

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С БЫСТРОЗАКАЛЁННЫМ СПЛАВОМ $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$

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

Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт",
Харьков, Украина

E-mail: dmitrenko@kipt.kharkov.ua

Проведено исследование кинетики сорбции-десорбции водорода быстрозакалённым сплавом $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$. Представлена зависимость изменения давления водорода в процессе наводороживания образца. Определены температурные диапазоны реакции поглощения водорода. Приведены результаты исследования термодесорбции образцов после насыщения водородом. Исследованы электрофизические свойства быстрозакалённого сплава $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ в вакууме и атмосфере водорода.

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы системы Nd-Fe являются интересным объектом исследования как материалы для связанного хранения водорода благодаря способности поглощать водород в значительных количествах (1,2...1,5 мас.%) [1,2]. Кроме того, данные материалы обладают хорошей цикличностью по сорбции-десорбции водорода. Основным недостатком использования металлгидридов на основе РЗМ и переходных металлов для хранения водорода в связанном состоянии являются достаточно высокие температуры сорбции-десорбции водорода, существенно зависящие от состава и структуры образцов. Важным фактором, который может оказывать значительное влияние на кинетику сорбции-десорбции, является их структурно-фазовое состояние. В связи с этим особый интерес представляют материалы в нанокристаллическом и аморфном состоянии, обладающие потенциально высокими характеристиками сорбции водорода.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Быстрозакалённый сплав $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ получали в виде ленты шириной ~2 мм и толщиной ~30...50 мкм методом спиннингования расплава в атмосфере очищенного аргона. Скорость закалки сплава составляла $\sim 10^5$ К/с. Насыщение образцов водородом проводилось из газовой фазы, на навесках 1 г в камере объёмом 300 см³, при давлении водорода 1 атм в течение 1 ч и температуре 400 °С. Десорбция насыщенных образцов исследовалась на установке с масс-спектрометром MX7203 при нагреве их в вакууме в диапазоне температур 0...800 °С. Количество водорода, поглощенного образцами, определялось по общему привесу, прецизионным взвешиванием образцов до и после процесса насыщения водородом. Температурные диапазоны структурных превращений, происходящих в быстрозакалённом сплаве $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ при нагреве и насыщении водородом, определялись путём измерения электросопротивления в процессе нагрева $R(T)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведен график изменения давления водорода в камере с образцами закалённого 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 видно, что при температуре 290 °С наблюдается резкое падение давления водорода в камере, прекращающееся при 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.

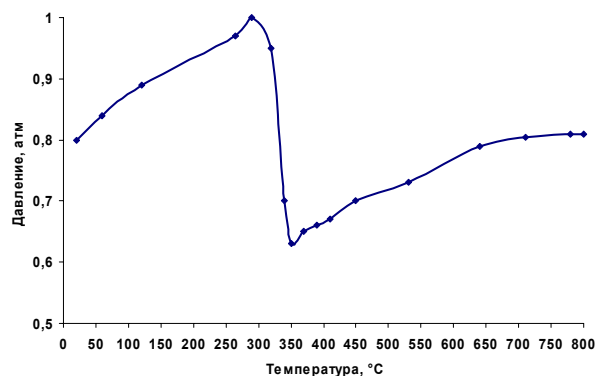


Рис. 1. Изменение давления в камере с водородом и образцами в процессе наводороживания

Температурная зависимость электрического сопротивления быстрозакалённого сплава $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ при нагреве в вакууме и в атмосфере водорода показана на рис. 2. 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 расширением кристаллической решётки, наблюдается резкое изменение хода зависимости $R(T)$. Реакция поглощения происходит настолько интенсивно, что приводит к механическому разрушению образца, вследствие его небольших геометрических размеров ($50 \times 2 \times 50$ мкм). Дополнительным фактором, способствующим разрушению, является теплота, выделяющаяся при поглощении водорода и приводящая к кратковременному (несколько секунд) сильному разогреву образца.

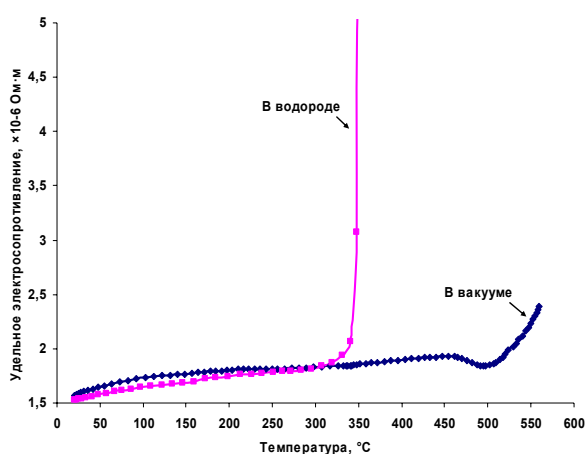


Рис. 2. Изменение электросопротивления образцов при нагреве до 600 °C в вакууме и в атмосфере водорода

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...350 °C, особенно интенсивно оно наблюдается при температурах 320...330 °C. При нагреве выше 350 °C происходит насыщение образцов водородом, и заметного поглощения не происходит.

На рис. 3 представлен график термодесорбции образцов быстрозакалённого сплава $Nd_{80}Fe_{20}$ после насыщения водородом в течение 1 ч при температуре 400 °C. Выделение водорода происходит в две стадии в узком диапазоне температур: первый «низкотемпературный» пик наблюдается в интервале 350...450 °C с максимумом при 400 °C, второй «высокотемпературный» пик — 650...750 °C, с максимумом при 730 °C. Данный процесс предположительно свидетельствует о том, что водород в образцах находится в связанном виде в двух состояниях: насыщенном твёрдом растворе водорода в матрице сплава (α -фаза) и в виде гидрида (β -фаза), образовавшегося из перенасыщенного твердого раствора. Учитывая высокие температуры

термодесорбции водорода, исследуемый быстрозакалённый сплав $Nd_{80}Fe_{20}$ после насыщения водородом можно отнести к разряду высокотемпературных металлгидридов.

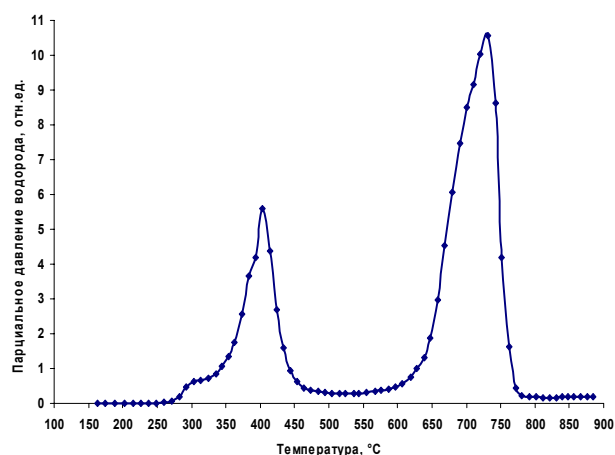


Рис. 3. Изменение парциального давления водорода при нагреве образцов в вакууме

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

ВЫВОДЫ

Проведено исследование электрофизических свойств быстрозакалённого сплава $Nd_{80}Fe_{20}$ в вакууме и в атмосфере водорода. Обнаружено существенное падение электросопротивления при нагреве в вакууме, в диапазоне температур 460...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 быстрозакалённым сплавом $Nd_{80}Fe_{20}$. Обнаружено, что поглощение водорода происходит в диапазоне температур 290...350 °C, особенно интенсивно оно наблюдается при температурах 320...330 °C. Выявлено, что выделение водорода происходит в две стадии в узком диапазоне температур: первый «низкотемпературный» пик наблюдается в интервале 350...450 °C с максимумом при 400 °C, второй «высокотемпературный» пик — 650...750 °C, с максимумом при 730 °C.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.П. Тарасов. Проблемы и перспективы создания материалов для хранения водорода в связанном состоянии // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*. 2006, № 2(34), с. 11-17.

2. Б.П. Тарасов, М.В. Лотоцкий, В.А. Яртысь. Проблема хранения водорода и перспективы

использования гидридов для аккумуляирования водорода // *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева)*. 2006, т. L, № 6, с. 34-48.

3. Д.Ю. Гамбург, В.П. Семенов, Н.Ф. Дубовкин, Л.Н. Смирнова. *Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение*: Справочник. М: «Химия», 1989.

Статья поступила в редакцию 14.10.2009 г.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ ВОДНЮ З ШВИДКОЗАГАРТОВАНИМ СПЛАВОМ $Nd_{80}Fe_{20}$

Ю.П. Бобров, О.М. Бовда, О.Є. Дмитренко

Проведено дослідження кінетики сорбції-десорбції водню швидкозагартованим сплавом $Nd_{80}Fe_{20}$. Представлена залежність зміни тиску водню в процесі наводорожування зразка. Визначені температурні діапазони реакції поглинання водню. Приведено результати дослідження термодесорбції зразків після насичення воднем. Проведено дослідження електрофізичних властивостей швидкозагартованого сплаву $Nd_{80}Fe_{20}$ у вакуумі і в атмосфері водню.

RESEARCH OF INTERACTION OF HYDROGEN WITH THE MELT-SPUN $Nd_{80}Fe_{20}$ ALLOY

Yu.P. Bobrov, O.M. Bovda, O.E. Dmytrenko

The research of the kinetics of hydrogen absorption-desorption by the melt-spun alloy $Nd_{80}Fe_{20}$ 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 $Nd_{80}Fe_{20}$ in the vacuum and in the hydrogen atmosphere was carried out.