

УДК 546.112+54.19+539.27

СТРУКТУРА ДЕЙТЕРИДОВ $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}D_{3.4}$ И $ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}D_{3.6}$

© 2012 г. Р. Б. Сивов*, В. А. Соменков**, В. П. Глазков**, В. Н. Вербецкий*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

**Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва

e-mail: Verbetsky@hydride.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 03.02.2012 г.

Методом порошковой нейтронной дифракции определена структура дейтеридов $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}D_{3.4}$ и $ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}D_{3.6}$ с высоким давлением диссоциации. Установлено, что образование дейтеридов происходит без изменения кристаллической структуры исходных интерметаллических соединений, а атомы дейтерия занимают только позиции 96g в структуре кубической фазы Лавеса C15.

ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллические соединения (ИМС) циркония со структурой фаз Лавеса являются эффективными материалами для систем хранения, компримирования и транспорта водорода [1]. Варьирование компонентов в таких интерметаллидах изменяет равновесное давление десорбции водорода в системах ИМС–H₂ от $\ll 0.1$ до нескольких десятков МПа [2, 3]. Гидриды ИМС с высоким давлением диссоциации изучены мало. В работе [4] было определено равновесное давление десорбции водорода на плато в системе $ZrFe_2$ –H₂, которое при 296 К составило 32.5 МПа. При последовательном замещении железа в $ZrFe_2$ никелем происходит уменьшение объема элементарной ячейки ИМС, что могло приводить к уменьшению стабильности гидридных фаз. Однако позднее было установлено, что давления абсорбции и десорбции водорода в системах $ZrFe_{2-x}Ni_x$ –H₂ ($x = 0.2$ – 0.8) ниже по сравнению с аналогичными величинами в системе $ZrFe_2$ –H₂ [5]. С целью установления структурных особенностей таких новых гидридов в настоящей работе в условиях высоких газовых давлений были синтезированы дейтериды $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}D_{3.4}$ и $ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}D_{3.6}$ и проведено их нейтронографическое исследование.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ИМС были приготовлены сплавлением шихты чистых металлов на медном водоохлаждаемом поду электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона под давлением 0.1–0.15 МПа. С целью гомогенизации образцы переплавлялись 3–4 раза. Далее образцы подвергались гомогенизирующему отжигу в течение 240 ч при температуре 1170 К с последующей закалкой в холодную воду. Рентгенофазовый анализ (РФА) сплавов после отжига проводили в камере Гинье Huber G670

ImagePlate (излучение CuK_{α_1}). Состав сплавов и их гомогенность также контролировали с помощью электронного микроскопа LEO Supra 50VP (катод с полевой эмиссией). Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили с использованием системы Oxford INCA Energy + (разрешение Si (Li)-детектора 129 эВ на линии MnK_{α} 5.894 кэВ).

Синтез гидридов и дейтеридов проводился на установке гидрирования высокого давления (до 250 МПа). Описание установки и методика проведения эксперимента изложены в работе [6]. Гидриды также были исследованы методом РФА на дифрактометре ДРОН-3М (излучение CuK_{α_1}). Зафиксировать гидридные (дейтеридные) фазы, полученные при высоком давлении водорода, стало возможным благодаря ряду процедур. Автоклав с насыщенным водородом образцом в течение часа охлаждался до температуры жидкого азота. Затем давление водорода над образцом снижалось, после чего охлажденный гидрид находился в контакте с воздухом в течение 1.5–2 ч с целью ингибирования центров рекомбинации водорода на поверхности образца. Гидрид перемещался из автоклава в охлажденный до температуры жидкого азота металлический контейнер с помощью охлажденных шпателя и воронки. При таких условиях все исследованные гидриды не были пирофорны. Гидриды вынимали из жидкого азота непосредственно перед проведением РФА. Время анализа было коротким, но достаточным для получения качественных дифрактограмм гидридных фаз.

Структура гидридов исследовалась методом порошковой нейтронной дифракции. Для снижения некогерентного рассеяния нейтронов съемку проводили на дейтерированных образцах ИМС. Транспортировка дейтеридов осуществлялась в небольших тонкостенных алюминиевых цилиндрических контейнерах в атмосфере жидкого азо-

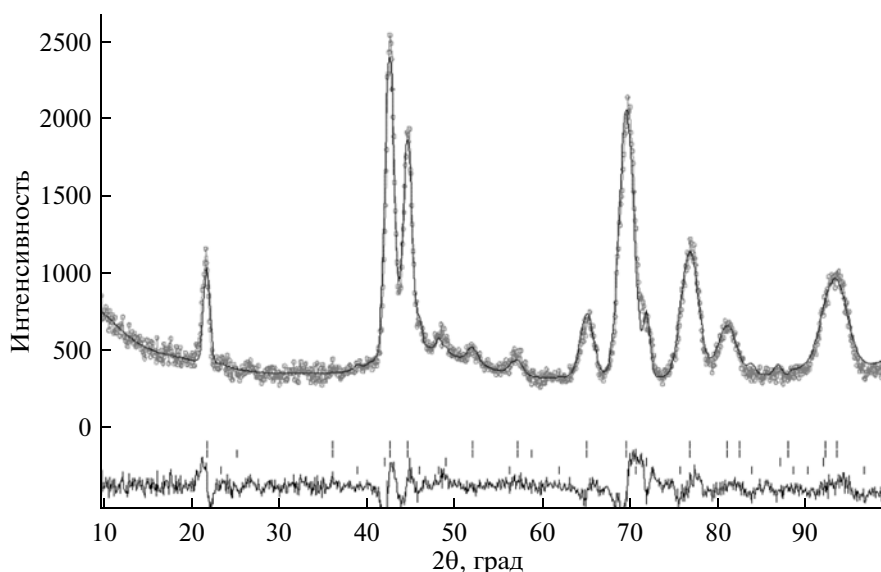


Рис. 1. Нейтронограмма $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}D_{3.4}$.

та. Измерения проводились при 78 К (во избежание разложения дейтеридных фаз) на суперпозиционном нейтронном дифрактометре “ДИСК” с длиной волны нейтронов $\lambda = 1.668 \text{ \AA}$ в НИЦ “Курчатовский институт”. Основной особенностью дифрактометра является кольцевая система регистрации, состоящая из 224 детекторов, расположенных по всей окружности (360°). Для усреднения данных по всем детекторам съемка осуществлялась с вращением системы детекторов, в полном диапазоне углов 2θ с шагом 0.08789° . Для анализа использовались данные в интервале углов 10° – 100° . Уточнение структурных параметров по нейтронограммам проводилось по методу Ритвельда с использованием пакета программ FullProf.

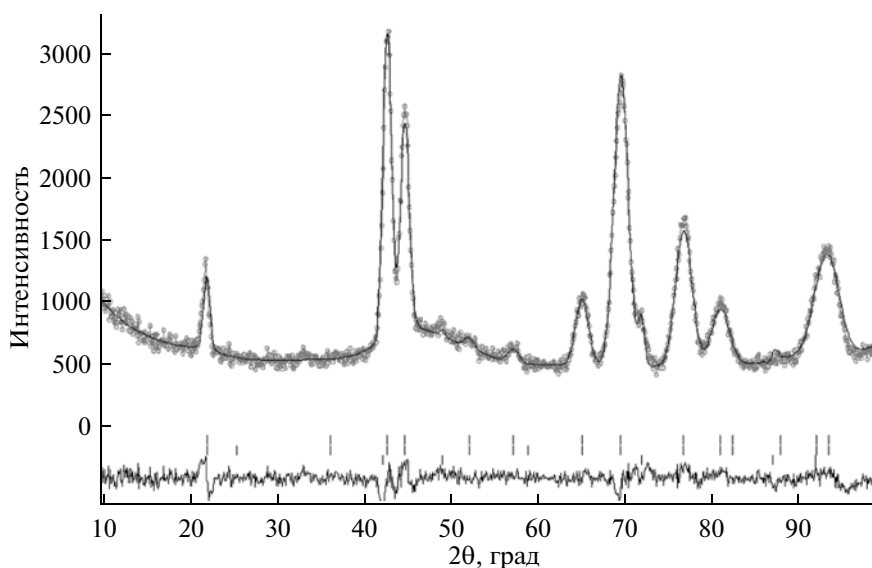
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РСМА, состав сплавов $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}$ и $ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}$ соответствовал запланированному, присутствие посторонних фаз не обнаружено. РФА также показал однофазность обоих образцов (кубическая фаза Лавеса C15) с периодами решетки $7.058 (1) \text{ \AA}$ для $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}$ и $7.027 (2) \text{ \AA}$ для $ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}$, что хорошо согласуется со значениями, представленными в работе [7].

Для определения структур дейтеридов $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}D_{3.4}$ и $ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}D_{3.6}$ было проведено нейтронографическое исследование, результаты которого приведены на рис. 1, 2 и в табл. 1 и 2. Как уже упоминалось, результаты предварительного рентгенографического анализа $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}H_{3.5}$ и $ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}H_{3.7}$ показали, что при образовании

Таблица 1. Структурные параметры $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}D_{3.4}$ ($a = 7.595(2) \text{ \AA}$) и $ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}D_{3.6}$ ($a = 7.603(1) \text{ \AA}$)

Дейтерид	Атом	Тип позиций	Заселенность	Координаты атомов		
				x	y	z
$ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}D_{3.4}$	Zr	$8a$	0.99(1)	0.125	0.125	0.125
	Fe	$16d$	0.91(2)	0.5	0.5	0.5
	Ni	$16d$	0.10(2)	0.5	0.5	0.5
	D	$96g$	0.28(2)	0.314(2)	0.314(2)	0.131(3)
$R_p = 7.3\%$, $R_{wp} = 9.4\%$, $R_B = 4.9\%$, $R_M = 6.9\%$, D/ИМС = 3.38						
$ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}D_{3.6}$	Zr	$8a$	0.99(1)	0.125	0.125	0.125
	Fe	$16d$	0.61(2)	0.5	0.5	0.5
	Ni	$16d$	0.40(1)	0.5	0.5	0.5
	D	$96g$	0.30(2)	0.314(1)	0.314(1)	0.132(2)
$R_p = 5.1\%$, $R_{wp} = 6.6\%$, $R_B = 3.8\%$, $R_M = 6.4\%$, D/ИМС = 3.62						

Рис. 2. Нейтронограмма $ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}D_{3.6}$.

гидридов металлическая решетка исходных ИМС расширяется изотропно на 24–26.5%, без изменения структурного типа ($C15$, пр. гр. $Fd\bar{3}m$). При расчете нейтронограмм на первом этапе параметры металлических атомов брали из результатов РФА интерметаллидов. Согласно данным [8], в кубической фазе Лавеса $ZrFe_2$ дейтерий занимает позиции $96g$ с тетраэдрическим окружением $[Zr_2Fe_2]$. В результате анализа структур дейтеридов было установлено, что в случае псевдобинарных ИМС $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}$ и $ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}$ дейтерием заполняются междоузлия только такого типа (табл. 1). Обработка нейтронограмм дейтеридов с учетом возможного заполнения дейтерием тетраэдрических пустот с окружением $[Zr(Fe,Ni)_3]$ (позиции $32e$) приводила к заметному увеличению R -факторов.

Уточнение структур $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}D_{3.4}$ и $ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}D_{3.6}$ по нейтронографическим данным не выявило упорядоченного расположения как атомов дейтерия, так и атомов железа и никеля в кристаллической решетке дейтеридов. При обработке нейтронограмм также было установлено, что, помимо ядерной составляющей, в интенсивностях рефлексов дейтеридов при 78 К имеется дополнительный вклад, обусловленный магнитной структурой и наиболее существенный на малых углах. На нейтронограммах присутствуют также слабые линии алюминия от капсул из фольги, в которые были упакованы образцы для нейтронографических исследований.

В отличие от дейтерида $ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}D_{3.6}$, в $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}D_{3.4}$ обнаружено небольшое количество α -раствора дейтерия в $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}$ (не превышающее 4 мас. %), который, по-видимому, образовался в результате диссоциации дейтеридной

фазы при подготовке образца к исследованиям. Аналогичный α -раствор водорода в $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}$ был обнаружен также методом РФА в гидриде $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}H_{3.5}$. Отсутствие α -раствора дейтерия в $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}$ у $ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}D_{3.6}$ можно объяснить большей стабильностью данного дейтерида по сравнению с $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}D_{3.4}$ [5].

Как уже отмечалось, по данным РФА исходных ИМС $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}$ и $ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}$, их периоды решеток составляли 7.058(1) и 7.027(2) Å соответственно. В этом случае относительное увеличение объема элементарных ячеек при образовании дейтеридов составляет 24.6% ($ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}D_{3.4}$) и 26.7% ($ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}D_{3.6}$), что согласуется с различным содержанием дейтерия (D/ИМС) в металлической матрице. Рассчитанный состав дейтеридов (табл. 1) хорошо коррелирует с содержанием водорода в гидридах, измеренным *in situ* на установке высокого давления.

Таблица 2. Межатомные расстояния в структуре $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}D_{3.4}$ и $ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}D_{3.6}$

Атомы	$d, \text{Å}$	
	$ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}D_{3.4}$	$ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}D_{3.6}$
Zr1–Zr2	3.29	3.29
Zr1,2–Fe,Ni	3.15	3.15
Fe,Ni–Fe,Ni	2.69	2.69
Zr1–D	2.03	2.03
Zr2–D	2.05	2.06
Fe,Ni–D	1.75	1.74

Поскольку периоды решеток дейтеридов $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}D_{3.4}$ и $ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}D_{3.6}$ практически одинаковы, расстояния между металлическими атомами в структурах равны. Позиции дейтерия слегка смещены от положения центра тетраэдрической пустоты (0.3125, 0.3125, 0.125) преимущественно по оси z (табл. 1). Межатомные расстояния $Zr1-D$, $Zr2-D$ и $Fe,Ni-D$ в структуре обоих дейтеридов также практически не отличаются (табл. 2) и сравнимы с аналогичными расстояниями в ранее исследованных дейтеридах: ZrD_2 ($Zr-D$ 2.08 Å), $ZrCr_2D_{3.5}$ ($Zr-D$ 2.06–2.07 Å), $YFe_2D_{2.6}$ ($Fe-D$ 1.79 Å) и $LaNi_5D_6$ ($Ni-D$ 1.55–1.67 Å). Таким образом, в изученных гидридах ИМС реализуются длины связей металл–водород, характерные для бинарных гидридов компонентов сплавов. Это обстоятельство уже было отмечено ранее для гидридов интерметаллидов переходных металлов [9, 10].

Каждая позиция 96g в структуре $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}D_{3.4}$ имеет три соседние на расстояниях 1.21, 1.21 и 1.31 Å, а в структуре $ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}D_{3.6}$ – 1.22, 1.22 и 1.31 Å. Очевидно, что в случае заполнения атомом дейтерия центрального междоузлия внедрение дейтерия в три соседние будет заблокировано. Таким образом, рассчитанные минимальные межатомные расстояния D–D в структурах $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}D_{3.4}$ и $ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}D_{3.6}$ составляют 1.97 и 1.96 Å соответственно. В [10] на основе суммирования известных к тому времени данных о степени заполнения g - и e -междоузлий водородом в кубических фазах Лавеса показано, что заполнение является функцией периода решетки твердого раствора и температуры, причем при $a < 7.7$ Å предпочтительными для водорода являются g -междоузлия, и при $a > 8$ Å – e -междоузлия. В соответствии с этим в исследованных образцах следовало ожидать заполнения только g -междоузлий, так как периоды решетки меньше критического значения 7.7 Å. Полученные результаты полностью согласуются с этой схемой.

Работа выполнена при поддержке государственного контракта № 16.552.11.7003 и РФФИ (грант 10-03-00883).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вербецкий В.Н., Митрохин С.В.* Гидриды интерметаллических соединений – синтез, свойства и применение для аккумулирования водорода // Альтернативная энергетика и экология. 2005. № 10. С. 41–61.
2. *Вербецкий В.Н., Митрохин С.В.* Свойства металлгидридов и перспективы их использования // Материаловедение. 2009. № 1. С. 48–59.
3. *Сивов Р.Б., Зотов Т.А., Вербецкий В.Н.* Новые сплавы-накопители водорода на основе $ZrFe_2$ с высоким давлением диссоциации гидридов // Альтернативная энергетика и экология. 2010. № 5. С. 13–20.
4. *Zotov T., Movlaev E., Mitrokhin S., Verbetsky V.* Interaction in $(Ti,Sc)Fe_2-H_2$ and $(Zr,Sc)Fe_2-H_2$ Systems // J. Alloys Compd. 2008. V. 459. P. 220–224.
5. *Sivov R.B., Zotov T.A., Verbetsky V.N. et al.* Synthesis, Properties and Mössbauer Study of $ZrFe_{2-x}Ni_x$ ($x = 0.2-0.8$) // J. Alloys Compd. 2011. V. 509S. P. S763–S769.
6. *Mitrokhin S., Zotov T., Movlaev E., Verbetsky V.* Synthesis and Properties of AB_5 -Type Hydrides at Elevated Pressure // J. Alloys Compd. 2007. V. 446–447. P. 603–605.
7. *Muraoka Y., Shiga M., Nakamura Y.* Magnetic Properties and Mössbauer Effect of $A(Fe_{1-x}B_x)_2$ ($A = Y$ or Zr , $B = Al$ or Ni) Laves Phase Intermetallic Compounds // Phys. Status. Solidi. (A). 1977. V. 42. P. 369–374.
8. *Paul-Boncour V., Bouree-Vigneron F., Filipek S.M. et al.* Neutron Diffraction Study of ZrM_2D_x Deuterides ($M = Fe, Co$) // J. Alloys Compd. 2003. V. 356–357. P. 69–72.
9. *Somenkov V.A., Shilstein S.Sh.* Structural Aspects of Behaviour of Hydrogen in Metals and Intermetallic Compounds // Z. Phys. Chem. 1979. B. 117. P. 125–144.
10. *Somenkov V.A., Irodova A.V.* Lattice Structure and Phase Transitions of Hydrogen in Intermetallic Compounds // J. Less-Common Met. 1984. V. 101. P. 481–492.