

УДК 669.2/8

Физико-химические характеристики сплава $\text{LaNi}_{4,17}\text{Al}_{0,79}$

С. В. Демина, М. В. Глаголев,
А. И. Веденеев, С. А. Пиманихин,
Л. А. Ривкис¹, В. Н. Тебус¹

Методом построения изотерм равновесных давлений в интервале температур 20–100 °С исследованы физико-химические характеристики дейтеридов сплавов $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x \sim 0,80$) различных плавок. Наклон плато полученных изотерм не превышает величины 0,1. Эффект гистерезиса при взаимодействии дейтерия с исследуемыми сплавами оценивается соотношением $P_{\text{абс}}/P_{\text{дес}} = 1,2 \div 1,3$. Из полученных уравнений зависимости равновесных давлений абсорбции и десорбции дейтеридов сплавов от обратной температуры рассчитаны средние значения энтальпии и энтропии образования и разложения дейтеридов исследованных сплавов.

Введение

Тройные сплавы La-Ni-Al широко используются для аккумулирования изотопов водорода [1–4]. Изменение содержания Al в сплаве $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ позволяет в значительных пределах изменять равновесные давления водорода над соответствующими гидридами [2–4] и получать источники изотопов водорода с определенным рабочим давлением.

Целью настоящей работы было физико-химическое исследование сплава $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x \sim 0,80$) различных плавок, часто используемого в качестве аккумулятора водорода [4–6]. В силу зависимости свойств гидрида сплава от целого ряда факторов (чистоты исходных компонентов, колебаний состава различных слитков сплава, условий изготовления сплава от плавки к плавке) в процессе изготовления был проведен контроль чистоты исходных компонентов сплава, содержания отдельных ингредиентов в сплаве, гомогенности его фазового состава. Затем были исследованы технологические характеристики гидридов, к которым относятся равновесное давление водорода в области плато, протяженность и наклон плато, гистерезис давлений абсорбции-десорбции и дана оценка воспроизводимости термодинамических характеристик гидридов.

1. Экспериментальная часть

1.1. Материалы

La-Ni-Al сплав был получен сплавлением исходных компонентов в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона. Для гомогенизации химического фазового состава каждый слиток подвергался 4–9-кратной переплавке и последующей термообработке.

¹ Государственный научный центр Российской Федерации Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А. А. Бочвара (ГНЦ РФ ВНИИНМ), 123060, Москва, ВНИИНМ, а/я 369.

Режим термообработки (температура, время отжига, вакуумметрическое давление и давление защитного газа) был отработан на отдельных образцах сплава с последующим анализом химического и фазового состава. Оптимальными условиями режима термообработки, согласно результатам анализа, были выбраны следующие: температура ~ 950 °С, остаточное давление $\sim 1,3 \cdot 10^{-3}$ Па, время выдержки 5 ч с титановым геттером.

Содержания основных элементов и примесей в пробах исходных материалов и в изготовленных слитках сплава определялись атомно-абсорбционным и плазменным эмиссионно-спектральными методами.

Исследования фазового состава слитков сплавов проводились с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.

Плотность слитков сплава, полученных в разных плавках, определялась пикнометрическим методом посредством взвешивания образцов сплава в дистиллированной воде.

Дейтерий, использовавшийся для насыщения образцов при снятии изотерм сорбции-десорбции, соответствовал чистоте 99,95 %.

1.2. Насыщение образцов сплава и измерение изотерм

Исследование водородсорбционных свойств сплавов проводилось методом построения изотерм давление водорода – состав гидридной фазы при различных температурах. Измерение изотерм проводилось на установке типа Сиверта с калиброванными объемами. Состав гидридных фаз, образующихся при взаимодействии сплавов с водородом, рассчитывали по величине изменения давления в калиброванной системе.

Образец сплава массой $7 \pm 0,01$ г загружался в кварцевую ампулу. Ампула с образцом подсоединялась к установке. С целью стабилизации фракционного состава частиц порошка образцы дегазировали и активировали путем термоциклирования в дейтерии не менее 5 раз при температуре 30–400 °С. После окончания процесса термоциклирования образцы дегазировали при 400 °С до остаточного давления не более $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па, после чего ампула с образцами охлаждалась до температуры окружающей среды 20–25 °С.

Изотермы абсорбции измерялись путем добавления в калиброванный объем установки определенного количества дейтерия с последующей выдержкой образца дейтерида при определенной температуре до установления над ним равновесного давления. Считалось, что образец находится в равновесии с газовой фазой, если давление в установке оставалось постоянным в течение не менее 0,5 ч. Обратной процедурой посредством удаления дейтерия из образца дейтерида проводилось измерение изотерм десорбции при различных температурах. Точность поддержания температуры образцов сплава составляла $\pm 0,2$ °С.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Результаты химического и рентгенографического анализа

Согласно проведенному химическому анализу исходных материалов сплава, установлено, что массовое содержание основного вещества в алюминии составляет не менее 99,61 %; в лантане – не менее 99,95 %; в никеле – не менее 99,89 %.

Средний состав сплава (по массе), согласно химическому анализу, проведенному для полученных слитков, содержит: лантана – $34,32 \pm 0,16$ %; никеля – $60,41 \pm 0,16$ %; алюминия – $5,26 \pm 0,07$ %. Средняя стехиометрия сплава соответствует составу $\text{LaNi}_{4,17}\text{Al}_{0,79}$.

Изготовленный сплав был проверен на гомогенность химического состава. Результаты исследования проб сплава, отбитых случайным образом от середины, верха и низа слитка, показали однородность состава слитка по химическому составу. Средняя плотность слитков сплава по результатам 17 измерений составила $7,413 \pm 0,033 \text{ г/см}^3$.

Данные рентгеновских исследований показали, что все исследованные слитки сплава однофазны и состоят из интерметаллического соединения (ИМС) $\text{La}(\text{Ni},\text{Al})_5$ с гексагональной решеткой LaNi_5 , пространственная группа $R\bar{6}/\text{mmm}$. В слитках отсутствует макро- и микроликвация (сплав гомогенен).

Рассчитанные значения периодов решетки составляют: $a = 5,055 \pm 0,002 \text{ \AA}$; $c = 4,0561 \pm 0,002 \text{ \AA}$. Объем элементарной ячейки, вычисленный по периодам решетки, составляет $V = 89,75 \pm 0,07 \text{ \AA}^3$ и соответствует содержанию алюминия в ИМС $\sim 5 \%$, что согласуется с результатами химического анализа. Представленные значения параметров решетки хорошо соотносятся со значениями, приведенными для сплава $\text{LaNi}_{4,25}\text{Al}_{0,75}$ в работе [3].

2.2. Термодинамические свойства дейтерида сплава La-Ni-Al

Обратимую сорбцию дейтерия в системе $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x - \text{D}_2$ исследовали в интервале температур 305–373 К. Типичные изотермы, полученные на одном из исследованных слитков сплава, представлены на рис. 1.

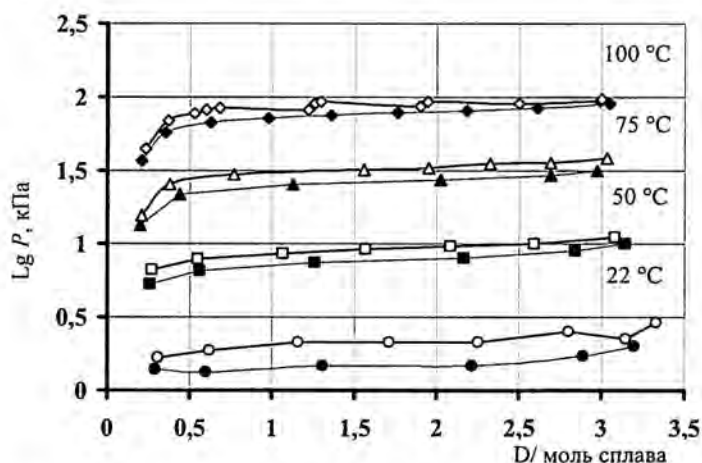


Рис. 1. Изотермы абсорбции-десорбции в системе La-Ni-Al – D_2 : абсорбция – светлые символы; десорбция – темные символы

Из рассмотрения полученных зависимостей с позиции практического использования изобарной области, являющейся важнейшей характеристикой системы сплав – водород, установлено, что изученные дейтериды при комнатной температуре (20–25 °C) имеют равновесное давление дейтерия на середине плато 1,2–2,3 кПа (9–17 мм рт. ст.). Ширина двухфазной (изобарной) области при комнатной температуре составляет $\sim 80 \text{ см}^3 \text{D}_2/\text{г}$ сплава или $\sim 2,9$ атомов дейтерия на формульную единицу сплава ($D/\text{моль}$ сплава), начало плато $\sim 7 \text{ см}^3 \text{D}_2/\text{г}$, конец плато $\sim 87 \text{ см}^3 \text{D}_2/\text{г}$. Наклон плато изотерм при комнатной температуре $\Delta \lg P/\Delta C$ для исследованных слитков не превышает 0,1.

Отклонение "плато" изотерм от горизонтали, характерное для исследованных образцов сплава, объясняется некоторой микронеоднородностью химического и фазового состава, что вполне естественно и характерно для многокомпонентных сплавов [7, 8].

Наблюдается различие результатов измерений в области "плато" изотерм, полученных добавлением измеренного количества дейтерия к замкнутой системе при постоянной температуре с выдержкой до установления равновесного давления и при обратной процедуре, связанной с удалением поглощенного дейтерия. Наблюдаемый гистерезис давлений водорода характерен для большинства гидридных систем и может оцениваться отношением равновесного давления сорбции ($P_{\text{абс}}$) к равновесному давлению десорбции ($P_{\text{дес}}$). Полученные нами результаты показывают, что соотношение $P_{\text{абс}}/P_{\text{дес}}$ в диапазоне исследованных температур находится в пределах 1,2–1,3. Указанное соотношение для LaNi_5 , по данным различных авторов, составляет 1,2–1,5 [9, 6]. Частичное замещение атомов Ni в сплаве LaNi_5 атомами Al несколько уменьшает гистерезис давлений сорбции – десорбции, это отмечено авторами в работах [4, 6] и совпадает с полученными данными.

Наличие гистерезиса давлений образования и разложения гидрида в двухфазной области обуславливается целым комплексом факторов, в частности упругими и пластическими деформациями решетки [9, 10].

На основании измеренных изотерм были построены зависимости равновесных давлений десорбции (абсорбции) от обратной температуры. На рис. 2 приведена такая зависимость для изотерм, представленных на рис. 1, при отношении D/моль сплава, равном 1,5 (середина плато).

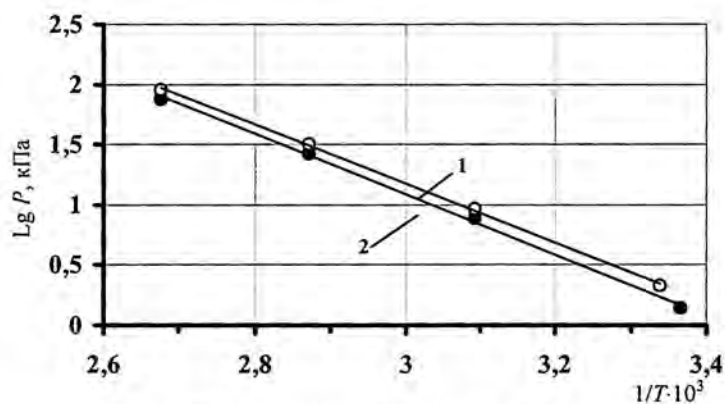


Рис. 2. Зависимость равновесного давления дейтерия над дейтеридом сплава La-Ni-Al от температуры. 1 – абсорбция; 2 – десорбция

Уравнения прямых для образцов гидридов сплава различных плавок в координатах $\text{Lg } P = f(1/T)$, полученные статистическим методом регрессионного анализа с использованием линейной аппроксимации, позволяют рассчитать значения энтальпии ΔH и энтропии ΔS процессов образования и разложения гидридов.

В таблице приведены усредненные значения коэффициентов уравнений $\text{Lg } P = A - B/T$, рассчитанные из уравнений средние значения энтальпии и энтропии образования и разложения дейтеридов сплавов в интервале температур (308–373) К, а также сравнительные значения указанных величин, полученные другими авторами.

Получено, что отличия значений энтальпий образования и разложения дейтеридов сплава находятся в пределах среднего квадратического отклонения указанных величин, соответственно зависимости равновесных давлений сорбции – десорбции от температуры достаточно близки (см. рис. 2). Результаты исследований хорошо согласуются с литературными данными, приведенными для сплава $\text{LaNi}_{4,25}\text{Al}_{0,75}$ в работе [3] и сплава LaNi_4Al в работе [2].

Термодинамические характеристики гидридов La-Ni-Al

Исследуемая система		$\text{Lg } P, \text{ кПа} = A + B/T$		$\Delta H,$ кДж/моль	$\Delta S,$ Дж/моль·град	Источник
		A	$-B \cdot 10^3$			
Аб-сорбция	$\text{LaNi}_{4,17}\text{Al}_{0,79}\text{-D}_2$	8,67	2,4874	$47,7 \pm 1,0$	$127,7 \pm 2,3$	Данная работа
Десорбция	$\text{LaNi}_{4,17}\text{Al}_{0,79}\text{-D}_2$	8,38	2,4169	$46,3 \pm 1,7$	$122,1 \pm 4,9$	Данная работа
	$\text{LaNi}_{4,25}\text{Al}_{0,75}\text{-H}_2$	8,13	2,3017	44,38	118,07	[3]
	$\text{LaNi}_4\text{Al-H}_2$	8,17	2,4811	47,73	118,91	[3]
	$\text{LaNi}_4\text{Al-H}_2$	8,39*	2,7755*	$53,2 \pm 1,3$	$122,3 \pm 2,9$	[2]

* – значения коэффициентов рассчитаны из величин ΔH , ΔS , представленных в работе [2].

Взаимодействие водорода со сплавами La-Ni-Al характеризует такие их свойства, как состав (величиной равновесного давления), гомогенность элементов и фазовую стабильность (наклоном плато) и др. Эти характеристики в процессе изготовления сплава могут отличаться от плавки к плавке. Исследованные нами сплавы наряду с идентичностью химических и фазовых характеристик показали при взаимодействии с дейтерием хорошую сходимость термодинамических параметров.

Заключение

1. Проведено физико-химическое исследование сплава различных плавок со средней стехиометрией $\text{LaNi}_{4,17}\text{Al}_{0,79}$.

2. Установлено, что все слитки сплава однофазны и состоят из интерметаллида $\text{La}(\text{Ni}, \text{Al})_5$ с гексагональной решеткой LaNi_5 . В сплавах отсутствует макро- и микроликвация (сплав гомогенен). Рентгено-дифракционным методом проведен анализ фазового состава партий сплава и определены периоды решетки. Средняя плотность сплава $7,413 \pm 0,033 \text{ г/см}^3$.

3. Методом построения изотерм равновесных давлений при температурах 20–100 °С определены термодинамические характеристики дейтеридов сплавов. Ширина двухфазной (изобарной) области при температуре 20–25 °С составляет $\sim 80 \text{ см}^3\text{D}_2/\text{г}$ сплава ($\sim 2,9 \text{ D/моль}$ сплава). Наклон плато изотерм $\Delta \text{lg}P/\Delta C$ не превышает величины 0,1.

4. Рассчитаны значения энтальпии и энтропии образования и разложения дейтеридов сплавов. Средние значения указанных величин составляют соответственно $\Delta H_{\text{абс}} = 47,7 \pm 1,0 \text{ кДж/моль}$; $\Delta S_{\text{абс}} = 127,7 \pm 2,3 \text{ Дж/моль·град}$; $\Delta H_{\text{дес}} = 46,3 \pm 1,7 \text{ кДж/моль}$; $\Delta S_{\text{дес}} = 122,1 \pm 4,9 \text{ Дж/моль·град}$. Установлено, что значения энтальпий образования и разложения дейтеридов сплава не отличаются более чем на среднее квадратическое отклонение указанных величин.

5. Значение гистерезиса при взаимодействии дейтерия со сплавами La-Ni-Al находится в пределах $P_{\text{абс}}/P_{\text{дес}} = 1,2\text{--}1,3$.

Список литературы

1. Van Mal H. H., Bushow K. H. J., Miedema A. R. Hydrogen absorption in LaNi_5 and related compounds: experimental observations and their explanation // Journal of the Less - Common Metals. 1974. Vol. 35. P. 65–76.
2. Mendelson M. H., Gruen D. M., Dwight A. E. $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ is a versatile alloy system for metal hydride application // Nature. 1977. Vol. 69. P. 45–47.
3. Dias H. H., Percheron - Guegan A., Achard J. C. Thermodynamic and structural properties of $\text{LaNi}_{5-y}\text{Al}_y$ and their related hydrides // International Journal of Hydrogen Energy. 1979. Vol. 4. P. 445–454.
4. Mendelson M. H., Gruen D. M., Dwight A. E. Effect of Aluminum Addition on the Thermodynamic and Structural Properties of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ Properties // Journal of the Less - Common Metals. 1979. Vol. 63. P. 279–295.
5. Филатова Е. А., Яковлева Н. А., Семененко К. Н. Калориметрическое исследование взаимодействия в системах $\text{LaNi}_{4,75}\text{Al}_{0,25} - \text{H}_2$ и $\text{LaNi}_{4,8}\text{Sn}_{0,2} - \text{H}_2$ // Изв. АН. Сер. Химическая 1999. Т. 10. С. 1841–1844.
6. Филатова Е. А., Яковлева Н. А., Семененко К. Н. Калориметрическое исследование взаимодействия интерметаллического соединения $\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,2}$ с водородом // Вестник Моск. ун-та. Сер 2. Химия. 2000. Т. 41, № 5. С. 331–333.
7. Шилов А. Л., Ефременко Н. Е. Эффект наклона "плато" давления в двухфазных областях гидридных систем // Журнал физической химии. 1986. Т. 60, № 12. С. 3024–3028.
8. Алефельд Г., Фёлькль И. Водород в металлах. 2. Прикладные аспекты. М.: Мир, 1981. С. 246.
9. Колачев Б. А., Шалин Р. Е., Ильин А. А. Сплавы – накопители водорода: Справочник. М.: Металлургия, 1995.
10. Крупенченко А. В., Магомедбеков Э. П. Гистерезис в системах ИМС типа $\text{AB}_2\text{-H}_2$. Влияние состава ИМС, концентрации водорода в твердой фазе и отжига // Журнал неорганической химии. 1994. Т. 39, № 1. С. 151–155.

Physical-Chemical Characteristics of $\text{LaNi}_{4,17}\text{Al}_{0,79}$ Alloy

S. V. Demina, M. V. Glagolev, A. I. Vedeneev, S. A. Pimanikhin, L. A. Rivkis,
V. N. Tebus

Physical and chemical characteristics of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x \sim 0,80$) alloy deuterides of different batches were studied by plotting equilibrium pressure isotherms over 20–100 °C temperature range. The obtained isotherms plateau slope is no more than 0,1. The hysteresis effect for La-Ni-Al alloy is defined by $P_{\text{absorp.}}/P_{\text{desorp.}}$ (1,2–1,3).

The average enthalpy and entropy values for formation and decomposition of investigated alloy deuterides are calculated from the obtained equations of absorption-desorption equilibrium pressures versus reciprocal temperature.