

ФОРМИРОВАНИЕ СПЛАВОВ В СИСТЕМЕ Ti-V В ГИДРИДНОМ ЦИКЛЕ И СИНТЕЗ ИХ ГИДРИДОВ В РЕЖИМЕ СВС

Алексанян А.Г.*, Долуханян С.К.*, Шехтман В.Ш.⁽¹⁾, Мнацаканян Н.Л., Марданян С.С.

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения, ул.
Паруйра Севака, 5/2 Ереван, 0014, Армения

(1) Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка Моск. обл. 142432

*Факс: (37410) 281634

E-mail: a.g.aleks_yan@mail.ru

Введение

Разработанный в последние годы в лаборатории ВС метод получения сплавов в гидридном цикле предоставляет широкие возможности для получения ряда сплавов переходных металлов и их гидридов [1].

Некоторые ОЦК сплавы системы Ti-V, благодаря особенностям кристаллической структуры, проявляют высокие сорбционные–десорбционные характеристики как материалы для хранения водорода, а также как активаторы кинетики поглощения трудно гидрируемых металлов и сплавов, например, таких как Mg и его сплавы [2].

В представляемой работе исследована возможность получения сплавов на базе титана и ванадия с ОЦК структурой с применением “гидридного цикла”, через взаимодействие TiH_2 и $VH_x(V)$. Изучен механизм образования сплавов в системе Ti-V из порошков гидридов TiH_2 и $VH_x(V)$ путем компактирования и дальнейшего дегидрирования полученного компактного образца; изучено взаимодействие полученных сплавов с водородом в режиме горения (самораспространяющийся высокотемпературный синтез, СВС) с образованием гидридов этих сплавов.

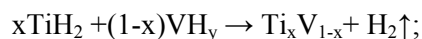
Результаты и обсуждение

Ранее, в работе [...] была показана принципиальная возможность формирования сплавов переходных металлов в результате взаимодействия их гидридов при последовательном компактировании порошков гидридов и дегидрирования компактного образца.

В данной работе эксперименты проводили по стандартно разработанной методике: [4] получение гидридов TiH_2 и VH_x методом СВС;

- измельчение и смешивание порошков полученных гидридов;
- компактирование смеси под давлением 40000 кгс;

- удаление водорода – вакуумный отжиг, обеспечивающий активную диссоциацию гидридов по реакции:



Было показано, что на формирование сплавов в системе Ti-V влияют параметры процесса, химические особенности и соотношение исходных компонентов, фазовые превращения в процессе дегидрирования и т.д.. Результаты экспериментов свидетельствуют о зависимости структуры образовавшихся сплавов от состава исходной шихты. В таблице 1 приведены характеристики полученных сплавов. На рис 1. представлена термограмма процесса формирования сплава при дегидрировании смеси гидридов $xTiH_2 + (1-x)VH_y$.

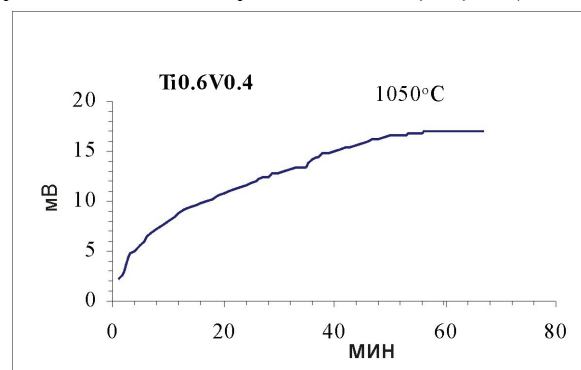


Рис.1. Термограмма процесса формирования сплава $Ti_{0.6}V_{0.4}$.

Данные рентгенофазового анализа показывают, что в процессе дегидрирования происходит формирование сплава с ОЦК кристаллической структурой, соответственно составу исходной шихты $0.6(TiH_2) + 0.4VH_y \rightarrow Ti_{0.6}V_{0.4}$.

Наряду с ним присутствует небольшое количество другой фазы (не более 10 %). Идентификации данной дифрактограммы показывает, что наряду с основной ВСС фазой ($a=3.205\text{Å}$), имеется некоторое количество альфа фазы ($a=2.96$; $c=4.76\text{Å}$).

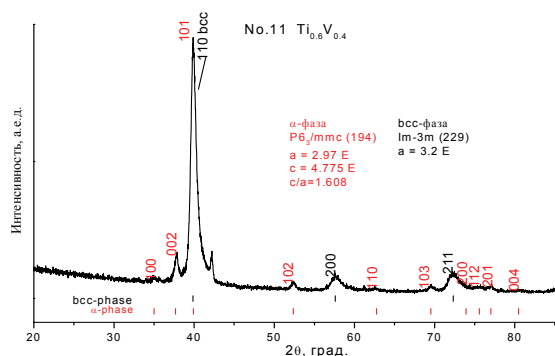


Рис.2 Дифракционная картина сплава $Ti_{0.6}V_{0.4}$.

Проведена количественная оценка отношений интенсивностей $I_{\beta cc}/I_{HCP} = 3.4$.

Полученные компактные сплавы, характеристики которых представлены в таблице 1, взаимодействовали с водородом в режиме горения (СВС) при давлении водорода 10-30 атм. Это взаимодействие приводило к образованию гидридов сплавов с достаточно высоким содержанием водорода. В таблице 1 представлены также характеристики полученных гидридов сплавов.

Таблица 1

Сплав/гидрид	Фаз. состав	$I_{\beta cc}/I_{HCP}$	Парам. крист. реш., Å	H/Me
$Ti_{0.8}V_{0.2}$	HCP* BCC	-	$a = 2.979$ $c = 4.726$	-
$Ti_{0.7}V_{0.3}$	BCC* HCP	3.2	$a = 3.196$	-
$Ti_{0.7}V_{0.3}H_{1.9}$	FCC	-	$a = 4.397$	1.9
$Ti_{0.6}V_{0.4}$	BCC* HCP	3.4	$a = 3.18$	-
$Ti_{0.6}V_{0.4}H_{1.9}$	FCC	-	$a = 4.39$	1.9
$Ti_{0.5}V_{0.5}$	BCC* HCP	3.6	$a = 3.170$	
$Ti_{0.5}V_{0.5}H_{1.88}$	FCC		$a = 4.353$	
$V_{0.66}Ti_{0.18}Cr_{0.16}$	BCC*	3.8	$a = 3.015$	
$V_{0.66}Ti_{0.18}Cr_{0.16}H_{1.44}$	FCC		$a = 4.266$	1.44

Повторение цикла СВС-гидрирование-дегидрирование сплавов показало, что этот процесс обратимый: после удаления водорода и спекания при температуре 1000-1050°C сплав сохранял фазовый состав и не распадался на отдельные компоненты. По данным ДТА анализа температура разложения находится в пределах 300-400°C в зависимости

от соотношения металлов в сплаве. Экспериментально показано, что многократное циклирование гидридов ($Ti_xV_{1-x}H_{1.8-1.9} \leftrightarrow Ti_xV_{1-x} + H_2$) не влияет на их сорбционные/десорбционные свойства. Процессы сорбции/десорбции полностью обратимы.

Выводы

1. Получен ряд сплавов на основе Ti и V из их гидридов, TiH_2 и VH_x , по разработанной в ИХФ методике, названной “гидридный цикл”. Определены параметры процесса формирования сплавов. Методом СВС синтезированы гидриды этих сплавов.
2. Применение разработанной нами методики дает возможность расширить ассортимент многокомпонентных сплавов с маленькими добавками, найти новые сплавы-накопители водорода, эффективно повлиять на кинетику сорбции/десорбции водорода указанными сплавами изменяя их химический состав путем небольших добавок переходных металлов (Cr, Mn, Ni, Zr, и т.д.)

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного Научно-Технического Центра (МНТЦ-Грант А-1249), а также в рамках в научной темы 0567 Министерства науки и образования Республики Армения.

Литература

1. Aleksanyan A.G., Dolukhanyan S.K., Manta-shyan A.A., Mayilyan D.G., Ter-Galstyan O.P., Shekhtman V.Sh. New technique for producing the alloys based on transition metals. Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. NATO Science Series. 2008: 783-794.
2. M.V. Lototsky, V.A. Yartys, I.Yu. Zavaliy. Vanadium-based BCC alloys: phase-structural characteristics and hydrogen sorption properties. Journal of Alloys and Compounds 404-406(2005), 421-426.
3. S.K. Dolukhanyan, SHS of Binary and Complex Hydrides, in *Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Materials*, Borisov A.A., De luca L., and Merzhanov A., Eds., translated by Yu.B. Scheck, New York: Taylor and Francis, 2002, pp. 219—237
4. Dolukhanyan S.K., Aleksanyan A.G., Ter-Galstyan O.P., Shekhtman V.Sh, Sakharov M.K. and Abrosimova G.E. Specifics of the formation of alloys and their hydrides in the Ti-Zr-H system. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 2, (6) 563–569.