

Как видно из этих данных,  $\alpha$ -ErNiH<sub>3.5</sub> кристаллизуется в ромбической сингонии (структурный тип CrB; пр. гр. Спст;  $a=3,652(4)$  Å,  $b=11,19(1)$  Å,  $c=4,587(4)$  Å,  $z=4$ ).

Рентгенограмма  $\beta$ -ErNiH<sub>3.5</sub> удовлетворительно индицируется в предположении кубической примитивной элементарной ячейки с параметром  $a=9,089(7)$  Å ( $z=16$ ). Параметры элементарной ячейки этой новой гидридной фазы связаны простыми соотношениями с параметрами ромбического терниарного гидрида ErNiH<sub>3.5</sub>:  $a_p=1/3 b_a+2a_n$ ;  $b_p=2/3 b_a-a_n$ ;  $c_p=2c_a$ . Пиролиз  $\beta$ -ErNiH<sub>3.5</sub> в вакууме протекает так же, как и в случае ромбического терниарного гидрида эрбия и никеля [1]: после частичного выделения водорода происходит его разложение с образованием ErNi<sub>2</sub> и дигидрида эрбия.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Вербенский В. Н., Каюмов Р. Р., Семененко К. Н. //Изв. АН ССР Сер. Металлы. 1991. 6. С. 179.
- [2] Булычев Б. М., Коновалов С. К., Генчель В. К. //ЖХХ. 1990. 35. С. 578.

Поступила в редакцию  
16.02.93

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 2. ХИМИЯ. 1993. Т. 34, № 5

УДК 541.44

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРИДНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ Ti<sub>0.96</sub>Fe<sub>0.94</sub>V<sub>0.1</sub> — H<sub>2</sub> ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

В. Н. Вербенский, С. В. Митрохин, С. П. Сиротинкин  
(кафедра химии и физики высоких давлений)

Сообщается о создании рентгенографической ячейки, позволяющей проводить исследования гидридных фаз при высоком давлении *in situ*. Приводятся данные рентгенофазового анализа гидридных фаз в системе Ti<sub>0.96</sub>Fe<sub>0.94</sub>V<sub>0.1</sub>—H<sub>2</sub>. Результаты сопоставляются с результатами рентгенофазового исследования гидридных фаз, полученных методом стабилизации кислородом.

Ранее мы сообщали [1] о получении гидридных фаз при взаимодействии сплава Ti<sub>0.96</sub>Fe<sub>0.94</sub>V<sub>0.1</sub> с водородом. Наличие добавки ванадия приводило к выравниванию величин давлений переходов  $\gamma \rightarrow \beta$  и  $\beta \rightarrow \alpha$  и на изотерме десорбции водорода проявлялось одно наклонное плато. Целью настоящей работы было рентгенографическое исследование гидридных фаз *in situ*.

### Экспериментальная часть

Сплав готовили сплавлением шихты из исходных металлов в электродуговой печи в атмосфере очищенного аргона. Образцы гидрировали по стандартной методике [2]. Стабилизированные гидридные фазы получали отравлением образцов кислородом воздуха при температуре жидкого азота. Рентгенографические исследования образцов проводили с использованием рентгеновских дифрактометров ДРОН-2.0 URD-6 (Германия) (CuK<sub>α</sub>-излучение, Ni-фильтр).

Для рентгенографических исследований *in situ* была изготовлена рентгенографическая ячейка автоклавного типа, которая представляет

собой полый латунный цилиндр с герметичной крышкой и бериллиевыми окошками для входа и выхода рентгеновского излучения (рис. 1). В ячейку вставляется пластмассовый вкладыш (4) с держателем образца, в качестве которого использовали подложку с kleевым покрытием. Нижняя часть ячейки оборудована отводом (7) для подсоединения металлической ампулы (рис. 2, 2), использовавшейся для проведения нагрева образца во время вакуумирования и в процессе гидрирования. Металлическая ампула через переходник соединяется скрученной в спираль гибкой медной трубкой с источником водорода. Длина медной трубы обеспечивает установку рентгенографической ячейки на гoniометре автоматического дифрактометра URD-6 без отсоединения ее от системы высокого давления. Съемку проводили на отражение. Исследуемый образец загружали в металлическую ампулу, после чего систему вакуумировали. Далее ампулу с образом нагревали примерно до 200° в течение 30 мин, охлаждали до ком-

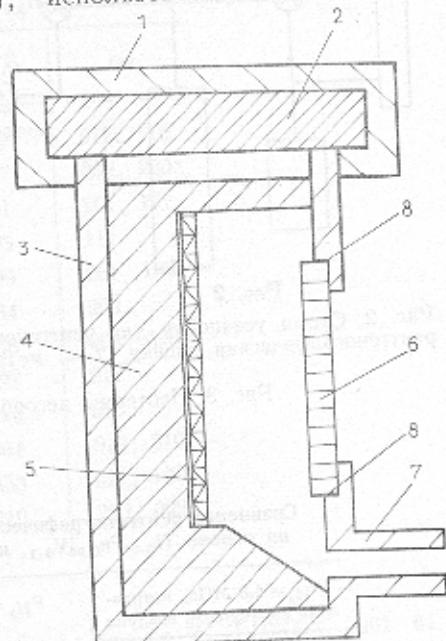


Рис. 1. Рентгенографическая ячейка автоклавного типа: 1 — крышка, 2 — тефлоновая прокладка, 3 — латунный цилиндр, 4 — вкладыш, 5 — подложка, 6 — бериллиевая фольга, 7 — газоотвод, 8 — эпоксидная смола

натной температуры, в систему подавали водород и проводили гидрирование. Давление водорода составляло 1,6 МПа. Контроль за поглощением водорода осуществляли с помощью встроенного в систему манометра. Для получения дисперсного порошка проводили несколько циклов «гидрирование—дегидрирование». После завершения процесса гидрирования образец перегружали из ампулы в рентгенографическую ячейку и проводили рентгеновские измерения.

Отработку методики проведения рентгеновских измерений *in situ* выполняли на образцах LaNi<sub>5</sub>. Было установлено, что в наших экспериментальных условиях ( $P=1,6$  МПа) в результате гидрирования LaNi<sub>5</sub> образуется гексагональная  $\beta$ -фаза LaNi<sub>5</sub>H<sub>6,3</sub>, параметры элементарной ячейки которой равны:  $a=5,436(8)$  Å,  $c=4,321(7)$  Å, что находится в хорошем соответствии с данными авторов [3], полученными в аналогичных условиях.

### Результаты и обсуждение

На рис. 3 приведены изотермы десорбции водорода из гидрида на основе Ti<sub>0,96</sub>Fe<sub>0,94</sub>V<sub>0,1</sub>. Как уже отмечалось [1], в отличие от FeTi, в данном случае на изотерме отсутствует четкая область существования  $\beta$ -фазы и образуется одно протяженное плато, хотя результаты калориметрического эксперимента свидетельствуют о наличии двух двухфазных ( $\alpha+\beta$ )- и ( $\beta+\gamma$ )-областей [4]. Для уточнения этих результатов нами были проведены рентгенографические исследования гидридов, образующихся в системе Ti<sub>0,96</sub>Fe<sub>0,94</sub>V<sub>0,1</sub>—H<sub>2</sub>.

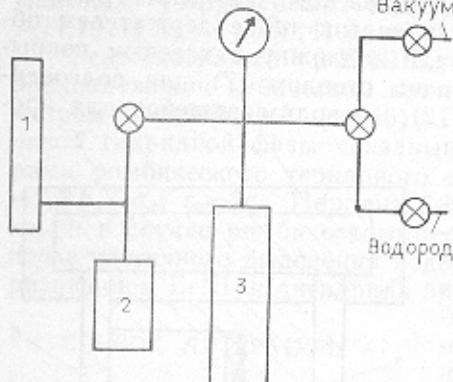


Рис. 2

Рис. 2. Схема установки для рентгенографических исследований под давлением: 1 — рентгенографическая ячейка, 2 — металлическая ампула с образцом, 3 — буферная емкость

Рис. 3. Изотермы десорбции в системе  $Ti_{0,96}Fe_{0,94}V_{0,1}-H_2$

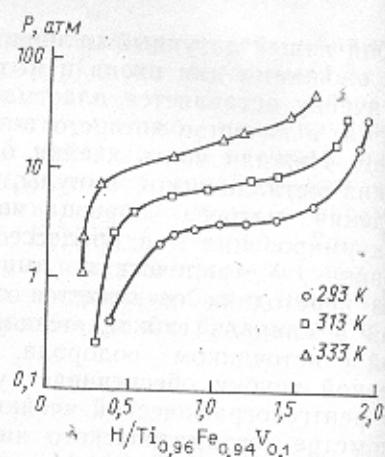


Рис. 3

Таблица 1  
Сравнение рентгенографических данных для гидридных  $\gamma$ -фаз на основе  $Ti_{0,96}Fe_{0,94}V_{0,1}$ , полученных различными способами

$P_{H_2} = 1,6 \text{ МПа, «отравлен» кислородом воздуха}$	$P_{H_2} = 1,6 \text{ МПа, } in situ$		$P_{H_2} = 2,5 \text{ МПа, «отравлен» кислородом воздуха}$	
	$d (\text{\AA})$	$I/I_0$	$d (\text{\AA})$	$I/I_0$
2,336	100	2,338	100	2,335
2,202	85	2,202	80	2,201
2,106	80	2,098	70	2,103

В табл. 1 дается сравнение рентгенографических данных для гидридных  $\gamma$ -фаз на основе  $Ti_{0,96}Fe_{0,94}V_{0,1}$ , полученных как *in situ*, так и путем пассивации кислородом воздуха. Как видно,  $\gamma$ -фаза имеет близкие рентгенографические характеристики независимо от способа получения. Таким образом, техника «отравления» гидридных фаз кислородом воздуха также оказывается вполне приемлемой для исследования подобных объектов и позволяет получать надежные результаты. В табл. 2 приведены результаты индицирования рентгенограммы гидридной  $\gamma$ -фазы  $Ti_{0,96}Fe_{0,94}V_{0,1}H_{1,8}$ . Индицирование выполнено в предложении наличия моноклинной элементарной ячейки, предложенной авторами работы [5] для  $FeTiH_2$ . Параметры элементарной ячейки составляют:  $a=4,707(10) \text{ \AA}$ ,  $b=2,853(13) \text{ \AA}$ ,  $c=4,707(10) \text{ \AA}$ ,  $\beta=97,12(21)^\circ$ . Увеличение объема элементарной ячейки в расчете на одну формулярную единицу в этом случае составляет 18,1%, а  $\rho_{\text{рент}}=5,58 \text{ г/см}^3$  (17,3 и 5,66 г/см<sup>3</sup> для  $FeTiH_{1,9}$ ).

Рентгенографический анализ образцов с содержанием водорода  $H/M < 1$  убедительно свидетельствует о том, что, так же как и в случае системы  $FeTi-H_2$ , в исследуемой нами системе образуется  $\beta$ -гидридная фаза. Так, например, фаза состава  $Ti_{0,96}Fe_{0,94}V_{0,1}H_{0,9}$  индицируется в орторомбической сингонии с параметрами ячейки:  $a=2,998(3) \text{ \AA}$ ,  $b=$

$a=4,591(9)$  Å,  $c=4,419(8)$  Å,  $\Delta V=14,6\%$ . На рентгенограмме присутствует также рефлекс 110  $\alpha$ -фазы, что не противоречит валовому составу образца, относящемуся к двухфазной ( $\alpha+\beta$ )-области.

Таблица 2

Индикация рентгенограммы гидридной  
 $\gamma$ -фазы  $Tl_{0,98}Fe_{0,01}V_{0,1}H_{1,8}$

$d_{\text{эксп}} (\text{\AA})$	$I/I_0$	$d_{\text{расч}} (\text{\AA})$	$hkl$
2,415	6	2,419	011, 110
2,336	100	2,337	002, 200
2,202	85	2,201	201, 102
2,106	80	2,095	111
1,998	5	1,995	201, 102
1,763	10	1,764	202
1,557	3	1,558	003, 300
1,492	5	1,497	212
1,414	3	1,414	020
1,364	10	1,364	013, 310
1,351	10	1,353	021, 120
1,211	10	1,210	220, 022

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Митрохин С. В., Вербецкий В. Н., Семененко К. Н./ЖХХ. 1991. № 1. С. 785.
- [2] Семененко К. Н., Вербецкий В. Н., Митрохин С. В., Бурнашева В. В./ЖХХ. 1980. 25. С. 1731.
- [3] Кароник В. В., Цыпин М. И., Прокофьев М. В., Казаков Д. Н./ЖХХ. 1983. 28. С. 191.
- [4] Вербецкий В. Н., Сиротина Р. А., Савченкова А. П., Серкова М. А./Изв. АН СССР. Сер. Металлы. 1988. № 4. С. 208.
- [5] Thompson R., Reilly J. J., Reidinger F., Hastings J. M., Colliss L. M./J. Phys. F: Metal Phys. 1979. 9. P. L61.

Поступила в редакцию  
 16.02.93