



Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Химический факультет

Кафедра химической технологии и новых материалов

Лаборатория энергоемких и каталитически активных веществ

Вербецкий В.Н., Митрохин С.В., Тепанов А.А., Мовлаев Э.А.

**ГИДРИДНОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ СПЛАВОВ И
ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (ПРОЦЕСС HD)**

Методическое руководство

Москва – 2017

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие водорода с металлами, сплавами и интерметаллическими соединениями приводит к существенному изменению всех физико-химических свойств металлической матрицы. Реакция гидрирования сопровождается выделением тепла, расширением металлической решетки, ее деформацией и приводит к механическому разрушению материала с образованием металлического порошка. Дисперсность порошка зависит от состава и структуры материала, количества циклов «гидрирование - дегидрирование» (в англоязычной литературе т.н. процесс HD).

Разрушение сплавов и интерметаллических соединений в процессе реакции гидрирования приводит, с одной стороны, к целому комплексу проблем, связанных с использованием гидридов в качестве материалов для аккумулялирования водорода, катализаторов, в системах преобразования энергии и т.д. С другой стороны, гидридное диспергирование является основой для еще одного направления металлургических технологий - процесса химического диспергирования металлических материалов для получения тонкодисперсных порошков металлов, сплавов и интерметаллических соединений.

Большой научный и коммерческий интерес к постоянным магнитам на основе SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ объясняется их уникальными магнитными характеристиками. Традиционные методы механического измельчения таких сплавов обладают целым рядом серьезных технико-эксплуатационных недостатков, из которых выделим следующие: окисление и аморфизация порошка, возникновение явления наклепа, запыление помещений. Термогазобарический метод гидридного диспергирования (процесс HD) позволяет избежать этих недостатков. Варьирование температуры и давления процесса «гидрирование-дегидрирование» делает возможным получение порошков ряда сплавов с регулируемым распределением зерен по размерам с чистой, неокисленной поверхностью.

Расширение решетки металлов, сплавов и интерметаллических соединений при растворении водорода в общем случае можно представить выражением:

$$\Delta V = nv_0 \quad (1)$$

где ΔV – изменение объема решетки, вызванное внедрением одного атома водорода, v_0 – исходный объем элементарной ячейки интерметаллида.

Разрушение металлов, сплавов и интерметаллических соединений при взаимодействии с водородом можно в первом приближении описать простым процессом, при котором упруго растягиваются и разрываются атомные связи. Работа растяжения и разрыва связей приводит к росту имеющихся в материале микротрещин, сопровождается релаксацией упругих напряжений в объеме их роста и переходит в энергию новых вскрывающихся поверхностей излома – поверхностную энергию. Работа по ее преодолению описывается уравнением Гриффитса:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi(1-\nu^2)l}} \quad (2)$$

где E – модуль упругости, Па; γ – поверхностная энергия, Дж/м²; ν – коэффициент Пуассона, показывающий зависимость между продольными и поперечными деформациями; l – длина трещины, м.

В процессе гидрирования развитие трещины Гриффитса происходит под действием внутреннего давления, приводящего к необратимым искажениям решетки, что является началом разрушения локальных объемов металла.

Для приблизительной оценки объемного напряжения, возникающего в металле при внедрении водорода, можно воспользоваться следующим соотношением:

$$\Delta V/V_0 = \chi P \quad (3)$$

где χ – коэффициент сжимаемости, Па⁻¹; P – давление, Па; V_0 – начальный объем, м³; ΔV – изменение объема решетки, м³.

Коэффициент сжимаемости для металлов лежит в пределах $10^{-6} - 10^{-7}$. В предположении, что χ незначительно меняется при внедрении водорода, можно заключить, что изменение объема решетки на 10 – 25% соответствует возникновению в решетке металла внутреннего давления $10^9 - 10^{11}$ Па. Очевидно, что появление и гораздо меньших давлений должно приводить к диспергированию металлов при абсорбции водорода. Каждый последующий цикл гидрирования сопровождается возникновением новых напряжений, поэтому происходит дальнейшее развитие дефектов решетки, приводящее к ее разрушению и, следовательно, к диспергированию материала. Когда в процессе циклов «гидрирование-дегидрирование» увеличение внутренней энергии полностью компенсируется приростом свободной энергии поверхности, дальнейший процесс диспергирования становится невозможным.

Особенности процесса гидрирования интерметаллических соединений будут изучены на примере интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Цель работы: 1) получение мелкодисперсного порошка интерметаллического соединения методом гидридного диспергирования литого сплава (на примере $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$); 2) исследование его морфологии и гранулометрического состава методами оптической микроскопии и седиментационного анализа.

Описание экспериментальной установки.

Схема экспериментальной термогазобарической установки для проведения процессов гидрирования и азотирования сплавов представлена на рис. 1.

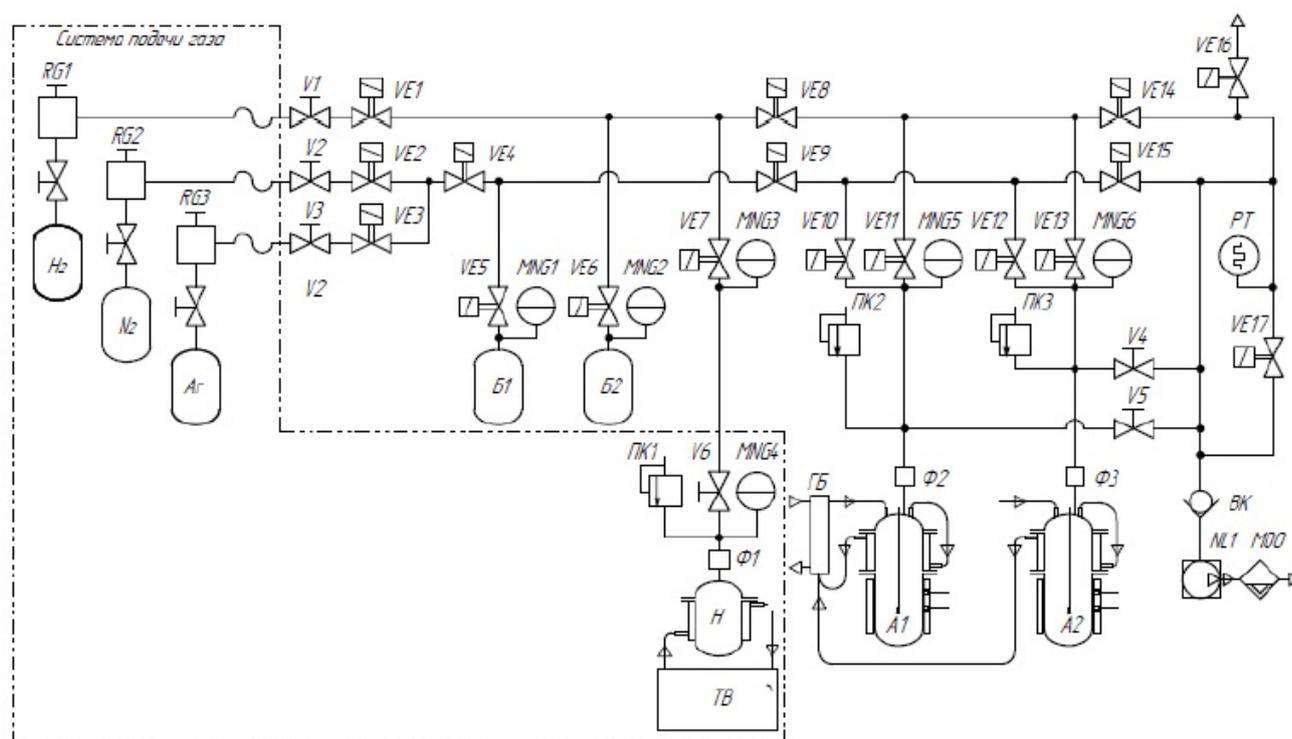


Рис. 1. Схема установки для гидрирования и азотирования интерметаллидов: A1, A2 - реакторы; Б1, Б2 – буферные емкости; Н – аккумулятор водорода; Ф1, Ф2, Ф3 – фильтры; H_2 , N_2 , Ar – баллоны для водорода, азота и аргона соответственно; RG1, RG2, RG3 – редукторы; V1...V6–шаровые краны; ПК1...ПК3 – предохранительные клапаны; VE1...VE17 – электромагнитные клапаны; MNG1...MNG6 –преобразователи давления; NL1 –вакуумный насос.

Установка включает в себя:

- Систему подачи газа (рис. 2А);
- Реакторы (рис. 2В);
- Буферные калиброванные емкости;

- Аккумулятор водорода (рис. 2Б);
- Вакуумную систему.



Рис. 2. Некоторые элементы термогазобарической системы: А) вентили для подачи газов в систему; Б) аккумулятор водорода; В) реакторы, помещенные в печи.

Установка поддерживает режимы работы, в которых используется или один реактор (А1 или А2 соответственно), или оба; при этом, в случае использования двух реакторов, имеется возможность одновременно проводить процессы гидрирования и азотирования. Водород, азот и аргон из баллонов подаются в систему через вентили V1, V2 и V3 соответственно (рис. 2А). Далее через капилляры и клапаны газ подается в различные части системы, включая реакторы с загруженным образцом и, при необходимости, в буферные емкости и генератор.

Буферные емкости предназначены для дозированной подачи газа, если в ходе работы требуется поддержание постоянного давления в системе. Аккумулятор водорода Н (рис. 2Б) представляет собой емкость, в которую загружен интерметаллид LaNi_5 , способный обратимо поглощать большое количество водорода. Емкость окружена рубашкой, в которую от термостата подается холодная либо горячая вода, соответственно для поглощения или высвобождения водорода.

Реакторы с исследуемыми сплавами помещаются в печи, позволяющие поддерживать температуру в диапазоне 293 – 1273 К (рис. 2В). Установка позволяет проводить гидрирование либо азотирование сплавов при давлениях вплоть до 1.5 МПа.

Подготовительные операции.

Гидрируемый образец интерметаллида предварительно отмывают от масла и очищают от поверхностной окисной пленки на корундовом круге, после чего измельчают слиток сплава в агатовой ступке. Навеску сплава массой 100-200 г помещают в реактор.

Управление установкой (в том числе давлением в различных ее частях и температурой в реакторах) осуществляется с помощью специального программного обеспечения (рис. 3). Показания датчиков давления в различных частях системы и температуры в реакторах отображаются в программе в миллибарах (~ 100 Па) и градусах Цельсия соответственно.

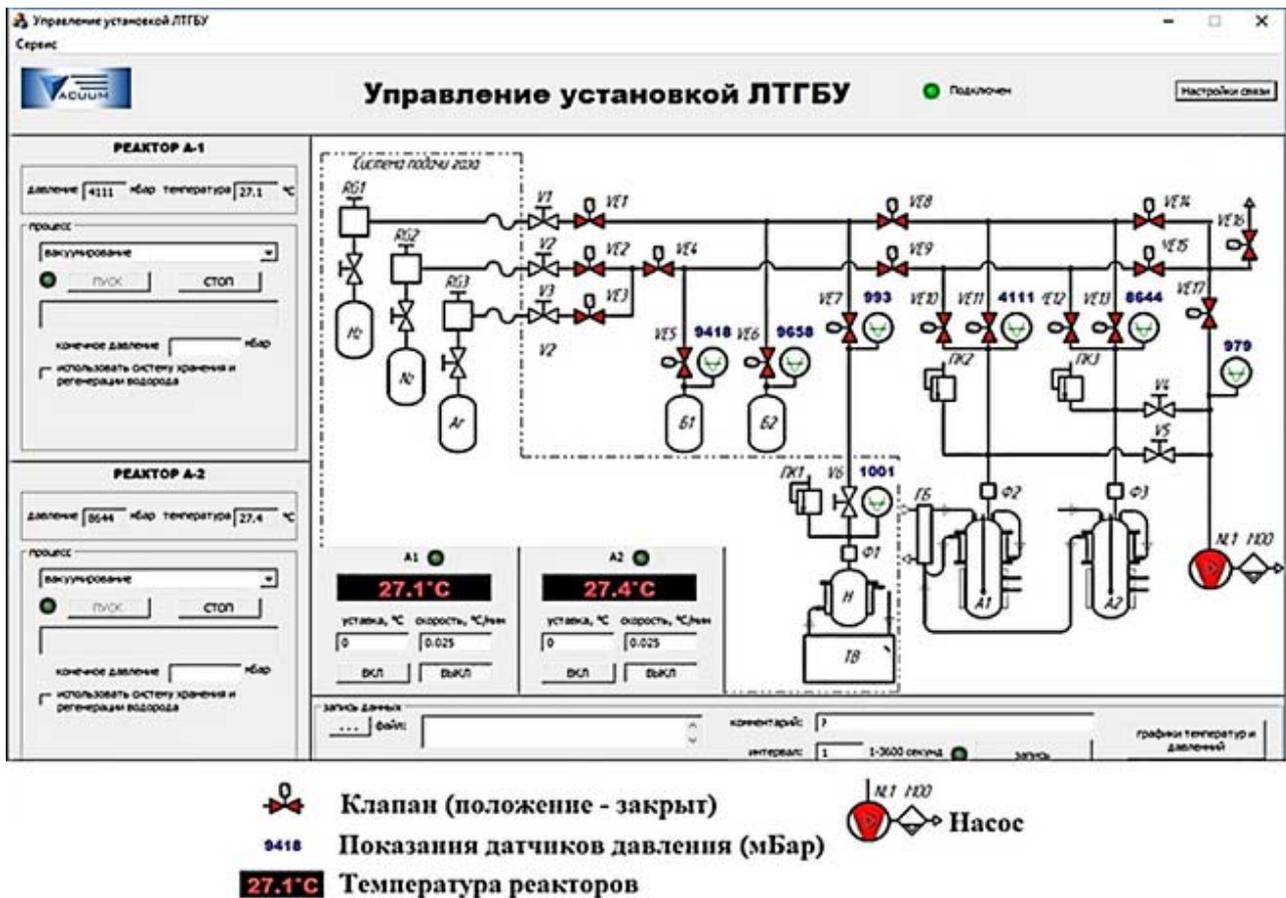
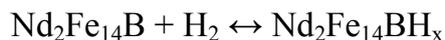


Рис. 3. Интерфейс программы контроля и управления установкой.

После загрузки образца и до начала работы систему необходимо вакуумировать. Для этого в системе перекрываются все клапаны, и включается вакуумный насос. При этом в окне программы управления установкой выставляется режим «вакуумирование». Далее последовательно открываются клапаны 17, 14 и 11 (при работе с реактором А1) или 13 (при работе с реактором А2). При работе с буферной емкостью Б2 ее также вакуумируют; для этого открывают клапаны 8 и 6. Вакуумирование считается законченным, когда на индикаторах датчиков давления в программе установится показание « $\ll 10^{-3}$ мбар». После этого закрывают клапаны в обратном порядке 8 - 11 (или 13) – 14 – 17 и выключают насос.

Проведение гидрирования.

Для сплавов Nd-Fe-B реакция гидрирования



протекает в диапазоне температур 293-473 К, в то время как аналогичный процесс для LaNi_5 и $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ протекает с удовлетворительной скоростью уже при комнатной температуре.

Для того, чтобы начать процесс гидрирования, в программе выставляют режим «гидрирование» и в систему запускают водород последовательным открытием вентиля V1 и клапана 1. Далее заполняют буферную емкость Б2 открытием клапана 6. После того, как давление водорода в системе выйдет на максимальное значение (показание датчика давления в буфере Б2 выйдет на постоянный уровень), перекрывают вентиль V1 и клапан 1. После этого последовательным открытием клапанов 8 и 11 (при работе с реактором А1) или 13 (при работе с реактором А2) подают водород в реактор. Протекание процесса гидрирования контролируют по датчикам давления: после начала реакции гидрирования давление в реакторе уменьшается, и по достижении его неизменяющегося значения реакция считается оконченной.

При необходимости процесс гидрирования повторяют. Если интерметаллид взаимодействует с водородом только при нагревании, реактор (реакторы) во время вакуумирования нагревают до нужной температуры с помощью печи; для этого в окне программы управления установкой выставляется нужное значение температуры реактора (реакторов). Для сплава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ гидрирование проводят при комнатной температуре.

Количество поглощенного водорода рассчитывается по значениям начального и конечного давления водорода. Расчет количества поглощенного водорода проводят по уравнению Ван-дер-Ваальса:

$$\Delta n_2 = \left(\frac{P_1 V_1}{P_1 b + RT_1} + \frac{P_2 V_2}{P_2 b + RT_2} + \frac{P_3 V_3}{P_3 b + RT_2} \right) - \left(\frac{P_4 V_1}{P_1 b + RT_1} + \frac{P_4 V_2}{P_1 b + RT_2} + \frac{P_4 V_3}{P_3 b + RT_2} \right) \quad (4)$$

где

P_1 – начальное давление водорода в реакторе, Па;

P_2 – начальное давление водорода во вспомогательной части реактора, Па;

P_3 – начальное давление водорода в буферной емкости, Па;

V_1 – объем нагреваемой части реактора, м³;

V_2 – объем вспомогательной части реактора, м³;

V_3 – объем буферной емкости, м³;

T_1 – температура в реакторе, К;

T_2 – температура вспомогательной части реактора и буферной емкости, К;

P_4 – конечное давление в системе, Па;

$b = 26.62 \cdot 10^{-6}$ м³/моль – постоянная Ван-дер-Ваальса;

$R = 8.314$ Дж/моль·К – универсальная газовая постоянная.

При расчете начальные давления в нагреваемой части реактора и в подходящих к нему коммуникациях принимаются за ноль: $P_1 = P_2 = 0$.

Расчет значения емкости сплава по водороду проводят по формуле:

$$H/M = \frac{2\Delta n}{m} \quad (5)$$

где H/M – количество атомов водорода на формульную единицу интерметаллида, m – количество молей сплава, n – число атомов поглощенного водорода.

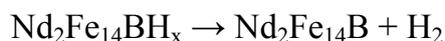
При этом необходимо учитывать, что подставляемый в формулу объем реактора состоит из объема собственно реактора (за вычетом объема образца!) и объема труб, капилляров и коллекторов, соединенных с реактором и идущих от клапана 11 (реактор А1) или 13 (реактор А2). При этом сам реактор имеет температуру реакции гидрирования, а примыкающие к нему коммуникации – комнатную. В свою очередь, объемом буферной емкости следует считать суммарный объем буфера и отходящих от него труб (капилляров) вплоть до клапана 11 (реактор А1) или 13 (реактор А2); оба указанных компонента при этом имеют комнатную температуру. Необходимые значения объемов различных частей системы приведены в табл. 1.

Табл. 1. Объемы рабочих компонентов системы гидрирования/азотирования

Компонент	Объем, $\cdot 10^{-3}$ м ³
Реактор (нагреваемая часть с образцом)	0.346
Реактор А1 – коммуникации	0.0995
Реактор А2 – коммуникации	0.0763
Буферная емкость	1.5759

Проведение дегидрирования.

Для дегидрирования образца реактор с образцом необходимо нагреть до 673-773 К. В случае $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ происходящий при этом процесс описывается схемой:



Оставшийся в системе водород сбрасывают в аккумулятор, открывая клапан 7. После того, как давление выйдет на постоянное значение, перекрывают клапан 7 и систему вновь вакуумируют в последовательности, изложенной на стр. 7, но при нагревом до указанной температуры реакторе и закрытом клапане 6. Этот процесс для образца массой 200 г обычно занимает около получаса. После того, как на индикаторах датчиков давления в программе установится показание « $< 10^{-3}$ мбар», отключают нагрев реактора и продолжают вакуумирование до тех пор, пока температура реактора не станет равна комнатной. После этого закрывают клапаны в обратном порядке 8 - 11 (или 13) – 14 – 17 и выключают насос.

После вакуумирования систему заполняют аргоном, последовательно открывая вентиль V3, клапан 3, клапан 8 и 11 (при работе с реактором А1) или 13 (при работе с реактором А2), до установившегося давления. После этого закрывают вентиль, клапаны 3, 8, 11 (или 13), отсекая реактор от остальной системы, и извлекают его.

Полученный образец анализируют с помощью оптической микроскопии и седиментационного анализа. На основании проведенных исследований делают вывод о характеристическом размере частиц полученного материала.

РЕКОМЕНДОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Вербецкий В.Н., Саламова А.А., Семененко К.Н. Влияние циклов абсорбция-десорбция водорода на дисперсность порошков ИМС. // Известия АН СССР, Металлы, 1989, №1, с. 196-201.
2. Вербецкий В.Н., Митрохин С.В. Гидриды интерметаллических соединений — синтез, свойства и применение для аккумулялирования водорода. // Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология", 2005, № 10, с.41 – 61.
3. Никитин С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. // М.: Изд-во МГУ, 1989, 248 с.