

О. Г. Єршова

Дослідження впливу легування бором на десорбцію водню з механічних сплавів системи Mg–Fe–B–H

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. М. Солоніним)

Методом термодесорбційної спектроскопії (ТДС) досліджено вплив легування бором на процес десорбції водню і термічну стійкість гідридної фази MgH_2 механічних сплавів-композитів Mg + 10% (мас.) Fe + 5% (мас.) B та Mg + 10% (мас.) Fe + 10% (мас.) B, одержаних реактивним механічним сплавленням (РМС) при тиску водню 1,2 МПа. Встановлено, що додавання до магнію 5% (мас.) B впливає на розподіл водню по місцях його локалізації в гідридній фазі MgH_2 композиту і, як наслідок, на її термічну стійкість (в напрямку зменшення останньої).

Вважається, що найбільш перспективними та обнадійливими матеріалами, які зможуть задовольнити вимоги водневої енергетики як матеріали-накопичувачі водню, є металогідриди на основі магнію та його сплавів. Щоб забезпечити необхідні характеристики (серед яких головними є швидка кінетика гідрування-дегідрування при температурах, близьких до кімнатної, і тисках водню, близьких до нормального, низька термічна і висока циклічна стійкість) матеріалу для зберігання водню потрібен правильний вибір його хімічного складу і способу отримання, який дозволяв би водночас з процесом гідрування здійснювати процеси диспергування та легування, що можуть ефективно впливати на кінетику зворотної сорбції-десорбції водню і термодинамічну стабільність гідридної фази одержуваних композитів [1–3]. Бажано також, щоб вибраний спосіб дозволяв отримувати гідрид з необхідним розміром його часток (або кристалітів) у заданому структурному стані [4–6].

Метод реактивного механічного сплавлення (РМС) останніми роками інтенсивно вивчається [7–9] і використовується для отримання гідриду магнію MgH_2 з поліпшеною кінетикою абсорбції — десорбції водню і зниженою температурою його розкладання шляхом добавок до магнію різних металів, їх оксидів або сплавів. Цим методом РМС раніше нами був синтезований механічний сплав (МС) Mg + 10% (мас.) Fe з метою встановлення впливу заліза та ступеню диспергування МС на його термічну стійкість і температуру розкладання гідридних фаз системи Mg–Fe–H [10]. Було встановлено, що додавання заліза сприяє більш високому ступеню диспергування часток утвореного гідриду магнію, при якому спостерігається перерозподіл водню по місцях його локалізації (тобто перехід частини водню в нові місця з меншою енергією активації процесу його десорбції) і, як наслідок, зменшення термічної стійкості MgH_2 .

Метою подальших досліджень було вивчення впливу бору на термічну стійкість гідридної фази MgH_2 механічних сплавів системи Mg–Fe–B–H.

Методика експерименту. Механічній обробці в середовищі водню під тиском 1,2 МПа піддавали суміш порошків Mg+10% (мас.) Fe+5% (мас.) B (МС1) та Mg+10% (мас.) Fe+10% (мас.) B (МС2) протягом 5 год. Вихідні порошки Mg, Fe, B мали середній розмір часток 3,2; 10; 2 мікрон, відповідно. Механообробку здійснювали в кульовому млині при швидкості обертання 1200 об/хв. Співвідношення маси металічних куль до маси оброблюваної суміші порошків становило 20 : 1. Джерелом високочистого водню був металогідрид $TiFeH_x$.

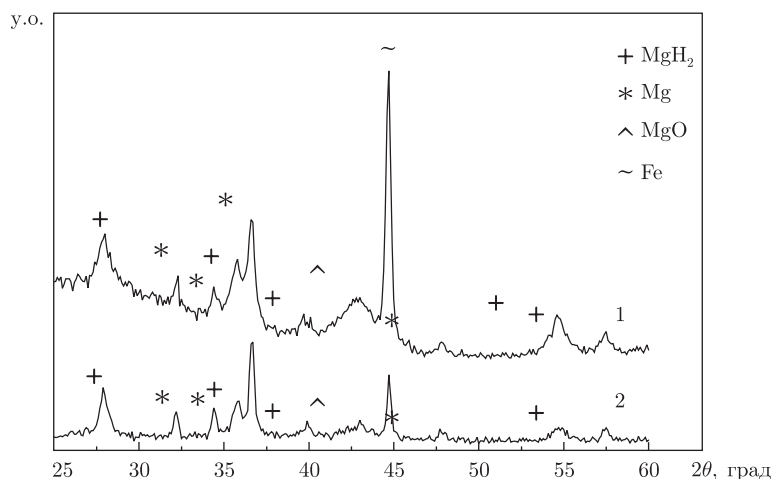


Рис. 1. Дифрактограми від зразків після РМС Mg + 10% (мас.) Fe + 5% (мас.) В (крива 1) та Mg + 10% (мас.) Fe + 10% (мас.) В (крива 2)

Термічний розклад гідридної фази MgH_2 , що входить до складу зразків, одержаних МС, проводили в скляно-кварцевій установці типу Сівертса в середовищі водню при його постійному нормальному тиску. Установка забезпечувала рівномірний нагрів зразка МС із заданою швидкістю та автоматичний запис кривої залежності кількості виділеного водню при розкладанні гідриду від його температури (криві термодесорбції).

Рентгенофазовий аналіз зразків МС проводили на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-3 М в $Cu K\alpha$ випромінюванні з графітним монохроматором.

Результати та обговорення. Аналіз наведених на рис. 1 (криві 1, 2) рентгенівських дифракційних спектрів дозволяє відзначити, що в результаті застосування методу РМС утворилися механічні сплави-композити МС1 і МС2, до складу яких увійшла гідридна фаза MgH_2 (в кількості близько 45–50% від загальної ваги оброблюваної суміші), про що свідчать її дифракційні лінії на обох кривих. На дифрактограмі від зразка МС1 (рис. 1, крива 1), окрім дифракційних ліній MgH_2 і Mg, виявлені також рефлекси α -фази заліза та MgO. Ці ж фази присутні і в зразку МС2 (рис. 1, крива 2). Вищевказана механічна обробка протягом 5 годин в атмосфері водню призвела також до значного диспергування часток порошоків механічних сплавів. Їх розмір, судячи з виміряної питомої поверхні, зменшився з 2,1 до 0,35 мкм у випадку МС1 і з 2,2 до 0,4 мкм — у випадку МС2.

Результати вивчення методом термодесорбційної спектроскопії процесу десорбції водню з отриманих механічних сплавів МС1 і МС2, їх термічної стійкості наведені на рис. 2 у вигляді кривих залежності об'єму $V(T)$ десорбованого водню від температури зразка МС при його лінійному нагріві (криві термодесорбції) та на рис. 3, а, б у вигляді кривих залежності $dV(T)/dT$ від температури (спектри термодесорбції). Для порівняння на рис. 2 наведена також крива, а на рис. 3, а, б — спектр термодесорбції водню з механічного сплаву Mg + 10% (мас.) Fe (без бору) [10], який отримували в тих же умовах і тим же методом РМС, що і МС1 та МС2.

Якщо зіставити криву десорбції водню із зразка МС1 (крива 1 на рис. 2) з кривою десорбції, яка належить механічному сплаву Mg + 10% (мас.) Fe (крива 3 на рис. 2), можна помітити, що крива 1 завдяки більш крутому своєму ходу в області найбільш інтенсивного виділення водню (тобто в точці А перегину на крутому підйомі кривої десорбції) помітно

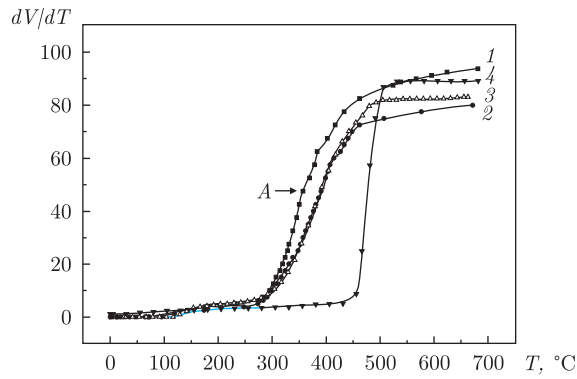


Рис. 2. Криві термодесорбції водню з гідридної фази механічних сплавів МС1 (крива 1), МС2 (крива 2), механічного сплаву Mg + 10% (мас.) Fe (крива 3) та гідриду MgH₂, отриманих гідруванням із газової фази (крива 4)

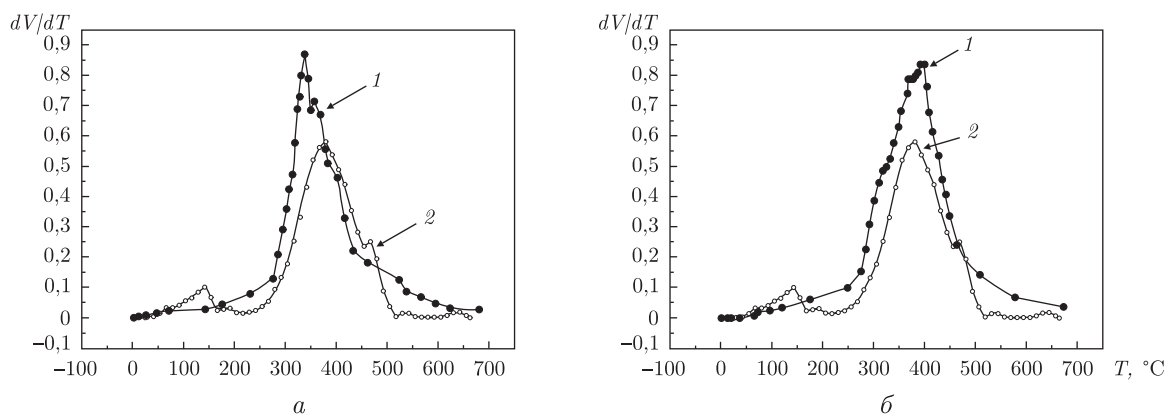


Рис. 3. Спектр термодесорбції водню з гідридної фази MgH₂ механічного сплаву МС1 (крива 1) та механічного сплаву Mg + 10% (мас.) Fe (крива 2) (а); механічного сплаву МС2 (крива 1) та MgH₂ механічного сплаву Mg + 10% (мас.) Fe (крива 2) (б)

зсунута в бік низьких температур майже на 45° відносно кривої 3, тобто відносно кривої десорбції, що належить механічному сплаву, в якому бор відсутній. Цей зсув в бік низьких температур кривої десорбції водню з МС1 відображає зниження термічної стійкості останнього, яке може бути віднесене на рахунок бору, що входить до складу МС1, і який, можна припустити, запобігає агломерації часток магнію і сприяє в процесі РМС більш істотному диспергуванню порошку механічного сплаву і накопиченню різного роду дефектів та спотворень кристалічної ґратки гідриду магнію, а відтак — і більш істотному перерозподілу водню по місцях його локалізації в гідридній фазі MgH₂ сплаву-композита МС1. Зроблене припущення знаходить своє експериментальне підтвердження, якщо звернути увагу на суттєву відмінність спектра десорбції МС1 (рис. 3, а, крива 1) від спектра десорбції механічного сплаву Mg + 10% (мас.) Fe (рис. 3, а, крива 2). Вона полягає в тому, що в спектрі десорбції МС1 пік з найбільшою амплітудою спостерігається при більш низькій температурі (338 °С) порівняно з спектром десорбції механічного сплаву Mg + 10% (мас.) Fe, в якому максимальну амплітуду має пік при температурі 380 °С. Вказана відмінність і відображає більш істотний перерозподіл водню по місцях його локалізації у випадку МС1 завдяки додаванню до його складу 5% (мас.) бору. Як видно з рис. 2 і 3, б, додавання 10% (мас.)

бору не призводить до зниження термічної стійкості МС2, як це мало місце у випадку МС1, що вказує на залежність величини спостережуваного ефекту від кількості бору, що додається.

Таким чином, встановлений зсув термодесорбційної кривої в бік низьких температур, що відображає зниження термічної стійкості гідридної фази механічного сплаву Mg + 10% (мас.) Fe + 5% (мас.) В, слід вважати експериментально встановленим ефектом впливу бору на термічну стійкість фази MgH₂, отриманої РМС. Щодо механізму вказаного впливу, бор відіграє значну роль в генерації нових занятих воднем місць осідлості.

1. *Doppiu S., Solsona P., Spassov T. et al.* Thermodynamic properties and absorption – desorption kinetics of Mg₈₇Ni₁₀Al₃ alloy synthesized by reactive ball milling under H₂ atmosphere // J. of Alloys and Compd. – 2005. – **404–406**. – P. 98–103.
2. *Ershova O., Dobrovolsky V., Solonin Yu., Morozova R.* About manner and mechanisms of reduction of thermal firmness of Mg, Ti, Y – based mechanical alloys // Proc. of IX Int. Conf. Hydrogen Mater. Science & Chem. of Carbon Nanomater (ICHM'S 2005). – Sevastopol, Ukraine, 2005.
3. *Dobrovolsky V. D.* The Correlation between ionicity of metal-hydrogen bonds in hydrides and their thermal firmness // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Materials. – Springer, 2007. – P. 421–428.
4. *Зубов В. И.* Некоторые размерные эффекты и свойства ультрадисперсных систем // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 1991. – **36**, № 2. – С. 133–136.
5. *Андреевский Р. А., Глезер А. М.* Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. 1. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления // Физика металлов и металловедения. – 1999. – **88**, № 1. – С. 50–73.
6. *Zaluska L., Zaluski A., Strom-Olsen J. O.* Nanocrystalline metal hydrides // J. Alloys Comp. – 1997. – **253–254**. – P. 70–79.
7. *Chen Y., Williams J. S.* Formation of metal hydrides by mechanical alloying // Ibid. – 1995. – **217**. – P. 181–184.
8. *Huot J., Akiba E., Takada T.* Mechanical alloying of Mg–Ni compounds under hydrogen and inert atmosphere // Ibid. – 1995. – **231**. – P. 815–819.
9. *Bobet J.-L., Akiba E., Darriet B.* Study of Mg–M (M = Co, Ni & Fe) mixture elaborated by reactive mechanical alloying: hydrogen sorption properties // Int. J. Hydrogen Energy. – 2001. – **26**. – P. 493–501.
10. *Dobrovolsky V. D., Ershova O. G., Solonin Yu. M., Gorbachuk N. P.* Thermal stability of hydride phase obtained by mechanical treatment of Mg – 10 mas % Fe in hydrogen under pressure // Powder. Met. Ceram. – 2006. – **45**. – P. 381–386.

*Інститут проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 20.06.2011

O. G. Ershova

A study of the influence of alloying with boron upon H-desorption from Mg–Fe–B–H system mechanical alloys

Influence of alloying with boron upon the desorption of H₂ and the thermal stability of the hydride phases of mechanical alloys Mg + 10 mas. % Fe + 5 wt. % B and Mg + 10 mas. % Fe + 10 wt. % B produced by the reactive mechanical alloying in hydrogen under pressure of 1.2 MPa has been studied by the method of thermodesorption spectroscopy. It is established that the addition of 5 wt. % B to Mg powder influence the hydrogen distribution over location sites in the hydride phase and decreases the thermal stability.