

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
ГИДРИДНИТРИДОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ IV-V ГРУПП

Տ. Կ. ԴՈԼՄԻՍՅԱՆ, Ա. Գ. ԱԼԵԿՍԱՆՅԱՆ, Ն. Ն. ԱԳԱԺՅԱՆ,
Ա. Գ. ԱԿՈՅԱՆ և Վ. Ս. ՇԵԽՏՄԱՆ

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 7 VII 1998

В работе представлены структурные особенности моно- и биметаллических гидридонитридов Ti, Zr, V и Nb, синтезированных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Показано, что в однофазных α -твердых растворах Ti и Zr, а также в их α -сплаве с гексагональной плотной упаковкой (ГПУ) присутствие азота способствует растворению значительных количеств водорода по сравнению с α -Ti и α -Zr, а суммарное содержание N и H может достигнуть 65 ат. %. Горение нитридных фаз на основе Me^{IV}-Me^V в водороде (СВС) приводит к гомогенизации и формированию однофазных биметаллических гидридонитридов с гранецентрированной кубической структурой (ГЦК). При этом наблюдается значительный рост параметра a кубической решетки гидридонитридов. На концентрационных треугольниках показаны фазовые области формирования гидридонитридов с ГПУ и ГЦК структурами. Рассмотрены два варианта трактовки достигнутых концентраций.

Рис. 2, табл. 4, библиограф. ссылок 9.

Интерес к многокомпонентным фазам внедрения в настоящее время обуславливается получением материалов с улучшенными физико-химическими свойствами по сравнению со свойствами их бинарных составляющих. Каждый элемент, вводимый в бинарную систему, может способствовать приобретению материалом новых характерных свойств.

Широкие возможности и преимущества применяемого в наших исследованиях метода СВС [1] (отсутствие энергетических затрат, высокое качество конечного продукта, высокая производительность, безотходность и экологическая чистота процесса и т.д.) позволяют наилучшим образом обеспечить решение подобных проблем. Метод СВС оказался весьма эффективным также при решении ряда тонких синтетических задач: получение нестехиометрических соединений, прямой синтез многокомпонентных однофазных твердых растворов, синтез основных стабильных фаз, отраженных на сложных диаграммах состояния и др.

В последние годы в ИХФ НАН РА методом СВС было синтезировано большое количество гидридов и однофазных сложных соединений на основе переходных металлов IV-V групп с высоким содержанием водорода [2-6]. Эти соединения могут представлять интерес как для практического использования в качестве источников водорода, катализаторов, восстановителей, компонентов для синтеза в порошковой металлургии и водородной энергетике, так и для фундаментальной науки.

Как известно, гидриды являются типичными представителями фаз внедрения. Подгруппа титана, несомненно, занимает специфическое место в обширной проблеме водородсодержащих материалов. Известно, что с гидридами титана и циркония связано получение материалов с наивысшей объемной концентрацией водорода.

Другим важным классом фаз внедрения с участием водорода являются сплавы с двухкомпонентной подрешеткой неметалла — гидридонитриды и карбогидриды. Варьирование концентрацией внедренных атомов или замещение одного элемента другим дают привлекательную возможность регулирования характеристик полученных сложных гидридов и делают их удобными модельными объектами для изучения формирования фаз внедрения [7-9].

Экспериментальная часть

Система $Me^{\text{IV}}\text{-N-H}$ [2,3,6]. В системах Ti-N-H и Zr-N-H в экспериментально установленных условиях СВС приводит к формированию монометаллических гидридонитридов титана и

циркония с ГПУ структурой, в которой суммарное содержание неметаллов составляет $\Sigma_{\text{нм}} = 58-65\%$ ($\Sigma_{\text{масс.}} = 5-9\%$). Табл.1 демонстрирует влияние больших количеств внедренных неметаллов — азота и водорода — на металлическую матрицу: преобладающим структурным состоянием оказывается α -фаза с ГПУ структурой металлического каркаса. При этом ситуация по неметаллическим составляющим (H и N) заметно различается:

а) концентрация водорода в сравнении с бинарным α -твердым раствором возрастает драматически за пределы эквивалентного уровня;

б) концентрация азота соответствует известной предельной растворимости в α -модификации металла.

Таблица 1

Структурные характеристики α -твердых растворов N в металлах и ГПУ гидридонитридов, полученных методом СВС

N	Фаза	Параметр, Å			V	$\Delta V/V$	Содер., масс. %	
		a	c	c/a			%	[H] [N]
	Ti [ASTM]	2,95	4,686	1,58	35,15			
	TiN _{0,3}	2,993	4,821	1,61	37,401	0	—	8,05
1	TiN _{0,28} H _{1,33}	3,044	5,089	1,67	40,837	9,19	2,50	7,36
2	TiN _{0,30} H _{1,10}	3,041	5,08	1,67	40,49	8,2	2,06	7,88
	TiN _{0,88} Zr _{0,12} N _{0,31}	3,01	4,869	1,61	38,204	0	—	7,54
3	TiN _{0,88} Zr _{0,12} N _{0,28} H _{1,39}	3,06	5,110	1,66	41,438	8,47	2,38	6,70
	TiN _{0,81} Zr _{0,19} N _{0,25}	3,03	4,885	1,61	38,840	0	—	5,86
4	TiN _{0,81} Zr _{0,19} N _{0,35} H _{1,30}	3,08	5,160	1,61	42,392	9,15	1,97	5,74
	Ti _{0,65} Zr _{0,35} N _{0,25}	3,01	4,862	1,61	38,149	0	—	5,25
5	Ti _{0,65} Zr _{0,35} N _{0,19} H _{1,22}	3,13	5,119	1,63	43,431	13,85	1,82	3,97
	ZrN _{0,3}	3,27	5,30	1,62	49,080	0	—	4,40
6	ZrN _{0,26} H _{1,65}	3,27	5,52	1,68	51,117	4,15	1,77	3,77
7	ZrN _{0,3} H _{1,52}	3,272	5,519	1,69	51,170	4,25	1,57	4,33
	Zr [ASTM]	3,25	5,14	1,58	47,018	—	—	—
8	ZrN _{0,37} H _{1,09} [6]	3,27	5,480	1,67	50,747	—	1,12	5,31
9	ZrN _{0,47} H _{0,98} [3]	3,285	5,470	1,667	51,120	—	0,99	6,66
10	ZrN _{0,36} H _{0,8} [7]	3,247	5,529	1,70	50,483	—	0,82	5,19

Отметим, что, хотя бинарные гидриды этих металлов (структурный тип CaF_2) содержат 66,6 ат.% H_2 , гексагональные α -модификации Ti и Zr растворяют незначительные количества водорода (0,4-0,6 ат.%). Напротив, области α -твердых растворов азота в этих металлах заметно более протяженные — до 20-25 ат.%; устойчивый же нитрид отвечает эквиатомному составу кубической структуры типа NaCl. Как видно из таблицы, осевое соотношение параметров ГПУ решетки c/a гидридонитридов возрастает по сравнению с таковыми для чистых α -Ti и α -Zr. При внедрении азота в α -Ti параметры a и c растут, а уже при внедрении водорода в $\text{TiN}_{0,3}$ наблюдается значительный рост параметра c . Картина аналогична и в случае Zr, и сплавов Ti-Zr. При этом приращение объема элементарной ячейки ($\Delta V/V$) как следствие внедрения атомов водорода в α -твердый раствор азота достигает 13,85% в случае биметаллического гидридонитрида.

По результатам проведенных исследований с привлечением также литературных данных были построены концентрационные треугольники (рис.1), на которых выделена фазовая область образования гексагональных гидридонитридов.

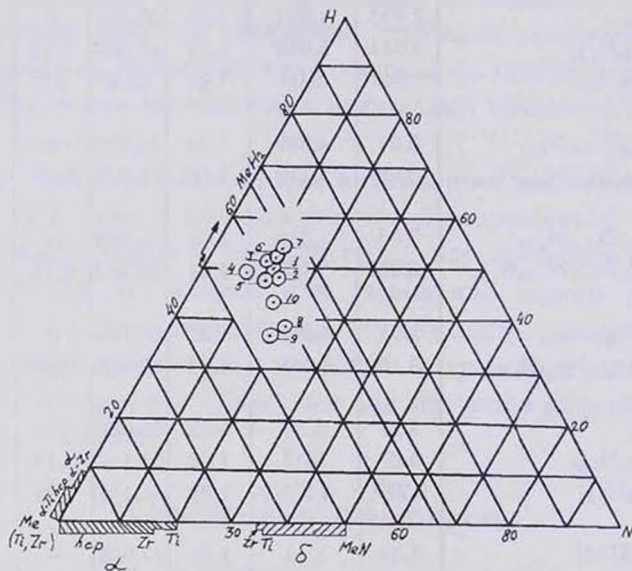


Рис. 1. Концентрационный треугольник для системы $\text{Me}^{\text{IV}}\text{-N-H}$.

Обычно тройные диаграммы состояния строятся на основании серии изотермических разрезов путем быстрой закалки исследуемых образцов с последующим фазовым анализом закаленных продуктов. Наши треугольные диаграммы построены иначе. Каждый состав на диаграмме имеет свою температуру горения, свойственную конкретной концентрации компонентов. Учитывая, что СВС реакции быстротечные процессы (1-15 см/с) и охлаждение продуктов с высоких температур происходит в течение нескольких минут, можно считать, что продукты СВС в какой-то мере "закалены" — каждый при своей температуре горения. Это, конечно, не изотермический разрез тройной диаграммы состояния, однако подобные концентрационные треугольники наглядны и информативны.

Рассмотрим фазовую область гексагональных гидридонитридов. Она заметно удалена от бинарных твердых растворов H_2 в Me и располагается вблизи составов MeH_2 (рис.1). Если рассматривать полученные гидридонитриды как двойные твердые растворы азота и водорода в α -Ti или α -Zr, то можно отметить, что присутствие азота способствует растворению значительного количества водорода, который в чистом α -Ti растворяется в ничтожных количествах. С другой стороны, указанные в табл.1 приращения элементарной решетки гидридонитридов свыше 4% позволяют рассматривать их как новые тройные соединения, хотя и тип исходной металлической ГПУ решетки не изменился.

Система Me^{IV} - Me^V -N-H. Сплавы на основе металлов IV и V групп лучше абсорбируют водород (вплоть до $H/Me=2$), чем чистые металлы V группы. Ранее нами был исследован ряд подобных систем [4,5]. Варьировались соотношение металлов и давление азота. Синтезированные гидридонитриды с ГЦК и ГПУ структурами имеют ряд специфических особенностей. Пока соотношение металлов находится в пределах $Me^{IV}/Me^V > 2$, конечными продуктами синтеза являются ГПУ гидридонитриды.

Здесь так же, как и в случае монометаллического гидридонитрида, проявляется эффект вхождения больших количеств атомов азота и водорода в металлическую матрицу. Суммарная концентрация азота соответствует известной предельной растворимости его в α -модификации Ti или Zr, а концентрация

водорода аномально высока по сравнению с α -твердыми растворами H_2 в Ti или Zr.

Рассмотрим систему *Ti-V-N-H* (табл.2). При горении смеси Ti и V в атмосфере азота (при определенных условиях) формируются нитриды с кубической структурой типа NaCl и ГПУ твердые растворы азота в Ti. Своеобразной особенностью этих нитридных ГЦК фаз на основе Ti и V в сравнении с кубической модификацией соответствующих бинарных нитридов являются: а) весьма низкое содержание азота в ГЦК фазе, б) уменьшение постоянной α кубической решетки сложного нитрида по сравнению с постоянной α бинарного нитрида титана.

В составах, бедных ванадием (N 1 и 2), при повторном сжигании двухфазных N-содержащих продуктов в H_2 происходит гомогенизация, в результате которой формируются богатые водородом однофазные титан-ванадиевые гидридонитриды с ГПУ структурой (табл.2).

Таблица 2

Структурные характеристики гидридонитридных композиций с участием Ti и V

N	Фаза	Крист. структура	Парамстр. A°		(H+N)/Me	Содер., масс. %	
			α	c		[H]	[N]
1	TiN [ASTM]	ГЦК	4,244			—	22,6
	Ti _{0,9} V _{0,1} N _{0,39}	ГЦК	4,200			—	9,98
	Ti _{0,9} V _{0,1} N _{0,27} H _{1,2}	ГПУ	3,021	5,092	1,47	2,24	6,68
		ГПУ					
2	Ti _{0,3} V _{0,2} N _{0,36}	ГЦК	4,206	—	—	—	9,24
	Ti _{0,8} V _{0,2} N _{0,26} H _{1,62}	ГПУ	3,036	5,092	1,88	2,55	5,62
		ГПУ					
3	Ti _{0,7} V _{0,3} N _{0,12}	ГЦК	4,206		—	—	10,66
	Ti _{0,7} V _{0,3} N _{0,23} H _{0,8}	ГПУ	4,217		1,03	1,51	6,06
		ГЦК					
4	Ti _{0,6} V _{0,4} N _{0,38}	ГЦК	4,178		—	—	9,60
	Ti _{0,6} V _{0,4} N _{0,25} H _{0,55}	ГЦК	4,211		0,8	1,03	6,65
		ГЦК					
	VN [ASTM]	ГЦК	4,139		—	—	21,54

Составы, богатые ванадием после повторного сжигания в H_2 образуют однофазные гидридонитриды. Здесь также при горении в H_2 наблюдается процесс гомогенизации (образцы 3 и 4). Только в этом случае гомогенизация приводит к образованию ГЦК модификации. При этом величина постоянной куби-

ческой решетки за счет внедрения водорода восстанавливается, приближаясь к соответствующему значению для моонитрида титана.

Система *Ti-Nb-N-H* (табл.3) аналогична предыдущей системе, продукты горения смеси *Ti-Nb* двухфазны, с низким содержанием азота. При повторном воспламенении в H_2 происходит гомогенизация: в составах, бедных ниобием, — в сторону образования ГПУ гидридонитридов, в богатых ниобием составах — в сторону образования ГЦК гидридонитридов. При этом период решетки сложной кубической фазы повышается по сравнению с периодом нитрида титана. После горения этих составов в H_2 период ГЦК решетки продолжает повышаться. Надо отметить, что параметр a для кубических гидридонитридов *Ti-Nb* значительно отличается от a как для *TiN*, так и a для *NbN*.

Таблица 3

Структурные характеристики гидридонитридных композиций с участием *Ti* и *Nb*

N	Фаза	Крист. структура	Параметр a , Å	(H + N)/Me	Содер., масс.%	
					[H]	[N]
5	TiN [ASTM]	ГЦК	4,244	—	—	22,60
	Ti _{0,8} Nb _{0,2} N _{0,38}	ГПУ			—	7,51
		ГЦК				
	Ti _{0,3} Nb _{0,2} N _{0,31} H _{1,3}	ГПУ		1,61	1,9	6,25
6	Ti _{0,6} Nb _{0,4} N _{0,52}	ГЦК	4,44	—	—	9,11
		ГПУ				
	Ti _{0,6} Nb _{0,1} N _{0,4} H _{1,1}	ГЦК	4,505	1,5	1,38	6,82
7	Ti _{0,4} Nb _{0,6} N _{0,72}	ГЦК	4,450	—	—	11,8
		ГЦК				
	Ti _{0,1} Nb _{0,6} N _{0,15} H _{0,67}	ГЦК	4,520	1,02	0,82	7,7
	NbN [ASTM]	ГЦК	4,386	—	—	13,1

Третья рассматриваемая система — это *Zr-Nb-N-H* (табл.4). Здесь ГПУ гидридонитриды образуются при низком содержании ниобия. Начиная с соотношения *Zr/Nb* <2,5 и ниже наблюдается образование ГЦК гидридонитридов. И в этой системе в процессе горения происходит гомогенизация, приводящая к формированию однофазных продуктов горения. Введение ниобия приводит к понижению постоянной кубической решетки сложных нитридов на основе *Zr-Nb*. После горения в H_2 вели-

чина постоянной решетки растет за счет внедрения водорода и приближается к значению моонитрида Zr.

Расположение фазовых областей для трех рассматриваемых систем представлено на концентрационном треугольнике (рис.2).

Таблица 4

Структурные характеристики гидридонитридных композиций с участием Zr и Nb

N	Фаза	Крист. структура	Параметр		(H + N)/Me	Содер., масс.%	
			α , Å	c		[H]	[N]
	ZrN [ASTM]	ГЦК	4,590	—	—	—	13,3
	Zr _{0,9} Nb _{0,1} N _{0,4}	ГЦК	4,62	—	—	—	5,25
8	Zr _{0,9} Nb _{0,1} N _{0,28} H _{1,3}	ГПУ	3,28	5,561	1,58	1,22	3,62
	Zr _{0,7} Nb _{0,3} N _{0,46}	ГЦК	4,53		—	—	6,10
		ГПУ					
9	Zr _{0,7} Nb _{0,3} N _{0,33} H _{1,15}	ГЦК	4,62		1,48	1,08	4,40
	Zr _{0,6} Nb _{0,4} N _{0,5}	ГЦК	4,50		—	—	6,65
		ГПУ					
10	Zr _{0,6} Nb _{0,4} N _{0,36} H _{1,09}	ГЦК	4,584		1,45	1,02	4,68
	Zr _{0,5} Nb _{0,5} N _{0,51}	ГЦК	4,47		—	—	6,72
		ГПУ					
11	Zr _{0,5} Nb _{0,5} N _{0,34} H _{1,04}	ГЦК	4,561		1,38	0,99	4,40
	NbN [ASTM]	ГЦК	4,386	—	—	—	13,1

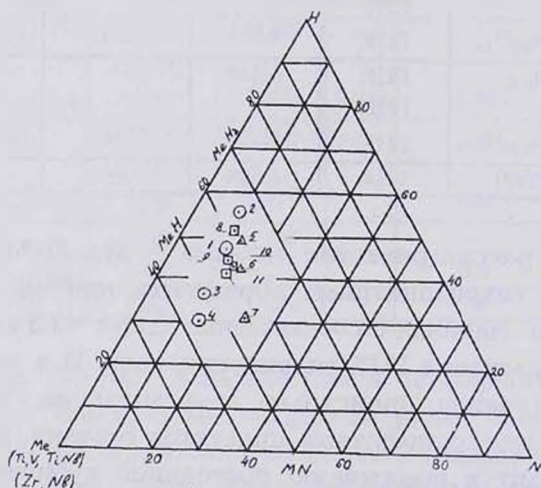


Рис.2. Концентрационный треугольник для системы Me^{IV}-Me^V-N-H.

И в этом случае наблюдается область ГПУ гидридонитридов. Специального внимания заслуживают кубические гидридонитриды с высоким содержанием водорода. Рентгеновские данные свидетельствуют о ГЦК упаковке металлической подрешетки. Что касается атомов азота и водорода, возможны два варианта трактовки достигнутых концентраций:

1. В первом варианте допускаем генетическую связь со структурным типом NaCl , свойственным кубическим нитридам. Тогда основная роль принадлежит октаэдрическим пустотам, часть которых заполняется атомами азота. В этом случае водород компенсирует дефицит азота, т.е. занимает вакансии по азоту в оставшихся октапорах. В пользу такой модели свидетельствует близость значений параметров α для ГЦК гидридонитридов и соответствующих моонитридов. Особенностью этого варианта является непривычное предположение о локализации большого количества водорода преимущественно в позициях большого размера. В этих составах есть еще особенность — сумма индексов неметаллов >1 . Это говорит о сверхстехиометрии по неметаллам. В этом случае атомы водорода, кроме октапор, должны размещаться в тетрапорах.

2. Во второй модели мы предполагаем, что реализуется структурный тип CaF_2 , свойственный бинарным гидридам (TiH_2 и ZrH_2), тогда атомы неметаллов должны заполнить преимущественно тетраэдрические поры в ГЦК подрешетке металла.

Полученные для исследуемых систем данные пока не позволяют сделать определенного суждения о природе синтезированных гидридонитридов. Требуется дополнительные исследования, чтобы установить, принадлежат ли эти составы к весьма протяженной области многокомпонентных твердых растворов или являются индивидуальной фазой внедрения. Ожидается, что последующие нейтронографические исследования позволят сделать выбор из предлагаемых моделей.

Проведенные исследования выявляют новые возможности СВС методики как синтеза сложных фаз, так и для анализа структурных особенностей полученных многокомпонентных соединений. Возможность активного подбора условий СВС позволяет в целенаправленной и сравнительно быстрой серии экспериментов получить данные об однофазных областях на трехкомпонентных диаграммах состояния.

**IV-V խմբի մետաղների հիմք վրա բազմակոմպոնենտ
հիդրիդոնիտրիդների կառուցվածքային
սովորական հատկությունները**

**Ս. Կ. ԴՈԼՈՒԽԱՆՅԱՆ, Ա. Գ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Ն. Ն. ԱԳԱՋԱՆՅԱՆ,
Հ. Գ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ և Վ. Շ. ՇԵԽՏՄԱՆ**

Ներկայացված են RbU եղանակով սինթեզված Ti -ի, Zr -ի, V -ի Nb -ի մոնո- և երկմետաղական հիդրիդոնիտրիդների կառուցվածքային առանձնահատկությունները: Ցույց է տրվել, որ Ti -ի և Zr -ի միաֆազ α -պինդ լուծույթներում և հեքսագոնալ կիս ծրարված α - համաձուլվածքներում ազոտի առկայությունը նպաստում է ջրածնի զգալիորեն ավելի մեծ քանակների լուծմանը համեմատած α - Ti -ի և α - Zr -ի հետ: Ազոտի և ջրածնի գումարային պարունակությունը նրանցում կարող է հասնել մինչև 65 (ատոմ) %-ի:

$Me^{IV}-Me^V$ հիման վրա նիտրիդային ֆազերի ալոմը ջրածնում (RbU) բերում է հոմոգենացման և նիստակենտրոն խորանարդային կառուցվածքով միաֆազ երկմետաղական հիդրիդոնիտրիդների ձևավորմանը, ընդ որում նկատվում է հիդրիդոնիտրիդի խորանարդային բյուրեղացանցի α պարամետրի զգալի աճ: Կոնցենտրացիոն եռանկյունների վրա ցույց են տրվել ստացված հիդրիդոնիտրիդների ձևավորման ֆազային տիրույթները: Երկու տարբերակով մեկնաբանվում են նաև հիդրիդոնիտրիդներում ազոտի և ջրածնի բարձր կոնցենտրացիաների հնարավոր պատճառները:

THE STRUCTURAL PECULARITIES OF THE POLYCOMPONENT HYDRIDONITRIDES ON THE BASES IV-V GROUPS METALS

S. K. DOLUKHANYAN, A. G. ALEXANYAN, N. N. AGHAJANYAN,
H. G. HAKOBYAN and V. SH. SHEKHTMAN

The SHS method is highly effective for synthesis of hydridonitrides of transition metals. It has been found that in the combustion process under certain condition the monophase hydridonitrides with HCP structure and high hydrogen content are formed: $TiN_{0.3}H_{1.1}$, $ZrN_{0.3}H_{1.53}$, $Ti_{0.88}Zr_{0.12}N_{0.28}H_{1.39}$. If these compounds to regard as double solid solutions of N_2 and H_2 in α -Ti or α -Zr, then it can be noted, that the presence of nitrogen promotes the solubilization of great amount of hydrogen. Usually hydrogen has low solubility in these metals.

The total content of non-metals in described hydridonitrides is $\Sigma\alpha=58-65\%$, ($\Sigma v=5-9\%$). it is the main peculiarity of the obtained hydridonitrides.

On the another hand it has been shown that the axial relation of lattice parameters (c/a) of HCP hydridonitrides increases in comparison with that in α -Ti and α -Zr. It takes place by virtue of growth α and c parameters. In this case the increase of volume of elementary lattice $\Delta V/V$ as a result of hydrogen introduction has been observed. It permits to regard the HCP hydridonitrides as new ternary compounds. At combustion Ti-V-N-H, Ti-Nb-N-H and Zr-Nb-N-H systems poor of V or Nb HCP hydridonitrides also are formed. Introduction of great amount of nonmetals (N_2 , H_2) in the HCP lattice of the metallic frame manifested for Me-N-H

system. At increase of Nb or V, the combustion process leads to FCC hydridonitrides formation: $Zr_{0.7}Nb_{0.3}N_{0.29}H_{1.15}$, $Ti_{0.4}Nb_{0.4}N_{0.23}H_{1.15}$, $Ti_{0.2}Nb_{0.4}N_{0.4}H_{1.1}$, $Ti_{0.67}V_{0.3}N_{0.23}H_{0.8}$ etc.

The main peculiarity of the FCC modification is the sum of index >1 . For hydridonitrides the two models of NaCl or CaF_2 structure types are possible.

The concentration triangles were produced, where the FCC and HCP hydridonitrides regions were separated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мержанов А.Г., Боровинская И.П. // ДАН СССР, 1972, т.204, №2, с.366.
- [2] Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Сейранян Г.Б., Агаджанян Н.Н., Налбандян А.Б. // ДАН СССР, 1984, т.276, №1, с.136.
- [3] Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Налбандян А.Б., Мержанов А.Г. // ФГВ, 1985, №3, с.73.
- [4] Агаджанян Н.Н., Долуханян С.К. // ФГВ, 1990, №6, с.120.
- [5] Долуханян С.К., Каримян Р.А. // ФГВ, 1990, №6, с.116.
- [6] Алексанян А.Г., Долуханян С.К., Бейбутян В.М., Акопян А.Г., Шехтман В.Ш. // ФГВ, 1996, №6, с.62.
- [7] Андриевский Р.А., Бойко Е.Е., Калинин В.П. // Кристаллография, 1967, т.12, №6, с.1068.
- [8] Сумин В.В., Морозов В.В. // Физика металлов и металловедение, 1987, т.63, №6, с.1159.
- [9] Самсонов Г.В., Антонова М.М. // Журнал прикладной химии, 1973, т.46, №1, с.13.