

РАВНОВЕСНЫЕ ДАВЛЕНИЯ ДЕЙТЕРИЯ НАД СПЛАВАМИ $Zr_{1-x}Ce_xMn_2$ ($x=0,1-0,3$)

Демина С.В.*, Глаголев М.В., Веденеев А.И.

Российский Федеральный Ядерный Центр - Всероссийский Научно - Исследовательский
Институт Экспериментальной Физики (РФЯЦ-ВНИИЭФ),
607190 Саров, Нижегородской обл., Россия

* E-mail: Demina@dep19.vniief.ru

Введение

Интерметаллические соединения переходных металлов, образующие гидридные фазы с высоким содержанием водорода, часто используются для аккумулирования изотопов водорода. Гидриды интерметаллического соединения $ZrMn_2$ характеризуются относительно высокой стабильностью, чтобы их можно было использовать в качестве аккумулирования водорода [1, 2]. Известно, что добавки небольших количеств легирующих компонентов в ИМС приблизительно линейно изменяют термодинамические характеристики соответствующих гидридов [3]. Замещение циркония другими элементами позволяет на несколько порядков повысить давление диссоциации гидридов $ZrMn_2$ до значений, приемлемых для практического использования [3, 4]. В работе [4] было проведено исследование гидридов $ZrMn_2$, легированного церием. Были получены изотермы равновесных давлений над гидридами сплавов $Zr_{1-x}Ce_xMn_2$ ($x=0,2-0,3$) в температурном интервале 100 - 160 °С. Целью настоящей работы являлось проведение измерений равновесных давлений десорбции в системах $Zr_{1-x}Ce_xMn_2$ ($x=0,1-0,3$) – D_2 , H_2 в температурном интервале 22-130°С, а также оценка изотопного эффекта равновесных давлений над соответствующими гидридами и дейтеридами сплавов.

Результаты и обсуждение

В результате проведенной работы измерены равновесные давления в системах $Zr_{1-x}Ce_xMn_2$ ($x=0,1-0,3$) – D_2 . Изотермы дейтеридов исследованных сплавов характеризуются наличием плато равновесных давлений. На рисунке 1 представлены изотермы десорбции дейтерида сплава $Zr_{0,9}Ce_{0,1}Mn_2$ в температурном интервале 22°С - 130°С. Аналогичные по форме изотермы десорбции были получены и для сплавов $Zr_{1-x}Ce_xMn_2$ ($x=0,2; 0,3$). По мере замещения циркония церием сорбционная емкость сплава уменьшается, соответственно уменьшается и протяженность области плато.

Для сплава $Zr_{0,9}Ce_{0,1}Mn_2$ сорбционная емкость по дейтерию на конце плато составляет

при комнатной температуре ≈ 122 см³/г. Для сплава $Zr_{0,7}Ce_{0,3}Mn_2$ указанная величина на ≈ 32 % меньше. Величины равновесных давлений над дейтеридами сплавов в области плато возрастают по мере увеличения содержания в исходном сплаве церия. Значение равновесного давления на середине плато для сплава $Zr_{0,9}Ce_{0,1}Mn_2$ при комнатной температуре составляет $\sim 0,2$ кПа ($\approx 1,5$ ммрт.ст.), что в ≈ 6 раз меньше, чем для сплава $Zr_{0,7}Ce_{0,3}Mn_2$

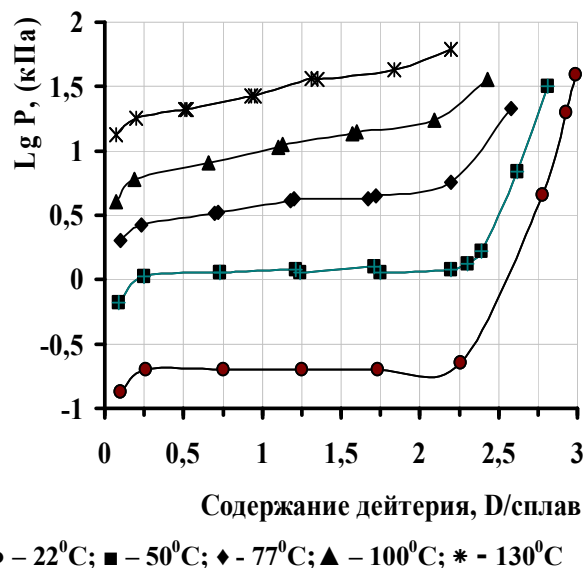


Рис.1 Изотермы равновесного давления десорбции в системе $Zr_{0,9}Ce_{0,1}Mn_2$ — D_2

Для сплава $Zr_{0,8}Ce_{0,2}Mn_2$ измерены изотермы десорбции равновесного давления над его гидридом и дейтеридом. Полученные изотермы представлены на рис.2. Из представленных изотерм следует, что изотопный эффект в исследуемой системе характеризуется незначительной величиной. Для повышенных температур различия в значениях равновесных давлений над гидридами и дейтеридами сплавов находятся в пределах разброса экспериментальных данных.

На основе измеренных изотерм построены зависимости равновесных давлений десорбции от обратной температуры.

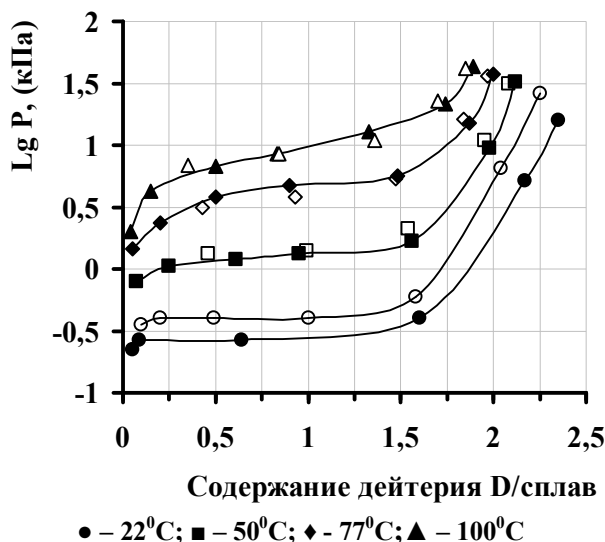


Рис.2 Изотермы равновесного давления десорбции в системах $Zr_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2-D_2$ (закрытые символы); $Zr_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2-H_2$ (открытые символы).

На рис. 3 приведена такая зависимость для сплава $Zr_{0.9}Ce_{0.1}Mn_2$ при содержании дейтерия в сплаве D/моль сплава $\approx 1,25$ (середина плато).

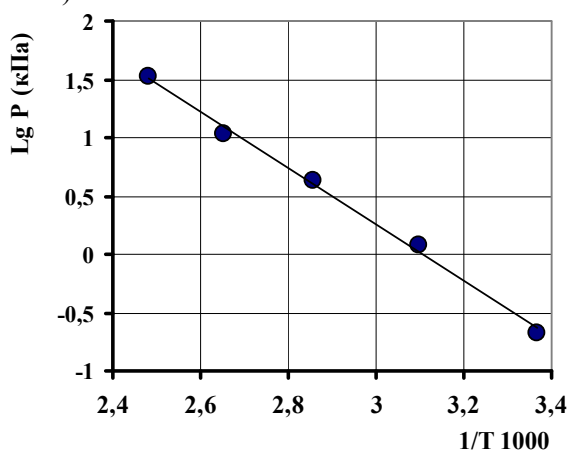


Рис. 3 Зависимость равновесного давления дейтерия над сплавом $Zr_{0.9}Ce_{0.1}Mn_2$ от температуры.

Зависимости равновесных давлений десорбции дейтеридов сплавов $Zr_{1-x}Ce_xMn_2$ ($x=0,1-0,3$) от температуры имеют вид:

$$\begin{aligned} \lg P(\text{кПа}) &= 7,51 - 2418,5/T, \text{ для } x=0,1; \\ \lg P(\text{кПа}) &= 7,09 - 2267,4/T, \text{ для } x=0,2; \\ \lg P(\text{кПа}) &= 5,86 - 1713,9/T, \text{ для } x=0,3. \end{aligned}$$

Из полученных зависимостей были рассчитаны изменения энтальпии ΔH и энтропии ΔS процессов разложения дейтеридов сплавов $Zr_{1-x}Ce_xMn_2$ ($x=0,1-0,3$). Значения энтальпий разложения приведены в таблице 1.

Согласно данным работы [4] значения энтальпии разложения гидроксида сплава $Zr_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2$ составляет 43,8 кДж/моль, что согласуется со значением, представленным в таблице 1.

Таблица-1. Изменение энтальпий разложения дейтеридов сплавов $Zr_{1-x}Ce_xMn_2$ ($x=0,1-0,3$)

Система	ΔH , кДж/моль
$Zr_{0.9}Ce_{0.1}Mn_2 - D_2$	46,3
$Zr_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2 - D_2$	43,4
$Zr_{0.7}Ce_{0.3}Mn_2 - D_2$	32,8

Значения равновесных давлений, измеренные в настоящей работе при температурах 100, 130°C в два раза меньше значений, полученных авторами работы [4]. Различия могли возникнуть вследствие использования разных методик проведения измерений и способов приготовления сплавов.

Заключение

1. В интервале температур (21-130)°C построены изотермы равновесных давлений дейтерия над сплавами $Zr_{1-x}Ce_xMn_2$ ($x=0,1-0,3$). Изотермы всех исследованных систем характеризуются наличием плато. Протяженность области плато при комнатной температуре составляет (83-122)см³/г. Значение равновесного давления десорбции для дейтеридов сплавов на середине плато при комнатной температуре находятся в пределах 0,27-1,33 кПа (2-10 мм рт.ст.).

2. Значения энтальпий разложения дейтеридов сплавов $Zr_{1-x}Ce_xMn_2$ ($x=0,1-0,3$) находятся в пределах (46,3-32,8) кДж/моль.

3. Для интервала температур (21 - 130)°C отличия в значениях равновесных давлений изотопов водорода при взаимодействии дейтерия и протия со сплавом $Zr_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2$ находятся в пределах точности измерения давлений.

Литература

1. R.M.van Essen, K.H.J. Bushov. Composition and Hydrogen Absorption of C-14 type Zr-Mn compounds. Mat. Res. Bull. 1980; 15: 1149-1155.
2. D. Shaltiel, I. Jacob, D. Davidov. Hydrogen Absorption and Desorption Properties of AB₂. Laves-Phase Pseudobinary Compounds. J. Less-Common Metals 1977; 53: 117-131.
3. H. Fugii, F. Pourarian, V.K. Sinha, W.E. Wallace. Magnetic, Crystallographic and Hydrogen Storage Characteristics of Zr_{1-x}Ti_xMn₂ Hydrides. J. Phys. Chem. 1981
4. F. Pourarian, W.E. Wallace. Hydride Formation in Zr_{1-x}Ce_xMn₂ ($x=0,2-0,3$). J. of the Less-Common Metals 1983; 91: 223-227.