



УДК 669.295'296'245:621.78:66.094.1:620.18

© 2007

М. В. Карпець, член-кореспондент НАН України Ю. М. Солонін,  
Т. А. Веліканова, О. С. Фомічов, Ф. М. Карпець, Т. В. Хомко

### Вивчення структурних особливостей сплавів системи Ti–Zr–Ni після їх термообробки та гідрування

*By means of hot-stage X-Ray diffraction and X-Ray Rietveld methods, the phase compositions of as-casted, heat-treated, and sintered Ti–Zr–Ni alloys are investigated before and after their hydrogenation from the gas phase at a temperature of 260 °C and a pressure of 41 atm. The conditions of the formation of the quasicrystal and approximant phases in Ti–Zr–Ni alloys are studied. It is shown that Ti–Zr–Ni alloys comprising quasicrystal and crystal approximant components absorb up to 2.5 mass. % hydrogen at the less volume effect as compared with alloys containing the C14 Laves phase or a cubic (TiZr)<sub>2</sub>Ni phase of the Ti<sub>2</sub>Ni-type.*

Однією з основних проблем водневої енергетики є розробка воднесорбувальних та воднезберігаючих матеріалів, ключовими вимогами до яких є такі: здатність поглинати якомога більшу кількість водню; можливість віддавати поглинутий водень за прийнятних значень тиску та температури в межах розумного часу; здатність повторювати цей цикл багаторазово без деградації властивостей матеріалу.

Матеріали, які зараз можуть бути запропоновані для систем збереження водню, а також для електродів нікель-металогідридних (НМГ) акумуляторів (сплави на основі титану, цирконію, рідкісноземельних металів), реально дозволяють реалізувати водневу ємність на рівні не більше 2% за масою водню. В той самий час для електродів НМГ акумуляторів і особливо для силових агрегатів на транспорті бажаними є характеристики приблизно 3–4% за масою водню та більше.

Зазначені характеристики можуть бути досягнені на принципово новому класі матеріалів із екстремально розупорядкованою структурою. Серед них одними з перспективних енергоакумуючих матеріалів є такі, що містять у собі квазікристалічні та апроксимантні фази. На відміну від звичайних кристалів, квазікристали не мають трансляційної періодичності, але в той самий час на відміну від аморфних фаз, вони, як і звичайні кристали, мають дальній порядок. Однією з найбільш цінних прикладних властивостей таких матеріалів виявилась їх здатність поглинати значну кількість водню.

Квазікристали на основі титану складають другу велику групу після квазікристалів на основі Al, що були знайдені першими. Дослідження квазікристалів на основі Ti значним

чином ускладнене через труднощі їх одержання та високий ступень їх структурного розупорядкування. Більш упорядковані квазікристали були отримані у швидкозагартованих Ti–Zr–Ni плівках [1], а також у масивних зразках цієї системи після певних відпалів, що деяким чином полегшило дослідження їх структури та властивостей. Але, у першу чергу, квазікристалічні матеріали на основі системи Ti–Zr–Ni отримали значну перевагу перед іншими насамперед тому, що, за умов великої (до двох атомів водню на кожен атом металу [2]) здатності поглинати водень, порівняно легко можуть бути одержані у стабільному стані та циклічно поглинати і віддавати водень при низьких значеннях тиску та температури [3].

У системі Ti–Zr–Ni було знайдено термодинамічно стабільну квазікристалічну фазу (*i*-фаза) та її апроксимант (*W*-фаза) [3–5]. Автори [3] вважають, що *i*-фаза в системі Ti–Zr–Ni, як і *W*-фаза, стабільна. Вона може бути одержана при температурі відпалу, яка приблизно на 300 К нижче температури плавлення сплавів. У роботі [4] встановлено, що *W*-фаза складу  $Ti_{44\pm 2}Zr_{40\pm 2}Ni_{16\pm 1}$  утворюється відпалом вихідних литих зразків при 883 К протягом 64 год, а при відпалі при 843 К протягом 64 год утворюється *i*-фаза складу  $Ti_{41,5\pm 1}Zr_{41,5\pm 1}Ni_{17\pm 1}$ , що, за думкою авторів [4], виключає можливість утворення *i*-фази безпосередньо із розплаву. Автори статті [6] одержали *i*-фазу в системі Ti–Zr–Ni у масивних зразках в області концентрацій  $(Ti_xZr_{100-x})_{100-y}Ni_y$  ( $43,75 \leq x \leq 81,25$ ,  $16 \leq y \leq 24$ ) методом лиття всмоктуванням. *I*-Фаза складу  $Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$ , згідно з [6], є стабільною (нижче 953 К) та перетворюється у  $\lambda$ -фазу (фаза Лавеса C14) та  $\alpha$ -твердий розчин між титаном та цирконієм при більш високих температурах.

Структура *W*-фази з періодом ґратки  $a = 1,4317$  нм, яку одержали у [4], дуже схожа на таку для апроксимантної *R*-фази Франка–Каспера складу  $Al_{56}Li_{32}Cu_{12}$  та фази Бергмана складу  $Al_{40}Mg_{40}Zn_{20}$ . Згідно з [5], структура *i*-фази в системі Ti–Zr–Ni споріднена зі структурою Бергманівських апроксимантів та має параметр квазікристалічності  $a = 0,51$  нм.

Мета роботи — дослідити воднесорбувальні властивості литих, відпалених та спечених сплавів системи Ti–Zr–Ni, які містять в собі апроксимантну чи квазікристалічну фази.

**Експериментальна частина.** Зразки для дослідження одержували двома методами: 1) виплавою в дуговій печі на водоохолоджуваній мідній основі; 2) шляхом змішування, компактування та спікання вихідних порошкових компонентів при 800–900 °С у вакуумі. Максимальна втрата маси при виплавці зразків не перевищувала 0,1%. Виплавлені та спечені зразки відпалювали при 500–600 °С у вакуумі протягом 48–100 год. Термооброблені зразки піддавали насиченню воднем через газову фазу при 260 °С і тиску водню 41 атм.

Дифрактометричне дослідження проводили на дифрактометрі ДРОН-УМ1 у монохроматичному  $Cu_{K\alpha}$ -випромінюванні. За монохроматор використовували монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Високотемпературні рентгенографічні дослідження виконували з використанням приставки УВД-2000 в атмосфері гелію. Під час зйомок дифрактограм при високих температурах об'єм приставки продувався гелієм із надлишковим тиском 20 кПа у порівнянні з атмосферним. Для визначення величин періодів ґраток знайдених фаз у досліджуваному інтервалі температур за внутрішній стандарт використовували порошок кремнію, нанесений на поверхню зразків. Обробку даних дифрактометричного експерименту здійснювали аналогічно роботи [7] та з використанням програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних фазових складових PowderCell 2.4<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>[ftp://ftp.bam.de/Powder\\_Cell/pcw23.exe](ftp://ftp.bam.de/Powder_Cell/pcw23.exe)

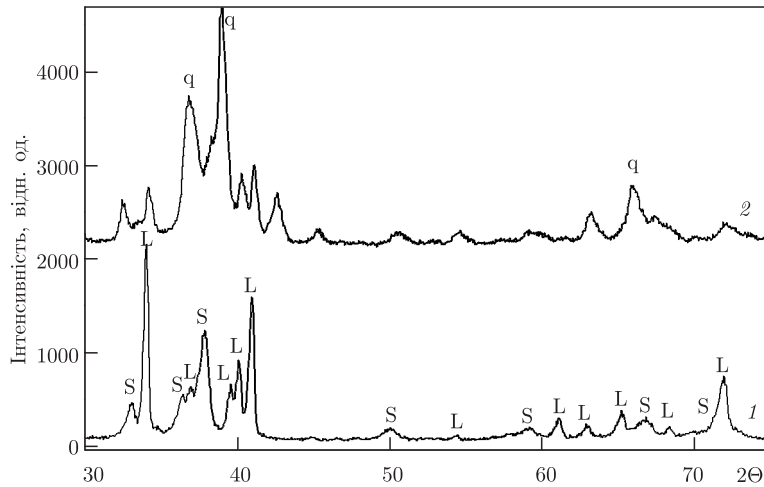


Рис. 1. Фрагменти дифрактограм сплаву 8: 1 — сплав, виплавлений у дуговій печі; 2 — сплав, спечений при 900 °С з порошкових компонентів; L — максимуми фази Лавеса C14; S — піки  $\alpha$ -фази; q — розраховані положення основних піків ікосаедричної фази з індексами Кана (N, M) — (18,29), (20,32), (52,84) [8]

**Результати та їх обговорення.** Хімічний та фазовий склад виплавлених зразків наведено в табл. 1. Для всіх зразків була характерна двофазність та наявність текстури їх фазових складових. На дифрактограмах литих сплавів фіксуються максимуми гексагональної  $\lambda$ -фази та  $\alpha$ -твердого розчину (рис. 1). Як видно з даних табл. 1, об'єм гексагональної комірочки  $\alpha$ -фази корелює з вмістом у сплаві цирконію. Очевидно, це пояснюється більшим атомним радіусом атомів цирконію (0,160 нм) в порівнянні з атомами титану (0,145 нм). Фазовий склад вихідних зразків, одержаних методом порошкової металургії, відрізнявся від фазового складу литих зразків. Крім відбиттів  $\lambda$ -фази, на дифрактограмах реєструються максимуми кубічної фази зі структурою типу  $Ti_2Ni$  (див. рис. 1). У зразках, які були спечені при 800 °С, реєструвалися також максимуми нікелю, проте піки  $\alpha$ -фази при всіх досліджених температурах спікання не було зафіксовано.

Таблиця 1. Характеристики литих сплавів системи Ti–Zr–Ni

Номер сплаву	Результати хімічного аналізу, % (ат.)			Період кристалічних ґраток (нм) та об'єм елементарних комірок фаз (нм <sup>3</sup> )				
	Ti	Zr	Ni	$\lambda$ -фаза*		$\alpha$ -фаза**		
				a	c	a	c	V
1	35,4	43,8	20,8	0,5240	0,8716	0,3166	0,4919	0,04271
2	35,2	46	18,8	0,5241	0,8701	0,3146	0,4869	0,04173
3	43,2	38,4	18,4	0,5240	0,8697	0,3110	0,4881	0,04088
4	44,6	37,7	17,7	0,5238	0,8693	0,3102	0,4858	0,04050
5	35,8	44,3	19,9	0,5240	0,8658	0,3140	0,4972	0,04245
6	52,6	27,2	20,2	0,5221	0,8397	0,3038	0,4795	0,03833
7	40	40	20	0,5239	0,8562	0,3139	0,4901	0,04182
8	41	41	18	0,5260	0,8747	0,3138	0,4902	0,04180
9	42	42	16	0,5249	0,8622	0,3123	0,4929	0,04164
10	44	40	16	0,5220	0,8747	0,3097	0,4857	0,04035
11	45	38	17	0,5256	0,8432	0,3107	0,4901	0,04098
12	55	25	20	0,5220	0,8394	0,3011	0,4819	0,03784

\* Фаза Лавеса C14; \*\*  $\alpha$ -твердий розчин між титаном та цирконієм.

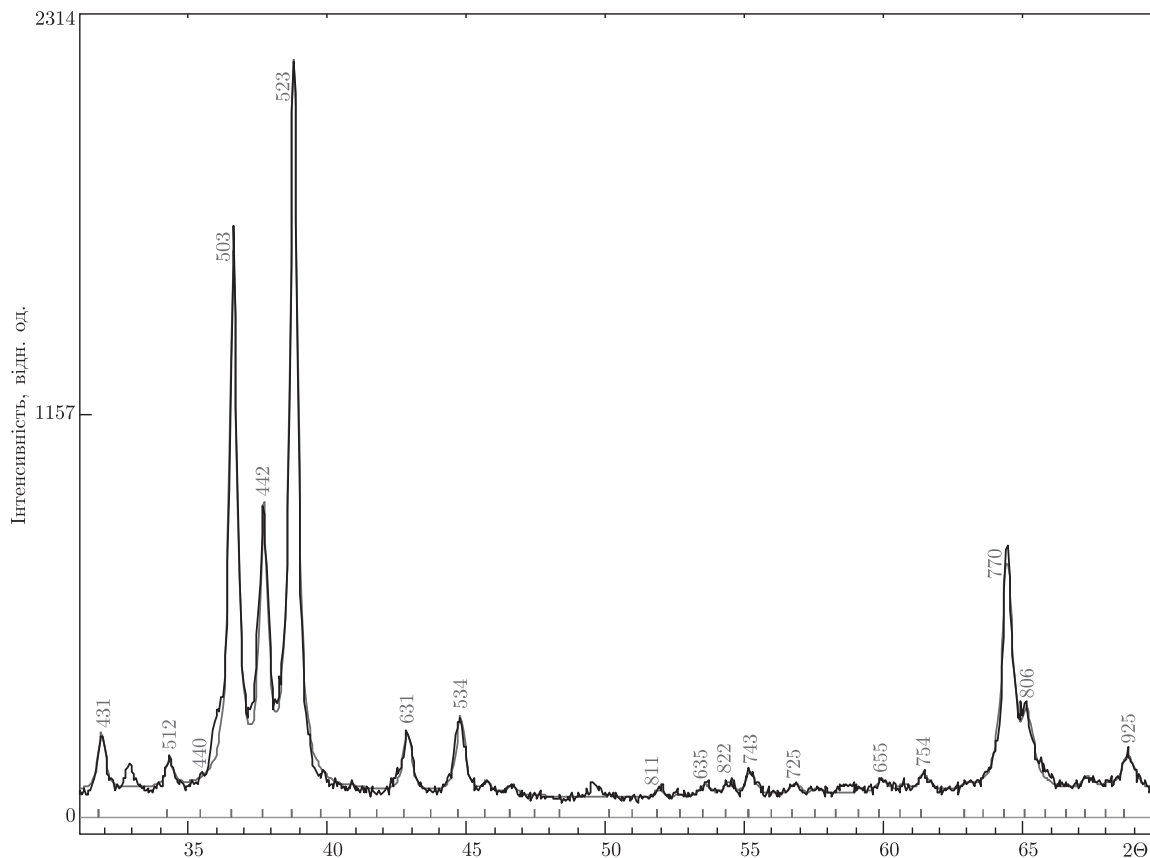


Рис. 2. Фрагмент повнопрофільного аналізу дифракційної картини виплавленого у дуговій печі та відпаленого при 500 °С протягом 100 год сплаву **10**. При розрахунку використано кристалоструктурні дані фази  $W(\text{TiZrNi})$  [9]

Відпал виплавлених зразків в інтервалі температур 500–600 °С призводить до зміни їх фазового складу, в той самий час відпал спечених зразків істотно не вплинув на їх фазовий склад. Так, витримка сплаву **10** у камері високотемпературної приставки протягом 100 год при 500 °С приводить до появи в зразку як основної фазової складової апроксимантної кубічної  $W$ -фази (рис. 2) з періодом ґратки  $a = 1,4356(2)$  нм. За домішкову фазу в цьому зразку виявлено залишки  $\lambda$ -фази. Про це свідчить наявність ряду слабких додаткових піків, що не описуються в рамках структури апроксимантної фази (див. рис. 2).

Слід відзначити, що основні максимуми  $W$ -фази практично повністю збігаються з відбиттями квазікристалічної складової. Однак відрізнити апроксимантну складову можливо досить надійно по наявності додаткових піків, які притаманні тільки їй. В нашому випадку це, зокрема, присутність дифракційного максимуму (442) в околі кута  $37,7^\circ$ , який знаходиться між двома найбільш інтенсивними піками (503) і (523), характерними як для ікосаедричного квазікристала, так і для його апроксиманту. Наявність двох аналогічних максимумів приблизно на таких самих дифракційних кутах притаманна і для дифракційної картини фази  $(\text{TiZr})_2\text{Ni}$  у зразках, одержаних методом порошкової металургії. Їх присутність на цих кутах пов'язана з величиною періоду кубічної ґратки фази  $(\text{TiZr})_2\text{Ni}$  (для сплаву **8** після спікання при 850 °С,  $a = 1,1953$  нм), який значно збільшений у порівнянні зі значенням для ізоморфної фази стехіометричного складу  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  ( $a = 1,1319$  нм). Закономір-

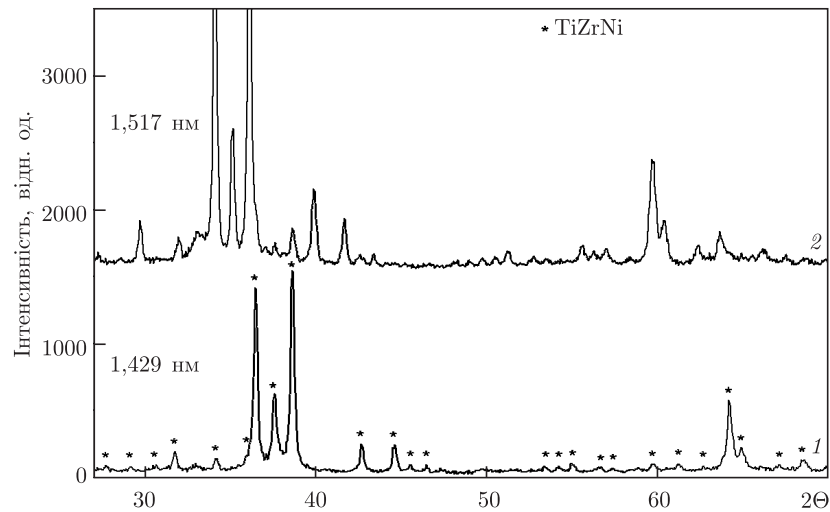


Рис. 3. Фрагменти дифрактограм відпаленого (570 °С, 70 год) литого сплаву **8** у вихідному стані (1) та після насичення воднем через газову фазу (2). Зірочкою (\*) показано максимуми кристалічної ґратки фази  $W(\text{TiZrNi})$

но, що заміщення в даній структурі частини атомів титану атомами цирконію спричиняє збільшення величини періоду кристалічної ґратки фази  $(\text{TiZr})_2\text{Ni}$ . Проте в рамках хімічного складу вивчених нами сплавів із різним вмістом вихідних компонентів, величини періоду кристалічної ґратки даної фази відрізнялись між собою у межах 3–5%. Це свідчить про наявність у системі  $\text{Ti}-\text{Zr}-\text{Ni}$  рівноважного потрійного інтерметаліду зі структурою типу  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  з вузькою областю гомогенності.

Насичення відпалених литих сплавів воднем через газову фазу при 260 °С та 41 атм. вказує на поглинання водню апроксимантною фазою в кількості 2,4–2,5% за масою. При цьому зміни фазового складу зразка не відбувається. Дифрактометрично реєструється зміщення інтерференційних піків апроксиманту в бік менших кутів (рис. 3), що свідчить про збільшення періоду його кубічної ґратки при насиченні воднем. Так, для сплаву **8**, фіксується зміна періоду від  $a = 1,429$  нм до  $a = 1,517$  нм. Розрахунок показує, що подібне збільшення лінійних розмірів ґратки супроводжується об'ємним ефектом, який становить 19,6%.

Проведений повнопрофільний аналіз дифракційної картини зразків, одержаних методом спікання порошків, свідчить, що вона задовільно описується у рамках двох структур: гексагональної  $\lambda$ -фази ( $a = 0,5238$  нм,  $c = 0,8578$  нм) та кубічної фази  $(\text{TiZr})_2\text{Ni}$  ( $a = 1,1953$  нм) зі структурою типу  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . Насичення воднем через газову фазу приводить до поглинання водню спеченим зразком сплаву **8** в кількості 2,47% за масою. На дифрактограмах це також супроводжується зміщенням максимумів у бік менших кутів (рис. 4). Значення періодів ґраток при цьому зростають до величин для  $\lambda$ -фази:  $a = 0,5595$  нм,  $c = 0,9103$  нм і кубічної фази  $(\text{TiZr})_2\text{Ni}$ :  $a = 1,2796$  нм, що відповідає об'ємному ефекту в 21,1 та 22,7% відповідно. Порівняння дифракційних картин спеченого сплаву **8** у вихідному стані та після насичення воднем через газову фазу (рис. 4) вказує також на появу додаткового широкого піка в області кутів  $2\theta \approx 34^\circ$ , який може належати до гідриду цирконію.

Таким чином, формування в сплавах системи  $\text{Ti}-\text{Zr}-\text{Ni}$  квазікристалічної чи апроксимантної складових дозволяє нагромаджувати в них до 2,5% за масою водню при меншому значенні об'ємного ефекту (19,6%) в порівнянні зі станом, де присутні фаза Лавеса  $\text{C14}$

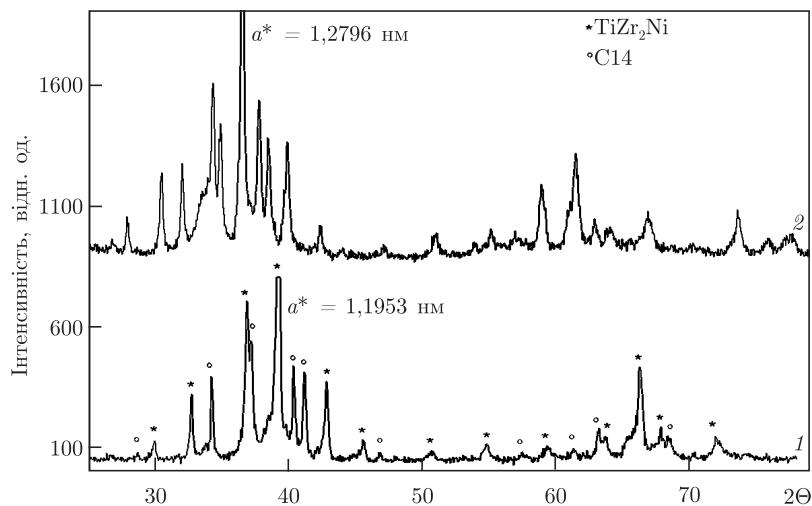


Рис. 4. Порівняння дифракційних картин спеченого при 850 °С сплаву 8 у вихідному стані (1) та після насичення воднем через газову фазу (2)

(об'ємний ефект 21,1%) або кубічна фаза  $(\text{TiZr})_2\text{Ni}$  (об'ємний ефект 22,7%) зі структурою типу  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ .

Дослідження виконано при часковій фінансовій підтримці INTAS (проект INTAS 05-100005-7671).

1. Molokanov V., Chebotnikov V. Quasicrystals and amorphous alloys in Ti–Zr–Ni system: glassforming ability, structure and properties // J. Non-Cryst. Sol. – 1990. – **117/118**. – P. 789–792.
2. Wehner B., Meinhardt J., Koster U. et al. Oxidation and hydrogenation of quasicrystals // Mat. Sci. and Eng. A. – 1997. – **226–228**. – P. 1008–1011.
3. Kim J. Y., Gibbons P. C., Kelton K. F. Hydrogenation of Pd-coated samples of the Ti–Zr-based icosahedral phase and related crystalline phases // J. Alloys and Comp. – 1998. – **266**. – P. 311–319.
4. Kelton K. F. Ti/Zr-based quasicrystals-formation, structure and hydrogen storage properties // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1999. – **553**. – P. 471–482.
5. Hennig R. G., Majzoub E. H., Carlsson A. E. et al. Structural modelling of the Ti–Zr–Ni quasicrystal // Mat. Sci. and Eng. A. – 2000. – **294–296**. – P. 361–365.
6. Qiang J., Wang Y., Wang D. et al. Ti–Zr–Ni bulk quasicrystals prepared by casting // Phil. Mag. Let. – 2003. – **83**, No 13. – P. 467–472.
7. Karpets M. V., Milman Yu. V., Barabash O. M. et al. The influence of Zr alloying on the structure and properties of  $\text{Al}_3\text{Ti}$  // Intermetallics. – 2003. – **11**. – P. 312–321.
8. Cahn J. W., Shechtman D., Gratias D. Indexing of icosahedral quasiperiodic crystals // J. Mat. Res. – 1986. – **1**. – P. 13–26.
9. Kim J. Y., Gibbons P. C., Kelton K. F. Structural refinement of 1/1 bcc approximants to quasicrystals: Bergman-type  $\text{W}(\text{TiZrNi})$  and Mackay-type  $\text{M}(\text{TiZrFe})$  // Phys. Rev. – 1998. – **B58**. – P. 2578–2585.

Інститут проблем матеріалознавства  
ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

Надійшло до редакції 11.10.2006