

УДК 541.138

## ВЛИЯНИЕ АНОДНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ МАГНИЯ НА РЕАКЦИЮ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

© А.А. Тетерина, Н.А. Медведева, Н.Е. Скрыбина, А.Л. Габов

*Ключевые слова:* сплавы на основе магния; реакция выделения водорода; анодное модифицирование поверхности.

Изучено электрохимическое поведение сплавов AZ31 и ZK60 в 1 М растворе КОН. Показано, что анодная обработка приводит к существенному увеличению скорости реакции выделения водорода.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время особое внимание уделяется исследованию материалов – накопителей водорода. Среди перспективных материалов для хранения водорода магний и сплавы на его основе занимают особое место благодаря высокой обратимой сорбционной емкости (до 7,6 мас. %) [1–2]. В литературе неоднократно была отмечена возможность значительного улучшения кинетических характеристик материала-сорбента за счет формирования в нем мелкозернистой структуры путем интенсивной пластической деформации, к примеру, методом равноканального углового прессования [3–5]. Получить развитую поверхность в некоторых сплавах можно и иным способом, например, за счет растворения определенных компонентов [6–7]. Для сплавов магния, таких как AZ31 и ZK60 повышение активности в реакции выделения водорода (РВВ) возможно при выщелачивании цинка и алюминия из сплавов. За счет чего формируются структуры с высокой удельной поверхностью, что позволяет достичь значительных плотностей тока при выделении водорода.

В данной статье показана возможность повышения активности сплавов на основе магния в РВВ в щелочных растворах путем анодной обработки электродов.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования служили образцы чистого магния и сплавы на его основе – AZ31 (96 % Mg, 3 % Al, 1 % Zn, мас. %) и ZK60 (94 % Mg, 5,5 % Zn, 0,5 % Zr, мас. %). Алюминий введен для повышения пластичности, а цинк – для уменьшения размера зерна материала [8]. Электроды были армированы в оправу из полимеризованной эпоксидной смолы. Поверхность электродов (видимая площадь поверхности составляла ~ 0,15–0,25 см<sup>2</sup>) последовательно шлифовали абразивными бумагами с уменьшающимся размером частиц абразива (до марки 1000), очищали от загрязнений этиловым спиртом, промывали рабочим раствором. Рабочие растворы щелочи (1 и 6 М) готовили на бидистиллированной воде из 45 %-ного КОН марки «осч». Поляризационные измерения осуществляли 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.

Модифицирование поверхности электродов осуществляли путем электрохимической (анодной) обработки в 6 М растворе КОН при 70 °С в течение 1 ч.

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

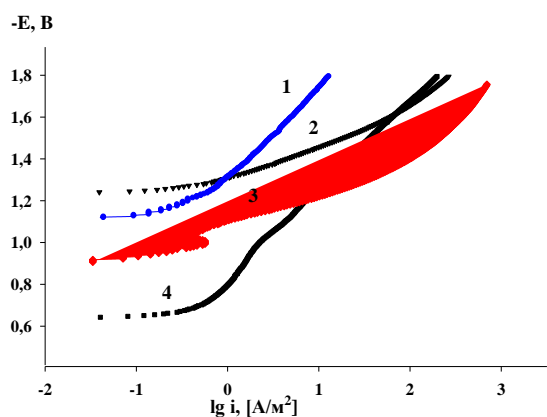
Структуру сплавов определяли рентгенофазовым анализом (дифрактометр SIEMENS D5000) в медном излучении с монохроматором. Параметры микроструктуры сплава рассчитывали с помощью программы Powder Cell 2.4.

Состояние поверхности электродов, а также изменение ее после анодного травления исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа «Hitachi S-3400N» с приставкой для энергодисперсионного (микрорентгеноспектрального) анализа фирмы Bruker.

Исследование топографии, микрошероховатости поверхности магния и сплавов на его основе осуществляли на интерференционном микроскопе – бесконтактном профилометре «New View-5000» фирмы Zygo. Вертикальное разрешение при измерениях рельефа поверхности составляло 0,1 нм. Обработка полученных микропрофилей заключалась в анализе следующих параметров шероховатости поверхности покрытий:  $PV$  – максимальный перепад высот между самой верхней и самой нижней точками поверхности профиля;  $R_a$  – шероховатость,  $rms$  – среднее квадратичное отклонение от центральной линии. Анализ полученных результатов проводился с использованием пакета MS Excel 2007. При расчетах доверительных интервалов доверительная вероятность была принята равной 0,95.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для установления влияния анодной обработки поверхности на РВВ первоначально были получены поляризационные кривые на исходных немодифициро-

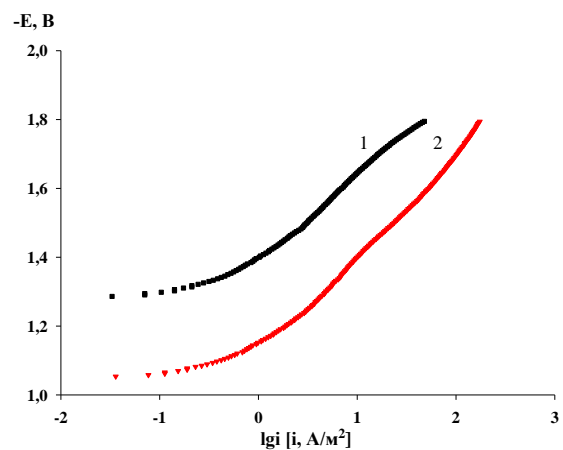


**Рис. 1.** Катодные поляризационные кривые, полученные в 1 М растворе KOH: 1 – магний, 2 – AZ31 без анодной обработки, 3 –  $Al_{12}Mg_{17}$ , 4 – AZ31 после модифицирования. Модифицирование AZ31 в 6 М растворе KOH при 70 °С в течение 1 ч

ванных сплавах и после анодного растворения компонентов соответствующего сплава (алюминия и цинка) (рис. 1 и 2).

Таблица 1 содержит результаты анализа поляризационных кривых сплавов магния. Видно, что после анодного травления поверхности происходит смещение стационарного потенциала в анодную область. Такое

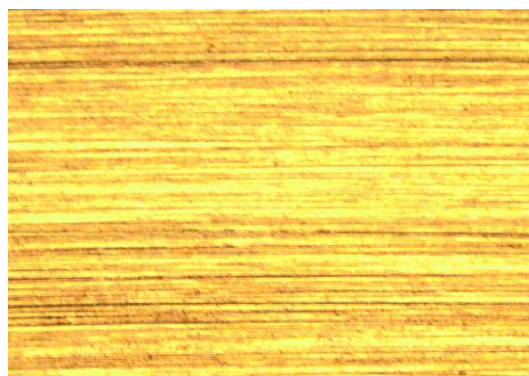
поведение модифицированных сплавов позволяет при меньших напряжениях достигать высоких значений скорости катодной реакции выделения водорода ( $i_k$ ). Так, например, для достижения  $i_k = 1 \text{ A/m}^2$  в случае модифицированных AZ31 и ZK60 сплавов необходимо снизить значение потенциала на 0,25 и 0,5 В, соответственно, по сравнению с немодифицированными образцами.



**Рис. 2.** Катодные поляризационные кривые для ZK60, полученные в 1 М растворе KOH: 1 – без анодной обработки, 2 – модифицирование в 6 М растворе KOH при 70 °С в течение 1 ч



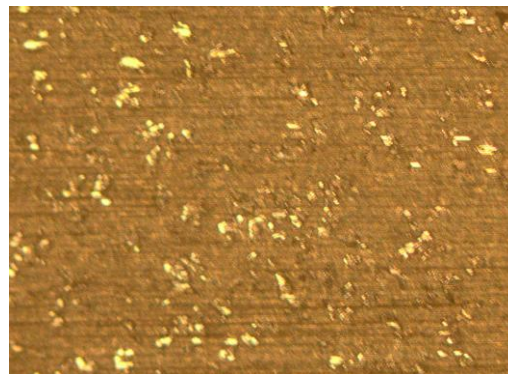
а)



б)

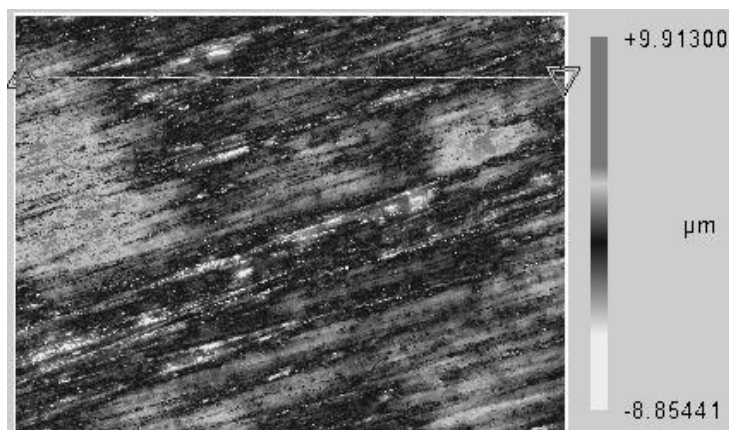


в)

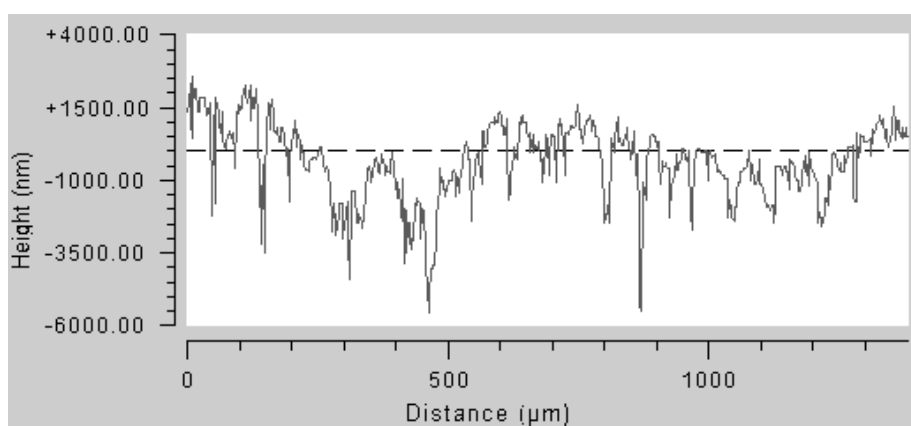


г)

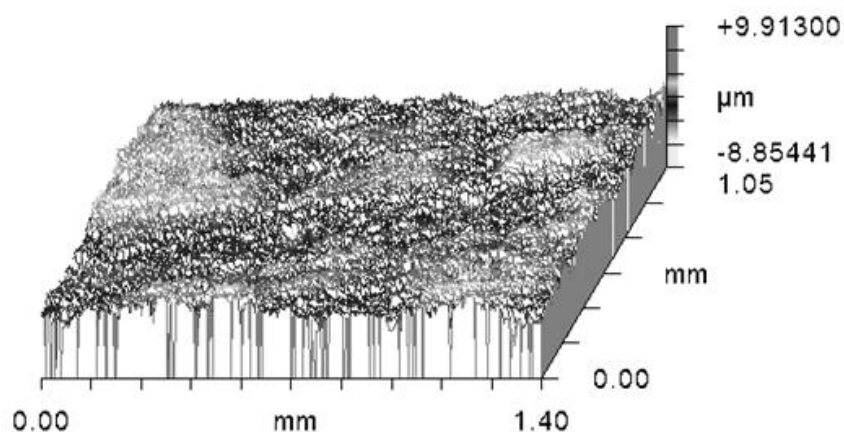
**Рис. 3.** Микрофотографии поверхности сплавов AZ31 (а, в) и ZK60 (б, г): а, б) – до анодной обработки; в, г) – после анодного растворения



а)



б)



в)

**Рис. 4.** Топография и микрорельеф модифицированного сплава AZ31: а) – топографическая карта высот; б) – микропрофиль вдоль выделенного направления; в) – 3D изображение поверхности. Модифицирование в 6 М растворе КОН при 70 °С в течение 1 ч

Параметры катодного процесса, представленные в табл. 1, позволяют также отметить снижение перенапряжения РВВ в случае модифицированной поверхности. Такая тенденция в большей степени характерна для сплава AZ31.

В ходе проведенных поляризационных измерений на модифицированных образцах было обнаружено

наличие перегиба на катодных кривых. С целью выяснения природы этого перегиба нами был проведен рентгенофазовый анализ сплавов AZ31 и ZK60, который показал, что помимо основной фазы – твердого раствора алюминия в магнии в сплаве AZ31 присутствует в незначительном количестве фаза  $Al_{12}Mg_{17}$ . Сплав ZK60 представляет собой двухфазную компози-

Таблица 1

Параметры катодного процесса на AZ31 и ZK60 до и после анодного травления в 6 М растворе КОН

Сплавы	$-E_{ст}$ , В	$b_k$ , В	$\eta$ , В ( $\eta = a_k$ при $i_k = 1 \text{ А/см}^2$ )
	без анодной обработки		
AZ31	1,24	0,15	1,15
ZK60	1,30	0,18	1,35
анодное травление в 6 М КОН при 70 °С в течение 1 ч			
AZ31	0,64	0,19	0,75
ZK60	1,05	0,17	1,08

Таблица 2

Факторы и параметры шероховатости исследуемых сплавов, полученные методом бесконтактной профилометрии

Сплавы	$pV$ , мкм	$Ra$ , нм	$rms$ , нм
	без анодной обработки		
AZ31	7,84±1,05	1036,0±96,8	1321,9±74,9
ZK60	3,30±0,86	159,7±23,1	208,4±41,7
анодное травление в 6 М КОН при 70 °С в течение 1 ч			
AZ31	20,32±3,12	1335,6±103,2	1744,4±137,7
ZK60	13,58±1,14	1276,2±84,3	1649,4±92,4

цию: Mg и Mg<sub>2</sub>Zn. В связи с этим представляется, что появление перегибов на поляризационных кривых могло бы быть обусловлено разной скоростью протекания реакций на поверхности сплавов ввиду сложного фазового состава.

Ранее [9] нами были получены карты распределения компонентов сплава на поверхности, которые показали, что алюминий в сплаве AZ31 находится преимущественно в виде твердого раствора и распределен равномерно. Тем не менее, в начальных микрообъемах присутствует фаза Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>, которая помимо твердого раствора образует фазу Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>, которая среднестатистически распределена в структуре сплава. В сплаве ZK60 вторая фаза выделяется преимущественно по границам зерен.

В целом, тенденция к увеличению скорости катодного процесса на магниевых сплавах после анодного травления поверхности связана с модификацией приповерхностного слоя и изменением его состава. Увеличение скорости может быть обусловлено и развитием поверхности (увеличение эффективной площади поверхности). Это подтверждают результаты оптических (рис. 3) и профилометрических исследований (рис. 4).

На рис. 4 представлены микропрофили вдоль одной из выделенных линий по горизонтали и 3D изображение поверхности. Аналогичные микропрофили были получены по вертикали изображения как для немоди-

фицированных, так и для модифицированных сплавов в различных областях поверхности. Усредненные результаты приведены в табл. 2.

Видно, что немодифицированная поверхность AZ31 более шероховатая, чем поверхность сплава ZK60. Однако после анодного растворения шероховатость AZ31 незначительно возросла (~1,3 раза), тогда как для ZK60 она увеличилась ~ в 8 раз.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе показано, что электрохимический способ введения водорода может быть вполне эффективен в сплавах на основе магния (AZ31 и ZK60). Предварительная анодная обработка поверхности позволяет существенно улучшить параметры катодной поляризации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Leiva D.R., Fruchart D., Bacia M. et al.* Mg alloy for hydrogen storage processed by SPD // International Journal of Materials Research. 2009. V. 100. № 12. P. 1739-1747.
2. *Siretskiy M.Yu., Shelyapina M.G., Fruchart D. et al.* Influence of a transition metal atom on the geometry and electronic structure of Mg and Mg-H clusters Original Research Article // J. of Alloys and Compounds. 2009. V. 480. № 1. P. 114-116.
3. *Скрябина Н.Е., Fruchart D., Girard G., Miraglia S.* Формирование текстуры деформации в сплаве AZ31 под воздействием равноканального углового прессования // Вестник Перм. ун-та. Сер. Физика. 2010. Вып. 1. С. 97-101.
4. *Eddahbi M., Del Valle J. A., Pérez-Prado M.T., Ruano O.A.* Comparison of the microstructure and thermal stability of an AZ31 alloy processed by ECAP and large strain hot rolling // Mater. Sci. Eng. 2005. V. 410. P. 308-311.
5. *Yoshida Y., Arai K., Itoh S. et al.* Realization of high strength and high ductility for AZ61 magnesium alloy by severe warm working // Sci. and Tech. Adv. Mater. 2005. V. 6. P. 185-194.
6. *Chen L., Lasia A.* Study of the kinetics of hydrogen evolution reaction on nickel-zinc powder electrodes // J. Electrochem. Soc. 1992. V. 139. № 11. P. 3214-3219.
7. *Кичигин В.И., Рабинович А.И., Перельман О.М.* Влияние анодной обработки порошкового никелевого электрода в растворе серной кислоты, содержащем хлорид-ионы, на кинетику выделения водорода в щелочном электролите // Вестник Перм. ун-та. Сер. Химия. 2011. Вып. 3. С. 26-38.
8. *Wang Y.N., Huang J.C.* Texture Characteristics and Anisotropic Superplasticity of AZ61 Magnesium Alloy // Mater. Trans. 2003. V. 44. № 11. P. 2276-2281.
9. *Скрябина Н.Е., Фрушар Д., Жирард Г., Мираглия С.* Формирование текстуры деформации в сплаве AZ31 под воздействием равноканального углового прессования // Вестник Перм. ун-та. Сер. Физика. 2010. № 1. С. 97-101.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Пермского края, проект № С-26/211.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Teterina A.A., Medvedeva N.A., Skryabina N.E., Gabov A.L. EFFECT OF ANODIC SURFACE TREATMENT OF MAGNESIUM ALLOYS FOR HYDROGEN EVOLUTION REACTION

We have studied electrochemical behavior of the AZ31 and ZK60 alloys in 1 M KOH solution. It was shown that anodic treatment leads to a marked increase of the velocity of hydrogen evolution reaction.

*Key words:* magnesium based alloys; hydrogen evolution reaction; anodic surface modification.