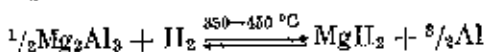


УДК 546.3—19'621'46'41'44

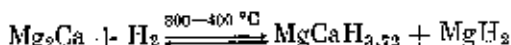
СЕМЕНЕНКО Е. Н., ВЕРВЕЦКИЙ В. Н., КУЛИКОВ С. И.
ГАСАН-ЗАДЕ А. А.ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ
МАГНИЙ — КАЛЬЦИЙ — АЛЮМИНИЙ — ВОДОРОД

Исследовано взаимодействие с водородом сплавов системы магний — кальций — алюминий. Проведен рентгенофазовый анализ исходных фаз и соответствующих гидридных фаз. Обнаружено, что реакция взаимодействия с водородом изученных сплавов протекает с образованием гидрида магния, $MgCaH_{3,72}$ и, вероятно, алюминия. ИМС $CaAl_2$ при 300° реагирует с водородом с образованием гидрида кальция и алюминия.

В последнее время появилось большое количество работ, в которых сплавы на основе магния рассматриваются как потенциальные источники водорода. В некоторых из них изучалось влияние кальция и алюминия на процессе гидрирования магния. Так, в работе [1] было показано, что магниевый сплав с 10% алюминия поглощает водород значительно лучше, чем чистый магний. При многократном циклировании «гидрирование — дегидрирование» происходит растрескивание и измельчение сплава от 0,7 до 0,25 мм и менее. В работе [2] авторами было показано, что добавки алюминия в количестве менее 1% снижают значительность активации процесса гидрирования, по сравнению с энергией активации для чистого магния, однако при увеличении содержания алюминия активация вновь повышается и становится сопоставимой с активацией для чистого магния. В последующей работе [3] авторами были исследованы взаимодействия с водородом интерметаллических соединений (ИМС) Mg_2Al_3 и Mg_3Al_2 (γ -фаза). Было показано, что гидрирование Mg_2Al_3 протекает по реакции [1]:



а гидрирование γ -фазы приводит, в первую очередь, к образованию гидрида магния, алюминия и Mg_3Al_2 . В обоих случаях реакция протекает очень медленно. Легирование Mg_2Al_3 никелем или иттрием (до 10%) увеличивает скорость поглощения водорода. Гидрирование ИМС с кальцием также происходит значительно легче, чем чистого магния. Реакция Mg_2Ca с водородом протекает по уравнению [2]:



с образованием нового тройного гидрида. Гидрид аналогично образуется и при гидрировании эквимолярного сплава магния и кальция.

Целью настоящей работы явилось изучение одновременного влияния кальция и алюминия на характер гидрирования магниевых сплавов.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сплавы готовили сплавлением шихты из исходных металлов в вакуумной печи под слоем флюса $KCl - LiCl$. Схема установки гидрирования приведена в работе [4]. РФА образцов проводили на дифрактометре (CuK α). Количество поглощенного водорода определяли по разности

водорода в системе и контролировали методом вакуумной экстракции. Скорость гидрирования образцов определяли по падению давления водорода во времени. Для получения коррентных и сопоставимых результатов использовали практически одинаковые навески сплавов и начальные условия водорода в системе.

Состав исходных сплавов и результаты исследования взаимодействия с водородом приведены в таблице. Положение сплавов в тройной системе исследованной в работе [5], видно из рис. 1.

Фаза $Mg_{17}Al_{12}$, которая согласно диаграмме состояния (рис. 1) должна существовать в сплавах № 1, 4, 5, нами не была обнаружена, вероятно,

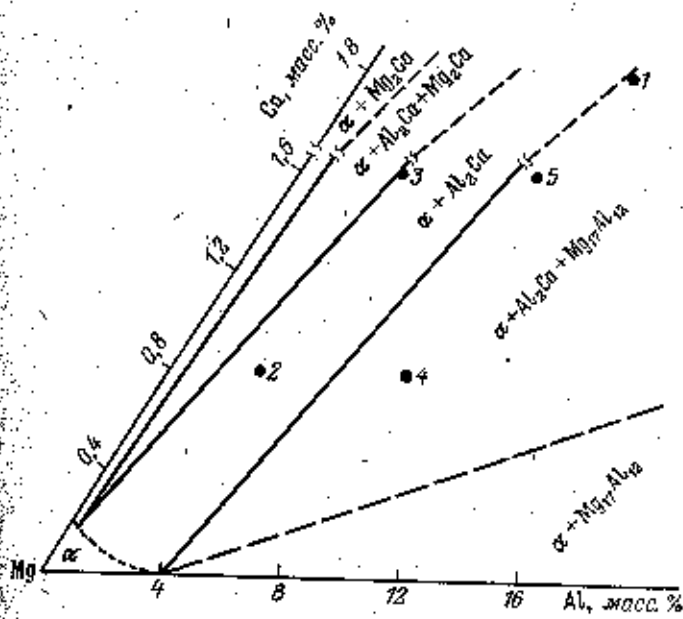


Рис. 1. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Mg-Ca-Al при 290° С [5]

его ее содержания. Как видно из результатов, представленных на рис. 2, гидрирование сплавов магния с кальцием и алюминием по сравнению с чистым магнием, по-видимому, алюминия, идентификация которого в стойкой смеси не является однозначной. Следует отметить, что в отличие от магния с РЗЭ [6], гидрирование сплавов магния с кальцием и алюминием в аналогичных условиях протекает существенно медленнее и гидрировать весь магний полностью не удается. На рис. 2 сопоставлены кинетические кривые реакции с водородом при 360° С изученных сплавов в сравнении с чистым магнием [7] и ИМС $Mg_{12}Ca$ [8], из которых видно, что хотя кальций и алюминий увеличивают скорость взаимодействия магния с водородом, их влияние сказывается в меньшей степени по сравнению с влиянием церия. Гидрид $MgCaH_{2.75}$, образующийся в результате взаимодействия (см. таблицу), обладает, по-видимому, ионным характером и высокой термической стабильностью, чем тригидрид церия. Это обстоятельство объясняет низкую скорость гидрирования изученных сплавов. Гидрид $MgCaH_{2.75}$ является худшим донором атомарного водорода, чем гидрид церия. На рис. 3 показано влияние числа циклов на процесс гидрирования сплавов № 4 и 5 при 330° С. Как видно из рис. 3, полнота гидрирования и скорость реакции возрастают с увеличением числа циклов, но все же остаются достаточно низкими. Равновесные значения давления водорода на плато практически не отличаются от аналогичных в системе Mg-H₂.

В отличие от чистого магния, гидрирование сплава № 1, к которому добавлено около 15 масс. % $LaNi_5$, происходит практически в тех же условиях теми же параметрами процесса.

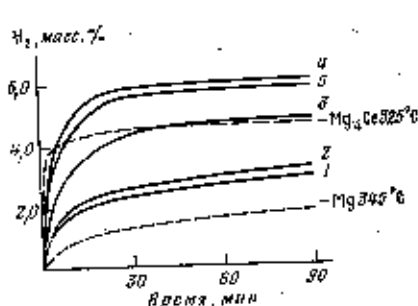


Рис. 2. Кривые гидрирования сплавов Mg-Ca-Al при 360° С. Номера кривых соответствуют номерам сплавов в таблице

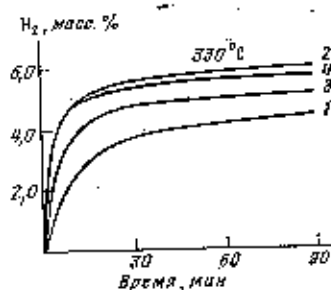


Рис. 3. Влияние числа циклов на процесс гидрирования сплавов. 1 - сплав № 4, пятый цикл; 2 - сплав № 4, одиннадцатый цикл; 3 - сплав № 5, шестой цикл; 4 - сплав № 5, девятый цикл

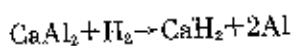
Как уже отмечалось (см. таблицу), РФА продуктов гидрирования казал исчезновение фазы CaAl_2 и образование тройного гидрида MgCaH_3 . Эти результаты позволили предположить, что ИМС CaAl_2 в условиях эксперимента претерпевает полный гидролиз.

С целью проверки этого предположения нами был приготовлен образец CaAl_2 сплавленным шихты из исходных компонентов в электродупной печи с вольфрамовым нерасходуемым электродом на водоохлаждаемом медном поддоне под давлением очищенного аргона ~2 атм. Эксперимент

Состав исходных сплавов и продуктов гидрирования

| № сплава | Содержание компонента, мол. % | | | Фазовый состав сплава | Количество поглощенного водорода, масс. % | Фазовый состав продукта гидрирования |
|----------|-------------------------------|------|------|---|---|--|
| | Mg | Ca | Al | | | |
| 1 | 73 | 18 | 9 | Mg, Mg_2Ca , CaAl_2 (мало) | 4,8 | Mg, MgH_2 , MgCaH_3 |
| 2 | 96,2 | 0,8 | 3,0 | Mg, CaAl_2 (следы) | 3,4 | Mg, MgH_2 |
| 3 | 95,4 | 1,8 | 3,0 | Mg, CaAl_2 (следы) | 5,1 | Mg, MgH_2 , MgCaH_3 (мало) |
| 4 | 91,2 | 0,8 | 8,0 | Mg, CaAl_2 (следы) | 6,8 | Mg, MgH_2 , MgCaH_3 (мало) |
| 5 | 90,4 | 1,6 | 8,0 | Mg, CaAl_2 (следы) | 6,4 | Mg, MgH_2 , MgCaH_3 (мало) |
| 6 | | 62,6 | 57,4 | CaAl_2 , CaAl_4 (следы) | 2,1 | CaH_2 , Al |

показал, что при комнатной температуре CaAl_2 с водородом не взаимодействует. При $p_{\text{H}_2} > 10$ атм и 300° С взаимодействие протекает очень быстро с отчетливо выраженным тепловым эффектом. Как видно из таблицы взаимодействие CaAl_2 с водородом описывается уравнением:



Тепловой эффект этой реакции при использовании значения теплоты образования CaAl_2 ($-23,86 \pm 0,48$ ккал/моль), определенного в работе [9], составляет ($-18,44 \pm 1,68$ ккал/моль) водорода. Во время подготовки тезисов к печати были опубликованы результаты по исследованию взаимодействия CaAl_2 с водородом [10], совпадающие с нашими данными.

Литература

- Douglan D. L. *Met. Trans.*, 1975, A. 6, № 12, p. 2179.
- Mintz M. H., Matkiele S., Gavra Z., Hadari Z. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, 1978, v. 40, № 11, p. 1949.
- Mintz M. H., Gavra Z., Kimmel G., Hadari Z. J. *Less - Common Metals*, 1980, v. 74, № 2, p. 263.
- Семьянко К. Н., Вербецкий В. Н., Мирозин С. В., Бурнашева В. В. *Ж. неорган. химии*, 1980, т. 25, № 7, с. 1731.
- Coitral F. A., Plesance R. I. J. *Inst. Metals*, 1957, v. 86, № 4, p. 189.
- Darriet B., Pezat M., Hbika A., Hagenmuller P. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1980, v. 5, № 2, p. 173.
- Languy B., Soubeyroux I., Pezat M., Portier I., Hagenmuller P. *Mat. Res. Bull.*, 1976, v. 11, p. 1441.
- Pezat M., Hbika A., Darriet B. *Mat. Res. Bull.*, 1980, v. 15, № 1, p. 139.
- Polin M., Gachon I. C., Hertz I. J. *Chem. Thermodyn.*, 1982, v. 14, № 5, p. 425.
- Tejacks E. J. *Less - Common Metals*, 1981, v. 80, p. 241.

Московский государственный университет
И. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
2.11.1983