

1563-10'881'821'72'11

БЕРВЕНЦКИЙ В. И., МИТРОХИН С. В., СЕМЕНЕНКО Е. И.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОДОРОДОМ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Тi — V — Fe, КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ НА ОСНОВЕ β -ТИТАНА

Исследовано взаимодействие с водородом сплавов системы Ti — V — Fe, кристаллизующихся на основе β -титана. Получены богатые водородом гидридные фазы, содержащие около 0,16 гН₂/см³ водорода. Найдено, что зависимость содержания водорода в сплавах происходит через максимум в области 40—80 ат. % титана. Проведен рентгенофлюорографический анализ исходных образцов и соответствующих гидридных фаз. Показано, что при поглощении водорода сплавами происходит перестройка исходной фазы решетки в ГЦК. Проведен ДТ анализ гидридных фаз. Обнаружено, что увеличение содержания водорода в сплавах приводит к увеличению температур начала плавления. Ряд гидридных фаз может быть релаксирован в качестве оснóвного компонента материалов для аккумуляции водорода.

Настоящее исследование является частью цикла работ по поиску и изучению новых материалов для создания высокоэффективных аккумуляторов водорода.

Анализ опубликованных в настоящее время данных позволяет предположить, что гидридные фазы на основе интерметаллических соединений биметаллических композиций, содержащие более 3 масс. % водорода, могут характеризоваться высокими температурами десорбции водорода (10—400° С). Поэтому бинарные гидриды титана и ванадия, образующие сорбирующие около 4 масс. % водорода, могли бы явиться идеальными кандидатами для, если бы не слишком высокая термическая стабильность TiH₂ и VH₂. В связи с этим представляют особый интерес исследования, направленные на поиск модификаторов, позволяющих при сохранении достаточно высокого массового содержания водорода снизить температурный интервал цикла сорбции-десорбции водорода и сделать активнее этот процесс.

В литературе отсутствуют сведения о взаимодействии водорода со сплавами на основе бинарной системы Ti — V с легирующими добавками. Мало имеется ряд работ, в которых рассматривается взаимодействие с водородом сплавов, содержащих титан и ванадий.

В работах [1—4] исследована сорбционная емкость по отношению к водороду сплавов, содержащих 11—86 ат. % титана, и проведено рентгенофлюорографическое исследование образующихся фаз. По данным [4], увеличение содержания титана в гидридной фазе приводит к повышению радионого давления водорода и к увеличению тепловых эффектов реакции гидрирования-дегидрирования. Так, для сплава, содержащего 20 ат. % титана, теплота реакции сорбции водорода составляет 11,8 ккал/моль H₂, теплота диссоциации гидридной фазы — ~10 атм при 80° С. Сплав, содержащий 40 ат. % титана, поглощает водород с образованием существенно более термически стабильной гидридной фазы. Давление диссоциации не в исследованном интервале температур и давлений (80—150° С, < 100 атм) не превышает, по-видимому, 0,01 атм.

Более подробное исследование системы Ti — V — H₂ проведено в работе [5]. Авторами построена диаграмма состояния до содержания 50 ат. % титана и обнаружены при комнатной температуре следующие фазовые

область: область γ -фазы (ОЦК, структурный тип CaF_2); область δ -фазы (тетрагональный тип); двухфазная область $\alpha + \gamma$ (8) (рис. 1).

Кубическая γ -фаза TiH_2 существует в области $1,6 \leq x \leq 1,8$. При $1,8 \leq x \leq 2,0$ происходит переход в тетрагональную δ -фазу, который сопровождается увеличением параметра ячейки a по осям x и y и уменьшением по оси z . При увеличении его содержания может исчезать тетрагональное искажение в гидриде титана или (для TiH_2 , $x < 1,7$) появляться двухфазная область.

Рентгено- и нейтрографические исследования гидрида и дейтерида $\text{Ti}_{0,3}\text{V}_{0,7}\text{H}_2$ (D_{1,2,3}), проведенные в работе [6], позволили сделать вывод о том, что в процессе образования гидридной фазы происходит перестройка ОЦК решетки исходного сплава в ОЦК решетку с периодом $a = 4,41 \text{ \AA}$, близким по значению к периоду решетки TiH_2 ($a = 4,45 \text{ \AA}$).

Установлено также, что атомы дейтерия (водорода) заполняют пустоты в тетраэдрических пустотах, образуя совместно с металлическими атомами решетку флюоритного типа. Основываясь на однофазности полученных образцов, статистическом распределении атомов титана и ванадия, авторы [6] предполагают аналогично [3], что такие структуры представляют собой твердый раствор замещения титана ванадием в γ -фазе дигидрида.

Авторы [7, 8] исследовали систему $\text{Ti} - \text{V} - \text{H}_2$ во всем интервале концентраций компонентов-металлов. Результаты этих работ расходуются с результатами, полученными ранее [2, 3, 4]. Так, при гидрировании

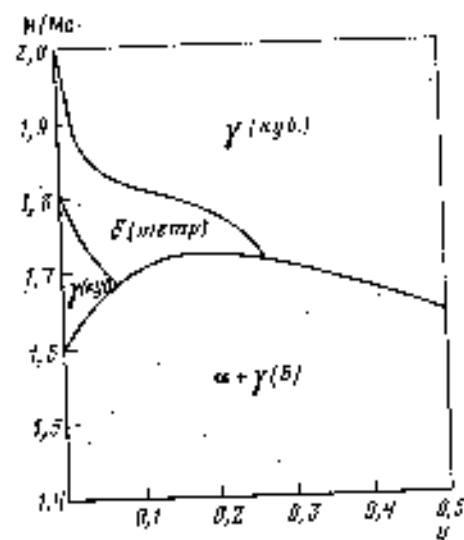


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{Ti}_{1-y}\text{V}_y\text{H}_2$ при комнатной температуре [5]

сплавов, содержащих 20–33 ат. % ванадия, по данным [8], сохраняются ОЦК структура исходного сплава и лишь иногда получают двухфазные образцы, представляющие собой смесь ОЦК твердого раствора и фазы близкой к TiH_2 .

Таков расхождение может быть связано с тем, что исходные сплавы были неомнофазны и содержали избыток негидрированного ванадия, что указывает на присутствие в продуктах гидрирования ОЦК фаз с параметром $a = 3,058 \text{ \AA}$ ($a_c = 3,027 \text{ \AA}$ для ванадия). Кроме того, сохранение исходной ОЦК решетки у продуктов гидрирования ($c \text{ H/Me} \approx 1,9$) не соответствует диаграмме состояния системы $\text{Ti} - \text{V} - \text{H}_2$ (рис. 1) [2] и может быть объяснено наличием гидрированных образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методики приготовления образцов и проведенные эксперименты описаны ранее [9, 10]. Во всех опытах использовался водород, полученный десорпцией из гидридной фазы на основе LaNi_5 . В таблице приводятся характеристики исходных сплавов и соответствующих гидридных фаз.

Как видно из анализа таблицы, все сплавы представляют собой твердые растворы на основе β -титана, что подтверждает данные [12, 13]. Добавка железа до 2 ат. % (атомные радиусы: $\text{Fe} - 1,274 \text{ \AA}$; $\text{Ti} - 1,462 \text{ \AA}$; $\text{V} - 1,346 \text{ \AA}$) практически не оказывают влияния на параметры ячейки, только для сплава с содержанием 5 ат. % железа увеличение параметров ячейки markedly достаточно отчетливо.

Перед гидрированием сплавы подвергались процессу активации — проводилось вакуумирование системы с образцом до давления $1 \cdot 10^{-2}$ мм. рт.

одновременным нагревом до $\sim 300^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Сплавы первоначально сорбировали водород только при температуре $\sim 250^\circ\text{C}$ и давлении водорода до 50 атм практически без индукционного периода и поглощение заканчивалось через 20–30 мин. Следует отметить, что после проведения нескольких циклов адсорбция-десорбция водорода кинетика гидрирования значительно улучшалась и сплавы поглощали водород уже при комнатной температуре и давлении < 5 атм, что весьма удобно для целей их практического применения.

Все сплавы образовывали стабильные гидридные фазы с изменением ОЦК решетки в ГЦК. Величины параметров ячеек гидридов на основе

Характеристики исходных сплавов и гидридных фаз на их основе

| № п/п | Сплав | Параметр ячейки сплава, Å | Параметр ячейки гидрида, Å | H/Me в гидриде | Масс.% водорода | Плотность водорода, г/см ³ гидрида | $\Delta V/V$ сплава, % |
|-------|--|---------------------------|----------------------------|----------------|-----------------|---|------------------------|
| 1 | Ti [11] | ОЦК 3,30 | ГЦК 4,45 | 2,00 | 4,04 | 0,15 | 22,6 |
| 2 | Ti _{0,78} V _{0,2} Fe _{0,02} | ОЦК 3,213 | ГЦК 4,398 | 1,97 | 3,92 | 0,15 | 28,2 |
| 3 | Ti _{0,58} V _{0,4} Fe _{0,02} | ОЦК 3,171 | ГЦК 4,381 | 2,11 | 4,14 | 0,16 | 31,9 |
| 4 | Ti _{0,5} V _{0,5} | ОЦК 3,157 | ГЦК 4,345 | 1,98 | 3,88 | 0,16 | 30,4 |
| 5 | Ti _{0,5} V _{0,45} Fe _{0,05} | ОЦК 3,131 | ГЦК 4,350 | 2,02 | 3,94 | 0,16 | 34,1 |
| 6 | Ti _{0,38} V _{0,6} Fe _{0,02} | ОЦК 3,130 | ГЦК 4,337 | 2,14 | 4,14 | 0,17 | 33,0 |
| 7 | Ti _{0,33} V _{0,67} | ОЦК 3,114 | ГЦК 4,327 | 2,00 | 3,88 | 0,16 | 34,1 |
| 8 | Ti _{0,18} V _{0,8} Fe _{0,02} | ОЦК 3,059 | ГЦК 4,279 | 1,97 | 3,79 | 0,16 | 36,4 |
| 9 | V [11] | ОЦК 3,027 | ГЦК 4,27 | 2,00 | 3,81 | 0,17 | 40,3 |

сплавов с содержанием 78 ат.% титана и 80 ат.% ванадия достаточно близки к соответствующим величинам для дигидридов титана и ванадия [1], переход между этими граничными точками происходит постепенно (по крайней мере для сплавов с одинаковым содержанием железа в них). После десорбции при 900°C в вакууме происходил возврат к исходной ОЦК решетке.

Как следует из анализа данных таблицы, гидридные фазы отличаются высоким содержанием водорода ($> 3,6$ масс.%) и плотностью ядер водорода в решетке гидрида ($\sim 0,16$ г/см³). Интересно, что введение легирующих элементов железа приводит к более полному гидрированию сплавов по сравнению со сплавами двойной системы Ti–V. Действительно, при содержании 18 ат.% титана (Ti_{0,18}V_{0,8}Fe_{0,02}H_{1,97}) величина H/Me значительно превосходит аналогичные величины для близких по составу сплавов (1,91 для Ti_{0,21}V_{0,79}, 1,78 для Ti_{0,16}V_{0,84} [3]), а для сплавов в области 40–60 ат.% ванадия H/Me $> 2,0$, что практически не наблюдалось в случае двойных титан-ванадиевых сплавов. Кроме того, если в двойной системе Ti–V содержание водорода в сплавах монотонно уменьшается от дигидрида титана к гидриду ванадия (4,04 \rightarrow 3,81), то для фаз с добавкой 2 ат.% железа логичная зависимость проходит через максимум в области ~ 40 –60 ат.% ванадия, превосходящий по величине содержание водорода в дигидриде ванадия.

Поскольку титан и ванадий образуют непрерывный твердый раствор, учитывая данные по стабильности гидридов титана и ванадия, можно было бы ожидать существования таких составов, которые при сохранении абсорбционной емкости на уровне бинарных гидридов обладали бы более удобными эксплуатационными свойствами. Под этим подразумевается возможность получения композиций, значительно менее термически стабильных, чем дигидрид титана, но несколько более устойчивых, чем дигидрид ванадия. Кроме того, введение инертного по отношению к водороду железа должно по аналогии с интерметаллическими соединениями способствовать снижению термической стабильности соответствующих гидридных фаз.

Рассмотрим, какими закономерностями характеризуется процесс выделения водорода из гидридных фаз на основе β -сплавов системы Ti–V–Fe. Как следует из анализа термограмм разложения (рис. 2), их общий

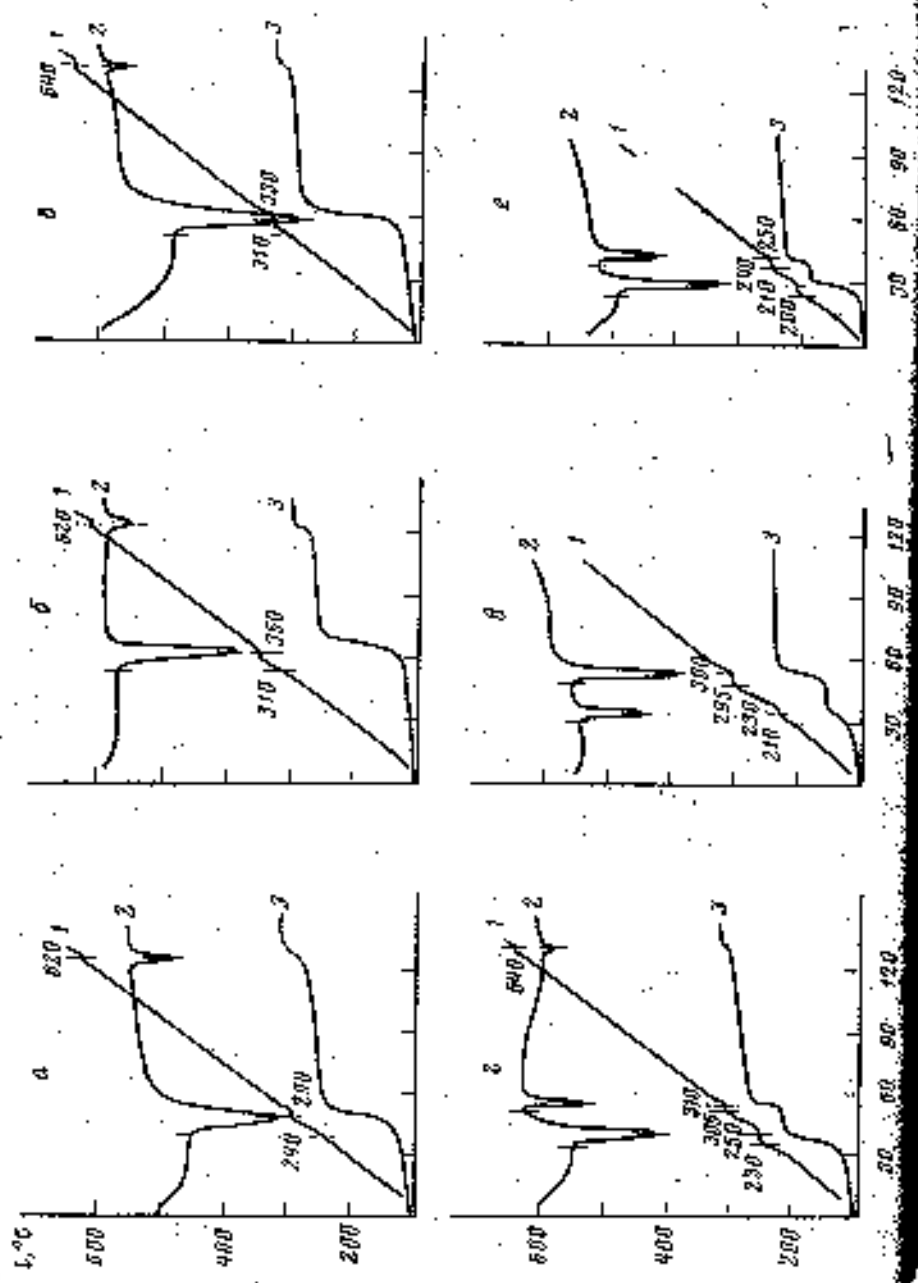


Рис. 2. Термограммы плавления и кристаллизации в области β -сплавов: 1 — кристаллизация турбы; 2 — дифференциальная сканиметрия; 3 — кристаллизация в печи; а — $Ti_{50}V_{50}Fe_{50}Ni_{50}$; б — $Ti_{50}V_{50}Fe_{50}Ni_{50}$; в — $Ti_{50}V_{50}Fe_{50}Ni_{50}$; г — $Ti_{50}V_{50}Fe_{50}Ni_{50}$; д — $Ti_{50}V_{50}Fe_{50}Ni_{50}$; е — $Ti_{50}V_{50}Fe_{50}Ni_{50}$.

вид претерпевает изменения при изменении соотношения компонентов металла в исходных сплавах.

Все гидридные фазы можно условно разделить на две группы. В первой группе для гидридных фаз $Ti_{0,25}V_{1,4}Fe_{0,12}H_{2,11}$, $Ti_{0,3}V_{0,5}H_{1,21}$, $Ti_{0,3}V_{0,5}Fe_{0,12}H_{2,11}$ эндотермические эффекты наблюдаются при 300—350 и 610—640° С. Интересно, что количество водорода, выделяемое на второй стадии, постоянно уменьшается при увеличении содержания ванадия и сопровождается уменьшением мощности второго эффекта. Во второй группе для гидридных фаз $Ti_{1,3}V_{0,5}H_{2,01}$, $Ti_{1,3}V_{0,5}Fe_{0,12}H_{2,01}$ указанные эффекты лежат в области температур 200—230, 240—300° С и опять количество выделяемого водорода и мощность второго эффекта уменьшаются с увеличением содержания ванадия. Гидрид $Ti_{1,3}V_{0,5}Fe_{0,12}H_{2,14}$ является переходным между этими двумя группами. Картина его разложения определяется взаимодействием двух типов термограмм, в результате чего появляются три эффекта при 250, 310 и 640° С, причем второй эффект можно отнести по его природе как к первой, так и ко второй группе.

Влияние железа на стабильность и ход разложения гидридных фаз можно проследить на примере гидридов $Ti_{0,3}V_{0,5}H_{1,21}$, $Ti_{0,3}V_{0,5}Fe_{0,12}H_{1,21}$. Разложение гидроида сплава с содержащим 5 ат. % железа происходит при более низких температурах по сравнению с гидридом титан-ванадиевого сплава, хотя общий вид не претерпевает изменений.

Описанную выше картину разложения гидридных фаз можно объяснить с позиций эквивалентности атомов водорода, находящихся в междоузлиях кристаллической решетки твердого раствора. Действительно, в твердом растворе титана и ванадия, при условии статистического распределения металлических атомов в решетке, тетраэдрические пустоты, занимаемые водородом, могут иметь следующую октавку: 4Ti(I), 4TiV(II), 2Ti2V(III), 4Ti3V(IV), 4V(V). Очевидно, что в области состава, близких к чистому титану, с наибольшей вероятностью будут заполнены водородом пустоты I, II; в области, близкой к чистому ванадию, — IV, V; в промежуточной области — пустоты II—IV. Такое рассмотрение оправдано, так как система Ti—V—H, с кристаллохимической и термодинамической точек зрения является аддитивной по отношению к гидридам титана и ванадия. Заметим сразу, что введение небольших доз другого компонента не должно сильно сказываться на общей картине процессов, происходящих при выделении водорода.

В связи с тем, что энергия связи водорода, находящегося в различных пустотах, с решеткой-матрицей будет различной, десорбция может протекать в несколько стадий. Одновременно отметим, что поскольку строго статистическое распределение атомов в решетке является идеальным случаем и в значительной степени зависит от предыстории образца исходного сплава (т. е. способа выплавки, гомогенизации), то даже для одних и тех же сплавов может наблюдаться небольшая разница в процессе десорбции водорода.

Естественно предположить, что при небольших температурах будет выделяться водород, связанный в пустотах типа IV—V преимущественно атомами ванадия, и при увеличении температуры будут «разгружаться» пустоты, образованные в основном атомами титана. Это наглядно подтверждается при рассмотрении исследованных гидридных фаз. В первой группе эффекты при 300—350° С наиболее вероятно относятся к пустотам типа II—III, при ~620° С — к пустотам I. Во второй группе эффекты при 200—250° С могут быть отнесены к пустотам IV—V. Полученные результаты в целом коррелируют и с данными работы [4].

Следует отметить также, что в случае проведения экспериментов по десорбции водорода в условиях ДТА для гидридов $Ti_{1,3}V_{0,5}Fe_{0,12}H_{2,11}$ и $Ti_{0,3}V_{0,5}Fe_{0,12}H_{1,21}$ эндотермические эффекты поглощения водорода проявляются при 450° С и могут быть отнесены к поглощению водорода и его окислению в пустотах типа I, II, что также свидетельствует в пользу сделанных предположений.

Литература

1. Гидриды переходных металлов / Под ред. Мюотертина Э. М.: Мир, 1975. с.
2. *Tizestak M. J., Deitney D. F., Haylett M. W.* USAMC Report, OMA-4112, Natelle
cial Institute, July, 12, 1956.
3. *Матвеев В. И., Черток А. А., Стреладника Э. К.* В кн.: Строение, свойства
и применение металлов. М.: Наука, 1974, с. 177.
4. *Olo S., Nomata K., Ikeda Y. I.* Less-Common Metals, 1980, v. 72, № 2, p. 157.
5. *Nazai H., Reckins R. S. Z.* Metallkunde, 1975, B. 64, № 6, S. 462.
6. *Черток А. А., Солянов В. А., Шальштейн С. П., Киселов М., Мухомов*
В кн.: Структура фаз, фазовые превращения и диаграммы состояния метал-
лических систем. М.: Наука, 1974, с. 48.
7. *Гамзельс Б. С., Яблоков Ю. С., Попов А. Ф.* Тр. МАУИ, сер. Автоматические
1977, вып. 444, с. 140.
8. *Гамзельс Б. С., Петухова А. С., Гочелюк И. П., Яблоков Ю. С.* Научн. тр. Ур.
неча. Сплавы редких металлов. 1980, т. 48, с. 119.
9. *Семженко К. Н., Вербоцкий В. П., Митрохин С. В., Турношев В. В.* М. вестн.
АМН, 1981, т. 25, № 7, с. 1731.
10. *Митрохин С. В., Вербоцкий В. П., Свезов Е. Ю., Семженко К. Н.* Вестн.
сер. 2, Химия, 1981, т. 21, № 6, с. 608.
11. Гидриды металлов / Под ред. Мюммера В., Блекендига Д., Либовина Др.
Амстердам, 1972, с. 292, 325.
12. *Малкин В. Н.* Атомные диаграммы состояния чужеродных систем. М.: Мит-
рополит, 1964, с. 29.
13. *Вэ Дан Хуа, Керлиан Д. П.* М. вестн. химия, 1961, т. 6, № 6, с. 4351.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Получена в редакцию
12.1