

ПОРОГОВЫЙ ХАРАКТЕР ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕСОРБЦИИ ДЕЙТЕРИЯ ИЗ Mg-Zr КОМПОЗИТОВ

*И. М. Неклюдов, А. Н. Морозов, В. Г. Кулиш, В. И. Журба, Н. С. Ломино,
В. Д. Овчаренко, А. С. Куприн, И. В. Колодий, А. Г. Галицкий*

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Украина
morozov@kipt.kharkov.ua

Методом плазменного напыления изготовлены композиционные материалы системы Mg-Zr и изучены температуры десорбции ионно-имплантированного дейтерия в зависимости от концентрации компонент. Выявлено, что введение примеси Zr к магнию приводит к значительному снижению температуры десорбции дейтерия (~ 400 К) в сравнении с выделением из образцов магния. Ступенчатый вид кривой зависимости температуры максимума термоактивированного выделения дейтерия из магний-циркониевых композитов с изменением содержания циркония в этих соединениях свидетельствует о наличии двух разных структурных состояний системы Mg-Zr в зависимости от соотношения компонент. Полученные данные по десорбции водорода на примере композитов Mg-Zr свидетельствуют о перспективности поиска материалов накопителей водорода, в составе которых имеются химические элементы с низкой растворимостью в компонентах сплава.

Введение

Сплавы на основе магния являются перспективными с точки зрения современных требований к системам металлгидридного хранения водорода с низкой себестоимостью. Свидетельством значительного научного и прикладного интереса является значительный рост количества публикаций [1–11] и докладов на конференциях [12–16], посвященных изучению поведения водорода в сплавах на основе магния. Однако их использование сопровождается трудностями, одной из которых есть высокая температура десорбции водорода из сплавов, которая находится в пределах 500–600 К.

На наш взгляд, заслуживают внимание композиционные материалы в составе которых имеется повышенная концентрация химических элементов, которые имеют низкую растворимость или вообще не взаимодействуют с компонентами композита. Получение и исследование таких композиционных материалов может привести к проявлению непредсказуемых свойств. Согласно диаграмме состояния системы Mg-Zr [17] никаких соединений между Mg и Zr не образуется. Сообщение о существовании соединения Mg₂Zr, полученное О. А. Карсоном и Д. Т. Аустином [18] дальнейшими экспериментами И. М. Васеева и Н. Дж. Браина [19] не было подтверждено. При этом М. Хансен [20]

ставит под сомнение соответствие образцов, исследованных в работе [18], понятию «истинного сплава». В данной работе методом плазменного напыления изготовлены композиционные материалы системы Mg-Zr и изучены температуры десорбции ионно-имплантированного дейтерия в зависимости от концентрации компонент.

Эксперимент

Для получения композитов системы Mg-Zr с разным содержанием магния и циркония использовался метод плазменного распыления – напыления компонент сплава (рис. 1), позволивший поатомным напылением компонент создать композиты с высокой концентрацией нерастворимых компонент.

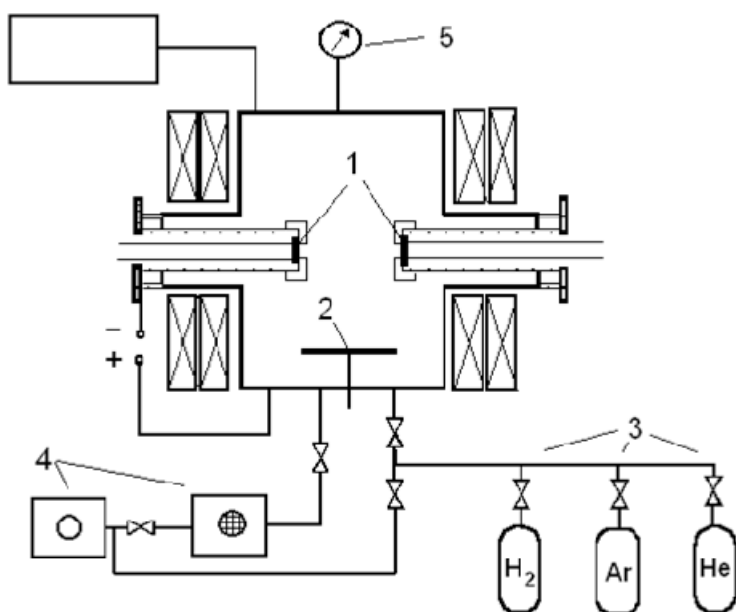


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для изготовления образцов методом плазменного распыления-напыления компонент сплава: 1 – катоды из металлов, которые распыляются – магния и циркония; 2 – держатель образцов; 3 – баллоны с газами; 4 – форвакуумный и высоковакуумный насосы; 5 – измеритель давления

Расстояние между катодами ~ 240 мм. Нанесение магний-циркониевого композита толщиной 1–3 мкм осуществлялось на фольги из молибдена толщиной $\delta \sim 0,2$ мм, шириной 10 мм и длиной 250 мм, которые располагались между катодными узлами установки. Параллельно с молибденовыми фольгами располагались медные пластинки размером 10×10 мм², которые служили эталонами для определения толщины полученных образцов гравиметрическим методом и концентрации компонент сплава методом рентгено-флуоресцентного анализа.

На рис. 2 приведен график зависимости концентрации магния в компонентах системы Mg-Zr, измеренных методом рентгено-флуоресцентного анализа в зависимости от расстояния между магниевым и циркониевым катодами. Из полученных лент вырезались образцы размером $10 \times 5 \text{ мм}^2$, которые в дальнейшем использовались для исследований. В зависимости от положения образца между катодами определялась средняя концентрация компонент композита.

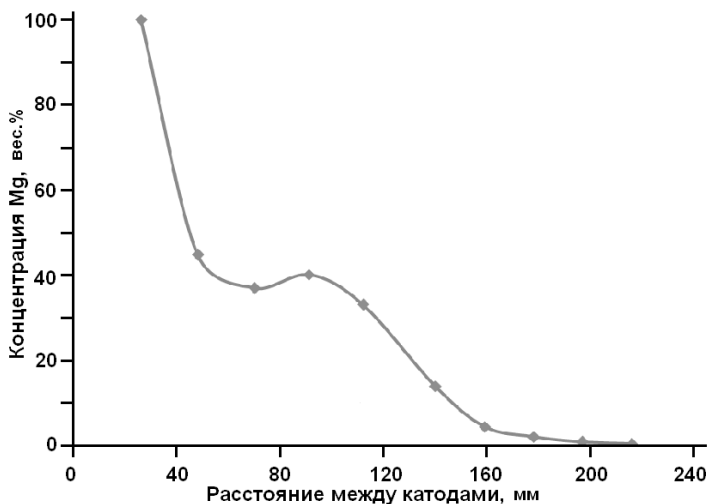


Рис. 2. Зависимость концентрации магния в образцах композитов системы Mg-Zr от расстояния между магниевым и циркониевым катодами

Изучение температурных диапазонов десорбции дейтерия осуществлялось методом термодесорбционной спектроскопии. Дозированное введение дейтерия осуществлялось имплантацией ионов D_2^+ энергией 14 кэВ плотностью тока $\sim 5 \text{ мкА/см}^2$. С целью уменьшения влияния фонового водорода, имеющегося в образцах и в камере мишеней, в экспериментах использовался изотоп водорода – дейтерий. Образцы крепились на фольги-нагреватели из циркония размером $5 \times 45 \times 0,3 \text{ мм}^3$. Измерение температуры осуществлялось вольфрам-рениевой термопарой ВР5/10, прикрепленной к нагревателю.

Результаты и обсуждения

На рис. 3 представлены спектры термодесорбции дейтерия из магний-циркониевых композитов состава $Mg_{01}Zr_{99}$, $Mg_{44}Zr_{56}$, $Mg_{69}Zr_{31}$, $Mg_{73}Zr_{27}$ и $Mg_{99}Zr_{01}$.

Экспериментально установлено, что увеличение концентрации магния до величины $\sim 69 \text{ ат. \%}$, практически не приводит к изменению структурного состояния композиционного соединения, о чем свидетельствуют спектры термодесорбции дейтерия, которые практически идентичные. Температурный диапазон десорбции дейтерия из этих магний-циркониевых композитов, с высоким

содержимым циркония, лежит в области фазового перехода α -Zr \rightarrow β -Zr. Точнее, выделение дейтерия завершается на его температурной границе.

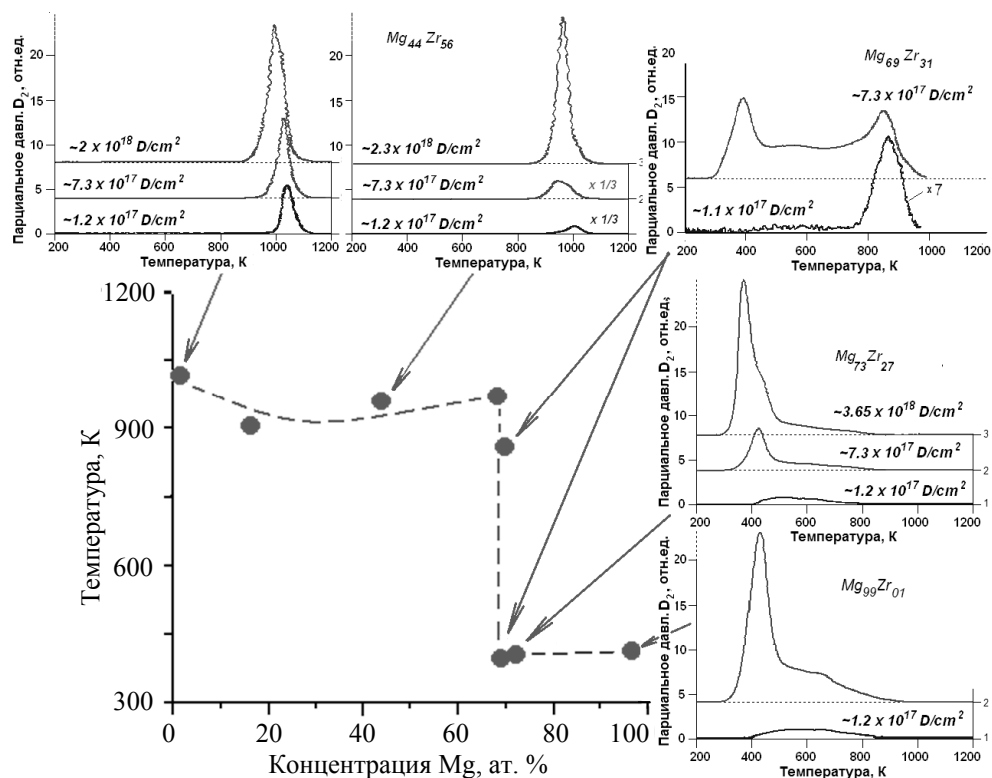


Рис. 3. Зависимость температуры максимума термоактивированного выделения дейтерия от состава Mg-Zr композитов. Доза дейтерия $\sim 7,3 \times 10^{17}$ D/cm², $T_{\text{обл.}} \sim 100$ K

Сравнение со спектром термоактивированного выделения дейтерия из массивных образцов циркония [22–23], указывает на особенности поведения водорода в образцах композита, полученного методом плазменного распыления-напыления на молибденовых подложках, которое проявляется в отсутствии фазового перехода даже при незначительных концентрациях магния порядка ~ 1 ат. %. Также для магний-циркониевых композитов на подложке, полученных этим способом, в данном диапазоне концентраций компонент характерным признаком является отсутствие газовыделения обусловленного распадом гидридов компонент, согласно фазовым диаграммам состояния систем Mg-H и Zr-H. То есть наличие молибденовой подложки для магний-циркониевого композита толщиной порядка 1–3 мкм делает не возможными любые изменения его структурного состояния.

Согласно диаграмме состояния системы Mo-Zr, установлено существование твердого раствора циркония в молибдене [24]. Указанное приводит к мнению, что дейтерий в магний-циркониевом композите с содержанием циркония не ниже 31 ат. % находится в состоянии пресыщенного твердого раствора. Учитывая, что максимумы скорости выделения имплантированного дейтерия

приходится на температурные интервалы, которые превышают температуру плавления магния, и неизменность характера термодесорбционного спектра при снижении содержания циркония, следует отметить, что выделение дейтерия в данном диапазоне температур происходит при распаде твердого раствора дейтерия в цирконии. То есть в этом диапазоне концентраций компонент магний-циркониевых композитов определяющая роль в характере взаимодействия с водородом принадлежит цирконию. Однопиковый характер спектра термодесорбции дейтерия говорит об однородности структурного состояния композитов в этом диапазоне значений концентраций компонент, который указывает на перспективность, с точки зрения однородности структуры, получение магний-циркониевых композитов разного соотношения компонент плазменным методом напыления – распылением. В спектрах термодесорбции ионно-имплантированного дейтерия из магний-циркониевого композита состава $Mg_{69}Zr_{31}$ рядом с основным пиком термодесорбции дейтерия в результате развала твердого раствора дейтерия в α -Zr появился дополнительный, незначительный по интенсивности более низкотемпературный пологий пик с переменной энергией активации десорбции дейтерия, который в спектре наблюдается начиная практически от температуры имплантации, это свидетельствует об изменении структурного состояния магний-титанового композита в случае состава $Mg_{69}Zr_{31}$.

Дальнейшее, даже незначительное, увеличение содержания магния в магний-циркониевых композитах приводит к качественным изменениям спектра термоактивированного выделения дейтерия. Например, рост концентрации магния в магний-циркониевом композите при соотношении компонент $Mg_{70}Zr_{30}$, проявляется в снижении на ~ 150 К температуры десорбции высокотемпературной составляющей интегрального спектра газовыделения дейтерия при сохранении небольшого по интенсивности пологого плато десорбции дейтерия в температурном диапазоне 400–750 К. То есть, если композит состава $Mg_{69}Zr_{31}$ является предельным с точки зрения завершения превалирующего влияния циркониевой компоненты на захват и удержание дейтерия в магний-циркониевых композитах, полученных методом плазменного распыления – напыления, то композит состава $Mg_{70}Zr_{30}$ определяет кардинальное изменение структурного состояния композита.

Как представлено выше, в магний-циркониевых композитах состава $Mg_{17}Zr_{83}$, $Mg_{44}Zr_{56}$, $Mg_{69}Zr_{31}$ и цирконии на молибденовых подложках максимум десорбции дейтерия приходится на диапазон температур в пределах ~ 1000 К, что, согласно фазовым диаграммам состояния систем Zr-H и Mg-H, отвечает распаду твердого раствора дейтерия в α -Zr. Термодесорбция ионно-имплантированного дейтерия из магний-циркониевого композита состава $Mg_{70}Zr_{30}$ показала смещение высокотемпературного выделения дейтерия в более низкотемпературную область от температуры максимума ~ 870 К к температуре максимума ~ 400 К. Сложность выяснения природы десорбции дейтерия (температура максимума ~ 870 К) связана с тем, что данный диапазон температур отвечает, согласно фазовым диаграммам состояния систем Zr-H и Mg-H и спектрам термодесорбции дейтерия из циркония и магния, выделению

дейтерия при распаде как гидрида циркония, так и твердого раствора дейтерия в магнии. Отсутствие термодесорбции дейтерия из магний-циркониевых композитов с большим содержанием магниевой компоненты свидетельствует, что выделение дейтерия в данном диапазоне температуры связаны с циркониевой компонентой и отвечает десорбции дейтерия при распаде гидрида циркония. Условием, которое обеспечивает образование гидрида циркония в нашем случае для магний-циркониевого композита состава $Mg_{70}Zr_{30}$ служит высокая концентрация магния, наличие которой уменьшило влияние подложки, которая препятствовала каким-нибудь структурным преобразованиям в цирконии и магний-циркониевых композитах состава с меньшим содержанием магния $Zr_{31+x}Mg_{69-x}$.

Наличие низкотемпературного пика и протяжной области десорбции дейтерия свидетельствует о наличии в магний-циркониевых композитах еще двух разных структурных состояний. Одним из них есть аморфный слой на границе раздела подложка-композит. Низкотемпературный пик, как будет показано ниже, связан с влиянием магниевой компоненты на захват и удержание водорода в магний-циркониевых композитах.

Увеличение дозы внедренного дейтерия сопровождается перестройками в структуре композита и, судя по спектру термодесорбции, можно утверждать, что композит состава $Mg_{73}Zr_{27}$ имеет свою индивидуальную структуру. Об этом можно судить исходя из результатов исследований, которые свидетельствуют, что увеличение концентрации магниевой компонента существенно меняет свойства материала и, соответственно, закон поведения дейтерия в композите. При этом теряет преобладающую роль циркониевая компонента и, соответственно, преобладающую роль определяет магниевая компонента.

Спектры термодесорбции ионно-имплантированного дейтерия из образцов магний-циркониевых композитов состава $Mg_{73}Zr_{27}$, $Mg_{99}Zr_{01}$ имеют существенные отличия по сравнению со спектрами из композитов с содержанием циркония не ниже 31 ат. %. В отличие от «однопикового» характера спектра выделения дейтерия из магний-циркониевых композитов состава $Mg_{01}Zr_{99}$, $Mg_{17}Zr_{83}$, $Mg_{44}Zr_{56}$ и $Mg_{69}Zr_{31}$, спектр десорбции дейтерия из композита $Mg_{73}Zr_{27}$ имеет более сложную протяженную по температуре структуру.

Внедрение низкой концентрации дейтерия ($D \sim 1,2 \times 10^{17} D/cm^2$) в спектре отображается как небольшая по интенсивности широкая область десорбции дейтерия с нечетко проявленными пиками десорбции. Указанное приводит к мнению, что магний-циркониевые композиты с содержанием циркония ниже 31 ат. % находятся в аморфном состоянии характерную особенность которого отображает спектр десорбции внедренного дейтерия в виде непрерывной десорбции в температурном диапазоне 400–800 К.

Увеличение дозы введенного дейтерия сопровождается появлением в спектре термодесорбции дополнительного низкотемпературного пика, который с ростом дозы введенного дейтерия становится преобладающим и имеет температуру максимума десорбции основного низкотемпературного пика ~ 400 К. Это свидетельствует в значительном снижении температуры десорбции дейтерия из магний-циркониевых композитов с концентрацией циркония

ниже 27 ат. %. Концентрация дейтерия в магний-циркониевых композитах которые находятся в аморфном состоянии, согласно проведенным оценкам, составляет несколько процентов. Превышение этой концентрации сопровождается вмешательством внедренного дейтерия в структурное состояние композита и образованию гидрида магния, температура распада которого, происходит при температуре ~ 400 К.

Рентгеноструктурные исследования показали, что образцы системы Mg-Zr рентгеноаморфные. На рентгенограммах видны только интенсивные линии от молибденовой площадки и фон. Имплантация дейтерия не внесла изменений в рентгенограммы.

Для композита состава $Mg_{73}Zr_{27}$ зависимость общего количества десорбированного дейтерия от дозы облучения показывает почти линейный рост (см. рис. 4), который свидетельствует в перспективности дальнейших исследований водородо-аккумулирующих свойств магний – циркониевых композитов.

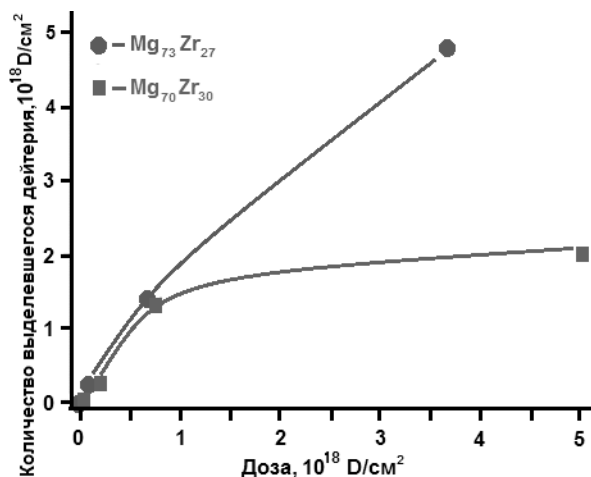


Рис. 4. Зависимость общего количества десорбированного дейтерия от дозы облучения для композитов состава $Mg_{70}Zr_{30}$ и $Mg_{73}Zr_{27}$

Наблюдается, как минимум, два температурных диапазона максимума скорости десорбции дейтерия из магний-циркониевых композитов $Mg_{100-x}Zr_x$: для $x < 30$ ат. % и для $x > 30$ ат. %. На рис. 3 графически представлено соответствие температурных диапазонов максимума скорости десорбции дейтерия от содержания циркония в исследованных образцах. Зависимость температуры максимумов термоактивированного выделения дейтерия от относительного состава компонент магний-циркониевых композитов демонстрирует пороговый характер температурного выделения одной и той же дозы имплантированного дейтерия в зависимости от состава магний-циркониевого композита. Для наглядности приведены спектры дейтерия.

Выводы

Выявлено, что введение примеси Zr к магнию приводит к значительному снижению температуры десорбции дейтерия (~ 400 К) по сравнению с выделением из образцов магния. Ступенчатый вид кривой зависимости температуры максимума термоактивированного выделения дейтерия из магниевых композитов с изменением содержания магния в этих соединениях свидетельствует о наличии двух разных структурных состояний системы Mg-Zr в зависимости от соотношения компонент.

Полученные данные по десорбции водорода на примере соединений Mg-Zr свидетельствуют о перспективности поиска материалов накопителей водорода, в составе которых имеются химические элементы с низкой растворимостью в компонентах сплава.

Благодарности

Это исследование выполнено при финансовой поддержке целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Водород в альтернативной энергетике и новейших технологиях», проект № 26.

Список литературы

1. Asano K., Enoki H., Akiba E. Synthesis of Mg–Ti FCC hydrides from Mg–Ti BCC alloys // *J. Alloys Compd.* 478 (2009) 117–120.
2. Jain I. P., Lal C., Jain A. Hydrogen storage in Mg: A most promising material // *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 5133–5144.
3. Amirhiz B. S., Danaie M., Mitlin D. The influence of SWCNT-metallic nanoparticle mixtures on the desorption properties of milled MgH₂ powders // *Nanotechnol.* 20, 2009, 204016 (13pp).
4. Danaie M., Tao S. X., Kalisvaart P., Mitlin D. Analysis of deformation twins and the partially dehydrogenated microstructure in nanocrystalline magnesium hydride (MgH₂) powder // *Acta Mater.* 58 (2010) 3162–3172.
5. Checchetto R., Bazzanella N., Miotello A., Mengucci P. Catalytic properties on the hydrogen desorption process of metallic additives dispersed in the MgH₂ matrix. *J. Alloys Compd.* 446–447 (2007) 58–62.
6. Gu H., Zhu Y., Li L. Effect of La/Ni ratio on hydrogen storage properties of Mg-Ni-La system prepared by hydriding combustion synthesis followed by mechanical milling // *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 2008, 2970–2974.
7. Kwon S., Baek S., Mumm D., Hong S., Song M. Enhancement of the hydrogen storage characteristics of Mg by reactive mechanical grinding with Ni, Fe and Ti // *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 2008, 4586–4592.
8. Milanese C., Girella A., Bruni G., Cofrancesco P., Berbenni V., Villa M., Matteazzi P., Marini A. Reactivity and hydrogen storage performances of magnesium–nickel–copper ternary mixtures prepared by reactive mechanical grinding // *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 2008, 4593–4606.

9. Vermeulen P., Graat P. C. J., Wondergem H. J., Notten P. H. L. Crystal structures of Mg_yTi_{100-y} thin film alloys in the as-deposited and hydrogenated state // *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 2008, 5646–5650.
10. Zlotea C., Sahlberg M., Ozbilen S., Moretto P., Andersson Y. Hydrogen desorption studies of the $Mg_{24}Y_5$ -H system: Formation of Mg tubes, kinetics and cycling effects // *Acta Mater.* 56 (2008) 2421–2428.
11. Chen M., Yang X-B., Cui J., Tang J-J., Gan L-Y., Zhu M., Zhao Y-J. Stability of transition metals on Mg(0001) surfaces and their effects on hydrogen adsorption // *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012) 309–317.
12. International Symposium on Metal-Hydrogen Systems – Fundamentals and Applications (MH2008), Reykjavik, Iceland; (MH2010), Москва, Россия.
13. Symposium «Nano- and Surface Science approaches to production and storage of hydrogen», Nov. 14–19, 2010, Netherlands.
14. Международные конференции «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM», Саров (2001, 2004), Санкт-Петербург (2007), Воронеж (2010), Россия.
15. Международные конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов». Севастополь (2005), Судак (2007), Ялта (2009), Украина.
16. International Hydrogen Conference «Effects of Hydrogen on Materials», September 7–10, 2008, Sandia National Laboratories, Livermore, CA 94550, USA.
17. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под ред. Н. П. Лякишева / Том 2. М.: Машиностроение. 1997. С. 349–351
18. Carson O. A., Austin D. T. *Can. Mining J.*, 73, 1952, 70–75.
19. Vesey I. M., Bray H. J., *J. Inst. Met.* 1964. Vol. 92, N 11, 383–384.
20. Хансен М., Андерко К.. Структуры двойных сплавов, v. 2, Москва, 1962, 1487 p.
21. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник/Под ред. Н. П. Лякишева / Том 2. М.: Машиностроение. 1997. С. 470–473.
22. Zr-D материаловед.
23. Zr-D*IHISM.
24. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под ред. Н. П. Лякишева / Том 2. М.: Машиностроение. 1997. С. 470–473.