НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 11, с. 1168–1174

УДК 546.112+546.881+546.76

СТРУКТУРА ДЕЙТЕРИДОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ $(ZrTi)_{0.5}(VCrFe(Ni_{0.9}Cu_{0.1}))_{0.5}$ И $(ZrTi)_{0.5}(VMoFeNi)_{0.5}$

© 2020 г. М. А. Собко[1], С. А. Лушников[1, *], В. Н. Вербецкий[1], С. С. Агафонов[2]

[1]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

[2]Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 17.01.2020 г.
После доработки 29.06.2020 г.
Принята к публикации 30.06.2020 г.

Проведен синтез псевдобинарных высокоэнтропийных соединений $(ZrTi)_{0.5}(VCrFe(Ni_{0.9}Cu_{0.1}))_{0.5}$, $(ZrTi)_{0.5}(VMoFeNi)_{0.5}$ и дейтеридов на их основе. С помощью нейтронной и рентгеновской дифракции показано, что дейтериды сохранили структуру гексагональной фазы Лавеса AB_2 исходного соединения. Определены положения атомов дейтерия и их позиционные параметры. Установлено, что атомы дейтерия занимают в основном позиции $24l$ и $12k_2$, характерные для положения водорода в гексагональных фазах Лавеса.

Ключевые слова: высокоэнтропийные соединения, дейтериды, нейтронная дифракция

DOI: 10.31857/S0002337X20110135

ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнтропийные сплавы обладают уникальными свойствами [1, 2]. К этим свойствам можно отнести большую жаропрочность, высокую коррозионную стойкость, повышенную износостойкость и механическую прочность. Такие материалы всегда востребованы в промышленности для производства режущего инструмента, в механизмах с сухими пáрами трения, в порошковой металлургии для изготовления изделий.

Изученные в настоящей работе соединения $(ZrTi)_{0.5}(VCrFe(Ni_{0.9}Cu_{0.1}))_{0.5}$ и $(ZrTi)_{0.5}(VMoFeNi)_{0.5}$ имеют гексагональную структуру фаз Лавеса *C*14 (*C*14 – структурный тип $MgZn_2$, *C*15 – структурный тип $MgCu_2$ и *C*36 – структурный тип $MgNi_2$). Известно, что соединения со структурой фаз Лавеса во многих случаях обратимо поглощают значительные количества водорода и могут быть использованы в качестве материалов для его хранения [3, 4].

В литературе в последнее время активно исследуют взаимодействие с водородом высокоэнтропийных соединений. Например, авторы [5] изучали взаимодействие с водородом высокоэнтропийного сплава ZrTiVCrFeNi. По результатам измеренных изотерм абсорбции–десорбции водорода обнаружено, что в изученной системе образуется гидридная фаза, содержащая 2.2 атома водорода на формульную единицу интерметаллического соединения (**ИМС**) (2.2 Н/ИМС). Рентгенографические данные показали, что образованный гидрид имеет расширенную решетку со структурой фазы Лавеса *C*14. Относительное увеличение объема кристаллической решетки гидрида ($\Delta V/V$) составило 23%. В работе [6] авторы исследовали взаимодействие с водородом серии высокоэнтропийных сплавов на основе TiZrVCoFeMn с гексагональной структурой фаз Лавеса *C*14. В сплаве варьировали содержание металлов Ti, Zr и V. По данным измеренных изотерм абсорбции–десорбции водорода для части сплавов было установлено образование гидридных фаз с наибольшим количеством водорода – 2.2 Н/ИМС. В работе [7] изучали водородсорбционные свойства высокоэнтропийных сплавов на основе TiZrVFeMnCr. Авторы последовательно замещали цирконий титаном, а также железо, хром и ванадий марганцем с сохранением структурного типа *C*14. Для всех полученных соединений измерены изотермы десорбции водорода и определены термодинамические параметры разложения гидридных фаз. РФА синтезированных гидридов показал, что они имеют расширенную решетку со структурой фазы Лавеса *C*14. Наибольшее количество водорода в синтезированных гидридных фазах достигает 2.1 Н/ИМС.

Структурной особенностью исследованных соединений $(ZrTi)_{0.5}(VCrFe(Ni_{0.9}Cu_{0.1}))_{0.5}$ и $(ZrTi)_{0.5}(VMoFeNi)_{0.5}$ является статистическое распределение атомов по позициям кристаллической решетки. Поэтому в отличие от хорошо изу-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки образцов интерметаллидов и дейтеридов на их основе

Состав	a, нм	c, нм	V, нм$^3 \times 10^{-3}$	$\Delta V/V$, %
$(ZrTi)_{0.5}(VCrFe(Ni_{0.9}Cu_{0.1}))_{0.5}$	0.4972(2)	0.8120(1)	17.4	–
$(ZrTi)_{0.5}(VCrFe(Ni_{0.9}Cu_{0.1}))_{0.5}D_{2.5}$	0.5235(2)	0.8550(3)	20.3	17.0
$(ZrTi)_{0.5}(VMoFeNi)_{0.5}$	0.4916(2)	0.8030(2)	17.2	–
$(ZrTi)_{0.5}(VMoFeNi)_{0.5}D_{3.0}$	0.5321(2)	0.8680(2)	21.3	23.0

ченных гидридов, например на основе соединения ZrVCo [8], структуру металлической матрицы данных соединений уточняли с предположительным заполнением кристаллографических позиций атомами металлов. В литературе такой подход известен, его обычно применяли при определении структуры дейтеридов многокомпонентных сплавов методами рентгеновской и нейтронной дифракции [9, 10].

Целью данного исследования является изучение структуры дейтеридов на основе высокоэнтропийных сплавов, определение структурных параметров атомов дейтерия и сравнение строения этих соединений с известными из литературы. При уточнении структуры металлической матрицы наряду с нейтронографическими измерениями дополнительно использовали данные рентгеновской дифракции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные сплавы $(ZrTi)_{0.5}(VCrFe(Ni_{0.9}Cu_{0.1}))_{0.5}$ и $(ZrTi)_{0.5}(VMoFeNi)_{0.5}$ были приготовлены из чистых металлов электродуговой плавкой в инертной атмосфере и отожжены в отвакуумированной кварцевой ампуле в течение 240 ч при температуре 1073 K. Синтез дейтеридов проводили на установке типа Сивертса с диапазоном давлений водорода до 10 МПа. Количество дейтерия в синтезированных дейтеридах рассчитывали по волюмометрической методике с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса для реальных газов. Для предотвращения потери дейтерия после синтеза образцы дейтеридов пассивировали – охлаждали в жидком азоте и выдерживали на воздухе [11].

Рентгенографический анализ образцов сплавов и дейтеридов был выполнен на дифрактометре ThermoARL с медным анодом. Нейтронографические измерения проводили при комнатной температуре на станции АТОС реактора ИР-8 НИЦ “Курчатовский институт”. Полученные результаты обрабатывались по методу Ритвельда с помощью программ Fullprof и Rietan.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенный рентгенографический анализ полученных образцов $(ZrTi)_{0.5}(VCrFe(Ni_{0.9}Cu_{0.1}))_{0.5}$ и $(ZrTi)_{0.5}(VMoFeNi)_{0.5}$ показал, что они являются однофазными и кристаллизуются в гексагональном структурном типе $C14$ фазы Лавеса (табл. 1, рис. 1, 2). При уточнении рентгенографических данных принимали, что химический состав образцов соответствовал $(ZrTi)_{0.5}(VCrFe(Ni_{0.9}Cu_{0.1}))_{0.5}$ и $(ZrTi)_{0.5}(VMoFeNi)_{0.5}$. Такой состав отвечает количественному содержанию компонентов в фазе Лавеса AB_2 с гексагональной решеткой $C14$.

После взаимодействия с дейтерием образцы имели состав 2.5 D/ИМС для $(ZrTi)_{0.5}(VCrFe(Ni_{0.9}Cu_{0.1}))_{0.5}$ и 3.0 D/ИМС для $(ZrTi)_{0.5}(VMoFeNi)_{0.5}$ при давлении дейтерия 1.5 МПа и комнатной температуре. Рентгенографический анализ пассивированных образцов дейтеридов показал, что их решетка расширена и сохранила гексагональную структуру $C14$ исходных соединений (табл. 1, рис. 3, 4).

При определении структуры исследуемых образцов учитывали многокомпонентный состав металлической матрицы дейтеридов. Ее особенность состоит в том, что атомы с близкими номерами почти не различимы для рентгеновских лучей. При нейтронографическом исследовании атомы ванадия практически “невидимы”. В литературе при структурном исследовании фаз Лавеса аналогичных многокомпонентных соединений полагают, что металлические атомы с большим радиусом статистически распределены в позициях $4f$ компонента A, атомы с меньшим радиусом распределены в подрешетке компонента B в позициях $2a$ и $6h$ [10, 12]. В нашем случае также считаем, что атомы с большим радиусом (Zr и Ti) занимают позиции $4f$ структуры. Атомы с меньшим радиусом (V, Cr, Fe, Ni, Cu и Mo) распределены в позициях $2a$ и $6h$. При расчете нейтронографических данных (рис. 5, 6, табл. 2, 3) уточняли только структурные параметры атомов дейтерия. В результате расчета было установлено, что атомы дейтерия занимают в основном два типа позиций – $24l$ и $12k_2$. Позиции $6h_1$ и $6h_2$ заселены незначительно. При этом соотношение заселенностей в позициях $24l$ и $12k_2$ примерно соответствует 2 : 1.

Такое соотношение заселенностей указывает на то, что при заполнении этих позиций атомами дейтерия стехиометрия не достигается и полного упорядочения дейтерия по этим позициям не происходит. Это подтверждается полученными экспе-

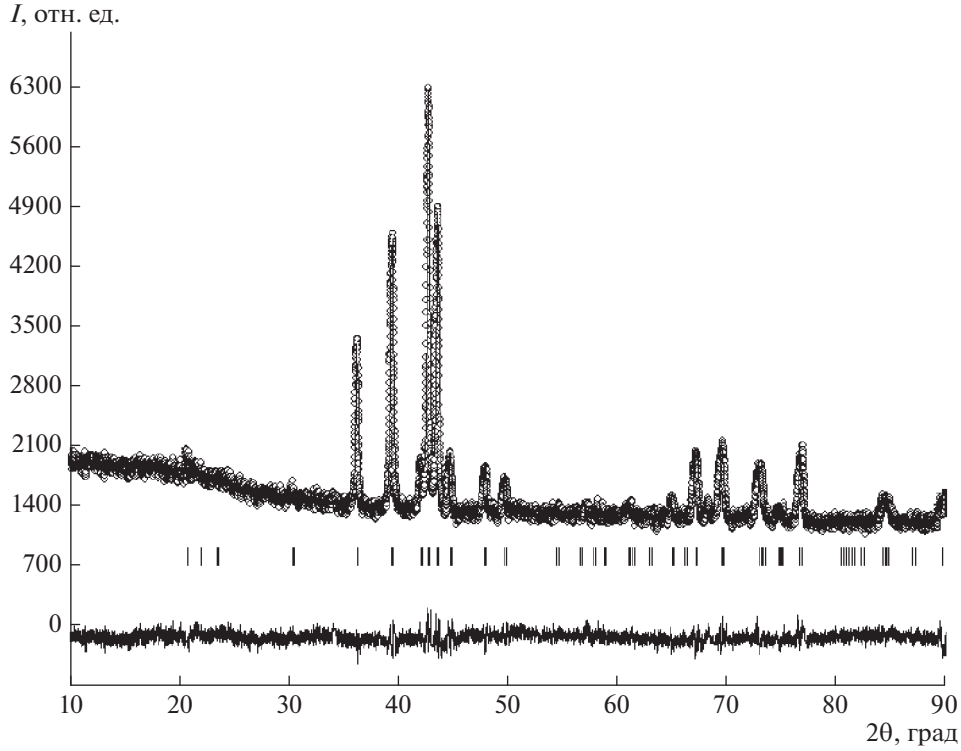

Рис. 1. Рентгенограмма образца сплава $(ZrTi)_{0.5}(VCrFe(Ni_{0.9}Cu_{0.1}))_{0.5}$, обработанная по методу Ритвельда: показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, а также разность между ними (нижняя линия), штрихи соответствуют брэгговским позициям.

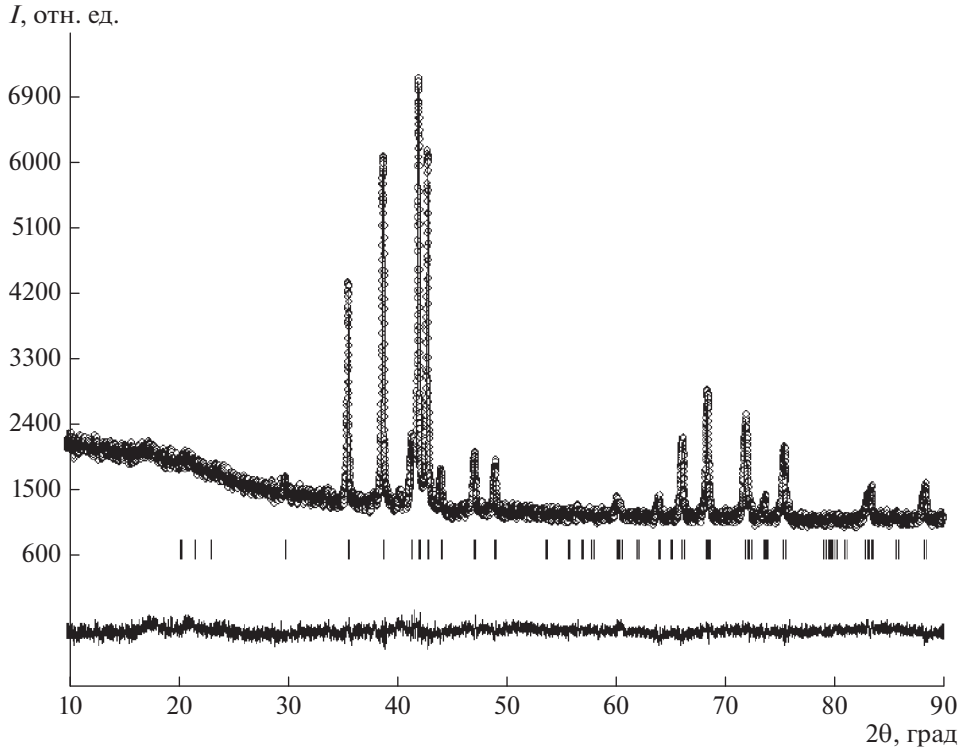

Рис. 2. Рентгенограмма сплава $(ZrTi)_{0.5}(VMoFeNi)_{0.5}$, обработанная по методу Ритвельда.

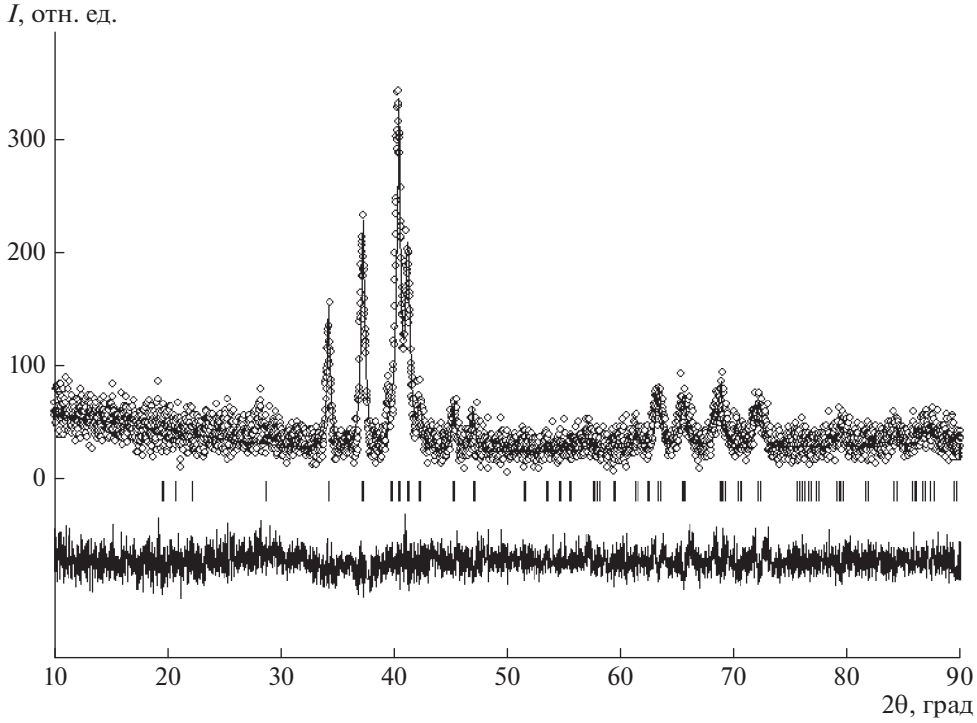

Рис. 3. Рентгенограмма дейтерида $(ZrTi)_{0.5}(VCrFe(Ni_{0.9}Cu_{0.1}))_{0.5}D_{2.5}$, обработанная по методу Ритвельда.

риментальными данными: на нейтронограммах дейтеридов (рис. 5, 6) присутствует слабо выраженное гало, указывающее на то, что дейтерий находится в неупорядоченном состоянии.

Как было установлено ранее для хорошо изученных гидридов *d*-металлов [13, 14], а также для гидридов ИМС [15, 16], такое последовательное заполнение позиций в структуре вызвано наличием ближнего порядка (“блокированием”) в расположении атомов водорода. Согласно полученным экспериментальным данным [14–16], “блокирование” определяется радиусом, который соответствует среднему значению 0.2 нм и в различных гидридах колеблется в диапазоне 0.18–0.22 нм. Этот радиус зависит от периодов решетки сплава или интерметаллида, позиционных параметров и концентрации водорода. При этом од-

Таблица 2. Структурные данные дейтеридов

Атомы	Тип позиций	Заселенность позиции	Координаты атомов		
			x	*y*	*z*
$(ZrTi)_{0.5}(VCrFe(Ni_{0.9}Cu_{0.1}))_{0.5}D_{2.5}$					
Zr, Ti	4*f*	1.0	0.333	0.666	0.085(2)
Cr, Fe, Ni, Cu	2*a*	1.0	0	0	0
Cr, Fe, Ni, Cu	6*h*	1.0	0.833(2)	0.666(2)	0.25
D1	24*l*	0.33(2)	0.040(3)	0.328(3)	0.551(2)
D2	$12k_2$	0.17(1)	0.430(2)	0.882(2)	0.621(3)
$(ZrTi)_{0.5}(VMoFeNi)_{0.5}D_{3.0}$					
Zr, Ti	4*f*	1.0	0.333	0.666	0.087(3)
Mo, Fe, Ni	2*a*	1.0	0	0	0
Mo, Fe, Ni	6*h*	1.0	0.833(1)	0.666(1)	0.25
D1	24*l*	0.39(2)	0.039(2)	0.327(2)	0.554(3)
D2	$12k_2$	0.22(2)	0.467(3)	0.891(3)	0.633(2)

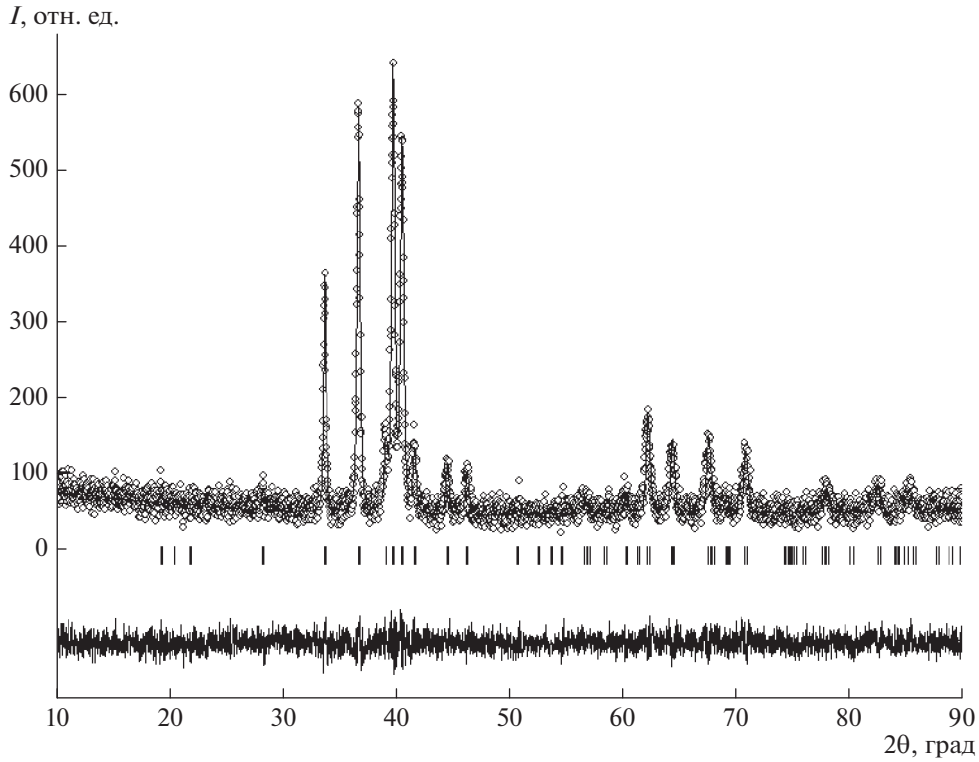

Рис. 4. Рентгенограмма дейтерида $(ZrTi)_{0.5}(VMoFeNi)_{0.5}D_{3.0}$, обработанная по методу Ритвельда.

ноподрешеточное заполнение дейтерием вероятно только при больших радиусах "блокирования", в решетках с малым периодом и при низкой концентрации водорода. В остальных случаях происходит многоподрешеточное заполнение позиций в металлической матрице дейтеридов. Полученные экспериментальные данные по вероятности заполнения позиций подтверждают влияние эффекта "блокирования" на распределение атомов дейтерия в металлической подрешетке дейтеридов $(ZrTi)_{0.5}(VCrFe(Ni_{0.9}Cu_{0.1}))_{0.5}D_{2.5}$ и $(ZrTi)_{0.5}(VMoFeNi)_{0.5}D_{3.0}$.

Сравнение дейтеридов, изученных в настоящей работе, с дейтеридами на основе ИМС ZrVCo, исследованными в работе [8], показывает аналогичное распределение дейтерия. Для дейтеридов ZrVCo установлено, что дейтерий заполняет позиции с соотношением заселенностей $24l > 12k_2 >$

Таблица 3. Межатомные расстояния в дейтеридах

Атомы	*d*, нм	Атомы	*d*, нм
$(ZrTi)_{0.5}(VCrFe(Ni_{0.9}Cu_{0.1}))_{0.5}D_{2.5}$			
(Zr,Ti)–(Zr,Ti)	0.319	(V, Cr,Fe, Ni,Cu)–D1	0.178
(Zr,Ti)–(V, Cr,Fe, Ni,Cu)	0.306	(V, Cr,Fe, Ni,Cu)–D2	0.179
(V, Cr,Fe, Ni,Cu)–(V, Cr,Fe, Ni,Cu)	0.261	D1–D1	0.215
(Zr,Ti)–D1	0.193	D2–D2	0.206
(Zr,Ti)–D2	0.190		
$(ZrTi)_{0.5}(VMoFeNi)_{0.5}D_{3.0}$			
(Zr,Ti)–(Zr,Ti)	0.324	(V, Mo, Fe, Ni)–D1	0.178
(Zr,Ti)–(V, Mo, Fe, Ni)	0.311	(V, Mo, Fe, Ni)–D2	0.180
(Mo, Fe, Ni)–(V, Mo, Fe, Ni)	0.266	D1-D2	0.202
(Zr,Ti)–D1	0.194	D1-D2	0.210
(Zr,Ti)–D2	0.189		

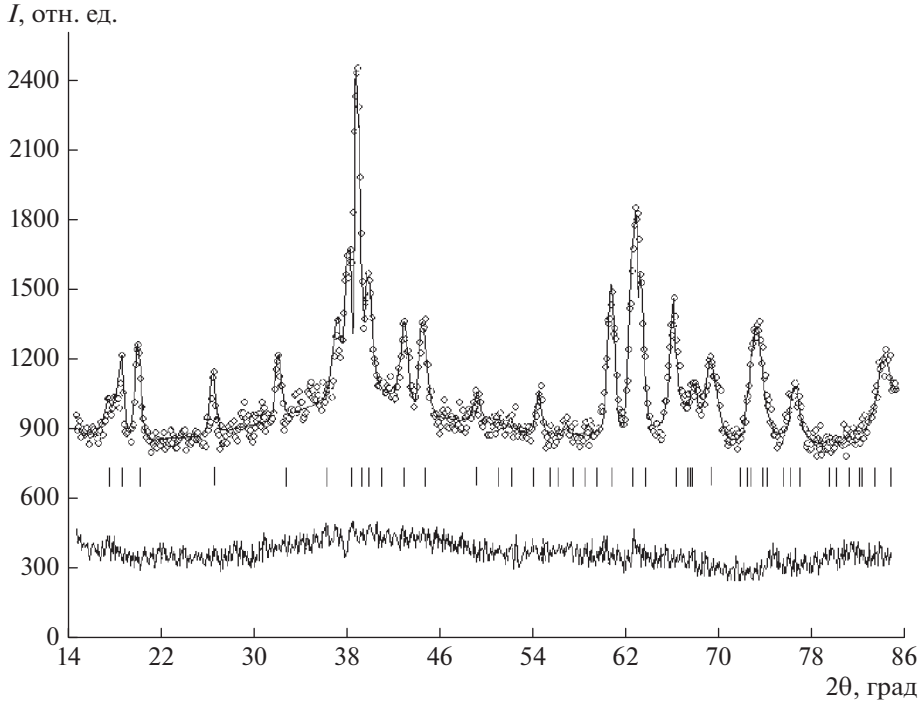

Рис. 5. Нейтронограмма дейтерида $(ZrTi)_{0.5}(VCrFe(Ni_{0.9}Cu_{0.1}))_{0.5}D_{2.5}$, обработанная по методу Ритвельда: показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, а также разность между ними (нижняя линия), штрихи соответствуют брэгговским позициям фазы дейтерида, $R_w = 7.0\%$.

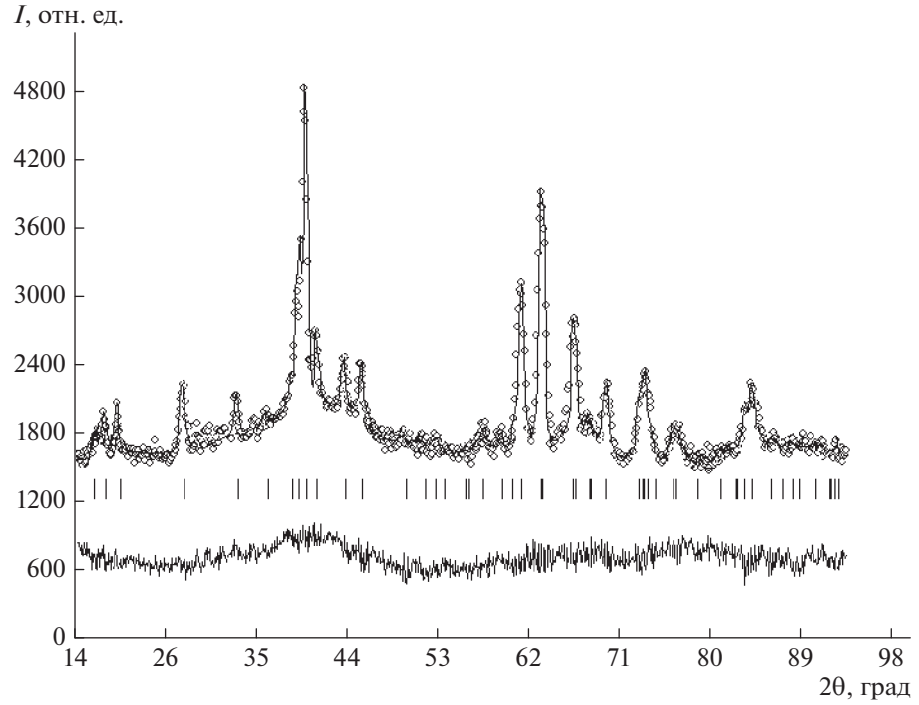

Рис. 6. Нейтронограмма дейтерида $(ZrTi)_{0.5}(VMoFeNi)_{0.5}D_{3.0}$, обработанная по методу Ритвельда: показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, а также разность между ними (нижняя линия), штрихи соответствуют брэгговским позициям фазы дейтерида, $R_w = 7.6\%$.

$> 6h_1 > 6h_2$. В нашем случае также наблюдается снижение заселенности двух наиболее заполненных позиций – $24l$ и $12k_2$. Межатомные расстояния у исследованных дейтеридов (табл. 3) близки к межатомным расстояниям дейтеридов с близкой концентрацией водорода из работы [8]. Для этих дейтеридов межатомные расстояния могут быть вычислены из полученных в настоящей работе структурных данных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен синтез дейтеридов на основе высокоэнтропийных соединений с гексагональной структурой фаз Лавеса *C*14, имеющих составы $(ZrTi)_{0.5}(VCrFe(Ni_{0.9}Cu_{0.1}))_{0.5}D_{2.5}$ и $(ZrTi)_{0.5}(VMoFeNi)_{0.5}D_{3.0}$. С помощью рентгеновской и нейтронной дифракции исследована структура синтезированых дейтеридов. Установлено, что атомы дейтерия заполняют преимущественно $24l$- и $12k_2$-позиции в соотношении, близком к 2 : 1, отличном от стехиометрического. Такое заполнение позиций интерпретировано на основе представлений о полном или частичном “блокировании” позиций атомами дейтерия, характерном для ранее изученных гидридов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Miracle D.B., Senkov O.N.* A Critical Review of High Entropy Alloys and Related Concepts // Acta Mater. 2017. V. 122. P. 448–511.
2. *Xu Z.Q., Ma Z.L., Wang M., Chen Y.W., Tan Y.D., Cheng X.W.* Design of Novel Low-Density Refractory High Entropy Alloys for High-Temperature Applications // Mater. Sci. Eng.: A. 2019. V. 755. № 7. P. 925–931.
3. *Sandrock G.* A Panoramic Overview of Hydrogen Storage Alloys from a Gas Reaction Point of View // J. Alloys Compd. 1999. V. 293–295. P. 877–888.
4. *Вербецкий В.Н., Митрохин С.В.* Свойства металлогидридов и перспективы их использования // Материаловедение, издательство Наука и технологии. 2009. № 1. С. 48–60.
5. *Kunce I., Polanski M., Bystrzycki J.* Structure and Hydrogen Storage Properties of a High Entropy ZrTiVCrFeNi Alloy Synthesized Using Laser Engineered Net Shaping (LENS) // Int. J. Hydr. Energy. 2013. V. 38. P. 12180–12189.
6. *Kao Y.F., Chen S.K., Sheu J.H. et al.* Hydrogen Storage Properties of Multi-Principal-Component CoFeMn-$Ti_xV_yZr_z$ Alloys // Int. J. Hydr. Energy. 2010. V. 35. P. 9056–9059.
7. *Chen S.K., Lee P.H. et al.* Hydrogen Storage of C-14 $Cr_uFe_vMn_wTi_xV_yZr_z$ Alloys // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 210. P. 336–347.
8. *Souberoux J.L., Fruchart D., Biris A.S.* Structural Studies of Laves Phases $ZrVCo(V_{1-x}Cr_x)$ with $0 < x < 1$ and Their Hydrides // J. Alloys Compd. 1999. V. 293–295. P. 88–92.
9. *Yartys V.A., Burnasheva V.V., Fadeeva N.V., Solovjev S.P., Semenenko K.N.* Crystal Chemistry of $RT_5H(D)_x$, $RT_2H(D)_x$ and $RT_3H(D)_x$ Hydrides Based on Intermetallic Compounds of $CaCu_5$, $MgCu_2$, $MgZn_2$ and $PuNi_3$ Structure Types // Int. J. Hydrogen Energy. 1982. V. 7. P. 957–965.
10. *Didisheim J.J., Yvon K., Shaltiel D., Fisher P.* The Distribution of the Deuterium Atoms in the Deuterated Hexagonal Laves-Phase $ZrMn_2D_3$ // Solid State Commun. 1979. V. 31. P. 47–50.
11. *Лушников С.А., Вербецкий В.Н., Глазков В.П., Соменков В.А.* Структура дейтерида NbVCo // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 7. С. 811–816.
12. *Triantatillidis G., Pontonnier L., Fruchart D., Wolfers P., Souberoux J.* Effect of Hydrogen Absorption on the Structural Properties of the Hyperstoichiometric Alloys $Zr(Mn_{0.72}Fe_{0.28})_{2+x}$ // J. Less-Common. Met. 1991. V. 172–174. P. 183–190.
13. *Somenkov V.A.* Structure of Hydrides // Ber. Bunsen-Ces. Phys. Chem. 1972. V. 76. P. 724–728.
14. *Somenkov V.A., Shilstein S.Sh.* Phase transition of Hydrogen in Metals // Progr. Mater. Sci. 1979. V. 24. P. 267–269.
15. *Иродова А.В.* Ориентационное упорядочение (к = 0) в твердых растворах водорода на основе кубических (С15) фаз Лавеса: Препринт ИАЭ-3308/9. М., 1980. С. 1–16.
16. *Scripov A.V.* Hydrogen Jump Motion in Laves-Phase Hydrides: Two Frequency Scales // Int. Symp. on Metal-Hydrogen Systems (5–11 September) Crakow, 2004.