

ДК 646.3--19'46'11

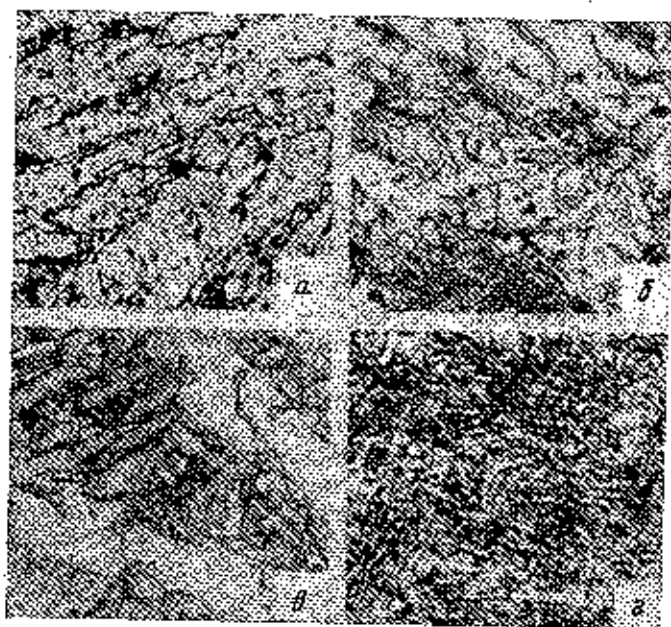
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОДОРОДОМ СПЛАВОВ МАГНИЙ—МИШМЕТАЛЛ—НИКЕЛЬ

КУЛИЕВ С. И., КЛЯМКИН С. Н., ВЕРБЕЦКИЙ В. Н.,
ГАСАН-ЗАДЕ А. А., СЕМЕНЕНКО К. В.

Создание металлгидридных аккумуляторов водорода связано с выбором металлических композиций, сочетающих высокую сорбционную емкость с достаточно мягкими условиями поглощения и выделения водорода. Перспективность применения магниевых сплавов в качестве эффективных аккумуляторов водорода неоднократно отмечалась в литературе. В связи с этим большое количество публикаций посвящено исследованию взаимодействия с водородом трехкомпонентных систем, характеризующихся высокими скоростями абсорбции и десорбции. В работах [1, 2] исследовано взаимодействие с водородом сплавов Mg-La-Ni и определена зависимость сорбционной емкости от соотношения фаз в исходном сплаве. По-видимому, некоторые несоответствия между результатами, приведенными в таблицах, и их обсуждением связано с печатками. Как и в работе [3], авторами обнаружена большая скорость взаимодействия с водородом исследованных сплавов по сравнению с двойными интерметаллическими соединениями.

Целью настоящей работы явилось изучение взаимодействия с водородом сплавов Mg-Ni, где Mg — мишметалл состава: Ce 50,5%; La 27,0%; остальные р. з. м. (S); Fe 2,0%. Преимуществами мишметалла по сравнению с чистыми лантаном и никелем являются его относительно дешевизна и наличие компонентов, влияющих на механические свойства сплава [4], так и на его водородсорбционные характеристики.

Образцы готовили сплавлением шихты из чистого магния и предварительно полученных сплавов никеля и мишметалла в тигельной печи с флюсом LiCl-KCl. Состав полученных сплавов контролировали ме-



Фиг. 1. Микроструктуры ($\times 300$) исходных сплавов 4 (а), 8 (б), 6 (с) и 1 (д)

Характеристики исходных сплавов и продуктов их гидрирования*

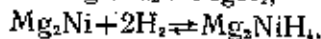
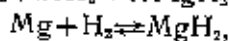
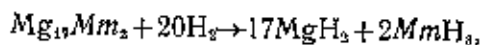
№ сплава	Содержание компонентов, мас. %			Фазовый состав исходных сплавов	Количество водорода, мас. %	
	Mg	Mn	Ni		поглощенного	выделенного
1	55,3	10,3	34,4	Mg ₂ Ni; Mg ₁₇ Mm ₂ ; Mg	4,4	4,3
2	49,8	19,3	30,9	Mg ₂ Ni; Mg ₁₇ Mm ₂	4,2	3,9
3	47,4	30,3	22,3	Mg ₂ Ni; Mg ₁₇ Mm ₂	4,2	3,8
4	54,3	23,5	22,2	Mg ₂ Ni; Mg ₁₇ Mm ₂	4,6	4,3
5	66,0	7,5	26,5	Mg ₂ Ni; Mg ₁₇ Mm ₂ ; Mg	5,2	5,1
6	57,6	25,2	17,2	Mg ₂ Ni; Mg ₁₇ Mm ₂	4,8	4,6
7	58,1	24,2	17,7	Mg ₂ Ni; Mg ₁₇ Mm ₂	4,9	4,6
8	62,1	28,8	9,1	Mg ₂ Ni; Mg ₁₇ Mm ₂	5,3	5,0
9	65,2	31,5	3,3	Mg ₂ Ni; Mg ₁₇ Mm ₂	5,5	5,1

* В продуктах гидрирования всех сплавов обнаружены MgH₂, Mg₂NiH₂ и MnH₂.

тодами химического, рентгенографического (РФА) и металлографического анализов. Определение содержания магния и никеля проводили атомно-абсорбционным методом на спектрометре «Textron», РФА — на дифрактометре ДРОН-2. Методика металлографического анализа описана в работе [5]. Гидрирование образцов проводили по известной методике [6].

Диаграмма состояния Mg-Mn-Ni в литературе не описана. Как видно из данных таблицы и фиг. 1, во всех изученных сплавах присутствуют фазы Mg₂Ni и Mg₁₇Mm₂, а в сплавах 1 и 5 обнаружена также магниевая фаза. Отсутствие в остальных сплавах третьей фазы, богатой мишметаллом или никелем, по-видимому, связано с возможным отклонением состава Mg₁₇Mm₂ от стехиометрического. Металлографический анализ указывает на присутствие в исходных сплавах 1—5 первичных кристаллов фазы Mg₂Ni (фиг. 1, а), а в сплавах 8 и 9 — первичных кристаллов фазы Mg₁₇Mm₂ (фиг. 1, б). Сплавы 6, 7 могут быть отнесены к эвтектическому составу на псевдодвойном разрезе Mg₂Ni-Mg₁₇Mm₂, так как в них не обнаружены кристаллы первичной кристаллизации (фиг. 1, в). Следует отметить, что эвтектическая смесь в изученных сплавах содержит в зависимости от состава две (Mg₂Ni и Mg₁₇Mm₂) или три (Mg, Mg₂Ni, Mg₁₇Mm₂) фазы, что свидетельствует о наличии в этой системе нескольких двойных или тройного эвтектических превращений.

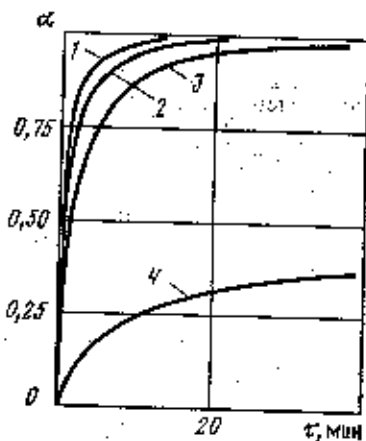
Результаты металлографического анализа и РФА исходных сплавов хорошо согласуются с данными о фазовом и структурном составе сплавов системы Mg-La-Ni [7]. По данным РФА (см. таблицу) все сплавы реагируют с водородом в соответствии с их фазовым составом по реакциям:



При этом гидрирование соединения, содержащего мишметалл, протекает без выделения индивидуального гидрида какого-либо р. з. м. с образованием гидридной фазы MnH₂, имеющей ГЦК-решетку с периодом $a = 5,58 \text{ \AA}$, промежуточным между периодами решеток LaH₂ и CeH₂.

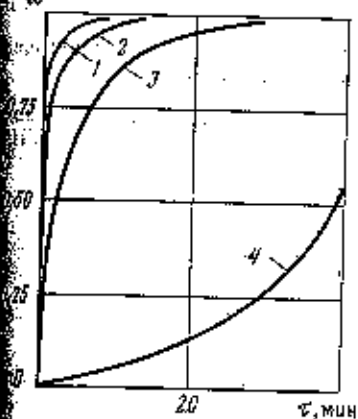
Первое гидрирование всех изученных сплавов при температуре 573—623 К и давлении водорода 3—5 МПа протекает полностью за 2—3 ч при этом не требуется предварительное тщательное измельчение, которое необходимо для полного протекания реакции гидрирования не только чистого магния, но и сплавов систем Mg-Ni и Mg-р. з. м. с аналогичным содержанием компонентов. Это свойство представляет особую важность для использования этих сплавов в качестве рабочего вещества для высокотемпературных аккумуляторов водорода и может быть объяснено дисперсной структурой, облегчающей протекание диффузионных процессов, и повышенной хрупкостью сплавов.

Фиг. 2. Кривые поглощения водорода активированными сплавами: 1 — спл. 4, 473 К; 2 — спл. 5, 473 К; 3 — спл. 4, 423 К; 4 — магний, 618 К

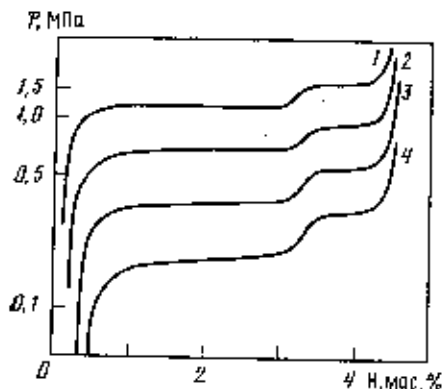


Фиг. 2

Фиг. 3. Кривые выделения водорода сплавами (при давлении 1 атм): 1 — спл. 4 при 623, 593 и 563 К соответственно; 4 — магний, 608 К (давление 3,8 атм)



Фиг. 3



Фиг. 4

На фиг. 2 приведены кривые поглощения водорода, а на фиг. 3 — его выделения некоторыми исследованными сплавами, прошедшими активацию в течение 4—5 циклов абсорбции — десорбции. Скорость гидрирования и дегидрирования исследованных сплавов значительно превосходят соответствующие характеристики для чистого магния и индивидуальных фаз, присутствующих в сплавах. При этом степень поглощения водорода α достигает значений, близких к единице, за несколько минут при температуре 423—473 К.

На изотермах десорбции гидридных фаз изученных сплавов (рис. 4) присутствуют два плато, отвечающие разложению MgH_2 и Mg_2NiH_4 при их протяженности определяется соотношением компонентов в исходном сплаве. Равновесные давления диссоциации указанных гидридных фаз и теплоты соответствующих фазовых превращений практически отличаются от литературных данных [8, 9], что свидетельствует о изменении поведения индивидуальных фаз в процессах абсорбции и десорбции водорода.

С использованием рентгенофазового и металлографического анализов установлено взаимодействие с водородом системы магний — металл — никель. Этой системе благодаря дисперсной эвтектической структуре, облегчающей протекание диффузионных процессов, и повышенной хрупкости активно гидрируются при температуре 423—473 К. Первоначальное гидрирование протекает полностью за 2—3 ч при температуре 573—623 К и не требует предварительного измельчения. Термодинамические характеристики процессов абсорбции — десорбции водорода сплавами определенной фазовой структурой и не отличаются от соответствующих параметров индивидуальных фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кароник В. В., Казаков Д. Н., Андриевский Р. А., Богачкова О. П. Фазовые равновесия в системе Mg-Mg₂La-Mg₂LaNi-Mg₂Ni и взаимодействие сплавов этой системы с водородом//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1984. Т. 20. № 2.
2. Кароник В. В., Казаков Д. Н., Андриевский Р. А., Богачкова О. П. Гидриды на основе магний-никель-лантановых сплавов//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1984. Т. 20. № 10.
3. Darriet V., Hbiba A., Pezat M. Substitution partielle du magnésium par le nickel ou le zinc dans le CeMg₁₂: application au stockage de l'hydrogène//J. Common Metals 1980. V. 75. № 1.
4. Рохлин Л. Л. Магниево-редкоземельные сплавы, содержащие редкоземельные металлы. М.: Наука, 1980.
5. Вербецкий В. Н., Клячкин С. Н., Семенов К. К. Взаимодействие сплавов системы магний-РЗМ с водородом//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1984. Т. 20. № 2.
6. Семенов К. К., Вербецкий В. Н., Митрохин С. В., Бурнашова В. В. Исследование взаимодействия с водородом интерметаллических соединений циркония, кристаллизующихся в структурных типах фаз Лавсса//ЖИХ. 1980. Т. 25. № 7.
7. Колесниченко В. Е., Кароник В. В., Песетаева О. А. Исследование тройной диаграммы состояния магний-никель-лантан в области, богатой магнием// Фазовые равновесия в металлических сплавах. М.: Металлургия, 1981.
8. Kennelley J. A., Varwig J. W., Myers H. W. Magnesium-hydrogen relationships//J. Phys. Chem. 1960. V. 64.
9. Reilly J. J., Wiswall R. H. The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg₂NiH₄//Inorg. Chem. 1968. V. 7. № 11.

Москва

Поступила в редакцию
2.VIII.84