

ХИМИЯ И ФИЗИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

УДК 541.44

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОДОРОДОМ СОЕДИНЕНИЙ ДИСПРОЗИЯ, ГОЛЬМИЯ И ЭРБИЯ

С. В. Митрохин, А. П. Шлычков, В. Н. Вербецкий

(кафедра химии и физики высоких давлений)

Взаимодействие с водородом интерметаллических соединений $RCuAl$, где R — Hс, Ер, Ду было исследовано методами волюмометрического и рентгенофазового анализа в интервале температур $-78-700^\circ$ и давлений 0,1—100 атм. Соединения гольмия и эрбия практически не реагируют с водородом при комнатной температуре, а при повышенных температурах претерпевают гидронолиз с образованием бинарного гидрида РЗМ и ИМС сложного состава. В отличие от них $DuCuAl$ легко реагирует с водородом при комнатной температуре и образует гидрид диспрозия и металлическую фазу $Du(Cu, Al)_5$.

В последние годы появилось достаточно много работ, посвященных взаимодействию с водородом интерметаллических соединений (ИМС) различных структурных типов. В то же время публикаций по ИМС редкоземельных элементов структурного типа $Fe_2P(ZrNiAl)$ крайне мало. В работах [1—3] описаны синтез и некоторые свойства гидридных фаз на основе $CeNiAl$, $CeCuAl$ и $YNiAl$. В настоящей работе было исследовано взаимодействие с водородом других соединений структурного типа $ZrNiAl-DuCuAl$, $HoCuAl$ и $ErCuAl$.

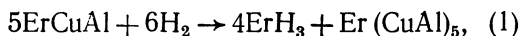
Экспериментальная часть

Образцы сплавов готовили сплавлением шихты из исходных металлов чистоты не хуже 99,99% в дуговой печи в атмосфере очищенного аргона. Редкоземельный металл брали в экспериментально установленном избытке для компенсации угара при плавлении. Сплавы отжигали при 650° в течение 100 ч с последующей закалкой в холодной воде. Эксперименты проводили в стандартной установке, описанной ранее [4]. Для реакции использовали водород, очищенный в металлгидридном аккумуляторе на основе $LaNi_5$. Рентгенофазовый анализ исходных сплавов и гидридных фаз проводили на дифрактометре ДРОН-2 (Cu-K α , Ni-фильтр). Концентрацию водорода в гидридных фазах определяли непосредственно в реакторе по разности давлений начала и конца поглощения водорода с использованием уравнения Вандер-Ваальса и методом высокотемпературной вакуумной экстракции водорода в вакуумной установке Сивертса.

Результаты и их обсуждение

По данным рентгенофазового анализа, все сплавы представляли собой однофазные образцы с параметрами ячеек, согласующимися с литературными данными [5—7] (табл. 1).

При комнатной температуре и давлении 30—40 атм. соединение ErCuAl поглощает до 1,2 Н/ИМС, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа и высоко-температурной вакуумной экстракции водорода. Поглощение водорода приводит к увеличению элементарной ячейки на 5% ($a=7,021 \text{ \AA}$, $c=4,080 \text{ \AA}$). При взаимодействии с водородом при температурах выше 300° ИМС претерпевает реакцию гидролиза в соответствии с уравнениями



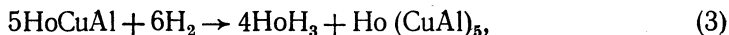
Следует отметить, что ни в одном случае не было зафиксировано присутствие одного тригидрида эрбия — в конечном продукте реакции всегда обнаруживались ди- и тригидрид в различных соотношениях. По данным рентгенофазового анализа $\text{Er}(\text{Cu}, \text{Al})$, при температуре $300\text{—}400^\circ$ слабо закристаллизован и на рентгенограмме проявляются только три основные линии с индексами 101 , 111 , 002 . Повышение температуры до $600\text{—}700^\circ$ способствует лучшей кристаллизации и эта фаза может быть однозначно идентифицирована на рентгенограмме (табл. 2).

Таблица 2

Результаты РФА продуктов гидрирования ErCuAl
($T = 700^\circ$, $P_{\text{H}_2} = 27,3 \text{ атм.}$)

d , \AA	$1/d_{\text{эксп}}^2 \cdot 10^{-4}$	Фазовый состав					
		ErH_2		ErH_3		$\text{Er}(\text{CuAl})_5$	
		$1/d_{\text{выч}}^2 \cdot 10^{-4}$	hkl	$1/d_{\text{выч}}^2 \cdot 10^{-4}$	hkl	$1/d_{\text{выч}}^2 \cdot 10^{-4}$	hkl
4,529	488					488	1,0,0
4,107	593					596	0,0,1
3,243	951			956	0,0,2		
3,143	1013			1013	1,0,0		
3,038	1084					1084	1,0,1
2,969	1135	1140	1,1,1				
2,823	1255			1250	1,01,1		
2,607	1471					1465	1,1,0
2,578	1505	1520	2,0,0				
2,259	1959			1960	1,0,2	1954	2,0,0
2,201	2064					2061	1,1,1
2,049	2382					2383	0,0,2
1,814	3039	3040	2,2,0	3040	1,1,0		
1,787	3130			3143	1,0,3		
1,610	3856					3848	1,1,2
1,580	4005			3986	1,1,2	4015	2,1,1
1,549	4169	4180	3,1,1				
1,523	4309			4290	2,0,1	4337	2,0,2
1,502	4386					4396	3,0,0
1,475	4594	4560	2,2,2				
1,415	4992			5000	2,0,2	4991	3,0,1
1,307	5856					5861	2,2,0
1,209	6837			6825	1,1,4	6827	1,1,3
1,177	7214	7219	3,3,1				
1,100	8267					8224	2,2,2
1,042	9205			9223	2,1,3		

Характер взаимодействия HoCuAl с водородом аналогичен ErCuAl. При комнатной температуре и давлении 40—50 атм. образуется фаза HoCuAlH с параметрами элементарной ячейки $a=7,005(3)$ Å, $c=3,997(4)$ Å. При этом увеличение объема элементарной ячейки составляет 4%. При температурах 600—700° ИМС претерпевает гидрогенолиз по реакциям



Как и в случае ErCuAl, во всех экспериментах мы обнаруживали в продуктах смесь ди- и тригибрида гольмия (табл. 3).

Таблица 3

Результаты РФА продуктов гидрирования HoCuAl
($T = 700^\circ$, $P_{\text{H}_2} = 31,8$ атм.)

$d, \text{Å}$	$1/d_{\text{эксп}}^2 \cdot 10^{-4}$	Фазовый состав					
		HoH ₂		HoH ₃		Ho (CuAl) ₅	
		$1/d_{\text{выч}}^2 \cdot 10^{-4}$	hkl	$1/d_{\text{выч}}^2 \cdot 10^{-4}$	hkl	$1/d_{\text{выч}}^2 \cdot 10^{-4}$	hkl
4,506	492					486	1,0,0
4,114	591					596	0,0,1
3,243	951			933	0,0,2		
3,164	999			1006	1,0,0		
3,048	1076					1082	1,0,1
2,988	1120	1122	1,1,1				
2,849	1232			1239	1,0,1		
2,622	1455					1458	1,1,0
2,607	1471	1496	2,0,0				
2,267	1946			1939	1,0,2	1943	2,0,0
2,206	2054					2054	1,1,1
2,049	2382					2385	0,0,2
1,985	2537					2540	2,0,1
1,865	2876	2879	2,2,0				
1,824	3005			3018	1,1,0		
1,610	3856					3843	1,1,2
1,590	3955	3959	3,1,1	3951	1,1,2		
1,519	4335	4319	2,2,2			4328	2,0,2
1,419	4965			4957	2,0,2	4969	3,0,1
1,310	5828					5830	2,2,0
						5852	1,0,3
1,209	6837	6838	3,3,1			6824	1,1,3
1,180	7185	7198	4,2,0				
1,103	8223					8215	2,2,2

В отличие от ErCuAl и HoCuAl DyCuAl взаимодействует с водородом при комнатной температуре и давлении 40—50 атм. весьма активно и подвергается гидрогенолизу с образованием гидридной фазы DyH₂ и Dy(CuAl)₅ (табл. 4). С целью подавления реакции гидрогенолиза температура эксперимента была понижена, и водород в реактор подавали небольшими порциями для предотвращения активного саморазогрева реакционной смеси при абсорбции водорода. Как следует из результатов рентгенофазового анализа, реакция гидрирования при —20° приводит к образованию тригибрида диспрозия и неидентифицированной рентгеноаморфной фазы. Только при температуре —78° удалось возможным получить индивидуальную фазу DyCuAlH_{2,4} (параметры элементарной ячейки $a=7,005(3)$ Å, $c=3,997(4)$ Å, $\Delta V/V=4\%$).

Результаты РФА продуктов гидрирования DyCuAl
 ($T = 20^\circ$, $P_{\text{H}_2} = 33$ атм.)

d , Å	$1/d_{\text{эксп}}^2 \cdot 10^{-4}$	Фазовый состав			
		DyH_2		$\text{Dy}(\text{CuAl})_5$	
		$1/d_{\text{выч}}^2 \cdot 10^{-4}$	hkl	$1/d_{\text{выч}}^2 \cdot 10^{-4}$	hkl
4,623	468			485	1,0,0
4,058	607			581	0,0,1
3,110	1034	1010	1,1,1		
3,048	1076			1066	1,0,1
2,706	1365	1347	2,0,0		
2,614	1463			1456	1,1,0
2,222	2025			2037	1,1,1
1,981	2548			2523	2,0,1
1,926	2697	2694	2,2,0		
1,646	3692	3705	3,1,1		
1,574	4038	4042	2,2,2		
1,223	6687			6692	3,0,2

Отличие в характере протекания реакции с водородом соединения DyCuAl от соединений эрбия и гольмия может быть связано с различиями в величинах металлических радиусов редкоземельных металлов в ряду Dy, Ho, Er (1,77; 1,76; 1,75 Å соответственно), а также с характером образования исходного ИМС. Соединение DyCuAl образуется только после отжига сплава соответствующего состава при 650° , в то время как ErCuAl и HoCuAl кристаллизуются из расплава.

Следует также отметить, что при реакции гидронолиза одним из продуктов во всех случаях является не наиболее термодинамически выгодное соединение состава RAl_2 или $\text{R}(\text{Cu}, \text{Al})_2$, а фаза $\text{R}(\text{Cu}, \text{Al})_5$. По-видимому, это связано с тем, что решающими в данном случае являются структурный и кинетический факторы, подавляющие образование фаз состава RT_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bandyopadhyay B., Ghoshray K., Ghoshray A., Chatterjee N. // Phys. Rev. 1988. 18. P. 8455.
2. Bandyopadhyay B., Ghoshray K., Ghoshray A., Chatterjee N. // Phys. Rev. 1992. 46. P. 2912.
3. Jacob I., Nadari Z. // J. Less-Com. Met. 1984. 103. P. 123.
4. Семенов К. Н., Вербецкий В. Н., Митрохин С. В., Бурнашева В. В. // ЖНХ. 1980. 25. С. 1731.
5. Dwight A. E. // Trans. TMS—AIME. 1968. 242. P. 2075.
6. Кузьма Ю. Б., Миллян В. В. // Изв. АН СССР. Металлы. 1989. № 1. С. 211.
7. Oesterreicher H. // J. Less-Com. Met. 1973. 30. P. 225.