	14,1	25,9	0,96	4,7 %	27,1
60	22,9	37,1			38,8
100	40,8	59,2			62,0
125	47,7	77,3			80,9
Średni błąd kwadratowy:					2,5



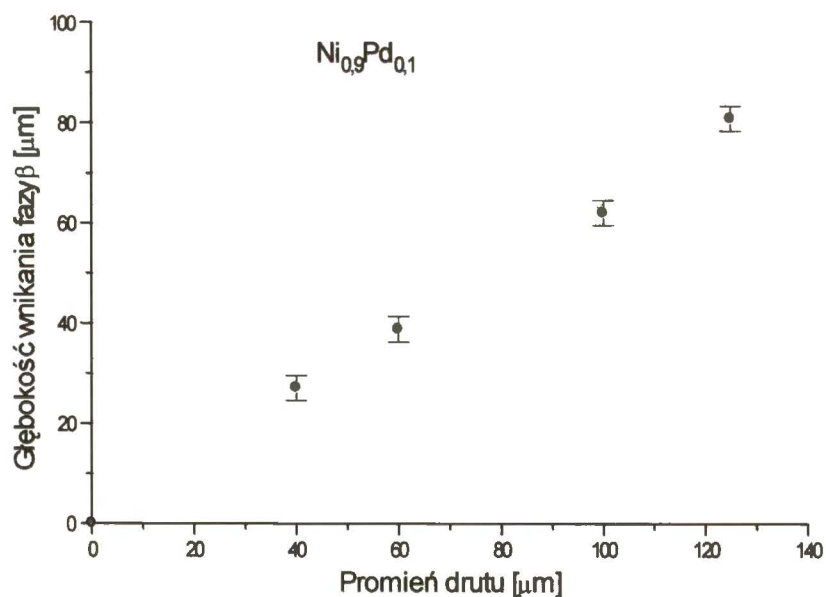
Rys. 50. Głębokość wnikania fazy wodorkowej w stopie $\text{Ni}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}$; $p=6.8$ kbar, $T=25^\circ\text{C}$.



Rys. 51. Głębokość wnikania fazy wodorkowej w stopie $\text{Ni}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$; $p=6.8$ kbar, $T=25^\circ\text{C}$.



Rys. 52. Głębokość wnikania fazy wodorkowej w stopie $\text{Ni}_{0.7}\text{Pd}_{0.3}$; $p=6.8$ kbar, $T=25^\circ\text{C}$.



Rys. 53. Głębokość wnikania fazy wodorkowej w stopie $\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}$; $p=6.8$ kbar, $T=25^\circ\text{C}$.

3.4. Wnioski dotyczące głębokości wnikania.

Z danych przedstawionych w rozdz. II.3.3. wypływają następujące wnioski:

- 1/. Dla stopu o danym składzie (w formie o symetrii cylindrycznej) głębokość wnikania jest rosnącą funkcją liniową promienia; innymi słowy
- 2/. W każdym z badanych stopów, stosunki głębokości wnikania fazy β przy różnych promieniach są w przybliżeniu równe stosunkom tych promieni.

4. Próba wyjaśnienia przyczyny ograniczenia głębokości wnikania.

Istnieją dwie możliwe przyczyny, dla których faza wodorkowa nie penetruje wnętrza metalu do końca:

- 1/ przyczyna termodynamiczna – tzn. na skutek ściśnięcia metalu nie objętego fazą β przez zewnętrzny pierścień wodorkowy dalsze wnikanie wodoru zostaje na pewnym etapie zatrzymane i pomiędzy fazami ustala się stan równowagi
- 2/ przyczyna kinetyczna – przez którą należy rozumieć stopniowe zmniejszanie współczynnika dyfuzji wodoru aż do jego całkowitego zaniku na skutek zapełnienia luk międzywęzłowych atomami wodoru.

Badania przeprowadzone na stopach Pd-Ni wykazały, że głębokość wnikania wzrasta proporcjonalnie do promienia drutu. Ponieważ we wcześniejszych pomiarach stwierdzono, że w podanym czasie nawodorowywania ustają wszelkie zmiany oporu (a więc został osiągnięty stan stacjonarny) można wnioskować, że warstwa wodorkowa nie powoduje zatrzymania procesu dyfuzji i w tym sensie nie determinuje głębokości wnikania. Taki argument przemawia za wykluczeniem przyczyny kinetycznej ograniczenia głębokości wnikania.

W świetle przedstawionych wyników osiągnięcie stanu stacjonarnego jest natomiast argumentem przemawiającym na korzyść równowagi termodynamicznej pomiędzy fazą β a warstwą czystego metalu. Równowaga ma charakter koherentny, gdyż taki jest charakter tworzenia faz wodorkowych. Procesowi powstawania nowej fazy towarzyszy powstawanie naprężeń, związane z ekspansją sieci, co powoduje kompresję metalu wewnątrz pierścienia wodorkowego. Tworzenie fazy β przebiega dotąd, dopóki potencjał chemiczny wodoru jest wystarczający do dalszego wnikania tej fazy w głąb metalu. Wcześniejsze wyniki badań prowadzonych na czystym niklu [94], w którym głębokość wnikania fazy β była liniową funkcją potencjału chemicznego wodoru wykazały słuszność tego rozumowania.

5. Podsumowanie wyników.

Treścią pracy były badania przeprowadzone w temperaturze 25°C na stopach niklu z palladem o składach: $\text{Ni}_{0,9}\text{Pd}_{0,1}$, $\text{Ni}_{0,7}\text{Pd}_{0,3}$, $\text{Ni}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$ i $\text{Ni}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}$, w ramach których:

- 1/ wyznaczono ciśnienia tworzenia i rozkładu fazy wodorkowej, na podstawie zmian oporu elektrycznego oraz absolutnej siły termoelektrycznej;
- 2/ obliczono energie swobodne oraz nadmiarowe energie swobodne tworzenia fazy wodorkowej;
- 3/ wyznaczono głębokości wnikania fazy wodorkowej w cylindrycznych próbkach nasyconych pod ciśnieniem 6,8 kbar.

W efekcie badań własności termodynamicznych stwierdzono, że decydującą rolę w kształtowaniu tych własności w układzie Pd-Ni-H odgrywa nikiel. Wniosek wyprowadzono w oparciu o zależność stężeniową energii swobodnej tworzenia fazy β , która wykazuje bardzo silne zmiany w stopach o dużym stężeniu palladu i stosunkowo niewielkie zmiany w stopach o przewadze niklu.

Duże wartości nadmiarowej energii swobodnej tworzenia z maksimum przypadającym w pobliżu składu $\text{Ni}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$ wskazują, iż stopy Pd-Ni w układzie z wodorem wykazują znaczne odstępstwa od idealności.

W efekcie badań nad głębokością wnikania stwierdzono, że dla stopu o ustalonym składzie w formie drutu głębokość wnikania fazy wodorkowej jest rosnącą funkcją liniową promienia. Otrzymany wynik przemawia za tym, iż ograniczenie głębokości wnikania wynika z przyczyn termodynamicznych.

Część wyników była przedmiotem dwóch publikacji:

- 1/. B. Baranowski, L. Dębowska; *Polish J. Chem.*, **77**, 1207 (2003).
- 2/. B. Baranowski, L. Dębowska, *Polish J. Chem.*, **77**, 1213 (2003).

Szczegółowe wyniki badań głębokości wnikania będą przedmiotem przyszłej publikacji.

L i t e r a t u r a

1. F. Heinrich; *Z. Anorg. Chem.*, **83**, 322-327 (1913).
2. W. Fraenkel, A. Stern; *Z. Anorg. Chem.*, **166**, 164 (1927).
3. L. Neel; *Ann. Phys.*, **18**, 92 (1932).
4. C. Sadron; *Ann. Phys.*, **17**, 416 (1932); **17**, 371 (1932).
5. C. Manders; *Ann. Phys.*, **5**, 225 (1936).
6. A. Nash, P. Nash; *Bull. Alloy Phase Diagr.*, **5**, 446 (1984).
7. J. Crangle, W.R. Scott; *J. Appl. Phys.*, **36**, 921 (1965).
8. G. Chouteau, R. Fourneaux, K. Gobrecht, R. Tournier; *Phys. Rev. Lett.*, **20**, 193 (1968).
9. J. Beille, R. Tournier; *J. Phys. F. (Metal Phys)*, **6**, 621 (1976).
10. L.R. Bidwell, R. Speiser; *Acta Met.*, **13**, 61 (1965).
11. K. Schwerdtfeger, A. Muan; *Acta Met.*, **13**, 509 (1965).
12. P. Steiner, S. Hufner; *Acta Met.*, **29**, 1885 (1984).
13. C.A. Mackliet, A.I. Schindler; *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 1639 (1963).
14. G. Chouteau, R. Fourneaux, R. Tournier; *Phys. Rev. Lett.*, **21**, 1082 (1968).
15. A.I. Schindler, C.A. Mackliet; *Phys. Rev. Lett.*, **20**, 15 (1968).
16. W.B. Pearson; *Handbook of lattice spacings and structures of metals*, Pergamon Press (1967).
17. R. Hultgren, C.A. Zapffe; *Trans. AIME*, **133**, 58 (1939).
18. W.A. Kamatahara, B.N. Brockhouse; *Phys. Rev. B.*, **10**, 1200 (1974).
19. W. Lin, J.E. Spruiell; *Acta Metall.*, **19**, 451 (1971).
20. A. Nagasawa; *J. Phys. Soc. Jap.*, **21**, 1215 (1966).
21. N.A. Vatolin, Y.S. Kozlov, E.A. Pastukov; *Izv. AN SSR Met.*, **5**, 226 (1977).
22. N.F. Mott, H. Jones; *The theory of the properties of metals and alloys*, Oxford Univ. Press. (1936).
23. A.C. Switendick; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem. B* **76**, 536, (1972).
24. M. Gupta, J.P. Burger; *J. Phys. F., Metal. Phys.* **10**, 2649 (1980).
25. C. Jazlev; *Z. Neorgan. Chim.*, **5**, 2440 (1960). **5**, 2446 (1960).
26. A.I. Schindler, R.J. Smith, E.I. Salkovitz; *Phys. Chem. Solids*, **1**, 39 (1956); *Phys. Rev.*, **108**, 921 (1957).
27. J.A. Dreesen, E.M. Pugh; *Phys. Rev.*, **120**, 1218 (1960).

28. T.P. Wang C.D. Starr, N.Brown; *Acta Met.*, **14**, 649 (1966).
29. W.O. Wollan; *Phys. Rev.*, **167**, 461 (1968).
30. T. Graham; *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **156**, 415 (1866).
31. F.A. Lewis; *The palladium hydrogen system*, Acad. Press, N. Y. (1967).
32. E. Wicke, G.H. Nernst; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **68**, 224 (1964).
33. B. Baranowski; *Plat. Met. Rev.*, **16**, 10 (1972).
34. I.E. Worsham, J. M.K. Wilkinson, C.G. Shull; *J Phys. Chem. Sol.*, **3**, 303 (1957).
35. G. Löbl, H.-D. Carstanjen, R. Sizmann; *DPG-Frühjahrstagung „Festkörperphysik“ Münster 1977*, Verhandl. DPG(VI) **12**, 315 (1977).
36. C. Wagner; *Z. Phys. Chem. A*, **193**, 386 (1944).
37. H. Brodowsky; *Z. Phys. Chem. NF*, **44**, 129 (1965).
38. E. Wicke, H. Brodowsky; *Topics in Applied Physics, Hydrogen in metals II*, **29**, eds. G. Alefeld, J. Völkl, Springer, Berlin 81 (1978).
39. H. Brodowsky; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **76**, 740 (1972).
40. T. Kuji, W.A. Oates, B.S. Bowerman, T.B. Flanagan, *to be published*.
41. W.A. Oates; *J. Less-Com. Met.*, **88**, 411 (1982).
42. B. Baranowski; *Topics in Applied Physics, Hydrogen in metals II*, **29**, 157 (1978); eds. G. Alefeld, J. Völkl, Springer, Berlin.
43. H. Frieske, E. Wicke; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **77**, 50 (1973).
44. Y. Sakamoto, K. Yuwasa, K. Hirayama; *J. Less-Comm., Met.* **88**, 115 (1982).
45. F.D. Manchester, A. San-Martin, J.M. Pitre; *J. Phase Equil.*, **15**, 62 (1994).
46. B. Baranowski, F.A. Lewis, S. Majchrzak, R. Wiśniewski; *J. Chem. Soc. Farad. Trans. I*, **62**, 824 (1972).
47. E. Wicke; *Z. Phys. Chem., N.F.* **143**, 1 (1985).
48. F.A. Lewis, K. Kandasamy, X.Q. Tong; *Hydrogen in Metal Systems II*, Scitec Publications Ltd **73-75**, 268, (2000).
49. I. Czarnota-Kubaszewska; *Praca doktorska*, ICH PAN Warszawa (1967).
50. W.D. McFall, F.A. Lewis; *Fiz. Nizk. Temp.*, **1**, 674 (1975).
51. D.M. Nace J. G. Aston; *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3619, 3623, 3627 (1957).
52. P.M. Mitacek, J.G. Aston; *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 137 (1963).
53. J.G. Aston; *Engelhard Ind. Tech. Bull.*, **7**, 21 (1966).
54. J.J. Rooney, F.A. Lewis; *Polish J. Chem.*, **70**, 658 (1996).

55. F.A. Lewis; *Plat. Met. Rev.*, 26, 20, 70, 121 (1982).
56. J.C. Barton, F.A. Lewis, I. Woodwars; *Trans. Farad. Soc.*, **59**, 1201 (1963).
57. T. Skośkiewicz; *Praca doktorska*, ICHF PAN Warszawa (1969).
58. G.A. Ferguson, A.I. Schindler, T. Tanaka, T. Morita; *Phys. Rev. a*, **2**, 137 (1965).
59. H. Brodowsky; *67 Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie e.V. Augsburg* (1968).
60. R. Wiśniewski; *Prace Instytutu Fizyki P.W.*; **7** (1971).
61. T. Skośkiewicz; *Phys. Stat Sol.*, (a) **11**, K123 (1972).
62. B. Svensson; *Ann. Phys.*, **5**, 18, 299 (1933).
63. A. Sieverts, W. Danz; *Z. Phys. Chem. B*, **38**, 46, 61 (1937).
64. Y. Sakamoto; *Hydrogen in Metal Systems II*, Scitec Publications Ltd **73-75**, 137, (2000).
65. B. Baranowski, M. Śmiałowski; *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, **7**, 663 (1959).
66. B. Baranowski, M. Śmiałowski; *J. Phys. Chem. Solids*, **12**, 206 (1959).
67. B. Baranowski, R. Wiśniewski; *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim.*, **14**, 273 (1966).
68. E.G. Ponyatovskii, W.E. Antonov, I.T. Belash; *D. AN SSRR*, **229**, 391 (1976).
69. W.E. Antonov, I.T. Belash, E.G. Ponyatovskii; *D. AN SSRR*, **233**, 1114 (1977).
70. G. Wolf, B. Baranowski; *J. Phys. Chem. Solids*, **32**, 1649 (1971).
71. B. Baranowski, M. Śmiałowski; *J. Phys. Chem. Solids*, **12**, 206 (1959).
72. A. Janko; *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, **8**, 131 (1960).
73. B. Baranowski, S. Majchrzak, T.B. Flanagan; *J. Phys. F.*, **1**, 258 (1971).
74. B. Baranowski, S. Filipek; *Roczn. Chem.*, **47**, 2165 (1973).
75. B. Baranowski; *Wiad. Chem.*, **53**, 445 (1999).
76. B. Baranowski, J. Szymaszek; *Phys. Stat. Sol.*, **K37**, 20 (1967).
77. J.N. Ziman; *Electrons and Phonons*, Oxford 1960.
78. R. Wiśniewski, A. Rostocki; *Phys. Rev. B*, **4**, 4330 (1971).
79. B. Baranowski, T. Skośkiewicz; *Acta Phys. Polon.*, **33**, 349 (1968).
80. T. Skośkiewicz; *Phys. Stat. Sol. (a)*, **6**, 29 (1971).
81. T. Skośkiewicz; *Phys. Stat. Sol. (a)*, **48**, K165 (1978).
82. H.J. Bauer, F.E. Wagner; *Polish J. Chem.*, **78**, 463 (2004).
83. Y. Sakamoto, T. Matsuo, H. Sakai, T.B. Flanagan; *Z. Phys. Chem. N.F.*, **162**, 83 (1989).
84. T.B. Flanagan, H. Noh; *Z. Naturforsch. A*, **50**, 475 (1994).
85. J.A.S. Green, F.A. Lewis; *Trans. Farad. Soc.*, **62**, 971 (1966).

86. W. E. Antonov, T.E. Antonova, I.T. Belash, E.G. Ponyatovskii; *Phys. Stat. Sol. (a)*, **77**, 71 (1983).
87. T. Kuji, W.A. Oates, B.S. Bowerman, T.B. Flanagan; *J. Phys. F*, **13**, 1785 (1983).
88. S. Kishimoto, W.A. Oates, T.B. Flanagan; *J. Less. Comm. Met.* **88**, 459 (1982).
89. B. Baranowski, K. Bocheńska; *Z. Phys. Chem. NF* **45**, 140 (1965).
90. H. Noh, T.B. Flanagan, Z. Gavra, J.R. Johnson, J.J. Reilly; *Scripta Met. et Mat.* **25**, 2177 (1991).
91. A. Niemi, A.W. Szafranski, T. Skośkiewicz; *J. Less-Comm. Met.*, **101**, 305 (1984).
92. T. Skośkiewicz; *High Temp.-High Press.*, **7**, 684 (1975).
93. J.C. Barton, J.A.S. Green, F.A. Lewis; *Trans. Faraday Soc.* **62**, 960, (1966).
94. A. Stroka, B. Baranowski; *Polish J. Chem.*, **76**, 1019 (2002).
95. B. Baranowski, M. Tkacz, W. Bujnowski; *High Temp. – High Press.*, **8**, 656, (1976).
96. G. Massing; *Handbuch der Metall-physic.*, Band I, Teil 1, Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft M.B.H. (1935).
97. J.C. Barton, F.A. Lewis; *Talanta* **10**, 237 (1963).
98. B. Baranowski; *J. Alloys & Comp.* **200**, 87 (1993).
99. H.J. Bauer, E. Schmidbauer; *Naturwiss.*, **48**, 425 (1961).
100. H.J. Bauer, E. Schmidbauer, *Z. Phys.*, **164**, 367 (1961).



B 372/05

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.372/05



8000000004813