

УДК 546.3—19'881'821'624'11

ВЕРБЕЦКИЙ В. Н., ЗОНТОВ В. С., СЕМЕНЕНКО Е. Н.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА СО СПЛАВАМИ  $\beta$ -ФАЗЫ  
СИСТЕМЫ ТИТАН — ВАНАДИЙ — АЛЮМИНИЙ

Методами рентгенофазового и термического анализа исследовано взаимодействие с водородом  $\beta$ -сплавов системы титан — ванадий — алюминий. Определены сорбционная емкость сплавов и фазовый состав образуемых ими гидридов. Обнаружена зависимость между составом сплавов и фазовым составом гидридов на их основе. Предложена эмпирическая формула для определения максимальной сорбционной емкости сплавов.

Бинарные гидриды титана и ванадия, а также их сплавов, кристаллизующихся по типу непрерывных твердых растворов, представляют заслуженный интерес как материалы для аккумулирования водорода [1], содержат до 4 масс.% водорода, а возможность изменять соотношение титана и ванадия в исходном сплаве позволяет варьировать температуру десорбции водорода в достаточно широком интервале [2]. В системе титан — ванадий — водород, исследованной до 50 ат. % ванадия, обозначены следующие фазовые области:  $\gamma$ -фаза (тип  $\text{CaF}_2$ ); тетрагональная и двухфазная  $\alpha + \gamma$  ( $\delta$ ) область [3].

Нейтронографическое исследование образца состава  $\text{Ti}_{0.81}\text{V}_{0.19}\text{H}$  позволило установить, что атомы дейтерия заполняют тетраэдрические ячейки и образуют совместно с металлическими атомами решетку флюорита типа [4]. По-видимому, можно согласиться с предположением, высказанным в работе [5], что такая структура представляет собой твердый раствор замещения титана ванадием в металлической подрешетке  $\gamma$ -типа.

До настоящего времени нет сведений о влиянии третьего металлического компонента на сорбционную емкость по отношению к водороду сплавов системы титан — ванадий. В то же время известно, что частичное замещение компонента В алюминием в соединениях типа  $\text{AB}_2$  существенно влияет на характер их взаимодействия с водородом [6]. Исследование

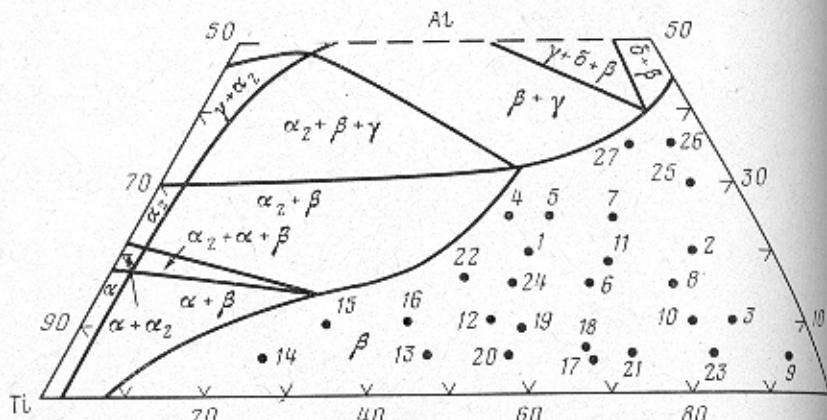


Рис. 1. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы титан — ванадий — алюминий при 800°С

ни направлениях представляются, однако, достаточно интересными как с целью получения более перспективных материалов для аккумулирования водорода, так и с целью дальнейшего изучения поведения водорода в металлах. В этом отношении наиболее интересна система титан — ванадий — цинк, в которой существует обширная область твердого раствора (прлегающая к стороне титан — ванадий), где сохраняется структура бинарного твердого раствора титана и ванадия ( $\beta$ -фаза).

Изотермическое сечение диаграммы состояния титан — ванадий — алюминий при  $800^{\circ}\text{C}$  представлено на рис. 1 [7]. Тройных соединений в этой системе не обнаружено. Кроме  $\beta$ -фазы в системе титан — ванадий — алюминий существуют следующие фазовые области:  $\alpha$ -фаза (твердый раствор на основе  $\alpha$ -титана);  $\gamma$ -фаза (твердый раствор на основе  $\text{Ti}_3\text{Al}$ );  $\alpha_2$ -фаза (твердый раствор на основе  $\text{VAl}_3$  и  $\text{TiAl}_3$ ); двухфазные области ( $\alpha_2 + \gamma$ ), ( $\beta + \gamma$ ), ( $\delta + \gamma$ ), ( $\alpha + \beta$ ); трехфазные области ( $\alpha_2 + \beta + \gamma$ ) и ( $\alpha_2 + \alpha + \beta$ ). Возможность широкого варьирования концентрации компонентов в пределах однофазной  $\beta$ -области дает возможность определить изменение сорбционных характеристик сплавов в зависимости от состава.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Методики приготовления сплавов и проведения эксперимента описаны работе [8]. Отжиг сплавов проводили в течение 300 ч при  $800^{\circ}\text{C}$ , а их состав определяли по исходной шихте. В таблице приведены значения параметров кристаллической решетки исследуемых образцов и их состав в соответствии с рис. 1. Параметры элементарных ячеек, определенные экспериментально, находятся в удовлетворительном соответствии с параметрами

Характеристики исследуемых сплавов и их гидридных фаз

Номер	Состав сплава, ат.%			Параметр $a$ для сплавов, Å		Фазовый состав и параметр $a$ для гидридов, Å	Масс. % водорода в гидриде	Н/Ме
	Ti	V	Al	найдено	вычислено			
1	30	50	20	3,112	3,128	$\beta$ ; 3,200	1,34	0,60
2	10	70	20	3,084	3,086	$\beta$ ; 3,183	0,97	0,45
3	10	80	10	3,084	3,056	$\beta$ ; 3,177	2,35	1,12
4	30	45	25	3,120	3,138	$\beta$ ; 3,180	1,04	0,47
5	25	50	25	3,104	3,125	$\beta$ ; 3,172	0,86	0,38
6	25	60	15	3,094	3,105	$\beta$ ; 3,196	1,41	0,66
7	17	58	25	3,083	3,104	$\beta$ ; 3,136	0,77	0,34
8	15	70	15	3,084	3,079	$\beta$ ; 3,193	1,51	0,71
9	5	90	5	3,047	3,034	$\beta$ ; 3,160	1,71	0,86
10	15	75	10	3,076	3,070	$\beta$ ; 3,197	1,61	0,78
11	22	60,2	17,8	3,100	3,103	$\beta$ ; 3,197	1,44	0,67
12	40	50	10	3,151	3,135	$\gamma$ ; 4,294	3,02	1,45
13	50	45	5	3,153	3,151	$\gamma$ ; 4,350	3,03	1,49
14	70	25	5	3,204	3,203	$\gamma$ ; 4,350	3,38	1,65
15	40	60	30	3,175	3,187	$\gamma$ ; 4,310	3,27	1,57
16	50	40	10	3,173	3,161	$\gamma$ ; 4,320	3,29	1,59
17	30	66	4	3,111	3,097	$\gamma$ ; 4,290	3,39	1,71
18	30	64	6	3,102	3,101	$\gamma$ ; 4,300	3,41	1,70
19	37	54	9	3,134	3,124	$\gamma$ ; 4,270	3,19	1,55
20	40	55	5	3,136	3,125	$\gamma$ ; 4,316	3,64	1,82
21	25	70	5	3,082	3,085	$\gamma$ ; 4,260	3,18	1,59
22	40	44	16	3,153	3,146	$\beta$ ; 3,188	—	—
23	15	80	5	3,070	3,060	$\beta$ ; 3,178	2,54	1,19
24	35	50	15	3,136	3,131	$\beta$ ; 3,190	2,96	1,49
25	5	65	30	3,090	3,081	$\beta$ ; 4,250	2,56	1,21
26	5	60	35	3,097	3,089	$\beta$ ; 3,250	—	—
27	10	55	35	3,104	3,093	—	—	—

Примечание. Точность определения параметров составляет  $\pm 0,05\%$ .

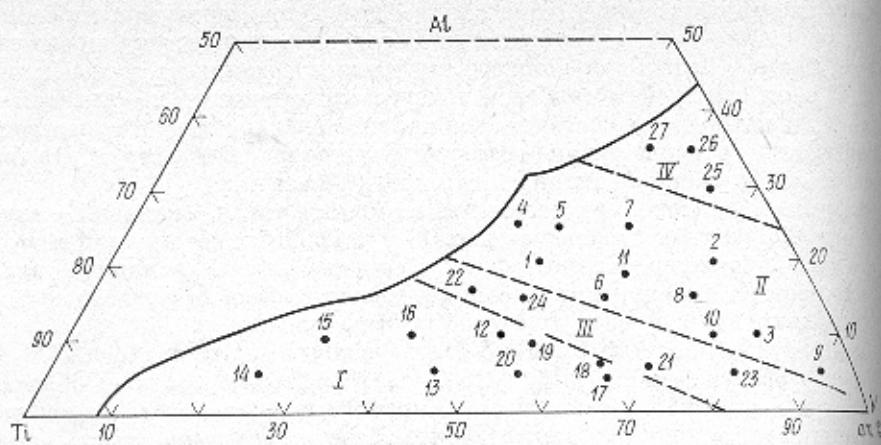


Рис. 2. Распределение сплавов на группы по типу их взаимодействия с водородом. Группа I образует  $\gamma$ -гидриды; группа II образует  $\beta$ -гидриды; группа III образует  $\gamma+\beta$ -гидриды; группа IV не взаимодействует с водородом

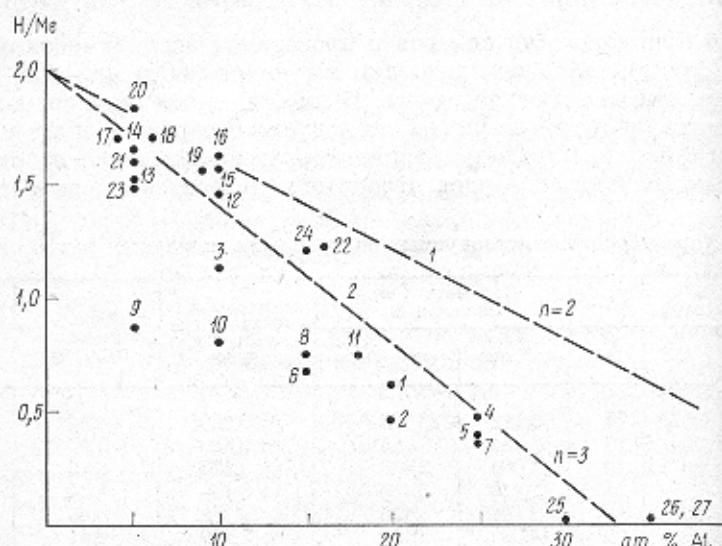


Рис. 3. Зависимость сорбционной емкости сплавов от концентрации алюминия. Пунктирные линии 1 и 2 — границы максимальной сорбционной емкости, рассчитанные по формуле (2) для  $n=2$  и  $n=3$  соответственно

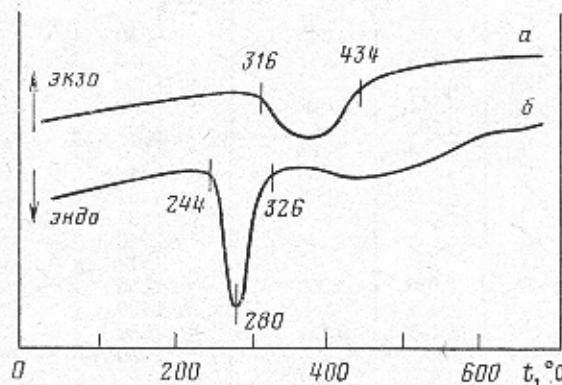


Рис. 4. Характерные кривые дифференциальной температуры при разложении гидридов сплавов № 8 ( $\beta$ -гидрид; кривая *a*) и № 19 ( $\gamma$ -гидрид, кривая *b*)

рами, вычисляемыми по закону Вегарда:

$$a = \frac{4}{V^3} (x \cdot R_{Ti} + y \cdot R_V + z \cdot R_{Al}) \quad (1)$$

где  $R_{Me}$  — радиус металла Me для к.ч. 8, а  $x$ ,  $y$  и  $z$  — содержание соответствующего металла в сплаве в атомных долях.

Скорость поглощения водорода у изученных сплавов невелика, в среднем образец весом 3–5 г полностью гидрируется за 5–8 ч (начальное давление водорода 60 ат, температура 25°C). Следует отметить, что при увеличении содержания алюминия в сплаве скорость гидрирования несколько увеличивается. По результатам исследования взаимодействия сплавов с водородом их можно разделить на следующие четыре группы: сплавы, образующие гидриды с ГЦК решеткой ( $\gamma$ -гидриды); сплавы, образующие гидриды с ОЦК решеткой ( $\beta$ -гидриды); сплавы, образующие двухфазную область гидридов ( $\gamma+\beta$  гидриды); сплавы, не взаимодействующие в условиях эксперимента с водородом.

На рис. 2 показаны области существования этих групп сплавов. Сплавы 12–20, поглащающие до 3,4 масс.% водорода, могут быть рекомендованы в качестве материала для хранения и транспортировки водорода [9].

Зависимость максимальной сорбционной емкости сплавов от концентрации содержащегося в них алюминия представлена на рис. 3. Увеличение концентрации алюминия приводит к монотонному снижению сорбционной емкости сплавов. Снижение сорбционной емкости титан-ванадиевых сплавов при введении в них алюминия может быть объяснено тем, что атом алюминия, находящийся в узле решетки, изменяет ближайшее электронное окружение таким образом, что взаимодействие  $1s$ -электрона водорода с электронными орбиталами атомов титана и ванадия становится энергетически невыгодным. Так, при концентрации алюминия в сплаве около 30 ат. % и более поглощение водорода не наблюдается, по крайней мере, в условиях эксперимента (давление водорода до 100 ат, температура до 500°C). Эти результаты позволяют предположить, что тетраэдрические пустоты ОЦК решетки металлической матрицы, в вершине которой находятся хотя бы один атом алюминия, не заполняются водородом. Максимальная сорбционная емкость сплавов  $\beta$ -фазы системы титан – ванадий – алюминий может быть описана эмпирической формулой:

$$H/Ti_x V_y Al_z = H/Me = 2(1 - zn) \quad (2)$$

Коэффициент 2 в формуле (2) соответствует максимальному значению  $H/Me$  в  $TiH_2$  и  $VH_2$ . Сорбционная емкость сплавов, рассчитанная по формуле (2), удовлетворительно совпадает с экспериментом при  $n=2$  для концентраций алюминия до 15 ат. %, а при  $n=3$  — для больших концентраций алюминия.

Дифференциальный термический анализ гидридов показал, что  $\beta$ -гидриды разлагаются при нагревании в вакууме в одну стадию, а  $\gamma$ -гидриды — в две стадии. На рис. 4 приведены характерные термограммы для двух типов гидридов. Для  $\gamma$ -гидридов первый эндоэффект и выделение водорода соответствуют переходу  $\gamma$ -гидрид  $\rightarrow$   $\beta$ -гидрид, а на второй стадии разложение происходит равномерное выделение водорода с ростом температуры. Увеличение содержания ванадия в сплаве приводит к уменьшению термической стабильности гидридов. Кроме того, при этом происходит изменение формы пика эндоэффекта, соответствующего разложению  $\beta$ -гидрида, в размытого он становится более явно выраженным. Полная десорбция водорода из гидридов не приводит к каким-либо изменениям металлической матрицы.

#### Литература

1. Гидриды переходных металлов/Под ред. Мюттериза Э. М.: Мир, 1975, с. 29.
2. Ильин Б. С., Яблоков Ю. С., Попов А. Ф. Тр. МАДИ, сер. Автотракторные ДВС, 1977, вып. 144, с. 146.
3. Nagel H., Perkins R. S. Z. Metallk., 1975, B. 66, S. 362.

4. Чертков А. А., Соменков В. А., Шильштейн С. Ш., Качанов М., Михеева В. И. Структура фаз, фазовые превращения и диаграммы состояния металлических систем. М.: Наука, 1974, с. 19.
5. Михеева В. И., Чертков А. В., Стерлядкина З. К. В кн.: Строение, свойства и применение металлидов. М.: Наука, 1974, с. 178.
6. Jacob I., Shaltiel D. Sol. State Comm., 1978, v. 27, p. 175.
7. Цвиккер Ю. Титан и его сплавы. М.: Металлургия, 1979, с. 397.
8. Семененко К. Н., Вербецкий В. Н., Митрохин С. Е., Бурнашева В. В. Ж. неорг. химии, 1980, т. 25, с. 1731.
9. Семененко К. Н., Вербецкий В. Н., Варшавский И. Л., Шатров Е. В., Митрохин С. Е., Золотов В. С., Гусаров В. В., Кабалкин В. Н., Раменский А. Ю. А. с. 722018, Бюлл. изобр., 1981, № 29, с. 275.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию 21.01.82