

АНОМАЛЬНЫЕ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ НАГРЕВЕ СПЛАВОВ Nb-H

Н. А. ВИНОГРАДОВА

Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990, Пермь, Букирева, 15

Интерес к изучению системы сплавов Nb-H возник давно. В научной литературе наиболее полно систему Nb-H описал Шобер [1]. В классической диаграмме состояния (ДС) (рис.1) выделяют α , α' и β -фазы. Фазы α и α' являются неупорядоченными твердыми растворами водорода в ниобии соответственно малой и большой концентрации. β -фаза представляет собой упорядоченный твердый раствор внедрения водорода в ниобии [2]. Эта диаграмма была построена с помощью дифференциального термического анализа при охлаждении сплава Nb-H. Данные по нагреву сплавов системы Nb-H нами не обнаружены.

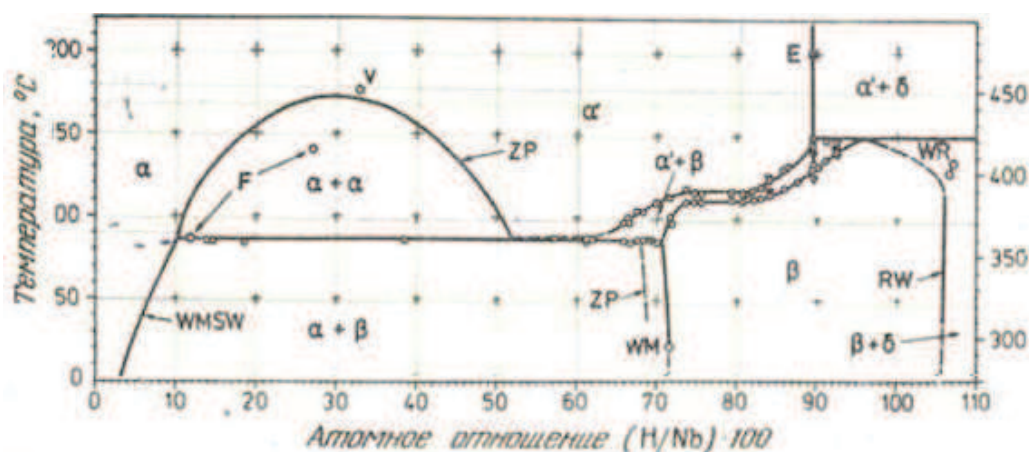


Рис.1. Классическая диаграмма состояния Nb-H

В последнее время с развитием методов дифференциальной сканирующей калориметрии высокого разрешения появилась возможность исследовать поведение сплава металл-водород не только при охлаждении, но и при нагреве.

Объектом исследования в работе были образцы чистого ниобия (99,4%Nb), диаметром 0.5 мм, отожженные в течении 1 часа при 900°C в вакууме.

Введение водорода в образцы осуществляли с помощью электролитической ячейки с использованием электролита на основе 1 N H₂SO₄ с добавкой активизатора наводороживания As₂O₃. Анодом служила платиновая проволока, катодом — образец. Плотность катодного тока была 1000 А/м². Перед насыщением водородом, образец опускался на минуту в 30%

плавиковую кислоту для снятия оксидной пленки. Продолжительность насыщения водородом составляла 30-300 минут.

Исследования проводились на дифференциальном сканирующем калориметре. Атмосфера печи — аргон. Скорость нагрева $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Экспериментальные кривые представляют собой зависимость теплового потока от температуры.

Согласно классической ДС Nb-H предполагали, что выше 177°C (см. рис.1) существует только однородный α - твердый раствор, который сохраняется вплоть до достаточно высоких температур ($>800^{\circ}\text{C}$).

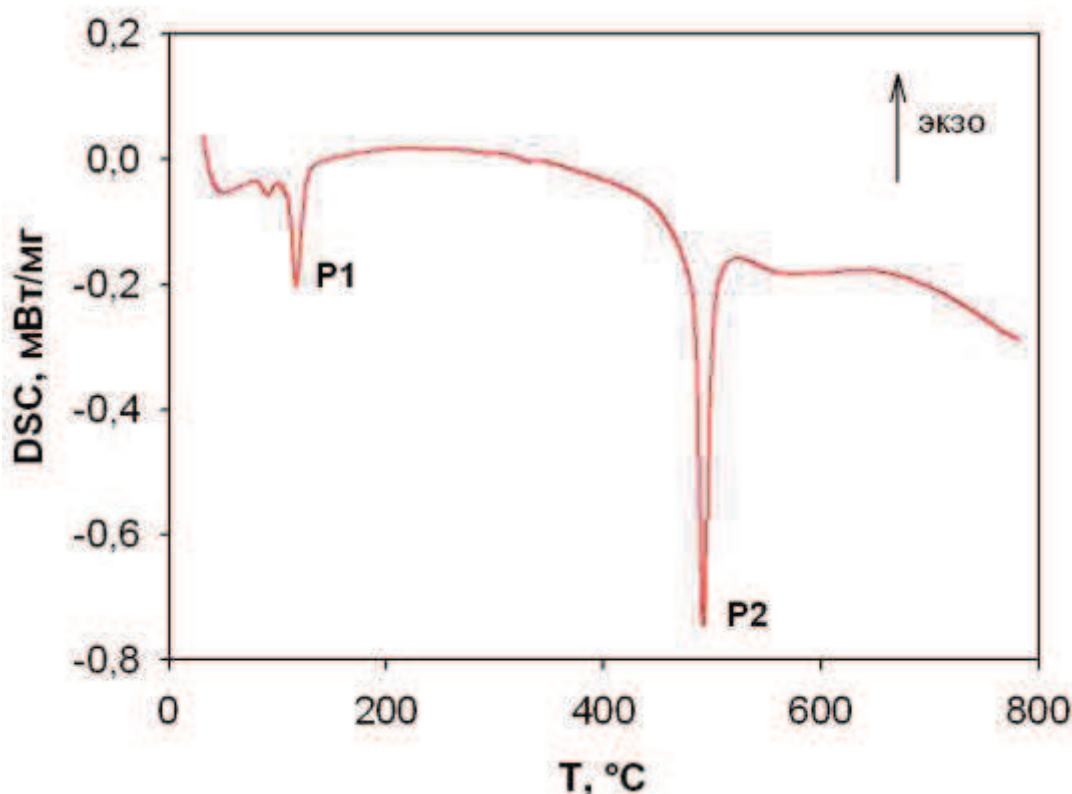


Рис.2. ДСК- кривая нагрева

Уже первый нагрев до 800°C привел к обнаружению двух эндотермических пиков (рис.2). Первый пик (P1) зафиксирован в районе низких температур порядка $80-150^{\circ}\text{C}$. Это превращение, идентифицируется как фазовый переход первого рода. Эндотермический пик связан, как мы полагаем, с переходом $\alpha+\beta\rightarrow\alpha+\alpha'$. Второй пик (P2) зафиксирован при существенно более высоких температурах. Природа второго эндотермического пика в литературе не описана. Результат исследования присущих этому явлению закономерностей и составляет предмет данной работы.

Вид второй производной в районе эндотермического процесса позволяет считать, что мы имеем дело с фазовым переходом первого рода. В нашем случае его особенностью является необратимость процесса. После

завершения эндотермического процесса при последующем охлаждении и нагреве каких-либо особенностей на ДСК и ТГ кривых не наблюдается. Поэтому есть основания считать, что это явление связано с выходом водорода из сплава.

Установлено, что при нагреве выше 200°C наблюдается некоторое изменение (уменьшение) массы образца, которое резко ускоряется в районе температур регистрации второго эндотермического процесса. Дальнейший нагрев показывает, что и выше температуры этого эндотермического процесса регистрируется уменьшение массы навески, правда в незначительной степени.

Рассмотрено общее изменение массы образца за время нагрева и изменение массы навески непосредственно во время эндотермического процесса. Показано, что с увеличением концентрации водорода увеличивается тепловой эффект эндотермического процесса и соответствующая ему потеря массы образца.

Вид первой производной ТГ-сигнала практически воспроизводит вид ДСК- сигнала этой кривой. Последнее говорит о тесной связи между этими явлениями: выходом водорода из системы и эндотермическим процессом. Заметная потеря массы связана, скорее всего, с выходом водорода из сплава.

Внешний вид ДСК кривой в районе второго эндотермического процесса напоминает характер ДСК при распаде гидридных фаз, в частности, гидрида титана [3]. Поэтому можно высказать предположение, что данный эффект связан с распадом фазы, содержащей высокую концентрацию водорода.

Однако, согласно ДС (см. рис.1), в этом температурном интервале гидридные фазы не должны существовать.

Поэтому можно предположить, что в данном температурном интервале идет распад обогащенной водородом фазы, скорее всего α' - фазы, которая сохранилась до столь высоких температур.

Таким образом в результате проведенного исследования при нагреве сплавов системы ниобий – водород был обнаружен неизвестный ранее эндотермический процесс в районе высоких температур (400-500°C), связанный с эвакуацией водорода из сплава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алефельда Г., Фелькея И.* Водород в металлах. М.: Мир, 1981. Т. 2. 420 с.
2. *Куликова М.А., Стивак Л.В.* Калориметрические эффекты при термической деструкции гидрида титана //Альтернативная энергетика и экология 2011. № 4. С. 15–23.