

УДК 546.112+546.881+546.76

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СПЛАВОВ ВАНАДИЯ С ВОДОРОДОМ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

© 2015 г. В. Н. Вербецкий, С. А. Лушников, Э. А. Мовлаев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

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

Поступила в редакцию 02.07.2014

Изучено взаимодействие сплавов $V_{0.95}Cu_{0.05}$, $V_{0.94}Co_{0.06}$ и $V_{0.9}W_{0.1}$ с водородом при давлении водорода до 250 МПа. Построены изотермы абсорбции и десорбции водорода при различных температурах и определены термодинамические параметры систем. РФА образцов гидридных фаз $V_{0.94}Co_{0.06}H_{1.4}$ и $V_{0.9}W_{0.1}H_{1.2}$, образованных при высоком давлении, показал, что они состоят из фазы с границей максимальной кубической решеткой, подобной γ -фазе дигирида ванадия. В случае сплава с медью максимальный состав гирида $V_{0.95}Cu_{0.05}H_{0.5}$.

DOI: 10.7868/S0002337X15080199

ВВЕДЕНИЕ

Гидрид ванадия с высоким массовым содержанием водорода (3.8%) является перспективным материалом для хранения водорода. Однако условия гидрирования металлического ванадия и значения давления диссоциации моно- и дигирида ванадия ограничивают возможность его практического применения. С целью улучшения этих показателей интенсивно исследуется взаимодействие водорода со сплавами ванадия и изучается влияние различных элементов на водородсорбционные свойства ванадия.

В одной из первых работ [1], в которой исследовалось влияние легирования ванадия, было установлено, что большинство элементов повышает равновесное давление диссоциации дигирида ванадия, причем наиболее сильное влияние оказывают Si, Ge, W, Fe, Mo и Ni. В работах [2–5] более подробно исследовали взаимодействие водорода со сплавами ванадия, легированного другими металлами (Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) в количестве 1, 3 и 6 ат. %. В [2] для сплавов ванадия, содержащих 1% другого металла, были измерены изотермы абсорбции и десорбции водорода при температуре 313 К и давлении до 4 МПа. Для сплава $V_{0.99}Co_{0.01}$, так же как и в системе ванадий-водород, установлено образование β - и γ -гидридных фаз. Область образования дигиридной фазы лежит в интервале от 0.8 Н/М до 1.8 Н/М, а давление диссоциации повышается по сравнению с ванадием. При легировании ванадия большим количеством кобальта (3 и 6 ат. %) происходит дальнейшая дестабилизация β -гидридной фазы, а γ -фаза в условиях данного эксперимента уже не образуется [3–5]. По данным работы [6], соединения VCo и V_3Co при давлении до 10 МПа с водородом не взаимодействуют.

Для сплава ванадия с медью $V_{0.99}Cu_{0.01}$ также определены аналогичные гидридные фазы и показано, что давление диссоциации соответствующей дигиридной фазы практически не меняется по сравнению с ванадием [2]. Взаимодействие водорода со сплавами с большим содержанием меди не изучалось. Авторы работы [2] связывают величину изменения давления с атомным радиусом и электроотрицательностью элементов: элементы, обладающие маленьким атомным радиусом или высокой электроотрицательностью, повышают давление десорбции водорода из дигирида ванадия.

Исследование водородсорбционных свойств сплавов ванадия с хромом, молибденом и вольфрамом проводилось в работах [7–12]. Установлено [7, 8], что с увеличением содержания хрома в сплаве давление десорбции водорода из дигирида ванадия растет. В работе [9] использование высокого давления водорода позволило провести синтез гидридов сплавов $V_{1-x}Cr_x$ с x от 0.2 до 0.5, не образующих гидридные фазы при низком давлении. Основной фазой продуктов гидрирования образцов $V_{0.9}Cr_{0.1}$ и $V_{0.8}Cr_{0.2}$ при высоком давлении водорода является фаза с ГЦК-структурой, подобная дигириду ванадия VH_2 . Гидриды высокого давления примерного состава $V_{0.6}Cr_{0.4}H_{1.0}$ и $V_{0.5}Cr_{0.5}H_{0.9}$ имеют ГПУ-решетку, аналогичную решетке гирида хрома CrH .

Исследование в работе [10] взаимодействия водорода со сплавами $V_{1-x}Mo_x$ ($0 \leq x \leq 0.1$) также показало, что с увеличением содержания молибдена повышается давление диссоциации гидридных фаз. Так, например, гидрид состава $V_{0.9}Mo_{0.1}H_{1.74}$ был синтезирован авторами только лишь при снижении температуры реакции до $-30^\circ C$.

В работе [11] авторы исследовали взаимодействие с водородом при высоком давлении серии

Водородсорбционные свойства сплавов $V_{0.94}Co_{0.06}$ и $V_{0.9}W_{0.1}$

Сплав	Период решетки сплава, нм	Период решетки гидридных фаз, нм	Максимальное содержание водорода Н/М при 20°C	ΔH , кДж/моль H_2	ΔS , Дж/(моль H_2 К)
V [1]	0.303	$VH_{0.9}$ (ОЦТ): $a = 0.604$ $c = 0.672$ $VH_{2.1}$ (ГЦК): $a = 0.424$	2.1 (1 МПа)	41	142
$V_{0.94}Co_{0.06}$	0.3000(2)	$V_{0.94}Co_{0.06}H_{1.4}$ (ГЦК): $a = 0.4268(3)$	1.4 (170 МПа)	34.23(2)	130.86(2)
$V_{0.9}W_{0.1}$	0.3055(1)	$V_{0.9}W_{0.1}H_{0.6}$ (ОЦТ): $a = 0.6077(2)$ $c = 0.6630(1)$ $V_{0.9}W_{0.1}H_{1.2}$ (ГЦК): $a = 0.4282(3)$	1.2 (160 МПа)	32.47(2)	150.15(2)

двойных ($V_{0.8}Mo_{0.2}$ и $V_{0.75}Mo_{0.25}$) и тройных (Ti–V–Mo) сплавов на основе ванадия. Были построены изотермы абсорбции и десорбции водорода в изученных системах и на их основе определены термодинамические параметры разложения гидридных фаз. Результаты РФА показали, что стабильные гидридные фазы на основе всех изученных сплавов имеют ОЦК-решетку, в отличие от ОЦТ-решетки моногидрида чистого ванадия. Гидридные фазы всех соединений, образованные при высоком давлении, имеют ГЦК-решетку по аналогии с дигидридом ванадия. С увеличением содержания молибдена как в двойном, так и в тройном сплаве происходит уменьшение максимального содержания водорода в гидридных фазах и увеличивается давление десорбции водорода. Влияние вольфрама на характер взаимодействия ванадия с водородом практически не изучено. В работе [12] обнаружено, что для сплава $V_{0.95}W_{0.05}$ проницаемость водорода снижается даже при увеличении температуры. В интервале температур от 400 до 500°C максимальное содержание водорода соответствовало составу 0.5–0.6 Н/ $V_{0.95}W_{0.05}$.

Целью настоящей работы явилось исследование взаимодействия водорода со сплавами ванадия с кобальтом, медью и вольфрамом с применением техники высоких давлений. Следует также отметить, что сплавы ванадия являются перспективным конструкционным материалом для ядерных энергетических реакторов. В связи с этим результаты исследования фазовых переходов в таких сплавах под воздействием водорода имеют, несомненно, важное значение и для разработчиков новых конструкционных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы сплавов были приготовлены из чистых металлов в электродуговой печи в инертной атмосфере. После плавки образцы отжигали в вакуумированных кварцевых ампулах при темпера-

туре 800°C в течение 240 ч. Перед гидрированием “корольки” сплавов раскалывали на куски в наковальне для того, чтобы разместить образцы в реакторе для гидрирования. Синтез гидридов и исследование равновесия сплав–водород проводили при давлении водорода до 250 МПа на установке, описанной в работе [13]. Для определения мольных объемов водорода при гидрировании использовали уравнение Ван-дер-Ваальса для реальных газов. При этом точность состава гидридных фаз, образованных при высоком давлении водорода, составляла 0.1 Н/ИМС. Образцы гидридов, синтезированных при высоком давлении, для рентгеновской съемки предварительно пассивировали на воздухе. Для этого автоклав с образцом при высоком давлении водорода охлаждали до температуры жидкого азота (77 К) и затем снижали давление до атмосферного. После этого открытый автоклав с образцом выдерживали на воздухе в течение часа при температуре жидкого азота (77 К).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгеновской дифракции полученные образцы являются однофазными и имеют ОЦК-решетку. Период решетки исходного сплава $V_{0.95}Co_{0.05}$, по данным РФА, составил 0.3021(3) нм. Данные по водородсорбционным свойствам сплавов и РФА синтезированных гидридов высокого и низкого давления представлены в таблице.

Взаимодействие с водородом сплава $V_{0.94}Co_{0.06}$. Добавление кобальта в ванадий уменьшило количество обратимо запасаемого водорода и снизило его максимальное содержание (рис. 1). Как видно из рис. 1, на изотермах десорбции водорода наблюдаются два участка. Первый участок до состава около 0.6 Н/М при 20°C – область образования стабильной гидридной фазы, заметно не выделяющей водород при данных температурах измерения. При более высоких концентрациях водорода

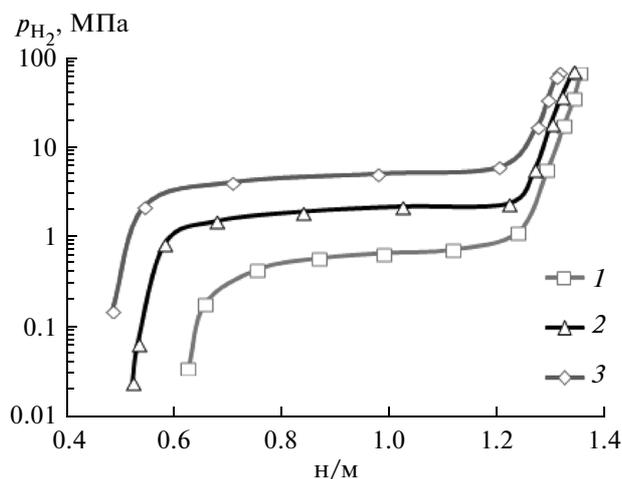


Рис. 1. Изотермы десорбции водорода в системе $V_{0.94}Co_{0.06}-H_2$ при 20 (1), 50 (2), 70°C [1] (3).

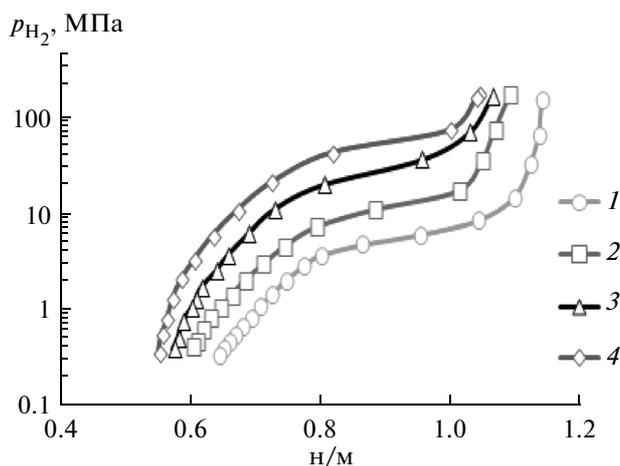


Рис. 2. Изотермы десорбции водорода в системе $V_{0.9}W_{0.1}-H_2$ при 0 (1), 20 (2), 40 (3), 60°C [1] (4).

наблюдается плато — область образования гидридной фазы высокого давления до состава 1.3 Н/М. При 170 МПа максимальное содержание водорода в гидридной фазе высокого давления соответствует составу $V_{0.94}Co_{0.06}H_{1.4}$. Рассчитанные по давлениям равновесия в области плато значения энтальпии и энтропии реакции десорбции водорода приведены в табл. ице.

Взаимодействие с водородом сплава $V_{0.95}Cu_{0.05}$.

При гидрировании образца сплава сперва произошло образование стабильной гидридной фазы с наибольшим содержанием водорода около 0.3 Н/М. При дальнейшем увеличении давления до 200 МПа наблюдалось незначительное поглощение водорода и максимальный состав гидроида соответствовал 0.5 Н/М при 200 МПа и комнатной температуре.

Взаимодействие с водородом сплава $V_{0.9}W_{0.1}$.

Добавление вольфрама в ванадий значительно снижает количество обратимо запасаемого водорода (рис. 2). На построенных изотермах можно выделить два участка. Первый пролегает до состава 0.6 Н/ИМС и соответствует образованию стабильной гидридной фазы, которая практически не десорбирует водород при комнатной температуре. С увеличением давления водорода в системе на изотерме появляется второй участок с наклонным плато в интервале составов примерно от 0.8 до 1.0 Н/М при комнатной температуре. С повышением температуры область гидридной фазы высокого давления сужается при одновременном расширении области стабильной гидридной фазы. Максимальное содержание водорода в гидридной фазе соответствует 1.2 Н/М при давлении 160 МПа и температуре 20°C. На основе полученных экспериментальных равновесных давлений были рассчитаны значения энтальпии и энтропии

реакции разложения гидридной фазы высокого давления, представленные в таблице.

Сравнение полученных результатов с литературными данными показывает, что использование высокого давления водорода позволяет провести гидридообразование сплавов ванадия с большим содержанием легирующего металла. Например, для сплава $V_{0.9}W_{0.1}$ при высоком давлении водорода был получен гидрид при комнатной температуре, в то время как сплав $V_{0.9}W_{0.05}$, исследованный в работе [12], удалось прогидрировать только при высокой температуре. С учетом литературных данных можно сделать вывод, что в серии сплавов $V_{0.9}M_{0.1}$ (M — Cr, Mo и W) заметна тенденция к снижению стабильности по ряду $Cr < Mo < W$. Данные для сплавов ванадия с хромом и молибденом взяты из литературы [8, 11], для сплава с вольфрамом получены экспериментально. При использовании высокого давления водорода в настоящей работе был проведен синтез гидроида $V_{0.94}Co_{0.06}H_{1.4}$. Давление диссоциации гидроида, как видно из построенных изотерм, представленных на рис. 1, составило около 0.7 МПа при температуре 20°C. Таким образом, с учетом данных [2–5] можно сделать вывод, что легирование ванадия кобальтом не столь резко повышает давление диссоциации дигидридной фазы, но заметно снижает водородоемкость. Легирование ванадия медью сказывается более существенно. В случае сплава $V_{0.95}Cu_{0.05}$ даже при использовании высокого давления синтезировать дигидридную фазу не удалось.

Уменьшение стабильности гидридных фаз на основе сплавов ванадия с легирующим металлом показывают также экспериментально полученные термодинамические параметры реакции их разложения. Из таблицы видно, что гидроиды на основе сплавов $V_{0.94}Co_{0.06}$ и $V_{0.9}W_{0.1}$ менее стабиль-

ны, чем дигидрид ванадия. Значения ΔH для гидридных фаз на основе $V_{0.94}Co_{0.06}$ и $V_{0.9}W_{0.1}$ соответствуют 34.23(2) и 32.47(2) кДж/моль H_2 по сравнению с 41 кДж/моль H_2 для дигидрида ванадия. Анализ полученных рентгенографических данных для синтезированных гидридов показал, что стабильная гидридная фаза с ОЦТ-решеткой соответствует β_2 -фазе гидрида ванадия с неупорядоченным водородом в решетке. Гидридная фаза с ГЦК-решеткой, образованная при высоком давлении водорода, подобна γ -фазе дигидрида ванадия с упорядоченным водородом в кристаллической решетке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано взаимодействие водорода при высоком давлении со сплавами $V_{0.95}Cu_{0.05}$, $V_{0.94}Co_{0.06}$ и $V_{0.9}W_{0.1}$ и обнаружено образование гидридных фаз высокого давления для сплавов $V_{0.94}Co_{0.06}$ и $V_{0.9}W_{0.1}$. На основе экспериментальных изотерм рассчитаны термодинамические параметры разложения гидридных фаз сплавов $V_{0.94}Co_{0.06}$ и $V_{0.9}W_{0.1}$. Легирование ванадия медью, кобальтом и вольфрамом повышает давление диссоциации дигидридной фазы при сравнении с десорбцией водорода из дигидрида ванадия. При этом все исследованные сплавы имеют меньшее количество абсорбированного водорода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 13-03-00459).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reilly J.J., Wiswall R.H. The Effect of Minor Constituents on the Properties of Vanadium and Niobium hydrides // Hydrogen Met. Int. Meeting. Julich. 1972. V. 1. P. 39–64.
2. Yukawa H., Takagi M., Teshima A., Morinaga M. Alloying Effects on the Stability of Vanadium Hydrides // J. Alloys Compd. 2002. V. 330–332. P. 105–109.
3. Yukawa H., Teshima A., Yamashita D., Ito S., Yamaguchi S., Morinaga M. Alloying Effects on the Hydriding Properties of Vanadium at Low Hydrogen Pressures // J. Alloys Compd. 2002. V. 337. P. 264–268.
4. Yukawa H., Yamashita D., Ito S., Morinaga M., Yamaguchi S. Compositional Dependence of Hydriding Properties of Vanadium Alloys at Low Hydrogen Pressures // J. Alloys Compd. 2003. V. 356–357. P. 45–49.
5. Yukawa H., Yamashita D., Ito S., Morinaga M., Yamaguchi S. Alloying Effects on the Phase Stability of Hydrides Formed in Vanadium Alloys // Mater. Transactions. 2002. V. 11. P. 2757–2762.
6. Вербецкий В.Н., Зонтов В.С. Взаимодействие сплавов системы титан-ванадий-кобальт с водородом // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1986. Т. 22. № 1. С. 75–79.
7. Xiaoxi D., Honghui C., Shenlan L., Manqi C., Dernin C., Ke Y. Effects of Absorption/Desorption Cycles on Hydrogen Storage Properties of V and $V_{0.9}Cr_{0.1}$ Alloy // Acta Metallurgica Sinica. 2007. V. 43. № 9. P. 977–982.
8. Lynch J.F., Reilly J.J., Millot F. The Absorption of Hydrogen by Binary Vanadium-Chromium Alloys // J. Phys. Chem. Solids. 1978. V. 39. P. 883–890.
9. Вербецкий В.Н., Зотов Т.А., Татаринцев А.В., Мовлаев Э.А. Водородсорбционные свойства сплавов $V_{1-x}Cr_x$ ($x = 0.1–0.5$) // Неорганич. материалы. 2013. Т. 49. № 2. С. 140–143.
10. Asano K., Hayashi S., Nakamura Y., Akiba E. Effect of Substitution Mo on Diffusion and Site Occupation of Hydrogen in the BCT Monohydride Phase of V-H Studied by 1H NMR // J. Alloys Compd. 2010. V. 507. P. 399–404.
11. Verbetsky V.N., Zotov A.V., Movlaev E.A. Absorption of Hydrogen by V–Mo and V–Mo–Ti Alloys // Inorg. Mater. 2014. V. 5. № 1. P. 70–74.
12. Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y. V-W Alloy Membranes for Hydrogen Purification // J. Alloys Compd. 2011. V. 509S. P. S881–S884.
13. Mitrokhin S.V., Zotov T.A., Movlaev E.A., Verbetsky V.N. Synthesis and Properties of AB_5 Type Hydrides at Elevated Pressures // J. Alloys Compd. 2007. V. 446–447. P. 603–605.