

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ім. Г. В. КАРПЕНКА

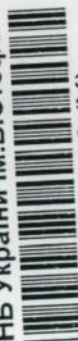
На правах рукопису

Б У Л И К
Ігор Іванович

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ГІДРИДІВ ІНТЕРМЕТАЛІЧНИХ СПОЛУК
РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ,
НІКЕЛЮ І КОБАЛЬТУ
З АЛЮМІНІЄМ, ГАЛІЄМ ТА ІНДІЄМ**

Спеціальність:
05.02.01 — Матеріалознавство
в машинобудуванні (промисловість)

— Автореферат —
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук



Робота виконана у Фізико-механічному інституті
ім. Г. В. Карпенка АН України

НАУКОВІ КЕРІВНИКИ:

академік АН України,
доктор технічних наук,
професор

ПАНАСЯК Володимир Васильович
кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник
ЯРТУСЬ Володимир Анатолійович

ОФІЦІЙНІ СПОНСЕНТИ:

доктор технічних наук,
професор

БАБЕИ Ілля Іванович
кандидат хімічних наук,
доцент

КАЛИЧАК Ярослав Михайлович

ПРОВІДНА УСТАНОВА:

Державний університет
"Львівська політехніка"

Захист відбудеться "30" березня 1994 р. о 10⁰⁰ годині
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 016.42.01
при Фізико-механічному інституті ім. Г. В. Карпенка АН України
(290601, м. Львів, МСП, вул. Наукова, 5).

З дисертацією можна познайомитися у бібліотеці
Фізико-механічного інституту ім. Г. В. Карпенка АН України

Автореферат розіслано "23" лютого 1994 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради,
доктор технічних наук

НИКИФОРЧИН
Григорій Миколайович

Актуальність проблеми

Здатність металів поглинати водень у великих кількостях була відкрита у 1866 р. (майже через століття після того як Lavoisier відкрив водень у 1783 р.). А ще через століття, після встановлення факту утворення гідридів таких інтерметалічних сполук як Mg_2Ni (1968 р.), $LaNi_5$ (1970 р.) та $FeTi$ (1974 р.) розпочалося інтенсивне вивчення взаємодій з воднем металів, зокрема інтерметалічних сполук (ІМС). Вивченню властивостей отриманих при цьому гідридів приділяють увагу наукові центри всього світу. Завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям гідридів інтерметалідів системи ІМС-Н широко вивчають як з точки зору фундаментальної науки так і задля практичного використання.

Цим проблемам присвячені роботи таких учених як Wallace W.E. (США), Buschow K.H.J. (Голандія), Schlapbach L. та Yvon K. (Швейцарія), Семенов К.Н. (Росія) та ін.

При розчиненні водню у металічній матриці та утворенні гідридів має місце цілий ряд різноманітних явищ та процесів: зміни у кристалічній ґратці; зміна магнітного моменту та магнітне впорядкування; зміна фононного спектру та електронних властивостей, які призводять до зміни механічних властивостей матеріалу, зокрема пластичності.

Області практичного використання гідридів різноманітні. Одна з них – накопичення водню.

Разом з тим, існує ряд проблем при використанні металогідридів у якості зворотніх накопичувачів водню. Одна з них – необхідність активації сплаву. Це вимагає використання підвищених тисків водню, значних затрат енергії та часу.

Взаємодія водню з ІМС супроводжується окрихченням та розтріскуванням сплавів. Практичне використання водневого середовища для диспергування феромагнітних сплавів, зокрема самарій-кобальтових сплавів, стикається з певними труднощами, пов'язаними з необхідністю використання високих тисків водню.

Дана робота присвячена пошуку шляхів спрощення активації сплавів-поглиначів водню.

Мета роботи

Розробити наукові засади пом'якшення умов отримання

гідридів, а також реалізації деяких водневих технологій, зокрема:

- а) спрощення активації сплавів-поглиначів водню низького тиску, які працюють в діапазоні тисків 0,01 - 0,1 МПа;
- б) розробка технології гідридного диспергування самарій-кобальтових сплавів для одержання високоякісних порошків.

Наукова новизна

У роботі вперше отримано наступні результати:

- встановлено вплив заміни частини Ni на Al у сполуках рідкісноземельних металів з нікелем складу RNi_3 на їх воденьсорбційні характеристики та фізико-хімічні властивості гідридів сполук $R(Ni_{0,88}Al_{0,11})_3$ (R_3Ni_8Al);
- досліджено тенденції зміни воденьсорбційних властивостей сполук рідкісноземельних металів з кобальтом складу RCo_3 при їх легуванні Ga;
- вивчено воденьсорбційні властивості сполук RNi_5In та встановлено деякі термодинамічні характеристики гідридних фаз.

Практична цінність

- розроблено технологію та обладнання для гідридного диспергування феромагнітних сплавів на основі Sm-Co сполук.
- запропоновано спосіб отримання гідридів інтерметалічних сполук, який дозволяє спростити процес активації ІМС та покращити технологічні параметри гідрування.

Апробація роботи

Матеріали дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на 5-й Всесоюзній конференції "Хімія гідридів", Душанбе (1991 р.), Міжнародному симпозиумі "Системи метал-водень", Швеція (1992 р.), VI Нараді з кристалохімії неорганічних та координаційних сполук, Львів (1992 р.), Міжнародному симпозиумі з гігантських магнітострикційних матеріалів, Японія (1992 р.).

Публікації

За матеріалами дисертації опубліковано 12 друкованих праць.

Структура і об'єм роботи

Дисертація складається із вступу трьох глав, обговорення результатів, висновків та переліку використаних літературних джерел.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовується актуальність вибраної теми, поставлена мета та визначені завдання.

У главі I систематизовано наявні літературні дані про взаємодію з воднем інтерметалічних сполук (ІМС) $R\text{T}_3$, де R-рідкісноземельний метал (РЗМ) та Y, T-Ni та Co. Приводяться умови отримання гідридів вказаних ІМС, їх кристалографічні і термодинамічні характеристики, термостабільність.

У главі II викладена методика отримання зразків, встановлення їх фазово-структурних характеристик, синтезу та вивчення властивостей гідридів.

Для отримання зразків ІМС використовували рідкісноземельні метали із вмістом основного компоненту (масові частки) не нижче 0,999; електролітичний нікель - 0,999; алюміній марки АВ-000 - 0,999; електролітичний кобальт - 0,999; галій - 0,9999; індій - 0,9999. Шихта сплавлялася в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді у атмосфері аргону. Сполуки піддавалися гомогенізаційному відпалу: $R_3\text{Ni}_8\text{Al}$ при температурі 820 К на протязі 340 год.; $R\text{Co}_{2,4}\text{Ga}_{0,6}$ та $(\text{Y},\text{Gd})\text{Co}_{3-x}\text{Ga}_x$ - при 870 К, 340 год, сполуки із систем R-Ni-In при 870 К, 720 год. Фазовий склад та кристалографічні характеристики ІМС і їх гідридів досліджували за допомогою дифрактометрів ДРОН-2 та ДРОН-3 з використанням Cu-K_α або Fe-K_α випромінювання. Дифрактограми розраховувалися за допомогою системи програм GSD.

Дослідження взаємодії ІМС з воднем та вивчення властивостей гідридів проведені з використанням волюметричного методу, диференціального термічного аналізу, методу зняття ізотерм абсорбція-десорбція. Для цього використовувався дериватограф Q-1000 та розроблена у СМІ АН України установка гідрування сплавів.

У першому розділі глави III приводяться результати взаємодії з воднем сполук $R_3\text{Ni}_8\text{Al}$, R= Y, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm та Lu, кристалографічні характеристики гідридів, отриманих при тиску водню до $P_{\text{H}_2}=10,0$ МПа, їх термостабільність.

Земіщення нікелю у складі ІМС $R_3\text{Mn}_3$ на алюміній супроводжується зміною типу структури (с.т. PuNi_3 для ІМС $R_3\text{Mn}_3$ - с.т. $\text{Ce}_3\text{Co}_8\text{Si}$ для ІМС $R_3\text{Ni}_8\text{Al}$ та помітним розширенням струк-

тур в площині базису гексагональної елементарної комірки (наприклад, $a = 0,4976$ нм для YNi_3 - $a = 0,5047$ нм для Y_3Ni_8Al). Таке розширення приводить до збільшення розмірів порожнин у Al-заміщених структурах.

Дослідження взаємодії з воднем ІМС R_3Ni_8Al при використанні тиску наводнення $0,1$ МПа показало, що швидкість першого поглинання водню істотно залежить від природи РЗМ. За швидкості гідридування всі ІМС R_3Ni_8Al можуть бути поділені на три групи.

I група. Y-, Pr-, Nd- та Sm-вмісні ІМС вже у вихідному "неактивованому" стані характеризуються високою швидкістю гідридування (час повного насичення воднем < 1 год.). У той же час, як відомо з літератури, для отримання гідридів ІМС RNi_3 необхідне застосування високих тисків водню (порядку 5 МПа) та тривала активація шляхом повторювання циклів "абсорбція-десорбція" водню. Масовий вміст водню у гідридах $R_3Ni_8AlH_{9,3-11,7}$ складає $1,2-1,3$ мас.% H.

II група. Gd-, Tb-, Dy-, Ho-, і Er-вмісні ІМС. Швидкість гідридування істотно менша, ніж у ІМС I групи. Так, повне насичення воднем сполуки Tb_3Ni_8Al триває майже добу, а час гідридування на 50% в декілька разів перевищує аналогічні показники для ІМС I групи. Масовий вміст водню у гідридах істотно зменшується при збільшенні порядкового номера РЗМ. Так, Gd- та Tb-вмісні ІМС утворюють гідриди складу $Gd_3Ni_8AlH_{8,7}$ і $Tb_3Ni_8AlH_{6,9}$. При переході до Dy і Ho вміст водню зменшується до $5,4-6,7$ ат.Н/ R_3Ni_8Al , а мінімальною воденьсорбційною ємністю характеризується сполука $Er_3Ni_8AlH_{2,7}$.

III група. Tm- та Lu-вмісні ІМС не взаємодіють з воднем при його тиску $0,1$ МПа. Утворення гідридів відбувається лише після попередньої "розкачки" ІМС при тисках водню $6-8$ МПа.

Підвищення тиску водню до $10,0$ МПа має наслідком зростання кількості абсорбованого водню від $0,3-1,3$ до $0,6-1,6$ мас.% H (табл. I).

Дослідження фазових рівноваг у системах R_3Ni_8Al-H , $R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$ та Lu , проведене методом зняття ізотерм десорбції в інтервалі температур $290-453$ К (рис. I). Крім α -твердого розчину, вміст водню, якому складає до $1,5$ ат.Н/ф.од. (у випадку Tb ~ 4 ат.Н/ф.од.), виявлено існування двох гідридних фаз - нижчих β -гідридів ($H/R_3Ni_8Al \approx 2-7$) та

Таблиця І.

Кристаллографічні характеристики гідридів $R_3Ni_8AlH_x$

Сполука		Періоди		Δa	Δc	ΔV	ΔV	мас. % H_2
		гратки, нм		$\frac{\Delta a}{a_0}$	$\frac{\Delta c}{c_0}$	$\frac{\Delta V}{V_0}$	$\frac{\Delta V}{\frac{a_0^3 - a_0^3}{3}}$	
		a	c	%	%	%	$\times 10^3$ нм	
$\beta\text{-Y}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_{3,9}$	2	0,5000	1,725	-1,0	6,2	4,1	1,9	0,5
$\gamma\text{-Y}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_{9,3}$	1	0,5164	1,746	2,2	7,5	12,3	2,4	1,2
$\text{Pr}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_{10,8}$	1	рентгеноаморфний						1,3
$\gamma\text{-Nd}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_{11,4}$	1	0,5305	1,804	3,7	9,9	18,2	2,9	1,2
$\gamma\text{-Nd}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_{13,1}$	3	0,5399	1,847	6,0	12,6	26,4	3,6	1,4
$\gamma\text{-Sm}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_{6,8}$	2	0,5254	1,760	3,8	8,2	16,6	1,5	0,7
$\gamma\text{-Sm}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_{11,7}$	1	0,5350	1,772	6,2	9,7	23,2	1,2	1,3
$\text{Sm}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_{11,8}$	3							1,3
$\text{Sm}(\text{Ni}, \text{Al})_5\text{H}_x$		0,5180	0,414					
SmH_3		0,3764	0,699					
$\gamma\text{-Gd}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_{8,7}$	1	0,5185	1,761	2,7	8,1	13,8	2,9	0,9
$\text{Gd}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_{9,4}$	3							1,0
$\text{Gd}(\text{Ni}, \text{Al})_5\text{H}_x$		0,5196	0,419					
GdH_2		0,5295						
$\gamma\text{-Tb}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_{3,3}$	2	0,5151	1,747	2,0	7,8	12,1	2,2	0,3
$\gamma\text{-Tb}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_{6,9}$	1	0,5197	1,755	3,1	8,3	13,4	3,5	0,7
$\gamma\text{-Tb}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_{13,0}$	3	0,5292	1,768	4,9	8,9	19,9	3,2	1,3
$\beta\text{-Dy}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_{5,7}$	1	0,5066	1,730	0,5	6,7	7,8	2,4	0,6
$\gamma\text{-Dy}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_{15,3}$	3	0,5270	1,754	4,9	8,3	19,2	2,1	1,6
$\beta\text{-Ho}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_{1,8}$	2	0,5024	1,617	-0,2	0,4	0,1	0,3	0,2
$\beta\text{-Ho}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_{5,4}$	1	0,5000	1,735	-0,7	7,3	5,7	1,9	0,6
$\gamma\text{-Ho}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_{11,0}$	3	0,5292	1,768	5,2	9,9	21,7	3,5	1,1
$\beta\text{-Er}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_{2,7}$	1	0,5012	1,715	0,3	6,2	6,8	4,5	0,3
$\gamma\text{-Er}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_{10,0}$	3	0,5200	1,730	3,9	7,2	15,6	2,7	1,0
$\beta\text{-Tm}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_x$	1	0,4980	1,619	-1,2	1,4	1,2		
$\text{Tm}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_{8,5}$	3							0,9
β' -гідрид		0,5122	1,619	3,2	0,1	7,0		
γ -гідрид		0,5105	1,708	2,8	6,1	12,2		
$\beta\text{-Lu}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_x^*$	1	0,4964	1,619	-4,2	1,6	0,7		
$\text{Lu}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_{7,2}$	3							0,7
β' -гідрид		0,5046	1,614	1,7	0,8	4,2		
γ -гідрид		0,5142	1,709	3,7	6,7	14,6		

Примітки

- 1,3 - гідриди, отримані при тисках синтезу $P_{H_2} = 0,1$ МПа та $10,0$ МПа відповідно;
- 2 - частково розкладені гідриди;
- * - точний склад гідридних фаз невідомий через їх низьку стабільність

вищих γ -гідридів $R_3Ni_8AlH_{7,2-15,3}$. При цьому фазові переходи $\alpha \rightarrow \beta$ та $\beta \rightarrow \gamma$ характеризуються наявністю похилих плато на ізо-термах десорбції. У табл.2 приведені термодинамічні характеристики гідридів $R_3Ni_8AlH_x$, отримані за рівнянням Вант-Гоффа та залежностями $\ln P_{\text{дес.}} = A - B/T$ (рис.2). Величини $\Delta H_{\text{дес.}}$ та $\Delta S_{\text{дес.}}$ знаходяться в інтервалі $-(30,2-39,8)$ кДж/моль H_2 та $-(199,5-219,0)$ Дж/(моль H_2 К) відповідно і мають значення близькі до аналогічних величин для гідридів RNi_3H_x .

Таблиця 2.

Термодинамічні характеристики гідридів $R_3Ni_8AlH_x$

Система	Коефіцієнти в рівнянні $\ln P = A - B/T$		$-\Delta H,$ кДж моль H_2	$-\Delta S,$ Дж моль H_2 К
	A	B		
Gd_3Ni_8Al-H $\gamma \rightarrow \beta$	24,23	3708	$31,4 \pm 0,8$	$199,5 \pm 5,7$
Tb_3Ni_8Al-H $\beta \rightarrow \alpha$	23,00	4838	$39,8 \pm 1,1$	$189,3 \pm 6,0$
Tm_3Ni_8Al-H $\gamma \rightarrow \beta$	25,73	4252	$87,1 \pm 5,1$	$219,0 \pm 13,4$
Lu_3Ni_8Al-H $\gamma \rightarrow \beta$	24,77	3348	$30,2 \pm 4,8$	$212,2 \pm 11,1$

Дослідження термостабільності гідридів показало, що їх вакуумний терморозклад проходить у двох інтервалах температур при $340-430$ К та $390-450$ К. Дані, отримані з використанням методу диференціального термічного аналізу, добре корелюють з результатами отриманими при вакуумному терморозкладі. Проте температури піків розкладу в $10-40$ К зміщені в область вищих температур.

Рентгенографічне дослідження отриманих гідридних фаз

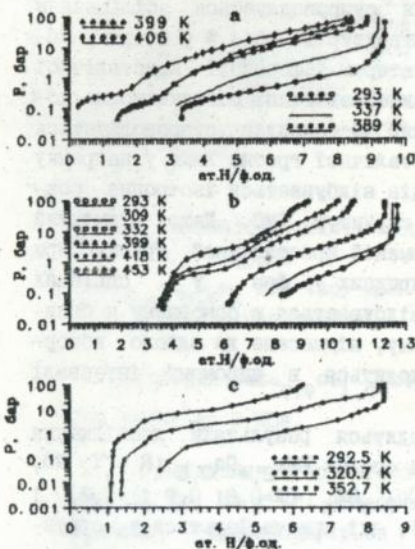


Рис.1. Ізотерми десорбції у системах R_3Ni_8Al-N :
 а - $R=Gd$, б - $R=Tb$,
 с - $R=Tm$.

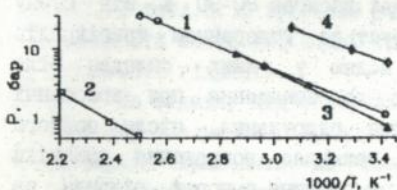


Рис.2. Залежність $\ln P$ від $1000/T$ у системах R_3Ni_8Al-N :
 1 - $R=Gd$, γ -фаза,
 2 - $R=Tb$, β -фаза,
 3 - $R=Tm$, γ -фаза,
 4 - $R=Lu$, γ -фаза.

вказало на те, що збільшення атомного номера РЗМ супроводжується зміною схеми взаємодії ІМС з воднем. Зокрема, для $R=Pr$, Nd , Sm та Gd -вмісних інтерметалідів характерною є схильність до гідрогенлізу з утворенням гідридів РЗМ та гібридних фаз $R(Ni,Al)_5H_x$. Найменш стійкою до гідрогенлізу є ІМС Pr - її розклад при взаємодії з воднем відбувається вже при першому наводненні у "м'яких" умовах синтезу. Гідриди ІМС Nd , Sm та Gd можуть бути отримані у вигляді похідних втілення до вихідних структур типу Ce_3Co_8Si . Проте циклювання абсорбція-десорбція водню супроводжується їх гідрогенізом. При цьому гібрид $Nd_3Ni_8AlH_{11,4}$ розкладається вже при нагріві до 373 К. У випадку гібридів Sm та Gd -вмісних ІМС реакція гідрогенлізу спостерігається при накладанні тисків водню до 10,0 МПа та температурах 300-400 К. На відміну від ІМС "легких" РЗМ для таких інтерметалідів ітрієвої підгрупи як Tb , Dy , Ho , Er , Tm та Lu виявлена значно вища термодинамічна стабільність - їх розклад за схемою гідрогенлізу не відбувається навіть у "жорстких" умовах досліджень.

У випадку втілення атомів водню у кристалічну ґратку вихідних ІМС гідридоутворення супроводжується збільшенням об'єму елементарних комірок структур до 26,4 % у випадку Nd-вмісної ІМС (табл.1). За характером деформації кристалічної ґратки при гідридоутворенні інтерметалічні сполуки можна поділити на дві групи. Утворення β -гідридів супроводжується анізотропним розширенням кристалічної ґратки лише у напрямку [001]. При утворенні γ -гідридів відбувається ізотропне розширення елементарних комірок структур ІМС. Дещо відмінний від загального характер деформації кристалічної ґратки при утворенні нижчих β' -гідридних фаз у системах $\{Tm, Ly\}_3Ni_8Al-N_x$: розширення відбувається в основному у базисній площині. Збільшення об'єму, віднесене до одного абсорбованого атому водню, знаходиться в широкому інтервалі $(0,3-4,5) \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3/\text{ат.Н.}$

У другому розділі приводяться результати дослідження взаємодії з воднем Ga-вмісних сполук $RCo_{2,4}Ga_{0,6}$ ($R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho$ і Er) та сполук $YCo_{3-x}Ga_x$ ($x=0,6; 0,9$ і $1,2$) і $GdCo_{3-x}Ga_x$ ($x=0,6; 0,8$ і $1,0$), які кристалізуються у структурному типі $CeNi_3$.

Як і у випадку Al-вмісних ІМС, абсорбція водню сполуками $RCo_{2,4}Ga_{0,6}$ відбувається вже у першому циклі наводнення при кімнатній температурі і тиску водню 0,1 МПа. Індукційний період взаємодії коливається від декількох хвилин (Gd) до майже однієї години (Er). Через 10-50 хв. після початку поглинання вміст водню у гідридах досягає 80-90 % від стану насичення. Гідрування завершується утворенням тригідридів $RCo_{2,4}Ga_{0,6}H_{2,2-2,5}$, вміст водню у яких складає біля 0,7 мас.% Н і має тенденцію до зменшення при зростанні атомного номера РЗМ. Повторне гідрування, після повного виділення водню із гідриду, виявляє покращення динаміки сорбції водню, з одного боку, і падіння ємності гідриду за воднем, з іншого (рис.3.).

При зростанні тиску наводнення до 10,0 МПа ІМС $RCo_{2,4}Ga_{0,6}$ ($R = Gd, Ho$ та Er) навіть без термічної активації протягом кількох хвилин утворюють тетрагідриди $GdCo_{2,4}Ga_{0,6}H_{3,2}$ і $ErCo_{2,4}Ga_{0,6}H_{3,2}$ і $ZrCo_{2,4}Ga_{0,6}H_{3,7}$. вміст водню у яких на 0,2-0,4 мас. % перевищує аналогічну величину для гідридів, отриманих при тиску водню 0,1 МПа.

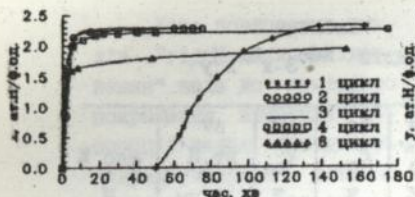


Рис.3. Залежність вмісту водню x у гідриді

$\text{ErCo}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{H}_x$ від часу для різних циклів поглинання.

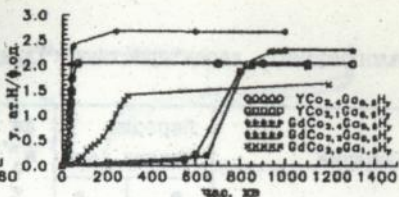


Рис.4. Залежність вмісту водню x у гідридах

$\text{YCo}_{3-x}\text{Ga}_x\text{H}_y$, $x=0,6; 0,9$ та $\text{GdCo}_{3-x}\text{Ga}_x\text{H}_y$, $x=0,6; 0,8; 1,0$ від часу поглинання.

Крива для $\text{GdCo}_{2.0}\text{Ga}_{1.0}$ отримана після активації сплаву при тиску до 8 МПа.

Дослідження термостабільності гідридів $\text{RCo}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{H}_x$ ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ і Er) показало, що їх нагрів до 870 К, як правило, супроводжується повним виділенням водню з металічної матриці. При цьому основна частина абсорбованого водню виділяється у дві стадії в інтервалах температур 290–450 К та 375–530 К.

Збільшення вмісту галію у складі інтерметалідів $(\text{Y}, \text{Gd})\text{Co}_{3-x}\text{Ga}_x$ від $x = 0,6$ до 1,2 супроводжується подальшим падінням роденсорбційної ємності (до 1,5 ат.Н/ф.од. для $x=1,2$; табл.3.), істотним ускладненням активації, зменшенням швидкості абсорбції водню (рис.4.) та зростанням термостабільності гідридів.

На відміну від описаних вище гідридів Al-вмісних ІМС у випадку сполук Ga гідридоутворення у переважній більшості випадків приводить до ізотропного розширення вихідних кристалічних структур, об'єм елементарних комірок яких зростає до 15,2 % (табл.3). При цьому зростання вмісту водню у металогідридах супроводжується подальшим ростом періодів ґратки та відповідним зростанням об'ємів елементарних комірок структур. В розрахунку на один абсорбований атом водню збільшення об'єму елементарної комірки у більшості випадків близьке до $3 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$ і має величину, властиву гібридам ІМС.

Таблиця 3.

Кристалографічні характеристики гідридів $RCo_{3-x}Ga_xH_y$

Сполука	Періоди гратки, нм		Δa $\frac{a}{a_0}$	Δc $\frac{c}{c_0}$	ΔV $\frac{V}{V_0}$	$\frac{\Delta V}{\frac{V}{3} \cdot H^3}$	мас % H	
	a	c	%	%	%	$\times 10^3$ нм		
γ - $YCo_{2,4}Ga_{0,6}H_{1,1}$	2	0,5180	1,674	2,5	3,8	9,1	4,9	0,5
γ - $YCo_{2,4}Ga_{0,6}H_{2,0}$	1	0,5235	1,691	3,6	4,8	12,6	3,7	0,9
γ - $YCo_{2,1}Ga_{0,9}H_{1,2}$	2	0,5251	1,669	2,3	2,6	7,4	4,6	0,4
γ - $YCo_{2,1}Ga_{0,9}H_{2,0}$	1	0,5297	1,682	3,2	3,4	10,2	3,2	1,1
$YCo_{1,8}Ga_{1,2}H_{1,6}$	1							0,9
β -гідрид		0,5114	1,639	0,4	2,1	1,3		
γ -гідрид		0,5242	1,652	2,1	2,9	7,2		
γ - $GdCo_{2,4}Ga_{0,6}H_{2,5}$	1	0,5292	1,724	3,2	4,9	11,7	2,9	0,8
γ - $GdCo_{2,2}Ga_{0,8}H_{1,4}$	2	0,5261	1,681	2,3	2,6	7,2	3,2	0,4
γ - $GdCo_{2,2}Ga_{0,8}H_{2,3}$	1	0,5309	1,700	3,2	3,7	10,4	2,8	0,7
γ - $GdCo_{2,0}Ga_{1,0}H_{1,2}$	2	0,5259	1,671	2,2	3,9	8,5	4,3	0,3
$GdCo_{2,0}Ga_{1,0}H_{1,6}$	1							0,5
β -гідрид		0,5132	1,620	-0,3	0,7	0,1		
γ -гідрид		0,5267	1,655	2,3	2,9	7,8		
γ - $GdCo_{1,8}Ga_{1,2}H_x$	1	0,5215	1,729	1,4	4,9	7,9		
γ - $GdCo_{2,4}Ga_{0,6}H_{3,9}$	3	0,5339	1,746	4,1	6,2	15,2	2,4	1,2
$GdCo_{2,0}Ga_{1,0}H_{2,5}$	3						2,4	0,7
β -гідрид		0,5117	1,650	0,6	2,6	1,4		
γ -гідрид		0,5295	1,671	2,9	3,9	10,0		
γ - $TbCo_{2,4}Ga_{0,6}H_{2,5}$	1	0,5278	1,707	3,3	4,4	12,2	3,2	0,7
γ - $DyCo_{2,4}Ga_{0,6}H_{2,1}$	1	0,5228	1,712	3,1	4,8	11,6	3,4	0,6
γ - $HoCo_{2,4}Ga_{0,6}H_{2,2}$	1	0,5228	1,709	3,5	5,1	12,5	3,3	0,7
γ - $HoCo_{2,4}Ga_{0,6}H_{3,2}$	3	0,5216	1,720	3,2	5,8	12,7	2,4	0,9
γ - $ErCo_{2,4}Ga_{0,6}H_{2,2}$	1	0,5211	1,704	3,4	5,0	12,2	3,3	0,7
γ - $ErCo_{2,4}Ga_{0,6}H_{3,7}$	3	0,5234	1,712	3,8	5,5	13,7	2,2	1,0
γ - $TmCo_{2,4}Ga_{0,6}H_{1,7}$	1	0,5203	1,698	2,2	4,8	11,7	4,0	0,5
γ - $LuCo_{2,4}Ga_{0,6}H_x$	1	0,5176	1,716	3,4	4,8	12,1		

Примітки

1,3 - гідриди, отримані при тисках синтезу $P_{H_2} = 0,1$ МПа та 10,0 МПа відповідно; 2 - частково розкладені гідриди.

Хоча повторення циклів "гідрування-дегідрування" веде до помітного покращення кінетики абсорбції водню (швидкість гідридоутворення істотно зростає, відсутній індукційний період взаємодії для другого та наступних циклів), проте поступове падіння воденьсорбційної ємності при циклюванні є перешкодою на шляху практичного використання галіймісних ІМС у якості акумуляторів водню.

Третій розділ третьої глави містить дані про взаємодію з воднем LaNi_5In та інших In-вмісних інтерметалічних сполук.

ІМС LaNi_5In при взаємодії з воднем при кімнатній температурі та тиску 10 МПа, утворює гідрид складу $\text{LaNi}_5\text{InH}_{1,8}$, вміст водню у якому складає 0,4 мас. %.

Аналіз ізотерм абсорбції-десорбції водню у системі $\text{LaNi}_5\text{In-H}$ вказує (рис. 5.), що у температурному інтервалі 292-355 К існує одна гідридна фаза з $\text{H/LaNi}_5\text{In} = 1,5-1,7$.

Плато тисків на ізотермах α - β переходу нахи-

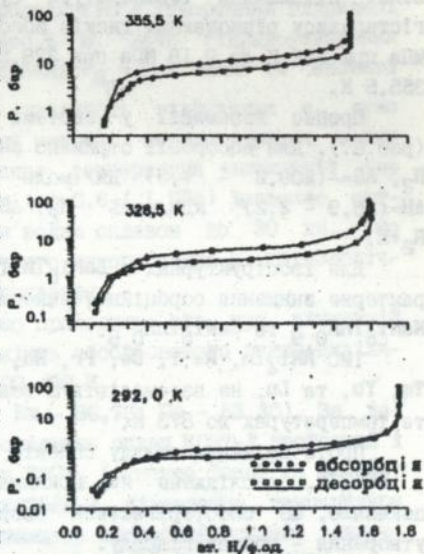


Рис. 5. Ізотерми абсорбції-десорбції у системі $\text{LaNi}_5\text{In-H}$.

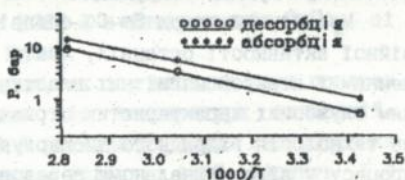


Рис. 6. Залежність $\ln P$ від $1000/T$ у системі $\text{LaNi}_5\text{In-H}$.

лене. Підвищення температури супроводжується зростанням гістерезису рівноважних тисків абсорбція-десорбція від $\sim 0,05$ МПа при 292 К до 0,18 МПа при 328,5 К та до 0,4 МПа при 355,5 К.

Процес взаємодії у системі $\text{LaNi}_5\text{In-H}$ екзотермічний (рис.6.). Для абсорбції отримано $\Delta H = -(33,2 \pm 1,6)$ кДж/моль H_2 , $\Delta S = -(209,2 \pm 7,3)$ Дж/(моль $\text{H}_2 \cdot \text{K}$); для десорбції - $\Delta H = (35,9 \pm 2,2)$ кДж/моль H_2 , $\Delta S = (213,5 \pm 9,3)$ Дж/(моль $\text{H}_2 \cdot \text{K}$).

Для ізоструктурних з LaNi_5In іМС неодиму та церію характерне зниження сорбційної ємності від ди- до моногідридів $\text{NdNi}_5\text{InH}_{0,9}$ та $\text{CeNi}_5\text{InH}_{0,8}$.

іМС RNi_4In , $R = \text{Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb}$, та Lu , не взаємодіють з воднем при тисках до 10 МПа та температурах до 873 К.

Проте зміщення складу сплавів у двофазну область $\text{RNi}_4\text{In} + \text{RNi}_5\text{In}$, досліджене на прикладі сполуки празеодиму, показало, що спостерігається зворотнє протікання реакції утворення - розпад гідриду.

Четвертий розділ містить дані про розроблену в даній роботі технологію гідридного диспергування феромагнітних Sm-Co сплавів марок КС25ДЦ-Л, КС37-Л та КС60-Л - матеріалів, які мають широке використання для створення високоенергетичних постійних магнітів, а також про механохімічну активацію іМС сполук при їх гідруванні.

Механічний помол Sm-Co сплавів, внаслідок високої корозійної активності останніх, часто супроводжується їх окисленням і втратою магнітних властивостей або значним зниженням службових характеристик отриманих магнітів. Альтернативна технологія гідридного диспергування, внаслідок проведення процесу у відновлювальному середовищі, дозволяє отримати порошок з чистою неокисленою поверхнею та значно підвищити процент виходу та якість спечених постійних магнітів.

Технологічні параметри схеми процесу гідридного диспергування (активація сплаву - гідрування-дегідрування) суттєво залежать від вмісту самарію у складі сплавів, які вивчалися.

Сплав КС25ДЦ-Л. За даними рентгенографічного дослідження сплав КС25ДЦ-Л (у мас. %: $\text{Sm} - 26,00$; $\text{Co} - 46,42$; $\text{Fe} - 19,90$; $\text{Zr} - 2,75$; $\text{Cu} - 4,93$) двофазний і складається з твер-

дих розчинів на основі інтерметалідів SmCo_5 та $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-x}$.

Взаємодія з воднем супроводжується утворенням гідридної фази, яка містить 0,7-0,9 мас.% Н. Хоча гідридоутворення відбувається вже при використанні $P_{\text{H}_2} = 0,1$ МПа та низької температури активації 473 К швидкість гідрування є дуже низькою (насичення металічної матриці воднем триває майже добу). Проте незначне зростання температури активації (до 573 К) та тиску наводнення (до 0,6-1,1 МПа) дозволяє суттєво зменшити час поглинання водню сплавом до 30 хв., що цілком прийнятне для практичного використання у технологічному циклі гідридного диспергування.

Розклад гідриду частково проходить вже при кімнатній температурі, а основна кількість абсорбованого водню виділяється з металогідриду при 400-430 К.

Сплав КС37-Л (у мас.%: Sm - 36,70; Co - 63,30). За даними рентгеноструктурних досліджень сплав КС37-Л двофазний і складається з інтерметалідів SmCo_5 (основна фаза) та Sm_2Co_7 .

Як і у випадку сплаву КС25ДІ-Л, підвищення температури активації значно покращує динаміку абсорбції водню: індукційний період зменшується від 8 до 2 хв., а час повного насичення - від 50-60 до 20-25 хв. при температурах активації відповідно 373 та 573 К.

Повне видалення водню з металогідриду, який містить ~0,4 мас.% Н відбувається у вакуумі вже при 473 К.

Сплав КС60-Л (у мас.%: Sm - 60,14; Co - 39,86). Основною фазовою складовою сплаву КС60-Л є інтерметалід SmCo_2 зі структурою фази Лавеса типу MgCu_2 .

Швидкість гідридоутворення, як і у випадку двох попередніх сплавів, суттєво залежить від температури активації. Так, після активації при 473 К поглинання водню завершується протягом двох годин з утворенням гідриду, який містить 1,4 мас.% водню. Активаційний нагрів до 573 К дозволяє зменшити індукційний період процесу гідрування від 20 до 2 хвилин і одночасно скоротити час утворення насиченого гідриду до 20-30 хв. Поряд з цим, кількість поглиненого водню зростає до 2,0 мас.%. В процесі гідрування кристалічна ґратка зазнає значного розширення. Період а графентрованої кубічної елементарної комірки зростає від $a_{\text{SmCo}_2} = 0,726$ нм до

$a_{\text{SmCo}_2\text{H}_4} = 0,787$ нм, а її об'єм - на 27,4 %.

Дегідрування супроводжується гідрогенолізом вихідної металічної матриці з утворенням інтерметаліду SmCo_3 та дигідриду самарію SmH_2 , внаслідок чого залишковий вміст водню у складі металічної матриці складає 1,4 мас. %.

Проведення циклу сорбція-десорбція призводить до окрихчення сплавів та подрібнення їх у порошок з середнім розміром частинок ~ 35 мкм. Суттєве окрихчення сплавів дозволяє шляхом їх годинного домолу отримати порошки з середнім розміром частинок 2-4 мкм, який власне і є необхідним при виготовленні постійних спечених магнітів.

Розроблена технологія гідридного диспергування феромагнітних сплавів на основі рідкісноземельних металів впроваджена нами на деяких заводах країн СМД.

Табл. 4. містить параметри технологічного процесу гідридного диспергування Sm-Co сплавів, які знайшли використання на ряді підприємств-виробників постійних магнітів.

Таблиця 4.

Оптимальні параметри процесу гідридного диспергування феромагнітних Sm-Co сплавів

Сплав	Температура активції, °С	Тиск водню при гідруванні, атм	Температура гідрування, °С	Температура дегідрування, °С
КС25ДЦ-Л	300	6	100	180-220
КС37-Л	300	1	кімнатна	250-300
КС60-Л	300	1	кімнатна	500

Традиційні методи швидкісного отримання гідридів вимагають спеціальної досить складної і тривалої обробки сплавів-поглиначів. Нами розроблений метод отримання гідридів інтерметалічних сполук, який дозволяє значно спростити процес. Суть методу полягає у накладанні механічної вібрації суміші сталіних кульок з сплавом-поглиначем водню у середовищі водню. Запропонований метод дозволяє швидко провести гідрування при кімнатній температурі та невисокому тиску водню.

Висновки

1. Розроблені наукові засади модифікації неперехідними елементами складу сплавів рідкісноземельний метал - перехідний метал, що дозволило:

а) одержати нові сплави-поглиначі водню при низьких тисках та температурах із спрощеним процесом отримання їх гідридів;

б) домогтися збільшення в них вмісту водню;

в) збільшити робочий інтервал тисків водню та температур для систем ІМС-Н.

2. Запропоновано вискоєфективний метод гідридного диспергування сплавів системи Sm-Co, який володіє суттєвими перевагами перед традиційною технологією механічного подрібнення. Розроблена технологія та виготовлене обладнання для гідридного диспергування феромагнітних сплавів на основі самарій-кобальтових сполук.

3. Вперше досліджено взаємодію водню із потрійними сполуками рідкісноземельних, перехідних та неперехідних металів складу R_3Ni_8Al (R= Y, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm та Lu; структура типу Ce_3Co_8Si), $RCO_{2,4}Ga_{0,6}$ (R= Y, Gd, Tb, Ho, Er, Tm та Lu), $(Y,Gd)Co_{3-x}Ga_x$ (x=0,8-1,2), (структура типу $CeNi_3$), RNi_5In (R= La, Ce, Nd; структура типу $CeNi_5Sn$). Встановлено кристалографічні особливості будови отриманих гідридних фаз, їх термостабільність, побудовано ізотерми адсорбція-десорбція водню у системах ІМС-Н та обчислено термодинамічні характеристики гідридних фаз.

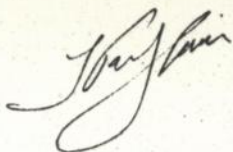
Основний зміст дисертації опубліковано у роботах:

1. Яртсь В.А., Бульк І.І., Грицишин П.М., Штогрин А.І. Спосіб получения гідридів інтерметалічних соединений // Положительное решение по ф.І/9 от 07.08.1991 г. N 4857377(26) (N 266004) по заявке. Не публік.
2. Яртсь В.А., Бульк І.І. Гідриди інтерметалічних соединений $P3M_3Ni_8Al$ (P3M = Sm, Tm и Lu) // Координационная химия.- 1992.- Т.18, N 4.- С.441-444.
3. Яртсь В.А., Бульк І.І. Исследование взаимодействия с водородом интерметаллических соединений $RCO_{2,4}Ga_{0,6}$ (R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er) со структурой типа $CeNi_3$ // Координационная химия.- 1992.- Т.18, N 4.- С.445-449.

4. Yartys' V.A., Bulyk I.I. Hydrogen interaction with intermetallic compounds of Rare Earth metals, cobalt and nickel with aluminium, gallium and indium // Internat. Symposium on metal-hydrogen systems. Fundamentals and applications. Proceedings. Uppsala, Sweden, 8-12 June 1992. P.II.81.
5. Яртись В.А., Булик И.И., Наконечна О.В., Тарасов Б.П. Дослідження взаємодії з воднем інтерметалічних сполук R_3Ni_8Al ($R = Y, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) зі структурою типу Ce_3Co_8Si // Фізико-хімічна механіка матеріалів.- 1992.-Т.28, N 3.- С.37-44.
6. Yartys' V.A., Bulyk I.I., Sichevich O.M., Tomaszczuk N.I. Hydrogen absorption-desorption and crystallographic characteristics of $RCO_{3-x}Ga_x$ ($R = Y, Gd; x = 0,6-1,2$) intermetallics // J.Alloys and Compounds.- 1992.- V.189, N 1.- P.L27-I29.
7. Yartys' V.A., Shtogryn A.I., Bulyk I.I., Panasyuk V.V. Hydrogen vibrodecrepitation of rare-earth ferromagnetic alloys as the permanent magnet and magnetostrictive materials // Internat. Symposium on giant magnetostrictive materials and their applications. Proceedings. Tokyo, Japan, November 5-6 1992. P.27-32.
8. Булик И.И., Сичевич О.М. Синтез и физико-химические свойства гидридов интерметаллических соединений РЗМ-Со-Са. Тезисы докладов V Всесоюзной конференции "Химия гидридов", Душанбе, май 1991 г. -С.135.
9. Булик И.И., Тарасов Б.П. Исследование взаимодействия с водородом интерметаллических соединений R_3Ni_8Al ($R=Y, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho$ и Er) со структурой типа Ce_3Co_8Si . Тезисы докладов V Всесоюзной конференции "Химия гидридов", Душанбе, май 1991 г.-С.141.
10. Яртись В.А., Грицишин П.М., Булик И.И., Штогрин А.И., Масас С.В., Поздняков В.В. Установка для получения порошков ферромагнитных сплавов редкоземельных металлов с использованием метода гидридного диспергирования. Тезисы докладов X Всесоюзной конференции по постоянным магнитам, Суздаль 14-18 октября 1991 г. М., 1991, С. 90-91.
11. Булик И.И., Яртись В.А. Структура и физико-химические свойства гидридов интерметаллических соединений редкозе-

мельных металлов, никеля и кобальта с алюминием и галлием. VI совещание по кристаллохимии неорганических и координационных соединений, Львов, 21-25 сент. 1932 г. Тезисы докл., С.168.

12. Yartys' V.A. and Bulyk I.I. Hydrogen interaction with intermetallic compounds of rare earth metals, cobalt and nickel with aluminium, gallium and indium. // Zeit. Phys. Chem. 1993. V.179. P.275-279.



AB 29.241
АВ 29.241

Підписано до друку 11.02.94. Формат 60×84/16. Друк офсет. Папір друк.
№ 2. Умов. др. арк. 0,9. Умов. фарб.-відб. 1,17. Обл.-вид. арк. 0,8. Тираж
100 прим. Зам. 2185.

Обласна книжкова друкарня, 290000, Львів, вул. Стефаника, 11.