

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА БЫСТРОЗАКАЛЕННЫМ СПЛАВОМ $Nd_{80}Fe_{20}$

А. Е. Дмитренко, А. М. Бовда, Ю. П. Бобров

Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий
Национальный Научный Центр "Харьковский физико-технический институт",
г. Харьков, Украина
dmitrenko@kipt.kharkov.ua

Проведено исследование кинетики сорбции-десорбции водорода быстроокаленным сплавом $Nd_{80}Fe_{20}$. Представлена зависимость изменения давления водорода в процессе наводороживания образца. Определены температурные диапазоны реакции поглощения водорода. Приведены результаты исследования термодесорбции образцов после насыщения водородом. Проведено исследование электрофизических свойств быстроокаленного сплава $Nd_{80}Fe_{20}$ в вакууме и в атмосфере водорода.

Введение

Одним из наиболее перспективных способов хранения водорода в связанном состоянии, является использование различного рода металлогидридов. Это обусловлено тем, что в металлическом гидриде находится больше водорода, чем в том же объеме жидкого водорода, при этом гидридному аккумулятору можно придавать произвольную форму, что значительно упрощает его практическое применение. Существует огромное количество различных металлогидридных систем [1–3]. Сплавы системы Nd–Fe относятся к классу металлогидридов РЗМ – переходной металл и благодаря способности поглощать водород в значительных количествах (свыше 1,5 мас. %) широко исследуются с целью создания эффективного накопителя водорода. Основным недостатком использования металлогидридов на основе РЗМ и переходных металлов, как и большинства металлогидридов, являются достаточно высокие температуры сорбции-десорбции водорода. Важным фактором, который может оказывать значительное влияние на кинетику сорбции-десорбции, является структурно-фазовое состояние поглотителя. В связи с этим, особый интерес представляют материалы в нанокристаллическом и аморфном состоянии, обладающие потенциально высокими характеристиками сорбции водорода.

Материалы и методика исследований

Состав сплава для исследования подбирался исходя из анализа диаграммы состояния Nd–Fe, которая приведена на рис. 1. Считается, что склонность к аморфизации повышается, если при сплавлении двух элементов берутся со-

ставы, которые образуют равновесную диаграмму состояний близкую к эвтектике [4–7]. На основании этого был выбран состав $Nd_{80}Fe_{20}$ находящийся вблизи точки эвтектики.

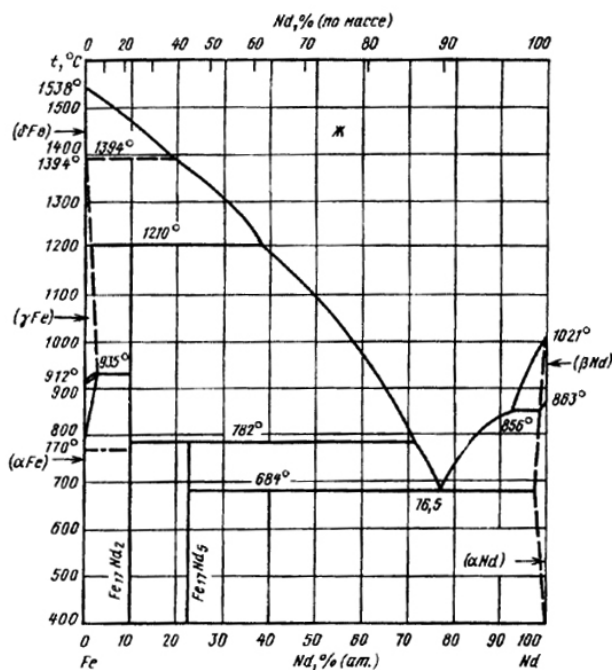


Рис. 1. Диаграмма состояния Nd–Fe

Исходный сплав $Nd_{80}Fe_{20}$ получали в аргонно-дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом из высокочистых компонентов. Быстрозакаленный сплав $Nd_{80}Fe_{20}$ получали в виде ленты шириной ~ 2 мм и толщиной $\sim 30\text{--}50$ мкм методом спиннингования расплава в атмосфере очищенного аргона на установке "Лента". Схема установки "Лента" приведена на рис. 2.

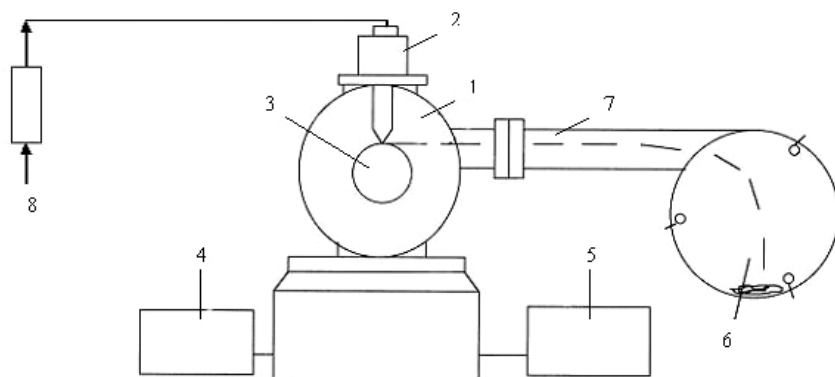


Рис. 2. Схема установки "Лента": 1 – закалочная камера; 2 – плавильный узел; 3 – закалочный барабан; 4 – вакуумная система; 5 – блок управления; 6 – приемная камера; 7 – закаленная лента; 8 – защитная атмосфера

Для экспериментов по закалке были выплавлены слитки массой по 20 г. Далее слиток помещался в плавильную камеру устройства "Лента", где он расплавлялся в атмосфере очищенного аргона. Расплавленный материал выливается на барабан и закаливается в виде лент, или чешуек. Скорость закалки определялась скоростью вращения массивного медного барабана и составляла $\sim 10^5$ К/с.

Насыщение образцов водородом проводилось из газовой фазы, на навесках 1 г в камере объемом 300 см^2 , при давлении водорода 1 атм в течение 1 ч и температуре 400°C . Для недопущения интенсивного разогрева образца на начальном этапе поглощения водорода, проводилось постепенное напускание водорода до указанного значения. Количество водорода, поглощенного образцами, определялось по общему привесу, прецизионным взвешиванием образцов до и после процесса насыщения водородом.

Десорбция насыщенных образцов исследовалась на установке с масс-спектрометром MX7203 при нагреве их в вакууме, в диапазоне температур $0 \dots 800^\circ\text{C}$. Масс-спектрометр MX7203 предназначен для определения водорода, находящегося в сплавах, и состава газовой фазы выделяющейся из материала при нагреве в вакууме. Принцип работы масс-спектрометра основан на измерении количества водорода, экстрагированного из образца, с помощью масс-спектрометрического анализатора. Масс-спектрометр работает в динамическом режиме, т. е., экстрагированные газы непрерывно откачиваются диффузионным насосом с постоянной скоростью, которая при необходимости может быть застabilизирована ограничением проходного сечения вакуумпровода в области анализатора.

Конструктивно масс-спектрометр состоит из системы аналитической, стойки измерительной, системы автоматической обработки информации. В состав масс-спектрометра входит программируемый регулятор температуры, предназначенный для программного подъема температуры и обеспечения изотермических выдержек.

Методика измерения заключается в следующем. Небольшие навески, порядка $0,1 \dots 0,2$ г, исследуемого вещества сбрасываются в предварительно обезгаженную камеру экстрактора. Все время проведения исследования термодесорбции, проводится непрерывная откачка камеры экстрактора до давления $10^{-5} \dots 10^{-6}$ ммрт.ст. С помощью программного регулятора температуры производится повышение температуры (со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$), при этом экстрагированные газы поступают в анализатор, где в условиях высокого вакуума осуществляется ионизация газового потока. Затем происходит формирование ионного пучка оптической системой источника ионов и разделение пучка ионов, образованного из ионов различных масс. В аналитической системе происходит формирование сигнала, несущего информацию о составе газа, который затем усиливается и фиксируется измерительной частью прибора.

Температурные диапазоны структурных превращений происходящих в быстрозакаленном сплаве $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ при нагреве и насыщении водородом, определялись путем измерения электросопротивления в процессе нагрева $R(T)$, по четырехточечной схеме измерения электросопротивления. Устройство для измерения $R(T)$ состоит из: измерительной ячейки, электрической печи, вакуумной системы и системы оцифровки данных.

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 3 представлен график изменения давления водорода в камере с образцами закаленного сплава $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$, в процессе наводороживания (при нагреве от 20 до 800 °С, со скоростью нагрева 10 °С/мин). Из графика на рис. 2 видно, при температуре 290 °С наблюдается резкое падение давления водорода в камере, прекращающееся при температуре 350 °С. Дальнейший нагрев не сопровождается падением давления и зависимость изменения давления от температуры приобретает линейный ход. Из данного наблюдения можно сделать предположение о том, что в диапазоне температур 290...350 °С происходит поглощение водорода образцами.

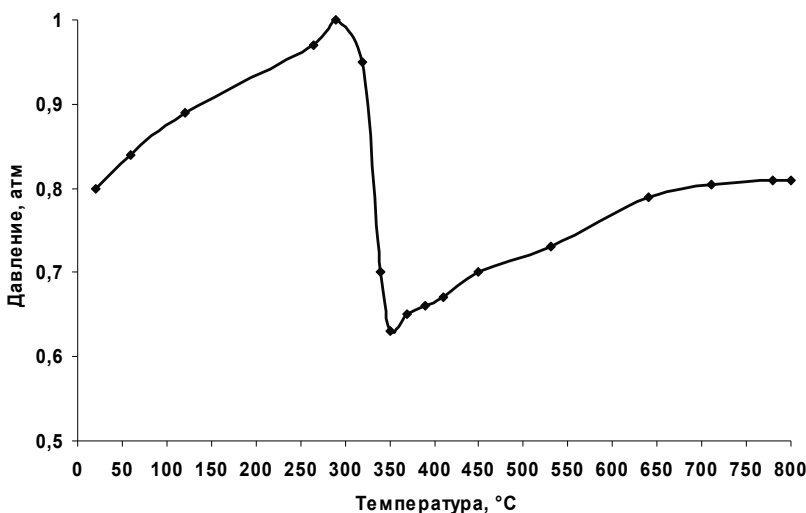


Рис. 3. График изменения давления в камере с водородом и образцами в процессе наводороживания

Температурная зависимость электрического сопротивления быстрозакаленного сплава $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ при нагреве в вакууме и в атмосфере водорода представлена на рис. 4. Обнаружено, что при нагреве в вакууме, в диапазоне температур 460...490 °С происходит существенное падение электросопротивления, характеризующее переход материала из аморфного состояния в кристаллическое. Это подтверждает линейный ход изменения зависимости $R(T)$, при дальнейшем нагреве. Измерение в водороде показало, что при температуре 350 °С происходит резкое увеличение удельного электросопротивления, которое достигает значений $50 \cdot 10^{-6}$ Ом · м, что более чем в 20 раз превышает исходное значение. Дальнейшее увеличение температуры приводит к разрушению образца. Такое поведение зависимости $R(T)$ можно объяснить структурно-фазовым превращением, вызванным интенсивным поглощением водорода. А так, как образование гидридов в интерметаллических системах сопровождается внедрением водорода в междоузлия (пустоты) металлической матрицы и значительным расши-

рением кристаллической решетки, наблюдается резкое изменение хода зависимости $R(T)$. Реакция поглощения происходит настолько интенсивно, что приводит к механическому разрушению образца, вследствие его небольших геометрических размеров ($50 \text{ мм} \cdot 2 \text{ мм} \cdot 50 \text{ мкм}$). Дополнительным фактором, способствующим разрушению, является теплота, выделяющаяся при поглощении водорода и приводящая к кратковременному (несколько секунд) сильному разогреву образца.

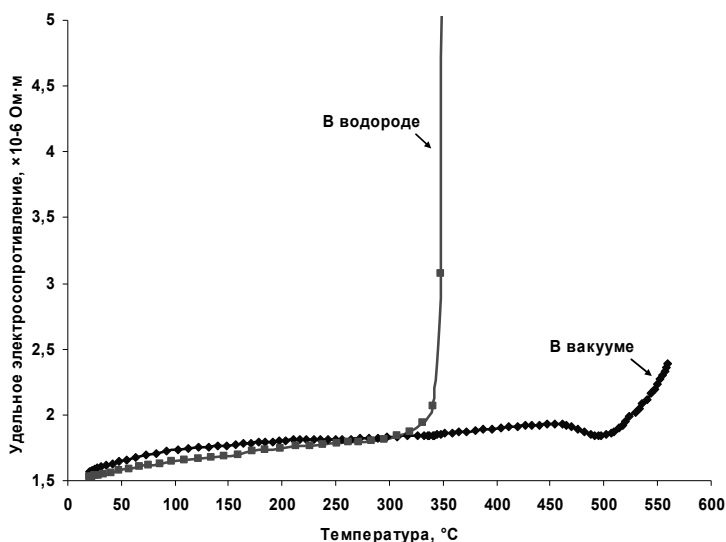


Рис.4. График изменения электросопротивления образцов при нагреве до $600 \text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме и в атмосфере водорода

Из анализа графиков изменения давления водорода в камере в процессе наводороживания образцов и полученных зависимостей $R(T)$, определены температурные диапазоны реакции поглощения водорода. Поглощение водорода происходит в диапазоне температур $290 \dots 350 \text{ }^\circ\text{C}$, особенно интенсивно оно наблюдается при температурах $320 \dots 330 \text{ }^\circ\text{C}$. При нагреве выше $350 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит насыщение образцов водородом и заметного поглощения не происходит.

На рис. 5 представлен график термодесорбции образцов быстрозакаленного сплава $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ после насыщения водородом в течение 1 ч при температуре $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Выделение водорода происходит в две стадии в узком диапазоне температур: первый "низкотемпературный" пик наблюдается в интервале $350 \dots 450 \text{ }^\circ\text{C}$ с максимумом при $400 \text{ }^\circ\text{C}$, второй "высокотемпературный" пик — $650 \dots 750 \text{ }^\circ\text{C}$, с максимумом $730 \text{ }^\circ\text{C}$ (см. рис. 5). Данный процесс предположительно, свидетельствует о том, что водород в образцах находится в связанном виде в двух состояниях: насыщенном твердом растворе водорода в матрице сплава (α -фаза) и в виде гидрида (β -фаза), образовавшегося из перенасыщенного твердого раствора. Учитывая высокие температуры термодесорбции водорода, исследуемый быстрозакаленный сплав $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ после насыщения водородом, можно отнести к разряду высокотемпературных металлгидридов.

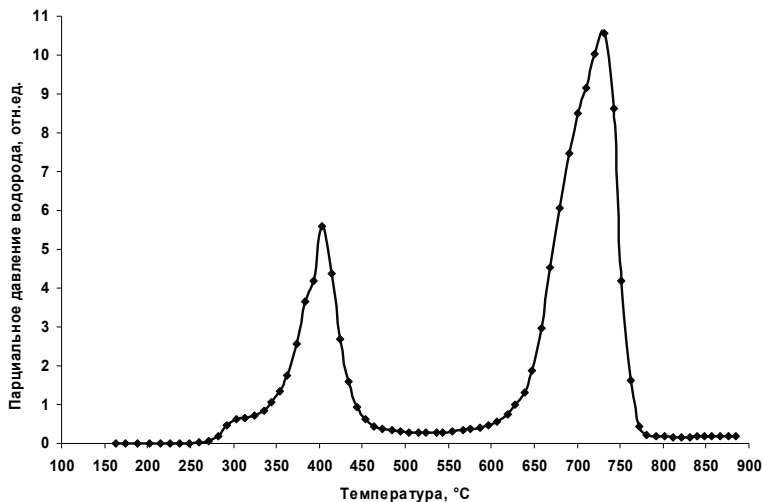


Рис. 5. График изменения парциального давления водорода при нагреве образцов в вакууме

Для установления влияния циклических процессов сорбции-десорбции водорода на свойства быстрозакаленного сплава $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$, были проведены последовательное насыщение и дегазация исследуемых образцов (5 циклов). Результаты эксперимента показали, что образцы сплава $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ сохраняют хорошую поглотительную способность ($\sim 2,4$ мас. %) без изменения температурных диапазонов поглощения водорода, после нескольких циклов сорбции-десорбции.

Выводы

Проведено исследование электрофизических свойств быстрозакаленного сплава $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ в вакууме и в атмосфере водорода. Обнаружено существенное падение электросопротивления при нагреве в вакууме, в диапазоне температур $460\text{...}490$ °C, характеризующее переход материала из аморфного состояния в кристаллическое. Измерение $R(T)$ в водороде, выявило резкое увеличение удельного электросопротивления при температуре 350 °C.

Проведено исследование кинетики сорбции-десорбции водорода быстрозакаленным сплавом $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$. Обнаружено, что поглощение водорода происходит в диапазоне температур $290\text{...}350$ °C, особенно интенсивно оно наблюдается при температурах $320\text{...}330$ °C. Выявлено, что выделение водорода происходит в две стадии в узком диапазоне температур: первый "низкотемпературный" пик наблюдается в интервале $350\text{...}450$ °C с максимумом при 400 °C, второй "высокотемпературный" пик — $650\text{...}750$ °C, с максимумом 730 °C.

Проведено исследование влияния циклических процессов сорбции-десорбции водорода на свойства образцов. Установлено, что образцы сплава $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ сохраняют хорошую поглотительную способность ($\sim 2,4$ мас. %) и температурные диапазоны поглощения водорода.

Список литературы

1. Тарасов Б. П. Проблемы и перспективы создания материалов для хранения водорода в связанном состоянии // Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология". № 2(34), 2006. С. 11–17.
2. Тарасов Б. П., Лотоцкий М. В., Яртысь В. А. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулялирования водорода. // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева). № 6, 2006. Т. L. С. 34–48.
3. Гамбург Д. Ю., Семенов В. П., Дубовкин Н. Ф., Смирнова Л. Н. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение. Справочник. – М.: "Химия", 1989.
4. Золотухин И. В. Физические свойства аморфных металлических материалов. – М.: "Металлургия", 1986. С. 176.
5. Под ред. Гилмана Дж. Дж. и Лими Х. Дж. Металлические стекла. США, 1978. Пер. с англ. – М.: "Металлургия", 1984. С. 264.
6. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния. – М.: "Металлургия", 1982. С. 168.
7. Золотухин И. В., Бармин Ю. В. Стабильность и процессы релаксации в металлических стеклах. – М.: "Металлургия", 1991. С. 158.

RESEARCH OF PROCESSES OF ABSORPTION-DESORPTION HYDROGEN BY THE MELT-SPUN Nd₈₀Fe₂₀ ALLOY

O. E. Dmitrenko, O. M. Bovda, Y.P. Bobrov

The research of the kinetics of hydrogen absorption-desorption by the melt-spun alloy Nd₈₀Fe₂₀ was carried out. The dependence of hydrogen pressure change in hydrogen saturation of the sample is represented. The temperature ranges of hydrogen absorption reaction were defined. The results of the research of the thermal desorption of the samples after hydrogen saturation are resulted. The research of electro-physical properties of the melt-spun alloy Nd₈₀Fe₂₀ in the vacuum and in the hydrogen atmosphere was carried out.