

ДЕСТРУКЦИЯ ПРИ ГАЗОВОМ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ НАСЫЩЕНИИ ВОДОРОДОМ АМОРФНОГО СПЛАВА $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$

Савяк М.П., Геберт А.⁽¹⁾, Улеман М.⁽¹⁾, Солонин Ю.М.

Институт проблем материаловедения НАН Украины,
ул. Кржижановского 3, Киев, 03142 Украина

⁽¹⁾ Leibniz-Institute for Solid State and Materials Research (IFW) Dresden, P.O., Box 270016,
D-01171 Dresden, Germany

Введение

Процессы деструкции при насыщении магниевых сплавов водородом изучены недостаточно. В работе [1,2] авторы указывают, что процессы прямого и деструктивного гидрирования определяются термодинамическими характеристиками системы, температурой и давлением. J.J.Reili и R.H. Wiswall описали процессы деструктивного насыщения водородом интерметаллида Mg_2Cu в работе [3]. В работе [4] указывается, что полного разделения образовавшихся в результате гидрогенолиза гидрида и интерметаллического соединения не происходит. Такой материал представляет собой частицы с развитой поверхностью контакта между составляющими их компонентами. Нами представлены данные по деструктивному насыщению водородом аморфного сплава $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$.

Методика эксперимента

Магниево-медные сплавы $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$, в виде лент шириной 5мм и толщиной 30-60 мкм были приготовлены методом спиннингования в атмосфере Ar. Насыщение аморфных образцов водородом проводилось в щелочном растворе 0,1 N NaOH с добавками 5×10^{-5} mol/l As_2O_3 в катодной области с силой тока $i = -1$ mA/cm², а также в газовой фазе при давлении водорода 30 бар и температуре 200 и 300 °C. Образцы идентифицировались с помощью рентгеновской дифрактометрии в кобальтовом излучении. Количество водорода определялось с помощью водородного анализатора LECO 402.

Результаты и обсуждение

Электрохимическое насыщение аморфного сплава $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ водородом показало, что при комнатной температуре поглощение водорода сплавом приводит к распаду исходного соединения. В работе [5] представлены данные просвечивающей электронной микроскопии подтверждающие образование соединений: MgH_2 , YH_3 , Cu_2Mg .

Реакция $2Mg_2Cu + 3H_2 = Cu_2Mg + 3MgH_2$, (1) ($\Delta G_{298} = -7,3$ ккал/мол $\pm 1,1$ ккал/мол) протекает выше температуры 200°C. При комнатной температуре вплоть до 880 атм. реакция не происходит [3]. Не обнаружили авторы работы и тройных гидридов Mg_2CuH_2 . В этой же работе указаны теплоты образования при температуре 298°C для Mg_2Cu $4,0 \pm 1,1$ ккал/мол и для Cu_2Mg $5,4 \pm 1,1$ ккал/мол. Образование соединения Cu_2Mg при комнатной температуре термодинамически более выгодный процесс, т.к. ΔH более отрицательно по сравнению с Mg_2Cu , чем можно и объяснить отсутствие тройных гидридов Mg_2CuH_2 . С другой стороны, деструкция интерметаллида Mg_2Cu может протекать с образованием чистой меди по следующей реакции $Mg_2Cu + 2H_2 = Cu + 2MgH_2$ (2) ($\Delta G_{298} = -6,9$ ккал/мол). Реакция (2) более предпочтительна при комнатной температуре ($\Delta G_{562} = +1,6$ ккал/мол).

Возможно, при электрохимическом насыщении наряду с образованием Cu_2Mg и образуется свободная медь, о чем косвенно можно сделать вывод исходя из высокого содержания поглощенного водорода 4мас.% и результатов сканирующей микроскопии рис.1, где наблюдаются участки с повышенным содержанием меди (светлые участки).

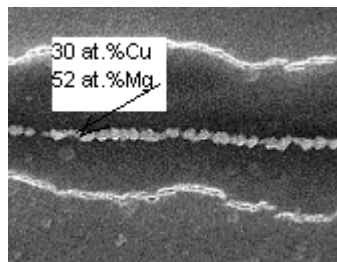


Рис.1 SEM фотографии сплава $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$, насыщенного до 4 мас.% водорода.

На рис.2 представлены рентгеновские дифрактограммы аморфного сплава $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$

после газового насыщения. Как видно из рисунка, при 200°C газовое насыщение водородом протекает совместно с процессами кристаллизации. При температуре 200°C насыщение проходит очень слабо и за 10 часов удается достичь емкости только 0,17 мас% водорода. На рентгеновских дифрактограммах зафиксировано фазу YH_2 и оксиды CuO , Cu_2O , Y_2O_3 , которые наблюдаются также при кристаллизации исходного сплава в атмосфере аргона. При температуре 300°C после часа насыщения оксиды меди восстанавливаются и процессы насыщения протекают интенсивнее. Однако оксиды Y , Mg остаются. Как видно из рис.2 (кр.3) при 300°C можно идентифицировать фазу YH_2 и следы MgH_2 . С увеличением времени выдержки количество фаз YH_2 и MgH_2 растет. При содержании водорода 1,2 мас.% еще сохраняется чистый Mg . Поэтому увеличение содержания фазы MgH_2 можно связывать как с реакцией $\text{Mg}_2\text{Cu} + \text{H}_2 = \text{Cu}_2\text{Mg} + \text{MgH}_2$ так и с реакцией $\text{Mg} + \text{H}_2 = \text{MgH}_2$. С увеличением содержания водорода на рентгенограммах заметно увеличивается количество фазы Cu_2Mg и исчезают линии Mg .

После 20 часов насыщения содержание водорода достигает 3.3 мас.%. Рентгеновский анализ полученных фаз представлен на рис 3.

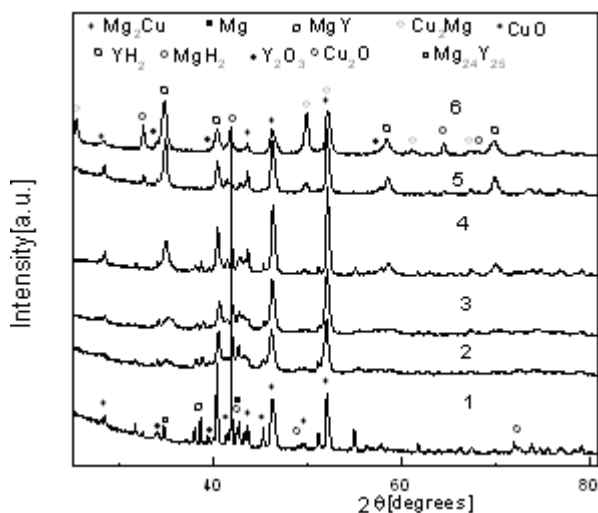


Рис.2. Рентгеновские дифрактограммы сплава $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}\text{H}_x$. Насыщения из газовой фазы при:
200°C (2)-5ч, 0,03 мас.%, (3)-10ч, 0,17 мас.%
300°C: (4)-1 ч, 0,26 мас.%; (5)-5ч, 1,26 мас.%,
(6)-10ч, 2,3 мас.%. (1) исходный сплав, нагретый в аргоне при 300°C.

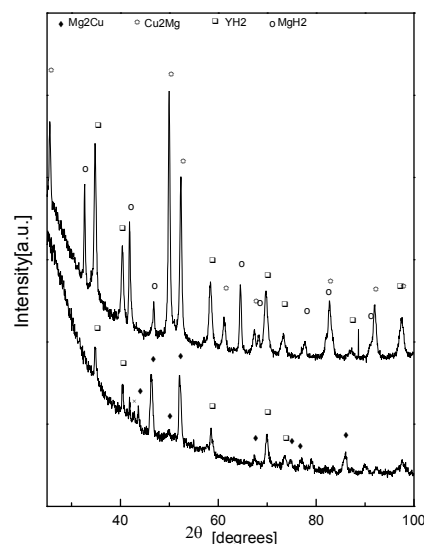


Рис.3. Рентгеновские дифрактограммы $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}\text{H}_x$, насыщенного из газовой фазы при 300°C в течение 20 час до 3,3 мас% водорода.

Выводы

Поглощение водорода сплавами магния, содержащими медь, приводит к их распаду с образованием фаз Cu_2Mg и MgH_2 как при электрохимическом, так и при газовом насыщении, что можно объяснить высокой диффузионной подвижностью свежевосстановленной меди. Нужно отметить, что насыщение аморфного сплава атомарным водородом способствует образованию фазы YH_3 , в то же время как при насыщении из газовой фазы образуется YH_2 .

Литература

1. Т.И. Братанич, Т.В. Пермякова, В.В.Скорород. Исследование процесса деструктивного гидрирования интерметаллидов. Порошковая металлургия. — 2004. — №11/12. — С.93-100.
2. Н.М. Власов, А.И. Соловей, И.И. Федик и др. Предельные возможности некоторых интерметаллических соединений по обратимой сорбции водорода. // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology ISJAE. — 2004. — N4. — C23—27.
3. J.J.Reilly. Z. Phys. Chemie NF 117 (1979) 155.
4. И.Г.Констанчук, Е.Ю.Иванов, В.В.Болдырев // Взаимодействие с водородом сплавов и интерметаллидов, полученных механохимическими методами. Успехи химии. — 1998. — **67**. — С. 7—75.
5. Savyak M., Hirny S, Bauer H-D, Uhlemann M., Eckert J., Schultz L., Gebert A. Electrochemical hydrogenation of $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ // J. Alloys and Comp. — 2004. — **364**. — P. 217—228.