

А. Л. Габов¹, И. С. Белослудцев¹,
Н. А. Медведева¹, Н. Е. Скрыбина¹, Д. Фрушар²

¹Пермский государственный национальный
исследовательский университет,
614990, Пермь, ул. Букирева, 15.
E-mail: info@psu.ru

²Институт Л. Нееля, НЦНИ, ВР 166, 38042,
Гренобль, Франция

Влияние микроструктуры сплавов на основе магния на катодное выделение водорода*

Исследована эволюция зеренной структуры магниевых сплавов в процессе равноканального углового прессования (РКУП) при 200 °С. Объектом исследования служили образцы чистого магния и сплавы на его основе – AZ31 (96 % Mg, 3 % Al, 1 % Zn, вес. %) и ZK60 (94 % Mg, 5.5 % Zn, 0.5 % Zr, вес. %). Показано, что РКУП приводит к формированию сильно неоднородной структуры. Установлено, что деформация не оказывает влияния на кинетику реакции выделения водорода (РВВ), но оказывает воздействие на скорость катодного процесса. Сплав AZ31 является более эффективным катодным материалом в щелочных средах по сравнению с магнием и сплавом ZK60. Показано, что каталитическую активность материалов можно увеличить введением большего количества алюминия или деформацией, реализуемой, например, при помощи равноканального углового прессования.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Пермского края (соглашение № С-26/2011).

© Габов А. Л., Белослудцев И. С., Медведева Н. А., Скрыбина Н. Е., Фрушар Д., 2014

Введение

Усиление парникового эффекта, выбросов выхлопных газов в атмосферу и прогнозируемый дефицит ископаемых топлив обуславливают общемировую заинтересованность в новом и в «зеленом» топливе. В настоящее время действительно возможно получать энергию не из нефти и газа, а от альтернативных источников энергии (биотопливо, энергия солнца,

ветра и др.). При этом возникает необходимость эффективного хранения и транспортировки энергии [1, 2]. Металлогидридный способ хранения часто рассматривается как один из самых эффективных и безопасных [3, 4].

Цель нашего исследования – совершенствование материалов для использования в качестве аккумуляторов водорода. Предмет нашего изучения –

это сплавы магния, которые являются одним из лидеров водородной энергетики [5, 6]. Немаловажным фактом

является то, что залежи магния находятся в Пермском крае: Соликамске и Березниках.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служили образцы чистого магния и сплавы на его основе – AZ31 (96 % Mg, 3 % Al, 1 % Zn, вес. %) и ZK60 (94 % Mg, 5.5 % Zn, 0.5 % Zr, вес. %). Заготовки для деформации, реализуемой при помощи равноканального углового прессования (РКУП), представляли собой параллелепипеды размерами 11×11×100 мм. Деформацию материала осуществляли в установке РКУП (рис. 1) по маршруту ВС [7–8] с углом пересечения каналов 105° при температуре 200 °С. Шлифы для металлографического исследования готовили по методике, описанной в [9]. Электронно-микроскопические исследования (SEM) были проведены на сканирующем микроскопе Hitachi S3400. Для оценки каталитической активности поверхности материала к сорбции водорода проводили электрохимические измерения, методика которых описана в [10, 11].

Для электрохимических измерений электроды были армированы в оправу из полимеризованной эпоксидной смолы. Поверхность электродов (видимая площадь поверхности составляла ~ 0,15–0,25 см²) последовательно шлифовали абразивными бумагами с уменьшающимся размером частиц абразива (до марки 1000), очищали от загрязнений этиловым спиртом, промывали рабочим раствором. Рабочие

растворы щелочи (1М) готовили на деионизованной воде из 45 %-го КОН марки «о. с. ч».

Поляризационные измерения проводили в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с использованием потенциостата Р-301 в условиях естественной аэрации. Регистрацию катодных поляризационных кривых осуществляли потенциодинамическим методом, скорость развертки потенциала составляла $2 \cdot 10^{-4}$ В/с. После установления стационарного потенциала задавали развертку потенциала со смещением его в катодную область.

При электрохимических исследованиях электродом сравнения служил хлорид-серебряный электрод, вспомогательным – платиновый. Потенциалы электрода приведены относительно н. в. э.

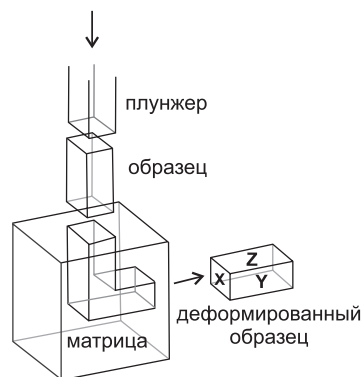


Рис. 1. Схема процесса равноканального углового прессования (РКУП) [7, 8]

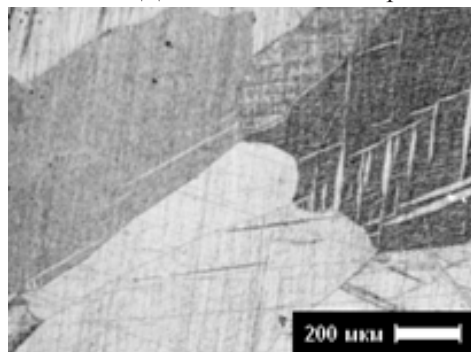
Результаты и обсуждение

На рис. 2 показаны микрофотографии сплава в исходном состоянии и после прохода через каналы РКУП

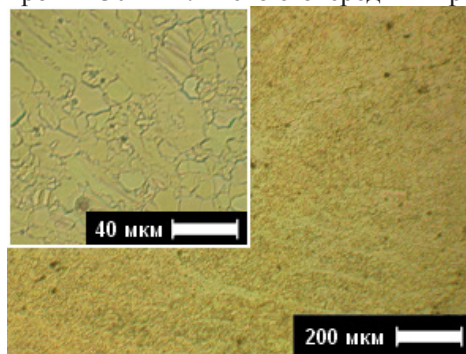
матрицы при температуре деформации 200 °С.

Исходный образец магния (рис. 2 *а*) имеет неоднородную структуру со средним размером зерна, изменяющимся в интервале значений от 200 до 1000 мкм. Для большинства зерен ха-

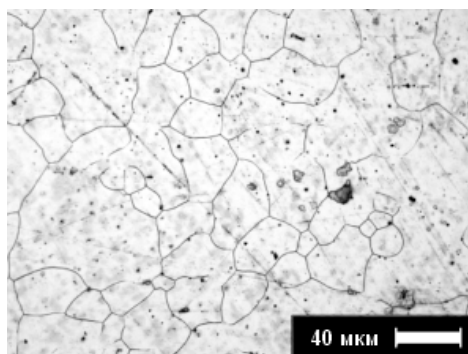
рактерна неравноосная форма. Сплав AZ31 (рис. 2 *б*) обладает сравнительно мелкозернистой структурой и имеет равноосные зерна со средним размером ~ 30 мкм. В свою очередь микро-



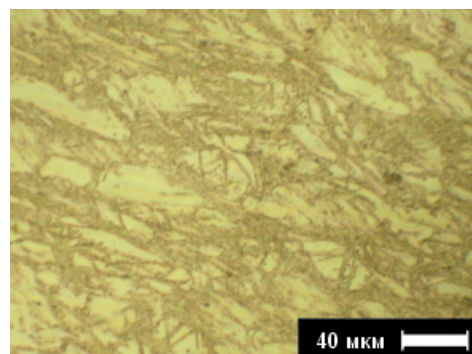
а



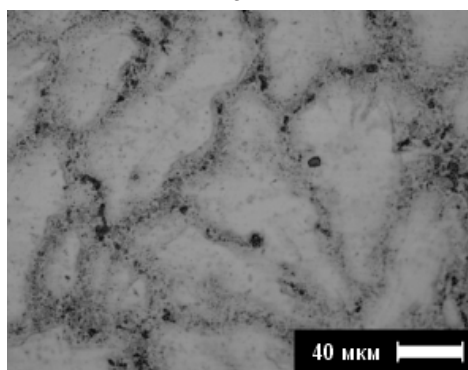
z



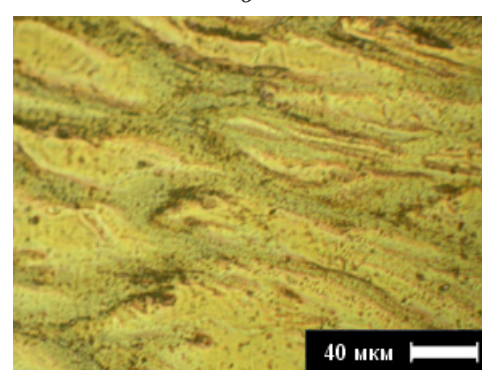
б



д



е



е

Рис. 2. Микроструктура образцов магния и его сплавов в исходном состоянии:
а – Mg; *б* – AZ31; *в* – ZK60 и после деформации РКУП при 200 °С, 1 проход:
z – Mg; *д* – AZ31; *е* – ZK60

структура сплава ZK60 (рис. 2 в) представлена в основном неравноосными фрагментами величиной ~ 60 мкм, вдоль границ которых явно прослеживаются частицы второй фазы.

Деформация при 200 °С приводит к формированию сильно неоднородной зеренной структуры. Важной особенностью исследуемых материалов является наличие выделенных направлений внутри зерен, вдоль которых, по-видимому, происходило фрагментирование микроструктуры при деформации (рис. 2 з, е). Деформация при данных условиях приводит к измельчению зерна и формированию развитой поверхности, что должно способствовать к улучшению каталитических свойств магния и сплавов на его основе.

Катодные поляризационные кривые (КПК) представлены на рис. 3.

Для установления вклада каждого из компонентов сплавов были также получены результаты не только на Mg, как основном элементе, но и на алюминии и цинке, которые введены в качестве добавок, например в сплав AZ31 (Al, Zn) и ZK60 (Zn) [12].

Экспериментальные КПК описываются уравнением Тафеля [13]. Обработка кривых позволила получить следующие кинетические параметры (табл. 1).

Необходимо отметить, что перенапряжение выделения водорода (η) сопоставимо со значениями a_k при $i_k = 1$ А/см². Видно, что скорость катодной реакции (i_k , в тексте приведены абсолютные значения катодных токов) выделения водорода (РВВ) на сплаве AZ31 примерно в 5,5 раз больше, чем на Mg при сопоставимых потенциалах (рис. 3). Анализ полученных результатов позволяет предположить, что на механизм РВВ влияет в большей степени магний – основа сплавов, а на скорость – компоненты легирования сплавов. Сопоставимые значения a_k и b_k для магния и сплавов указывает на то, что механизм РВВ не изменяется, а меняется лишь кинетика процесса.

Деформация материалов, также оказывает влияние на катодное поведение исследуемых материалов. Так, в качестве примера, каталитическая активность сплава AZ31 по отношению к

Таблица 1

Параметры катодного процесса на AZ31 и ZK60 до и после РКУП при 200 °С, 1 проход				
Сплавы	-Ест, В	b_k , В	η , В	i_k , А/м ² при $E = -1,4$ В
исходные образцы				
Mg	1,12	0,16	1,24	5,13
AZ31	1,24	0,15	1,15	2,34
ZK60	1,30	0,18	1,35	1,00
после РКУП при 200 °С, 1 проход				
Mg	1,43	0,11	1,19	0,19
AZ31	1,24	0,16	1,18	4,28
ZK60	1,28	0,08	0,91	3,98

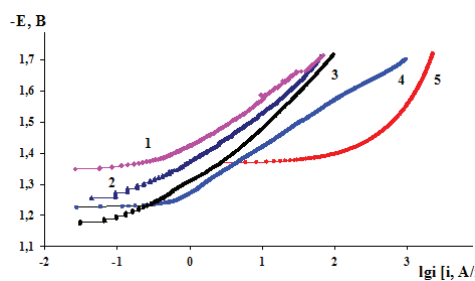


Рис. 3. Катодные поляризационные кривые в 1 М растворе КОН исследуемых материалов: 1 – Mg, 2 – ZK60, 3 – AZ31, 4 – Zn, 5 – Al

водороду возросла ~ в 2 раза после деформации. Вероятной причиной того, что после деформации поверхности происходит рост плотности катодного

тока является увеличение количества дефектов и истинной площади поверхности электрода вследствие обработки, что подтверждают результаты SEM (рис. 2).

Таким образом, проведенные исследования позволили сделать следующие выводы. Во-первых, сплав AZ31 является более эффективным катодным материалом в щелочных средах по сравнению с магнием и ZK31. Во-вторых, каталитическую активность материалов можно увеличить введением большего количества алюминия или деформацией, реализуемой, например, при помощи равноканального углового прессования.

1. Tarasov B. P., Burnasheva V. V., Lototsky M. V. Yartys V. A. *Alternative energy and ecology*, 2005, 12, 14 [Тарасов Б. П., Бурнашева В. В., Лотоцкий М. В., Яртысь В. А. // *Альтернативная энергетика и экология*, 2005, 12, 14].
2. Fukai Y. *The metal-hydrogen system, basic bulk properties*. N.Y., 1993.
3. Gavrilova N. V., Shamilov Yu. N., Kharchenko E. L. *Alternative energy industry*, 2008, 1, 60 [Гаврилова Н. В., Шалимов Ю. Н., Харченко Е. Л. // *Альтернативная энергетика*. 2008, 1, 60]
4. Skryabina N., Fruchart D., Miraglia S. *Solid State Phenomena*, 2011, 170, 302.
5. Antonova M. M. *Properties of metal hydrides*. Kiev: Naukova Dumka, 1975, 128 p. [Антонова М. М. *Свойства гидридов металлов*. Киев: Наукова думка, 1975. 128 с.].
6. Kolachev B. A., Il'in A. A., Lavrenko V. A. *Hydride systems: a Handbook*. Metallurgy, Moscow, 1992, 350 pp [Колачев Б. А., Ильин А. А., Лавренко В. А. *Гидридные системы: справочник*. М.: Металлургия, 1992. 350 с.].
7. Valiev R. Z., Langdon T. G. *Progress in Materials Science*, 2006, 51, 881.
8. Skryabina N. E., Zabolotsky D. S., Frushar D. *Vestnik Perm University. Ser. Fizika*, 2009, 1, 89 [Скрябина Н. Е., Заболотский Д. С., Фрушар Д. // *Вестник Пермского университета. Серия Физика*. 2009, 1, 89].
9. Skryabina N. E., Frushar D., Girard G. *Vestnik Perm University. Ser. Fizika*, 2010, 1, 91 [Скрябина Н. Е., Фрушар Д., Жирард Г. // *Вестник Пермского университета. Серия Физика*. 2010, 1, 91].
10. Golovim P. V., Medvedeva N. A., Skryabina N. E. *Vestnik Kazan Techn University*, 2012, 17, 58 [Головин П. В., Медведева Н. А., Скрябина Н. Е. // *Вестник Казанского технологического университета*, 2012, 17, 58].

11. Medvedeva N., Skryabina N., Golovin P. *Intern. Symp. Metal-Hydrogen Systems – Fundamentals and Applications, Kyoto, Japan*. 21–26 Oct. 2012. P. 498.
12. Wang Y.N., Huang J. C. *Mater. Trans.* 2003, 44, 22761.
13. Conway B. E., Tilak B. V. *Electrochim. Acta*, 2002. Vol. 47 (22–23). P. 3571–3594.



**A. L. Gabov¹, I. S. Belosludtsev¹, N.A. Medvedeva¹,
N. E. Skryabina¹, D. Fruchart²**

¹*Perm State University, 15, Bukireva street,
614990, Perm, E-mail: info@psu.ru*

²*Institut Néel, CNRS, 25 Rue des Martyrs, BP 166,
38042 Grenoble, France*

The influence of the magnesium alloys microstructure on the cathodic hydrogen evolution

Evolution of grain structure of magnesium AZ31 and ZK60 alloys during equal channel angular pressing (ECAP) at the 200 °C temperatures is researched. It is shown that ECAP leads to forming of very inhomogeneous structure. It has been found that deformation affects the rate of the cathodic process. AZ31 alloy is more effective cathode material in alkaline solution environment in comparison with Mg and ZK60 alloys. The object of study were samples of pure magnesium and alloys on its basis – AZ31 (96 % Mg, 3% Al, 1 % Zn weight%) and ZK60 (94 % Mg, 5.5 % Zn, 0.5 % Zr, wt.%). It is shown that pressing leads to the formation of strongly inhomogeneous structure. It is established that the deformation does not affect the kinetics of the reaction extract the water-kind (RVV), but affects the speed cathodic process. Alloy AZ31 является more effective cathode materials in alkaline environments compared with magnesium and alloy ZK60. It is shown that the catalytic activity of the materials can be enhanced by the introduction of larger amounts of aluminum or deformed, implemented, for example, by equal-channel angular pressing