

5463—19'665'654'46

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ СПЛАВОВ

Mg + 15 мас. % La и Mg + 15 мас. % Er

ВЕРБЕЦКИЙ В. Н., КЛЯМКИН С. П.

Изучение взаимодействия с водородом сплавов систем Mg-р.з.м. особое место занимает обычно соединениям магния с лантаном, церием, иттрием металлом, благодаря своей относительной доступности наиболее перспективны для создания первичных аккумуляторов водорода. Однако столь же значительный интерес представляет процесс гидрирования сплавов магния с элементами иттриевой подгруппы р.з.м. из-за меньшего атомного радиуса («лантаноидное сжатие») и высокой растворимостью в магнии — на несколько порядков выше, чем для лантана и церия.

Взаимодействие с водородом структура металлических сплавов, связанная с построением диаграммы состояния, имеет определяющее значение. Как нами показано в работе [1] на примере доэвтектического сплава состава  $^1$  Mg + 10% La, крупными зернами первичной кристаллизации является наиболее медленной стадией процесса, так как из-за малой удельной поверхности — гидрид лантана каталитическое влияние  $LaH_3$  для крупных частиц не ослаблено. По этой причине практическое использование в качестве катализатора водорода богатых магнием р.з.м.-содержащих сплавов затруднено. При равной емкости они характеризуются медленной скоростью взаимодействия с водородом и особой сложностью активации — проведения первого гидрирования. Взаимодействие твердых растворов Mg-р.з.м. не изучался, однако можно предположить, что равномерное распределение в магниевой матрице активного по отношению к р.з.м. позволит провести первый цикл гидрирования в более мягких условиях.

Целью настоящей работы является изучение особенностей поведения при взаимодействии с водородом растворов р.з.м. и влияния его на реакцию гидрирования магния в настоящей работе — сравнительное исследование процессов гидрирования сплавов Mg + 15% Er.

**Образцы и их обсуждение.** Образцы готовили сплавлением шихты металлов (магний — 99,95%, эрбий и лантан — 99,75%) под вакуумом в атмосфере  $LiCl$ . Гидрирование литых неотожженных сплавов изучали при давлении водорода 50 атм и температурах 280—360° С на макрообразцах толщиной около 5 мм) и механически измельченных в инертной среде порошках (менее 40 мкм). Методики металлографического и рентгеноанализов описаны в работе [1], микроскопические исследования проводили на электронном растровом сканирующем микроскопе «Скан».

**Свойства исходных сплавов.** В соответствии с диаграммой состояния Mg + 15% Er представляет собой твердый раствор эрбия в магнии с ячейками, определенные по данным РФА (табл. 1), на основании соответствия с литературными данными:  $a = 3,217 \pm 0,002 \text{ \AA}$  [2, с. 59]. Сплав Mg + 15% La является доэвтектическим с крупными кристаллами магния первичной кристаллизации размером около 20 мкм и чрезвычайно дисперсной эвтектической фазой и интерметаллического соединения (ИМС)  $La_2Mg_{17}$ .

**Гидрирование (активация).** Различия в протекании первого цикла гидрирования изученных сплавов проявляются как в химизме процесса, так и в кинетических особенностях. Взаимодействие с водородом сопровождается выделением растворенного в магниевой матрице водорода в виде гидрида:  $[Er]_{Mg} + H_2 \rightarrow ErH_2$ .

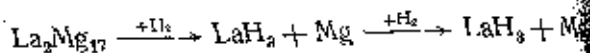
<sup>1</sup> — составы сплавов в мас. %.

Рентгенографическая характеристика сплава Mg+15% Er до и после при 280° С в течение 6 ч

Исходный сплав			Продукты гидрирования			
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>hkl Mg</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	Mg	MgH <sub>2</sub>
—	—	—	Сл.	3,282	—	—
—	—	—	Ср.	3,164	—	140
—	—	—	С.	2,931	—	—
—	—	—	Ср.	2,814	—	—
С.	2,783	100	С.	2,780	100	—
С.	2,607	002	»	2,599	002	—
—	—	—	Ср.	2,538	—	—
—	—	—	Сл.	2,501	—	101
О.с.	2,468	101	О.с.	2,451	101	—
—	—	—	Сл.	2,249	—	200
С.	1,903	102	Ср.	1,899	102	—
—	—	—	Ср.	1,804	—	—
—	—	—	Сл.	1,784	—	—
—	—	—	»	1,672	—	211
Ср.	1,608	110	Ср.	1,601	110	—
—	—	—	Сл.	1,580	—	—
—	—	—	Ср.	1,539	—	—
—	—	—	Сл.	1,521	—	—
С.	1,473	103	Ср.	1,468	103	—
Ср.	1,369	112	Сл.	1,363	112	—
»	1,347	201	»	1,344	201	—
Сл.	1,304	004	»	1,170	—	—
»	1,229	202, 104	—	—	—	—
»	1,179	113	—	—	—	—
»	1,088	203	—	—	—	—

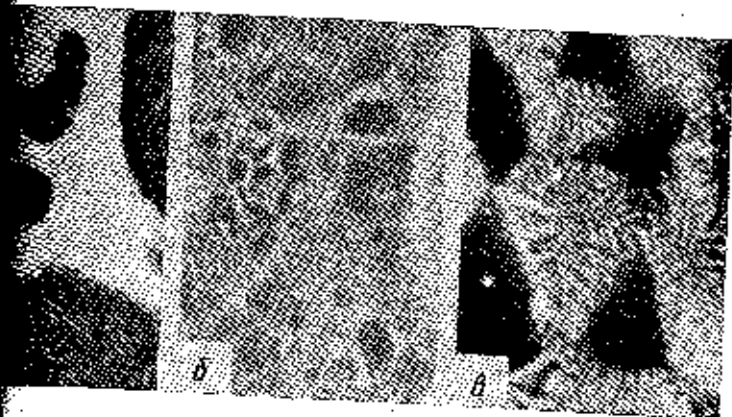
Рентгенофазовый анализ показал, что гидрид эрбия является двухфазным — смесь кубического дигирида и гексагидрида (табл. 1). В соответствии с границами двухфазной области  $\text{ErH}_2\text{-ErH}_3$  —  $2,31 < x < 2,82$  [3] и исходя из преобладающей фазы на дифрактограмме, примерный состав образца может быть определен как  $\text{ErH}_{2,4-2,5}$ . Электрохимические исследования показали, что уже при 280° С после 6 ч выдержки в атмосфере водорода (около 1 ч) гидрируется на поверхности образца сетку, вероятно, по границам кристаллитов магния размером 0,5–3 мкм (фиг. 1, б). Периодичность магниевого фазы несколько уменьшается ( $a = 3,5210 \pm 0,002 \text{ \AA}$ ), а фаза  $\text{MgH}_2$  обнаруживается на поверхности только после 6 ч гидрирования. Для дисперсных порошков степень гидрирования ( $\alpha$ ) при 280° С после 6 ч достигает 100%.

В этих же условиях сплав Mg+15% La с водородом реагирует ни в компактном, ни в порошкообразном состоянии. При температуре 325° С протекает реакция гидрогенолиза  $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ :



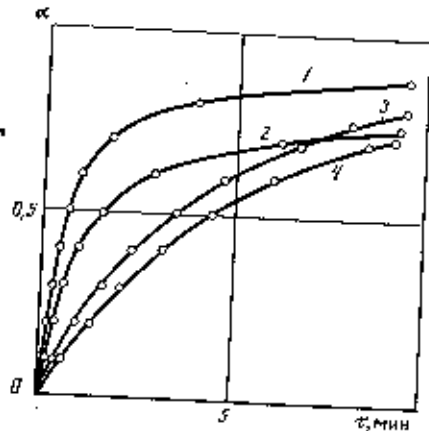
Как нами было показано ранее [1], реакция (1) на поверхности приводит к образованию металлического магния, который гидрируется до  $\text{MgH}_2$ . Относительное повышение температуры гидрирования сплава Mg-La по сравнению с эрбийсодержащим связано с различной химической природой ИМС и твердого раствора, обуславливающей большую подвижность атомов эрбия.

На фиг. 1, в показан участок поверхности сплава Mg+15% La после 6 ч выдержки в атмосфере водорода при 325° С. В области ИМС  $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$  в исходном сплаве, видно образова-



Фиг. 1

Микроструктуры исследованных сплавов: α — сплав Mg + 15% Er в исходном состоянии, β — сплав Mg + 15% Er после гидрирования (280° C, 1 ч), γ — сплав Mg + 15% La после гидрирования (325° C, 6 ч). Увеличение ×15000



Поглощение водорода сплавами Mg + 15% La (1, 2) и Mg + 15% Er (3, 4) при 15 атм и температурах 340 (1, 3) и 310° C (2, 4)

Фиг. 2

гидрида лантана размером около  $0,05 \times 0,5$  мкм. Такая структура обусловлена высокой дисперсностью индивидуальных фаз и большой удельной межфазной поверхностью  $S$ . В результате исследований нами была рассчитана величина удельной активной межфазной поверхности гидрирования изученных сплавов. Расчет проводили на основе сферической формы доэвтектических и эвтектических зерен лантана, а также магниевых, частиц, образующихся в твердом растворе с эрбием. Для продуктов гидролиза величину межфазной поверхности оценивали, исходя из формы выделений гидрида лантана. Размеры частиц ( $\alpha$ ) и рассчитанные значения  $S$  приведены в таблице. Видно, что величина активной поверхности для различных составов отличается более чем на порядок. Тот факт, что при первом гидрировании порошка лантанового сплава при температуре 325° C после 6 ч достигается степень активации  $\alpha = 0,6 - 0,7$ , соответствующая полному гидрогенованию (1) и частичному гидрированию магниевой составляющей, а крупные зерна с меньшей удельной поверхностью в условиях с водородом практически не взаимодействуют. В процессе активации обеспечивается высокая степень активации сплавов при температурах 360 (Mg-La) и 325° C (Mg-Er). На фиг. 2 приведены кривые поглощения водорода сплавами, прошедшими 10 активационных циклов абсорбции — десорбции. В активированном состоянии сплав характеризуется при аналогичных условиях высокой скоростью гидрирования и максимальной степенью пре-

Морфологическая характеристика активированных сплавов  
Mg+15% La и Mg+15% Er

Параметр	Mg-Er	Mg-La		
		продукты гидрогенолиза	магний эвтектический	доэвтектический
$d$ , мкм	1	0,05×0,5	1	
$S$ , м <sup>2</sup> /г	3,6	10,8	3,6	

$$S_{\text{ср}} = 4,4 \text{ м}^2/\text{г}$$

вращения. Это связано с тем, что при неоднородности гранулового состава скорость реакции на разных ее этапах преимущественно определяется различными структурными составляющими. При  $\alpha \leq 0,7-0,8$  процесс гидрирования сплава Mg-La связан во взаимодействии с водородом продуктов гидрогенолиза ИМ и дисперсных частиц магния, отличающихся более развитой поверхностью, чем структурные элементы сплава Mg-Er.

На завершающей стадии, когда наибольшим становится влияние крупных зерен, падение скорости реакции сильнее во сплава, содержащего лантан, так как для Mg-Er, где отсутствуют доэвтектические зерна, распределение магниевых частиц более равномерно.

**Выводы.** Методами металлографического и рентгенофазового анализа в сочетании с методами электронной микроскопии изучено взаимодействие с водородом сплавов Mg+15% La и Mg+15% Er. Первое гидрирование сопровождается в содержащего сплава распадом твердого раствора и равномерным выделением в виде смеси  $\text{ErH}_2$  и  $\text{ErH}_3$  по границам равноосных магниевых частиц. До первого гидрирования приводит к гидрогенолизу интерметаллического  $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$  с образованием дисперсной игольчатой структуры и последующему гидрированию мелких эвтектических и крупных доэвтектических магниевых частиц. В равновесном состоянии сплав Mg-La характеризуется большей скоростью гидрирования, чем сплав Mg-Er, благодаря меньшему среднему размеру магниевых частиц и увеличению их удельной активной поверхности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вербецкий В. Н., Клячкин С. Н., Семенов К. Н. Взаимодействие магний — РЗМ с водородом // Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1980.
2. Рохлин Л. Л. Магниевые сплавы, содержащие редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1980.
3. Антонова М. М. Свойства гидридов металлов: Справочник. Киев: Научная думка, 1980.

Москва

Поступило