

ВОДОРОД-АККУМУЛИРУЮЩИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Фурсиков П.В.^{*}, Борисов Д.Н., Тарасов Б.П.

Институт проблем химической физики Российской академии наук,
проспект акад. Семенова 1, г. Черноголовка, Московская область, 142432 Россия
^{*}Факс: +7 (496) 522 5401 E-mail: fpv@icp.ac.ru

Введение

Известно, что содержащие никель и редкоземельные металлы, многофазные сплавы на основе магния, такие как двойной и тройной эвтектические магниевые сплавы в системах Mg-Ni и Mg-Mm(La)-Ni, обладают большой водородосорбционной емкостью — до 5–6 масс. % [1]. Для улучшения кинетики сорбции-десорбции водорода необходимо уменьшить размер зерен магниевой матрицы в данных сплавах до субмикронного и нанодиапазонов, а также увеличить протяженность межфазных границ [2, 3]. Одним из способов достижения этой цели является предварительная модификация сплавов при помощи интенсивной пластической деформации, в частности, равноканальным угловым прессованием (РКУП) [4].

Для приготовления водород-аккумулирующих композитов в работе были использованы следующие магниевые сплавы: Mg-Ni массового состава в области двойной эвтектики 77 масс% Mg + 23 масс% Ni и Mg-Mm(La)-Ni массового состава в области тройной эвтектики 72 масс.% Mg + 8 масс.% Mm(La) + 20 масс.% Ni. Для дальнейшего улучшения кинетики взаимодействия материалов с водородом и повышения их циклической стабильности были использованы методики, приготовления композитов механохимической обработкой в планетарной шаровой мельнице смесей порошков гидридов модифицированных методом РКУП эвтектических магниевых сплавов и добавок гидридов обратимо взаимодействующих с водородом интерметаллических соединений типа AB₅, таких как La(Mm)Ni₅H₆ в количестве 10 масс %. Проводилось детальное изучение процесса взаимодействия водорода с разрабатываемыми материалами.

Результаты и обсуждение

Проведены металлографические исследования модифицированных методом РКУП эвтектических сплавов Mg-Ni и Mg-Mm(La)-Ni. Сделаны заключения, касающиеся

микроструктуры полученных сплавов. С использованием методов оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микронализа установлено пространственное распределение составляющих сплав фаз и элементов. Показано, что данные магниевые сплавы, модифицированные методом равноканального углового прессования, имеют преимущественно ламеллярную высокодисперсную структуру, а варьированием параметров метода РКУП можно увеличивать дисперсность структуры сплавов (рис. 1 и 2). Методом рентгенофазового анализа, проведенного с поверхности металлографических шлифов компактных образцов, выявлено наличие текстуры в модифицированных сплавах Mg-Ni двойной эвтектики. В структуре модифицированного эвтектического сплава Mg-Ni показано наличие небольшого количества третьей (наряду с Mg и Mg₂Ni) фазы MgNi₂, которая не подвергается гидрированию при условиях, в которых обе фазы Mg и Mg₂Ni взаимодействуют с водородом. Сравнение полученных результатов с имеющимися в литературе говорит о том, что фаза MgNi₂ отсутствует в эвтектических сплавах указанного состава.

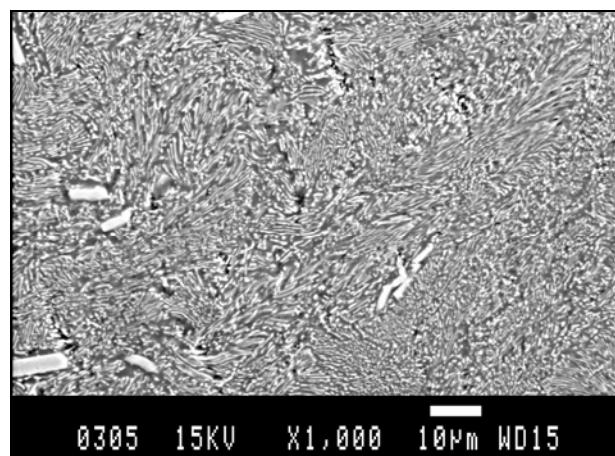


Рис. 1. Изображение СЭМ (во вторичных электронах) сплава Mg-Ni двойной эвтектики, модифицированного методом РКУП при 250°C (1 проход, 10 мм/мин).

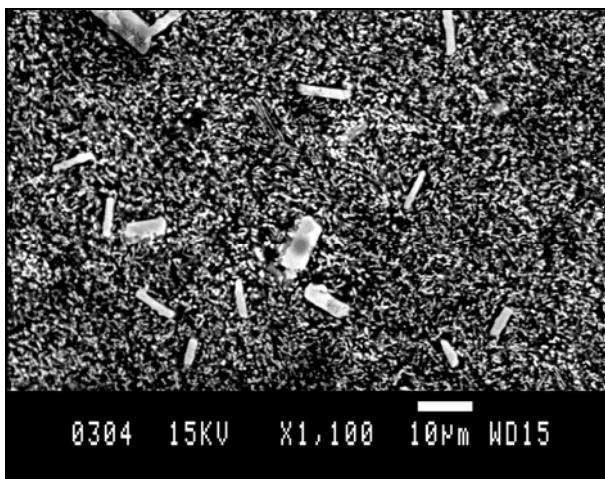


Рис. 2. Изображение СЭМ (во вторичных электронах) сплава Mg-Ni двойной эвтектики, модифицированного методом РКУП при 300°C (4 прохода, 15 мм/мин).

Исследованы водородосорбционные свойства модифицированных эвтектических сплавов магния. С использованием установки типа Сивертса были построены кривые поглощения и выделения водорода. Установлено, что эвтектические сплавы магния Mg-Ni и Mg-Mm(La)-Ni, модифицированные методом РКУП, обладают улучшенной кинетикой взаимодействия с водородом по сравнению с немодифицированными сплавами (рис. 3), что говорит о перспективности этих модифицированных сплавов для разработки на их основе материалов с улучшенными водородосорбционными характеристиками.

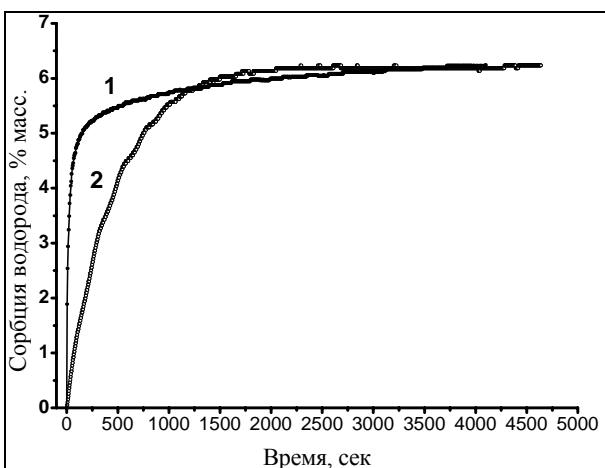


Рис. 3. Кривые поглощения водорода при температуре 350°C сплавом Mg-Ni двойной эвтектики, модифицированного (1) методом РКУП при 250°C, 1 проход, 10 мм/мин и исходного (2).

Исследована циклическая стабильность разработанных водород-аккумулирующих материалов в процессах «сорбция-десорбция» водорода. В отличие от методики высокоэнергетического помола в инертной атмосфере, предложенная в данной работе методика механохимической активации в атмосфере водорода существенно повышает циклическую стабильность порошковых гидридов на основе модифицированных сплавов тройной эвтектики Mg-La(Mm)-Ni и композитов на основе сплава Mg-Mm-Ni с 10%-ой добавкой интерметаллидов La(Mm)Ni₅.

Выводы

Разработанные водород-аккумулирующие композиционные материалы могут быть использованы для компактного и безопасного хранения водорода, для обеспечения питанием средне- и высокотемпературных водородно-воздушных топливных элементов, в качестве источника водорода в препаративной химии и катализе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 09-03-01135).

Литература

1. Тарасов БП, Лотоцкий МВ, Яртыс ВА. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулирования водорода. Росс. химический журнал 2006;50(6):34–48.
2. Løken S, Solberg JK, Mæhlen JP, Denys RV, Lototsky MV, Tarasov BP, Yartys VA. Nanostructured Mg-Mm-Ni hydrogen storage alloy: Structure–properties relationship. J. Alloys and Compounds 2007;446–447:114–120.
3. Tarasov BP, Fursikov PV, Borisov DN, Lototsky MV, Yartys VA, Pedersen AS. Metallography and Hydrogenation Behavior of The Alloy Mg-72 mass%-Ni-20 mass%-La-8 mass%. J. Alloys and Compounds 2007; 446–447:183–187.
4. Skripnyuk V, Rabkin E, Estrin Y, Lapovok R. The Effect of Ball Milling and Equal Channel Angular Pressing on the Hydrogen Absorption. Acta Materialia 2004;52:405–414.