

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДОАККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЯ LaNi_5

Мордовин В.П., Касимцев А.В.^{*1}, Алехин В.П.², Жигунов В.В.³

Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Ленинский пр. 49,
Москва, 117911 Россия

1 - ЗАО «Полад», ул.Новотульская, 1, Тула, 300016 Россия

2 - Московский государственный индустриальный университет, ул. Автозаводская,
16, Москва, 109280 Россия.

3 -Тульский государственный университет, пр. Ленина, 92, Тула, 300600 Россия.

T/факс: 0872-43-79-44 av.kas@tula.net

Введение

К настоящему времени ряд направлений водородной энергетики с применением водородоаккумулирующих материалов (ВАМ) подошел к опытно-промышленному освоению. В связи с этим очевидна потребность в технологиях для промышленного производства подобных материалов.

Результаты и обсуждение

В работе приводятся основные характеристики промышленных технологий по получению ВАМ на основе соединения LaNi_5 методом плавления металлических компонентов и обработки смесей оксидов и металлов гидридом кальция. Обсуждается также влияние этих технологий на структуру и свойства полученных материалов.

Промышленная технология получения лантан-никелевого сплава, отвечающего составу LaNi_5 , была разработана ИМЕТ РАН совместно с Московским экспериментальным заводом качественных сплавов. Плавки проводили в индукционной печи типа ОКБ-869 емкостью 150 кг и мощностью 100 кВт. Никель марки Н-О загружали непосредственно в магнетитовый тигель. Лантан марки ЛаМ-1 загружали в специальные карманы внутри печи, чтобы предупредить выгорание лантана. Никель плавил в вакууме около 3×10^{-3} мм рт. ст. После расплавления никеля в печь подавали аргон (0,4-0,6 атм) и затем в несколько приемов вводили лантан. Разлив сплава производили в предварительно подогретую до 200-300°C чугунную изложницу. Охлаждение слитка до 200-300°C проводили непосредственно в печи. Дальнейшее охлаждение слитка проводили на воздухе. Сплаву была присвоена марка ЛаН-32. Пробы на химический анализ брали из верхней,

средней и нижней частей слитков. В проведенных исследованиях по 4-м слиткам интервал изменения химического состава по лантану составил 30,34-33,79 % (по массе), что соответствует интервалу в формульном выражении $\text{LaNi}_{5,43} - \text{LaNi}_{4,64}$. Это приводит к разбросу по величине давления диссоциации гидридных фаз, образованных при гидрировании материалов таких составов, примерно в пределах 0,2 – 0,8 МПа [1]. Данный разброс по химическому составу в пределах одного слитка можно объяснить ликвационными процессами при кристаллизации.

Микроструктурный и рентгеновский анализы показали присутствие в сплавах только соединения LaNi_5 . Это произошло из-за наличия при температурах выше 1000°C области гомогенности соединения LaNi_5 , а также быстрой кристаллизации (заковки) при охлаждении в металлической изложнице с интенсивным теплоотводом, что позволило зафиксировать однофазное состояние.

В реальных сорбционных испытаниях материал смешанного состава имел наклонное плато на соответствующей изотерме взаимодействия его с водородом со средним давлением диссоциации примерно 0,4 МПа и сорбционную емкость 150-160 см³/г.

Всего по данной технологии было выпущено более 3-х тонн этого материала и передано в различные организации (Институт газа НАНУ, Институт проблем машиностроения НАНУ, МГУ и др.).

Другой промышленной технологией, по которой были получены укрупненные партии ВАМ на основе LaNi_5 , являлась технология обработки смесей оксидов и металлов гидридом кальция (гидриднокальциевый метод) [2]. Суть этого метода применительно к сплаву

LaNi_5 может быть выражена в виде реакции:
 $0,1\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ni} + 0,3\text{CaH}_2 \rightarrow$

$0,2\text{LaNi}_5 + 0,3\text{CaO} + 0,3\text{H}_2$, проводимой при температуре 1000-1200°C. Основные стадии метода следующие:

1. смешивание шихтовых компонентов;
2. высокотемпературная обработка шихты, в результате которой происходят восстановление лантана из оксида и сплавообразование;
3. гидрометаллургическая обработка полученного продукта с целью удаления оксида кальция, образующегося при реакционном взаимодействии компонентов шихты;
4. сушка и рассев порошка сплава.

К особенностям этого метода можно отнести получение сплавов в порошкообразном виде, что является одним из условий применения ВАР, а также относительно низкие температуры процесса по сравнению с методом плавания. Механизм сплавообразования, которое происходит при температуре гораздо ниже температуры плавления получаемого сплава LaNi_5 , состоит в диффузионном взаимодействии лантана, образующегося из оксида, с никелем, которое активируется образованием жидкой фазы в виде легкоплавких эвтектик согласно диаграмме состояния $\text{La} - \text{Ni}$.

При разработке технологии исходили из необходимости получения гомогенных порошков сплавов с фазовым составом LaNi_5 , близкому к 100 %. Особенностью сплава LaNi_5 , согласно диаграмме состояния $\text{La} - \text{Ni}$, является отсутствие области гомогенности при температурах ниже 1000°C. Это является причиной того, что любые отклонения химического состава от стехиометрического (32,13 % La по массе) приводят в равновесных условиях к появлению вторых фаз (La_2Ni_7 или Ni), ухудшающих свойства сплава. Длительные изотермические выдержки и медленное охлаждение, характерные для гидридно-кальциевого восстановления, позволяют квали-

фицировать этот процесс как термодинамически равновесный, что является основой для реализации вышеуказанного случая.

С учетом многофакторности этого процесса расчет шихты ведется с небольшим избытком никеля по сравнению со стехиометрическим составом, что позволяет стабильно получать сплавы с приемлемой структурой и удовлетворительным уровнем служебных свойств.

По этой технологии по заказу различных организаций за период 1987 – 1993 г.г. было изготовлено более 16 тонн различных сплавов на основе соединения LaNi_5 . Отпускная цена этих материалов оказалась на тот период в 2 – 3 раза ниже, чем у полученных методом плавления.

Выводы

Приведены основные характеристики двух промышленных технологий по получению водородоаккумулирующих материалов на основе соединения LaNi_5 .

Показано, что технология плавления приводит к получению однофазного сплава с химической неоднородностью в пределах области гомогенности.

Разработан способ получения более дешевых материалов гидриднокальциевым восстановлением, обладающих приемлемой технологичностью и уровнем служебных свойств.

Литература

1. Колачев Б.А., Шалин Р.Е., Ильин А.А. Сплавы – накопители водорода. Справочник. М.: Металлургия, 1995.-384с.
2. Касимцев А.В., Корнеев Л.И. Технология и свойства сорбентов водорода на основе интерметаллида Ni_5La . Изв.вузов. Цветная металлургия. 2002, №1, с.48-52.