

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

УДК 546.121

© 1991 г.

ВЕРВЕЦКИЙ В. Н., МОВЛАЕВ Э. А.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОДОРОДОМ СПЛАВОВ ГАФНИЯ  
СО СКАНДИЕМ**

Впервые изучено взаимодействие с водородом сплавов гафния со скандием при давлении 15–25 атм. Установлено, что сплавы независимо от содержания компонентов реагируют с водородом без предварительной активации при нагревании до 200–250°С и без индукционного периода. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что в зависимости от соотношения металлических компонентов гидриды имеют структуру либо гидрида скандия (до 60 ат.% Нf), либо гидрида гафния (более 65 ат.% Нf).

Гидриды переходных металлов и сплавов подгруппы титана находят широкое применение благодаря высокому содержанию в них водорода и относительно высокой термической стабильности. К настоящему времени изучено взаимодействие с водородом титана и циркония со скандием и стронцием [1–3]. В результате проведенных исследований было обнаружено, что гидрирование сплавов Ti–Sc, Y и Zr–Y приводит к образованию химической смеси гидридов индивидуальных металлов, а в системе Ti–Sc–H<sub>2</sub> установлено образование непрерывного ряда твердых растворов для составов Zr<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>H<sub>2</sub>.

Цель настоящей работы — изучение взаимодействия с водородом сплавов гафния со скандием. Анализ диаграммы состояния системы Нf–Sc, а также подобие химических свойств циркония и гафния позволяют предположить существование в системе гафний–скандий–водород непрерывного ряда твердых растворов.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Сплавы Нf и Sc готовили сплавлением шихты из исходных компонентов в электродуговой печи с вольфрамовым нерасходуемым электродом на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере аргона. Исходными компонентами служили скандий (чистота 99,87%) и гафний (чистота 99,9%). Описание установки гидрирования и методика проведения эксперимента приводятся в [4]. В работе использовали водород, полученный десорбцией из гидридной фазы на основе LaNi<sub>5</sub>. Сплавы гидрировали при давлении 15–25 атм. Рентгенофазовый анализ (РФА) сплавов и гидридных фаз проводили на дифрактометре ДРОН-2 с использованием CuK<sub>α</sub>-излучения; точность определения периодов решетки ±0,05%.

Контроль количества абсорбированного водорода проводили методом высокотемпературной вакуумной экстракции водорода (ВЭВ) до температуры 950°С. Точность определения соотношения Н/М±0,1.

Состав исходных сплавов и продуктов гидрирования приведен в таблице.

Состав сплавов гафний - скандий и продуктов их гидрирования

№ сплава	Состав сплавов, ат. %	Период решетки, Å	Температура гидрирования, °С	H/M	H/M СВВ-а	Период решетки гидроида, Å
1	Hf <sub>0,65</sub> Sc <sub>0,35</sub>	a=3,291 c=5,224	250	1,5	1,5	ГЦК a=4,773
2	Hf <sub>0,40</sub> Sc <sub>0,60</sub>	a=3,286 c=5,241	230	1,5	1,5	a=4,760
3	Hf <sub>0,20</sub> Sc <sub>0,80</sub>	a=3,271 c=5,187	230	1,7	1,7	a=4,759
4	Hf <sub>0,30</sub> Sc <sub>0,70</sub>	a=3,254 c=5,142	220-230	1,7	1,7	a=4,746
5	Hf <sub>0,40</sub> Sc <sub>0,60</sub>	a=3,247 c=5,116	230	1,9	1,8	a=4,740
6	Hf <sub>0,50</sub> Sc <sub>0,50</sub>	a=3,231 c=5,087	220-230	1,8	1,8	a=4,736
7	Hf <sub>0,60</sub> Sc <sub>0,40</sub>	a=3,211 c=5,054	230	1,8	1,8	a=4,724
8	Hf <sub>0,85</sub> Sc <sub>0,15</sub>	a=3,212 c=5,057	225-230	1,9	2,0	a=4,721
9	Hf <sub>0,70</sub> Sc <sub>0,30</sub>	a=3,206 c=5,041	230	1,8	1,8	ГЦТ a=4,769 c=4,609
10	Hf <sub>0,80</sub> Sc <sub>0,20</sub>	a=3,200 c=5,036	230	1,8	1,8	a=4,856 c=4,435
11	Hf <sub>0,90</sub> Sc <sub>0,10</sub>	a=3,190 c=5,023	200	2,0	2,0	a=4,886 c=4,360
12	ScH <sub>2</sub> [6]					a=4,783
13	HfH <sub>1,27-2,00</sub> [6]					a=4,919 c=4,361

Как следует из таблицы, исходные образцы представляли собой однофазные сплавы с гексагональной решеткой, что соответствует литературным данным [5]. Периоды решетки сплавов из-за небольшого различия атомных радиусов Hf и Sc ( $R_{Hf}=1,8 \text{ Å}$ ,  $R_{Sc}=1,64 \text{ Å}$ ) незначительно уменьшаются с увеличением содержания гафния.

При их взаимодействии с водородом заметного поглощения газа при комнатной температуре не наблюдалось.

При нагревании до 200-250°С реакция между компонентами началась сразу без предварительной активации и без индукционного периода и заканчивалась через 30-40 мин. Как видно из данных, представленных в таблице, с уменьшением содержания скандия температура, при которой отмечается начало взаимодействия сплавов с водородом, незначительно снижается (от 250 до 200°С) и одновременно увеличивается количество поглощенного газа. По-видимому, более низкое содержание водорода в гидроидах по сравнению со стехиометрическим может быть обусловлено условиями синтеза и для получения составов с H/M ≈ 2 необходимо увеличение времени контакта компонентов.

По данным РФА, сплавы № 1-8 взаимодействуют с водородом с образованием гидридов, кристаллизующихся в гранецентрированной кубической решетке типа флюорита, характерной для дигирида скандия. Гидриды с содержанием гафния более 70 ат. % кристаллизуются в тетрагональной решетке, аналогичной дигириду гафния (ε-фаза). Как видно из полученных результатов, переход в гидроиды от ГЦК решетки в тетрагональную происходит в очень узком концентрационном интервале - при изменении содержания скандия от 35 до 30 ат. %. По данным ДТА, до 800°С ни один из полученных гидридов водород не выделяет, что согласуется с известной термостойкостью, характерной для бинарных гидридов

Таким образом, высказанное выше предположение о возможной полной взаимной растворимости гидридов гафния и скандия подтверждается. Дигидридная фаза в зависимости от соотношения металлических компонентов имеет структуру либо гидрида скандия, либо гафния. В отличие от системы  $Zr - Sc - H_2$ , в которой область существования  $\epsilon$ -фазы не превышает 10 ат. % циркония, область существования  $\epsilon$ -фазы в системе  $Hf - Sc - H_2$  значительно шире и составляет 30 ат. %.

#### Список литературы

1. Щербак А. И., Быков В. Н., Дьяконов Б. П. // Журн. неорганической химии. 1972. Т. 17. С. 1156.
2. Михеева В. И., Падурец Л. Н., Соколова Е. И. // Журн. неорганической химии. 1980. Т. 25. № 3.
3. Семенов К. Н., Вербецкий В. Н., Мослаев Э. А. // Журн. неорганической химии. 1980. Т. 34. № 3. С. 795.
4. Семенов К. Н., Вербецкий В. Н., Митрохин С. В., Вурнашева В. В. // Журн. неорганической химии. 1980. Т. 25. № 7. С. 1731.
5. Наумкин О. П., Терехова В. Ф., Савицкий Е. М. // Изв. АН СССР. Неорганическая химия. 1967. Т. 3. № 4. С. 711.
6. Антонова М. М., Морозова Р. А. // Препаративная химия гидридов. Киев: Наук. дум., 1976. С. 3.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
22.10.90