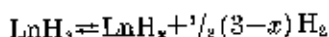
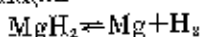


УДК 548.3-19'46+541.44.412

Вербецкий В. Н., Клямгин С. П., Семеново К. Н.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Mg — P, Z, M  
С ВОДОРОДОМ

В последние годы значительно возрос интерес к сплавам на магнии как потенциальным аккумуляторам водорода благодаря способности к обратному гидрированию. Использование с этой целью магния, несмотря на большое количество поглощаемого им H<sub>2</sub> (7,65 масс. %), малоэффективно; так как гидрирование протекает жестких условиях и с малыми скоростями. В 1979 г. были опубликованы данные об исследовании сплавов типа LnMg<sub>12</sub>, Ln<sub>2</sub>Mg<sub>10</sub>, Ln<sub>3</sub>Mg<sub>8</sub> (Ln — лантан, церий или миш-металл), способных поглощать 3,5–5,8 водорода в значительно более мягких условиях [1]. Основываясь на результатах рентгенофазового анализа (РФА), авторы делают вывод о том, что в этих системах реакция гидрогенолиза, т. е. разложения водородом исходного интерметаллического соединения, происходит с образованием тригидрида лантаноида и гидрида магния. При последующем циклах абсорбции — десорбции водорода обратимость процесса достигается за счет протекания реакций



где  $x=2,6-2,9$ . При дальнейшем исследовании систем лантан-магний [2] было высказано предположение о каталитическом действии р.з.м. на реакцию гидрирования магния. Однако используемые методы не позволяли выявить отличия в характере гидрирования двухфазных сплавов в этой системе. Уточнение механизма гидрирования на микроскопическом уровне и зависимости от фазового состава структуры сплава позволило бы определять оптимальные соотношения компонентов и общие закономерности процесса для последующих исследований более сложных систем. В литературе сведения об использовании микроскопических методов при исследовании взаимодействия магния и его сплавов с водородом. Наиболее интересными, на наш взгляд, они оказались в [3]. Здесь проиллюстрирован процесс зарождения гидридной фазы в зерне магния, показано количество зародышей и их размеры в зависимости от числа дислокаций — десорбции водорода. В [4] при изучении продуктов гидрирования магний-алюминиевых сплавов удалось получать на сканирующем электронном микроскопе изображения восьмиугольных частиц размером несколько мкм. В соответствии с результатами РФА их относят к гидридной фазе, образующейся в процессе гидрирования и имеющей сложную структуру.

В настоящей работе методами оптической и электронной микроскопии исследовали внедрение водорода в сплавы систем Mg — La, Mg — Ce. Образцы получали плавлением соответствующей пихты из чистых металлов в тигельной печи под флюсом KCl+LiCl и отжигали в вакууме под давлением водорода. Сплавы некоторых составов, имеющих крайнюю структуру, отжигали в вакууме при 400° С в течение 30 ч. Для исследования под микроскопом готовили металлографические шлифы следующим образом: образцы размером 5–10 мм помещали в алюминиевый

La	Ce	Фазовый состав					
		исходный	$t_1^*$ , мс	$t_2^*$ , мс	$t_3^*$ , мс	$t_4^*$ , мс	$t_5^*$ , мс
40	20,5	Mg, La <sub>2</sub> Mg <sub>17</sub>	Mg, La <sub>2</sub> Mg <sub>17</sub> , LaH <sub>3</sub>	Mg, La <sub>2</sub> Mg <sub>17</sub>	Mg, MgH <sub>2</sub> , La <sub>2</sub> Mg <sub>17</sub> , LaH <sub>3</sub>	Mg, La <sub>2</sub> Mg <sub>17</sub>	Mg, MgH <sub>2</sub> , La <sub>2</sub> Mg <sub>17</sub> , LaH <sub>3</sub>
		Mg, CeMg <sub>12</sub>	Mg, CeMg <sub>12</sub> , CeH <sub>3</sub>	Mg, CeMg <sub>12</sub>	Mg, MgH <sub>2</sub> , CeMg <sub>12</sub> , CeH <sub>3</sub>	Mg, CeMg <sub>12</sub>	Mg, MgH <sub>2</sub> , CeMg <sub>12</sub> , CeH <sub>3</sub>
40	41	La <sub>2</sub> Mg <sub>17</sub>	La <sub>2</sub> Mg <sub>17</sub> , Mg, LaH <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> Mg <sub>17</sub>	La <sub>2</sub> Mg <sub>17</sub> , LaH <sub>3</sub> , Mg, MgH <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> Mg <sub>17</sub> , LaH <sub>3</sub> , Mg, MgH <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> Mg <sub>17</sub> , LaH <sub>3</sub> , Mg, MgH <sub>2</sub>
		CeMg <sub>12</sub> , Ce <sub>2</sub> Mg <sub>11</sub>	CeMg <sub>12</sub> , Mg, MgH <sub>2</sub> , CeH <sub>3</sub>	CeMg <sub>12</sub> , Ce <sub>2</sub> Mg <sub>11</sub> , Mg, MgH <sub>2</sub> , CeH <sub>3</sub>	CeMg <sub>12</sub> , CeH <sub>3</sub> , Mg, MgH <sub>2</sub>	CeMg <sub>12</sub> , Ce <sub>2</sub> Mg <sub>11</sub> , CeH <sub>3</sub> , Mg, MgH <sub>2</sub>	CeMg <sub>12</sub> , CeH <sub>3</sub> , Mg, MgH <sub>2</sub>

\*  $t_i$  — глубина, на которой определен фазовый состав, цифрой выделено значение при температуре гомогенизации.  
 \*\* Такой же состав регистрируется по всей глубине образца.

и заливали серой, а после обильной шлифовки полировали на шелковом четыреххлористом углероде с добавкой оксида хрома. Наиболее распространенными материалами для полировки (фетр, в частности) в связи с особенностями исследуемых сплавов: чистые системы р. з. м. — Mg очень хрупки и выкрашиваются на фетре, бо́льшие магнием сплавы подтравливаются водой. Шлифы травлили в 10% растворе пикриновой кислоты либо 0,5%-ным раствором кислоты в этиловом спирте. Образцы гидрировали без предварительной травли на установке [5]. Микроструктуру сплавов изучали на микроскопе МБИ-6 и электроном сканирующем микроскопе Фазон-2 состав сплавов контролировали методом РФА на дифрактометре ДРОН-2 в медном излучении. Исходя из коэффициентов ослабления в среде элементов, рассчитывали глубину анализирующей области рентгеновского излучения, составившую  $10^{-2}$  мм. Для определения фазового состава образца на большей глубине стачивали слой соответствующей толщины.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав исходных сплавов и результаты РФА образцов приведены в таблице. Исследованные сплавы, содержащие 10–50 масс. % р. з. м. в соответствии с диаграммами состояния систем Mg — La и Mg — Ce [6]

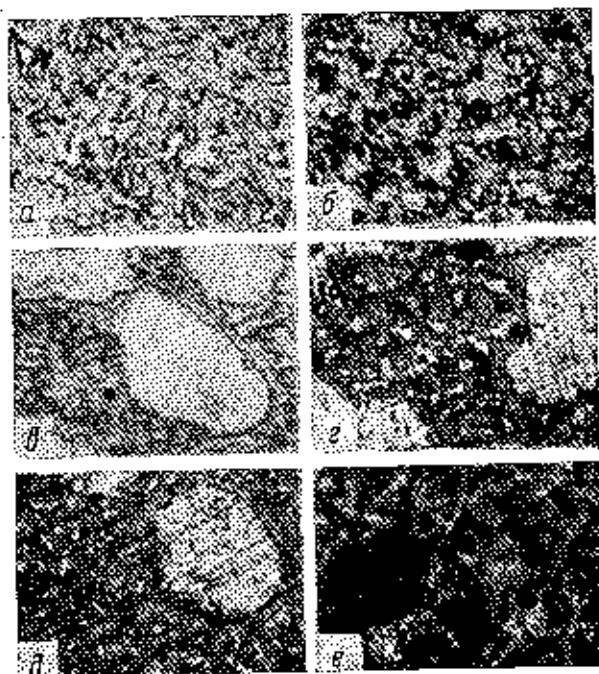


Рис. 1. Структуры исходного эвтектического сплава состава (масс. %) 79,5 Mg+20,5 Ce (а) и после одного цикла гидрирования (б)  $\times 1000$ ; исходного доэвтектического сплава состава (масс. %): 90,0 Mg+10,0 La (с), после одного (д), трех (е) и десяти циклов гидрирования (е)  $\times 740$

подразделить на три группы, отличающиеся структурными и составными, а вследствие этого — и особенностями взаимодействия с водородом.

1. Сплавы с содержанием до 33 масс. % Ce или до 40 масс. % La представляют интерес благодаря отсутствию в них эвтектики —

азы  $\text{CeMg}_{12}$  или  $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$  и магния. Скорость взаимодействия с водородом у них невелика и потому они удобны для изучения ранних стадий гидрирования. Структуры эвтектического (а, б) и доэвтектического (в, г) сплава до и после первого цикла гидрирования (рис. 1) показали, что первая составляющая, содержащая р. з. м., первой подвергается воздействию водорода, выявляя тем самым структуру сплава. На начальной стадии гидрирования идет вглубь по этой фазе и лишь после трех — четы-

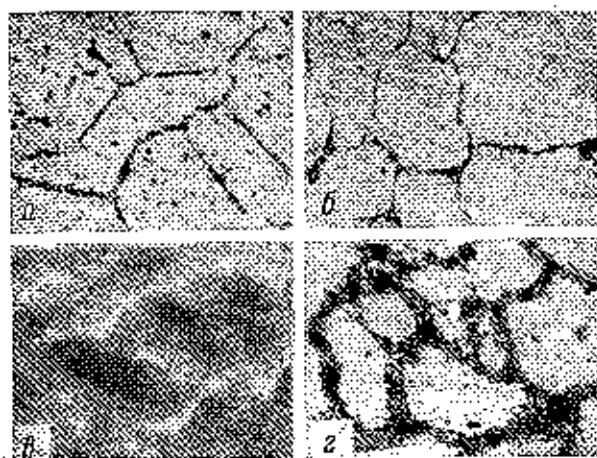


Рис. 2. Структуры исходного интерметаллического соединения  $\text{Ce}_2\text{Mg}_{17}$  (а), после одного цикла гидрирования (б); исходного интерметаллического соединения  $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$  (в) и после десяти циклов гидрирования на глубине 0,1 мм (г);  $\times 150$

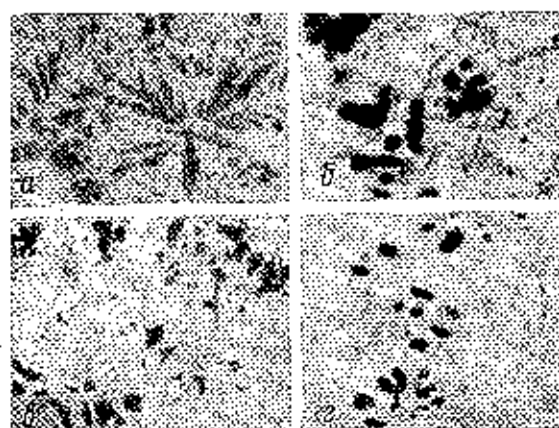


Рис. 3. Структуры исходного сплава состава (масс.%) 59,0 Mg+41,0 Ce (а), после одного цикла гидрирования (б); исходного сплава состава (масс.%) 55,0 Mg+45,0 La (в) и после десяти циклов гидрирования на глубине 0,1 мм (г);  $\times 326$

ри абсорбции — десорбции область гидрирования распространяется по второй составляющей эвтектики (рис. 1, д). Гидрирование крупнозернистого магния обеспечивается только на 10-м — 12-м цикле (рис. 1, е). Основные химические процессы ограничиваются поверхностным гидрированием и затрагивают всю массу образца (таблица).

Образующиеся сплавы (ИМС  $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$  и  $\text{Ce}_2\text{Mg}_{17}$ ) гидрируются в более поздних и обладают большей сорбционной емкостью по отноше-

ния и водороду —  $\sim 5,5$  масс.%. Исходная структура этих сплавов (рис. 2, а, б) отличается особой крупнозернистостью — зерна интерметаллида достигают 0,1 мм. В таблице показано, что при первом гидрировании поверхность образца (менее 0,01 мм) обрабатывается частично гидрированием — методом РФА зарегистрированы наряду с исходной фазой гидрид р.з.м. и магний. При этом водород, как и в случае сплавов, обладающих эвтектикой, вытравливает исходную структуру благодаря своей высокой диффузионной способности, выделяемым на границах зерен микропримесей другим металлам (рис. 2, в). После 3—4 циклов абсорбции — десорбции на поверхности образуется полностью гидрированный слой толщиной  $\sim 0,01$  мм. Дальнейшее гидрирование незначительно увеличивает этот слой, однако продукты гидролиза ( $\text{LnH}_2$ ,  $\text{MgH}_2$ ,  $\text{Mg}$ ) присутствуют уже по всей глубине образца. Процесс гидрирования идет при этом вглубь по границам зерен (рис. 2, з). После 10—12 циклов абсорбции — десорбции шлифованная поверхность растрескивается и отслаивается. Обновление поверхности способствует продолжению гидрирования.

3. Образцы с содержанием La и Ce более 40 масс.% позволяют проводить сравнительный анализ процесса гидрирования фаз на основе рентгеновского ИМС. Структуры этих сплавов весьма схожи и характеризуются наличием в матрице ( $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$  или  $\text{CeMg}_{12}$ ) включений более темной по интенсивности фазы обогащенной р.з.м. фазы ( $\text{LaMg}_3$  и  $\text{Ce}_2\text{Mg}_{11}$  соответственно, рис. 3, а, б). Разное содержание элементов в фазах сказывается на скорости гидрирования в атмосфере водорода, особенно на ранних стадиях. Уже при первом гидрировании (рис. 3, в, таблица) приводит к сильному вытравливанию богатой Ln фазы в результате ее полного гидролиза. После 3—4 циклов гидрирования поверхность образца гидрируется полностью. В то же время фазы  $\text{LaMg}_3$  и  $\text{Ce}_2\text{Mg}_{11}$  реагируют с водородом по всей глубине образца, что наблюдается, как методом РФА, так и наблюдениями под микроскопом (рис. 3, з). В результате дальнейшего гидрирования, как и в случае с другими фазными сплавами, происходит растрескивание и последующее отслаивание поверхности.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что гидрирование двухфазных сплавов систем Mg — La и Mg — Ce они подвержены вытравливанию водородом благодаря избирательному на первой стадии гидрированию более богатой р.з.м. фазы. При этом гидролиз богатой р.з.м. фазы ИМС при  $300\text{--}350^\circ\text{C}$  протекает первоначально с образованием интерметаллида р.з.м. и чистого магния. Затем процесс гидрирования распространяется на магниевую фазу, причем сначала он затрагивает дисперсную эвтектику и лишь потом крупные зерна. Водород вглубь образца проникает вследствие гидрирования химически более активной фазы, а не фазных сплавов — по границам зерен. Это влечет протравливание богатых р.з.м. сплавов на глубину до нескольких мм. Однако при гидрировании слой на поверхности невелик — около  $10^{-2}\text{--}10^{-1}$  мм, разрушается после 10—12 циклов абсорбции — десорбции водорода. Наличие поверхности способствует дальнейшему протеканию гидрирования.

Выявленные закономерности — общие для сплавов изученных систем вне зависимости от степени их предварительного измельчения. Взаимодействие с водородом мелкодисперсных порошков тем же процессом протекает значительно быстрее.

Авторы благодарят Миклашу Н. В. и Рохлина Л. П. за постановку настоящего исследования.

## ВЫВОДЫ

Методами оптической и электронной микроскопии изучено взаимодействие с водородом интерметаллических соединений и двухфазных сплавов в системах Mg — La и Mg — Ce. Показано, что двухфазные сплавы подвержены вытравливанию водородом вследствие более интенсивного гидрирования богатой р.з.м. фазы. Проникновение водорода вглубь образца

щам зерен чистых интерметаллических соединений или по включению более активной фазы.

Состоящий на поверхности гидрированный слой разрушается при смене циклов абсорбции — десорбции водорода, что способствует процессу гидрирования.

#### Литература

В. Pizat M., Hbika A., Nagel-muller P. Les alliages terre rare-magnesium en magnesium et leur application au stockage de l'hydrogene. Mater. Res. 1979, v. 14, № 3, p. 377.

Ско К. Н., Вербецкий В. П., Кочуров А. В. Взаимодействие с водородом в системе магний — лантан. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, № 2, с. 362.

Joly E., Barbet A., Gérard N. Cinétique de formation de l'hydruure de magnésium. C. r. Acad. sci., 1980, C290, № 16, p. 317.

Caillerm C. Stockage de l'hydrogene dans les hydrures de metaux légers: doct.-ing. P.: Univ. Paris, 1978.

Ско К. Н., Вербецкий В. П., Митрохин С. В., Бурнашова В. В. Исследования взаимодействия с водородом интерметаллических соединений циркония, вращающихся в структурных типах фаз Лавеса. — Ж. неорган. химии, 1980, № 7, с. 1731.

Д. Л. Магнелиевые сплавы, содержащие редкоземельные металлы. М.: Наука, 1980, с. 28.

Государственный  
институт им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
24.XI.1982