

Ю.М. Солонін, О.З. Галій, А.В. Самелюк, Л.О. Романова, К.О. Грайворонська

Вплив постадійної експозиції на повітрі сплаву Zr-Mn-Cr-Ni-V на циклічну стійкість

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, 3, вул. Кржижановського, Київ, 03680, Україна, e-mail: o.galiy87@gmail.com

В ході проведених досліджень встановлено, що постадійне експонування сплаву Zr-Mn-Cr-Ni-V на повітрі (в формі злитка і в порошку), що сприяє створенню концентраційної неоднорідності, істотно підвищує циклічну стійкість електродів. Електрод, спресований з поетапно експонованого сплаву у формі злитка, протягом 190 циклів не має втрат ємності. При зменшенні пористості (шляхом добавок порошку нікелю з розміром частинок значно меншим, ніж частинки сплаву, або збільшення вмісту пластифікатору з 5 до 10 %) електроди значно швидше руйнуються внаслідок створення більш щільної упаковки.

На підставі поляризаційних кривих досліджуваного сплаву і марганцю, які показують однакову електрохімічну поведінку в неокисленому і стабільності в окисленому стані, зроблено висновок, що підвищена стабільність і, як наслідок, циклічна стійкість експонованого на повітрі сплаву багато в чому досягається завдяки марганцю, стабільно пасивному в окисленому стані.

Ключові слова: Zr-сплав, гідрування, експозиція на повітрі.

Стаття поступила до редакції 23.08.2017; прийнята до друку 05.09.2017.

Вступ

Нікель-металогідридні (НМГ) акумулятори знаходять все більшого поширення, оскільки володіють високими експлуатаційними характеристиками і екологічно безпечні [1-3]. Перспективними матеріалами для нікель-металогідридних акумуляторів є цирконієві сплави типу AB_2 (фази Лавеса), властивості яких в значній мірі залежать від компонентного і фазового складу.

Однією з основних вимог, що пред'являється до металогідридних електродів при їх практичному використанні, є циклічна стійкість при роботі в лужному електроліті, зниження якої можливо через механічне руйнування внаслідок значного об'ємного ефекту реакції гідрування-дегідрування і корозії. Для поліпшення циклічної стійкості сплаву використовують багато способів, одним з яких є створення певної концентраційної неоднорідності, завдяки чому зменшуються механічні напруги на міжфазних межах, що призводить до зниження утворення тріщин і корозії [4]. Досягти концентраційної неоднорідності можливо в багатокомпонентних цирконієвих сплавах, а в якості легуючих елементів використовувати Ni, Cr, Mn, Co тощо.

Нами були досліджені електрохімічні властивості

багатокомпонентного цирконієвого сплаву з метою пошуку шляхів поліпшення його кінетичних і циклічних характеристик і виявлено позитивний вплив на зазначені характеристики експозиції сплаву на повітрі. У подальших дослідженнях було показано, що більш ефективним способом поліпшення циклічної стійкості є постадійна експозиція сплаву (в зливку і в порошку). На наш погляд, при постадійній експозиції також створюється концентраційна неоднорідність, яка, в кінцевому рахунку, сприяє підвищенню циклічної стійкості. Результати цих досліджень ми викладаємо в даній роботі.

Оскільки поведінка сплавів типу AB_2 при гідруванні-дегідруванні істотно залежить від елементного складу, було досліджено електрохімічну поведінку деяких компонентів сплаву а також їх здатність перебувати в рівновазі з власними іонами в електроліті, при досягненні якого подальшого розчинення (корозії) елементів не відбувається, що впливає на властивості сплаву в цілому [5].

I. Методика експерименту

Методом аргонно-дугової плавки був отриманий сплав (30 г), склад якого наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Склад Zr- вмісного сплаву				
Формульний склад				
Zr -1	Mn – 0,5	Ni – 1,2	Cr – 0,20	V – 0,1
Ваговий % компонентів у сплаві				
Zr – 44,58	Mn – 13,42	Ni – 34,43	Cr – 5,08	V – 2,49

Таблиця 2

Оптимальні параметри приладу			
	Ni	Mn	Cr
Струм лампи, mA	4	5	5
Стехіометрія полум'я	окисне (з надлишком повітря)	окисне (з надлишком повітря)	Відновне (з надлишком ацетилену)
Довжина хвилі, нм	232,0	279,5	257,9
Ширина щілини, нм	0,2	0,2	0,2
Оптимальний робочий діапазон концентрацій, г/мл	0,1-20	0,02-5	0,06 - 15

Атестацію зразків сплаву проводили дифрактометричним методом, використовуючи ДРОН-3М з фокусуванням згідно Бреґ-Брентано. Напруга і струм на рентгенівській трубці склали 30 кВ і 25 мА, відповідно. Зйомку проводили в $\text{Cu K}\alpha$ -монохроматичному випромінюванні в інтервалі кутів 2θ від 30 до 80 градусів з кроком сканування $0,05^\circ$, час інтегрування становив 10 секунд. В якості монохроматора використовувався монокристал графіту на вторинному пучку.

Морфологію порошоків, структуру і хімічну неоднорідність матеріалу досліджували за допомогою скануючої електронної мікроскопії та рентгенівського мікроаналізу на мікроаналізаторі "Superprobe-733" (JEOL, Японія). Зйомка морфології проведена у вторинних електронах (SEI), Структури - в відбитих електронах (BEI). Дослідження виконані при прискореній напрузі 25 кВ і струмі пучка 1×10^{-10} А при електронно-мікроскопічних дослідженнях і 2×10^{-7} А при рентгеноспектральних дослідженнях. Робочий вакуум: 1×10^{-5} атм.

Вольтамперні характеристики вивчали методом потенціодинамічних поляризаційних кривих від стаціонарного потенціалу електрода до потенціалу -1,6 В (прямий хід), і від -1,6 В до -0,6 В (зворотний хід) щодо окисно-ртутного електрода порівняння в трьохелектродній комірці з розділеними електродними просторами в 30 % розчині КОН на потенціостаті ПІ-50-1.1 при швидкості розгортки потенціалу 2 мВ/с.

Циклічну стійкість зразків вивчали циклуванням в гальваностатичному режимі в двоелектродній комірці на 4-х каналному автоматичному модулі, обладнаному енергонезалежною пам'яттю, що забезпечує відновлення експериментальних даних при повторних запусках програми. Вимірювання проводили при температурі $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в 30 % розчині КОН. Антиелектродом служив електрод системи Ni/Ni(OH)₂. Заряд електродів проводили струмом 50 мА протягом 1,5 год, розряд - струмом 5 мА до

досягнення різниці потенціалів 0,8 В або 1,0 В.

Кількість розчинених компонентів сплаву (нікель, марганець, хром) в КОН встановлювали методом атомно-абсорбційної спектроскопії (ААС). Метод заснований на вимірюванні ступеня поглинання резонансного випромінювання вільними атомами металу, що утворюються в результаті розпилення аналізованого розчину в полум'я повітря - ацетилен. Зв'язок між вимірюваною величиною і концентрацією елемента, що визначається, встановлюється в процесі калібрування. ААС - один з найбільш точних методів визначення низьких концентрацій, який відрізняється високою вибірковістю, чутливістю і швидкістю виконання. Робота виконана на атомно-адсорбційному спектрофотометрі ААС-3.

Для підвищення чутливості визначення вищевказаних елементів підібрані оптимальні параметри приладу (табл. 2). Для усунення впливу кислот їх концентрація в робочих і калібрувальних розчинах зрівняна.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Основною фазовою складовою досліджуваного сплаву ZrMnCrNiV, відповідно до проведеного дифрактометричного аналізу, є кубічна фаза зі структурою C₁₅ типу MgCu₂. Поряд з цією фазою міститься також значна кількість гексагональної фази C₁₄ типу MgZn₂ і вторинних фаз інтерметалідів Zr₇Ni₁₀ і Zr₉Ni₁₁.

Для досліджень були приготовлені електроди, представлені в таблиці 3. Електроди готували методом холодного пресування частинок (менше 100 мкм), в нікелевій сітці (діаметр таблетки 8 мм) з добавками політетрафторетилену в якості сполучного. Маса сплаву в спресованих електродах

Таблиця 3

Електроди, приготовані з порошків сплаву ZrMnCrNiV різного генезису					
Експозиція на повітрі сплаву у формі злитка (30 – 40 г) протягом 2 місяців з наступною поетапною експозицією в порошок*					
№ електрода	Час експозиції, діб		Кількість сполучного, %	Добавка нікелю, %	Розряд до різниці потенціалу, В
	Розмір частинок 600-100 мкм	Розмір частинок < 100 мкм			
1		6	5		0,8
2	3	3	5		0,8
3	3	3	5		1,0
4	6		5		0,8
5		6	10		0,8
Експозиція на повітрі сплаву у формі злитка (30 - 40 г) протягом 2 місяців з подальшою експозицією у формі злитка вагою 3 г протягом місяця					
6		0	5		0,8
7		0	5	10	0,8
8		0	5	50	0,8
Експозиція на повітрі сплаву у формі злитка (30 - 40 г) протягом 5 - 6 місяців з подальшою експозицією в порошок					
9		0	5		0,8
10		7	5		0,8

*Експозиція на повітрі порошку сплаву з розміром частинок 600-100 мкм з подальшим подрібненням і експозицією порошку з розміром частинок < 100 мкм

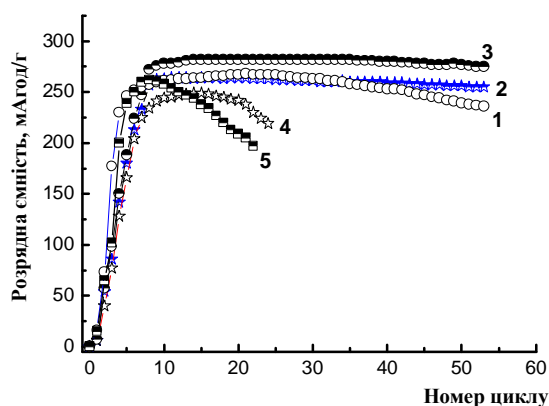


Рис. 1. Залежності питомої ємності електродів № 1-5 від кількості циклів. Номер кривої відповідає номеру електрода згідно табл. 2.

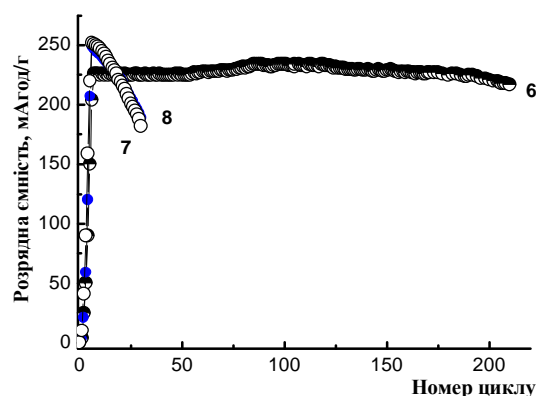


Рис. 2. Залежності питомої ємності електродів № 6-8 від кількості циклів. Номер кривої відповідає номеру електрода згідно табл. 2.

становила 0,1 г.

На рис. 1 і 2 представлені результати дослідження циклічної стійкості електродів, спресованих з попередньо витриманого на повітрі сплаву в зливку (2 місяці) з подальшим його подрібненням і додатковим експонуванням в порошок (рис. 1, електроди № 1-5) і зливку (рис. 2, електроди № 6-8).

Згідно рис. 1 кращу циклічну стійкість показує електрод № 2 з поетапно експонованого порошку сплаву (з розміром часток 600 - 100 з подальшим його подрібненням і експонуванням в порошок з розміром часток 100 мкм) в порівнянні з електродом № 1, спресованим з витриманого порошку тільки з

розміром частинок < 100 мкм. Після 55 циклів втрати ємності електродом № 2 складають 3,3 %, а електродом № 1 – 12 % . Максимальну циклічну стійкість має електрод №3, спресований з поетапно експонованого на повітрі порошку сплаву, який розряджається до досягнення різниці потенціалів $E = -1,0$ В. За 55 циклів його втрата ємності складає всього 2,5 %. Серед електродів, експонованих на повітрі однаковий час (6 діб), але з різним розміром частинок (електрод № 1 і 4), кращу циклічну стійкість має електрод з частинок меншого розміру.

Збільшення вмісту зв'язуючого з 5 до 10 % (крива 5) в нашому випадку не створює каркас, здатний перешкоджати механічному руйнуванню електрода, а

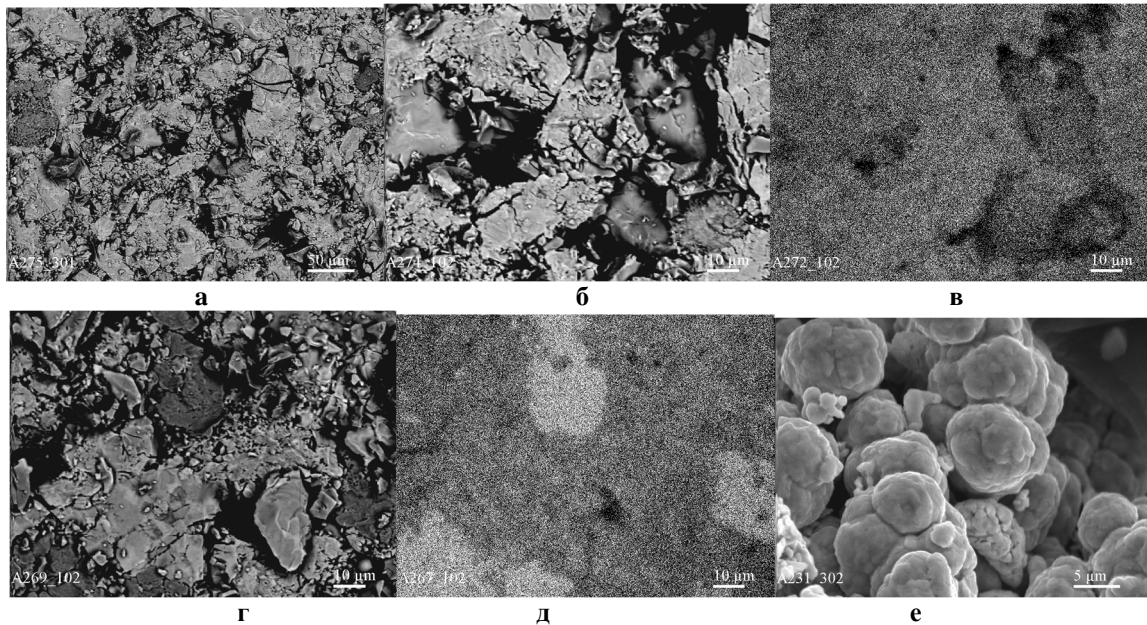


Рис. 3. Поверхня спресованого порошку сплаву з розміром частинок < 100 мкм без добавок (а - x300 BEI, б-х1000 BEI, с-х1000 X-Ray Ni_{Kα}) і з добавками порошку нікелю в кількості 10 % (д-х1000 BEI, е-х1000 X-Ray Ni_{Kα}), ф- порошок нікелю, х3000SEI.

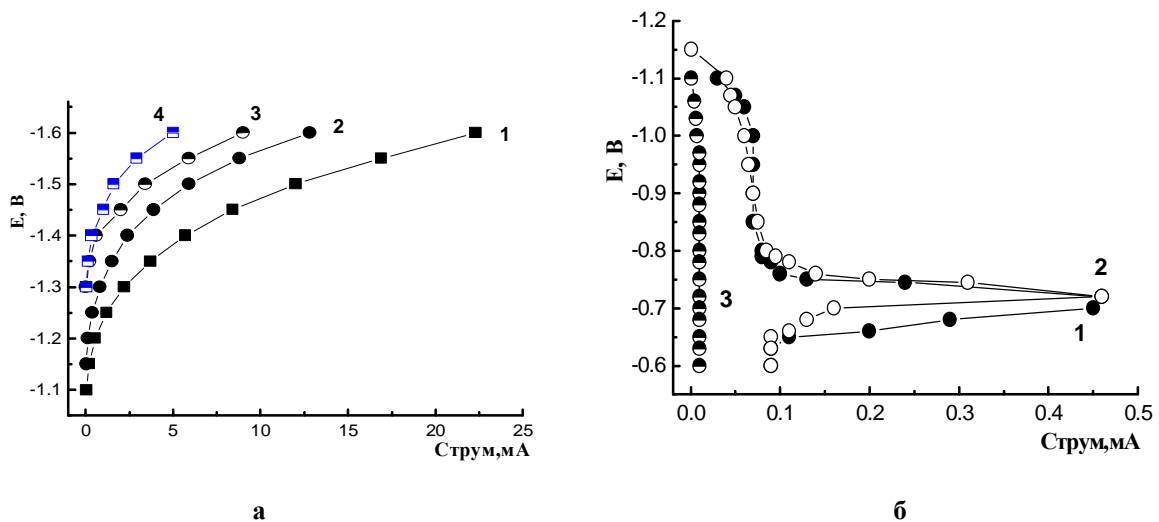


Рис. 4. Катодні (а, прямиий хід) і анодні (б) поляризаційні криві потенціодинамічного циклування електролітичного марганцю без експозиції (1-4 (а), 1-2 (б)) і з експозицією на повітрі протягом 5 - 6 місяців у формі злитка (3 (б)); 1-4 (а), 1-3 (б) - номер циклу; 4 - після витримки таблетки 30 хв. в розчині КОН.

навпаки, призводить до більш швидкого його руйнування. На нашу думку, це пов'язано виключно зі зменшенням пористості, що має негативні наслідки для механічної стійкості електрода, який при гідруванні зазнає до 25 % об'ємного розширення.

Отримано полицку протяжністю 190 циклів на електроді, експонованому на повітрі поетапно в зливку (рис. 2, крива № 6). Електрод почав втрачати емність після 190 циклів гідрування-дегідрування в результаті механічного руйнування нікелевої сітки і осипання матеріалу, що спостерігалося візуально. Також до даного досліджуваного матеріалу був доданий порошок нікелю в кількості 10 і 50 % (криві № 7 і 8). Поверхня спресованого порошку сплаву з розміром часток < 100 мкм без добавок і з

добавками порошку нікелю в кількості 10 % представлена на рис. 3. У нашому випадку добавка порошку нікелю призвела до повного механічного руйнування електродів. Спресований електрод на 60 % складається з частинок з розміром 100 – 80 мкм, а доданий порошок нікелю, морфологія якого представлена на рис. 3, е, має розмір частинок в декілька мкм. В результаті добавки порошку відбулося закриття пор зі створенням більш щільної упаковки (рис. 3, г, д) в порівнянні з електродом без добавок нікелю (рис. 3, б, в), тому електроди № 7 і 8 механічно зруйнувалися (рис. 2, криві 7 і 8). Електроди № 5, 7 і 8 наочно демонструють вплив пористості на циклічну стійкість. Для виявлення частинок нікелю і їх розподілу в матеріалі була

проведена зйомка ділянки поверхні у відбитих електронах і в характеристичному рентгенівському випромінюванні Ni_{ka} . На рис. 3, д нікелю відповідають світлі ділянки, на рис. 3, г - темніші, так як його атомний номер нижче, ніж середній атомний номер сплаву.

Оскільки кожна компонента сплаву впливає на його поверхневі або об'ємні властивості, було досліджено електрохімічну поведінку неекспонованого (вихідного) і витриманого протягом 5 - 6 місяців (у формі пластини) електролітичного марганцю і порошку нікелю, що зберігався на повітрі протягом декількох років, зміст яких в сплаві становить 13,42 і 34,43 %, відповідно. Марганець, що зберігався на повітрі тривалий час, був відновлений у вакуумній електропечі СНО, потім відновлений марганець експонували на повітрі протягом 5 - 6 місяців. На рис. 4 і 5 представлені катодні (прямий хід) і анодні поляризаційні криві порошоків марганцю і нікелю, запресованих в нікелеву сітку (діаметр таблетки 8 мм), масою 0,1 г.

Аналіз кривих на рис. 4, а і 5, а показує, що неекспонованих на повітрі марганець швидше втрачає активність в катодній області, ніж порошок нікелю, який зберігався на повітрі протягом декількох років (криві 1, 2 і 3 на рис. 4, а і 5, а, відповідно). Після витримки в розчині КОН протягом 30 хв. він практично пасивний, а активність нікелю після аналогічної витримки в розчині майже у всій досліджуваній області потенціалів більше, ніж в перших 3-х циклах (крива 4 на рис. 4, а. і 5, а, відповідно). В анодній області нікель зберігає активність (рис. 5, б), марганець же активний лише у вихідному стані (рис. 4, б, крива 1-2), а після витримки на повітрі марганець повністю пасивний (рис. 4, б, крива 3). В області потенціалу $E = -0,72$ В (рис. 4, б і 5, б, криві 1 і 2), де спостерігається різке збільшення анодного струму з подальшою пасивацією, крім реакції окислення абсорбованого водню, протікають окислювальні процеси компонентів сплаву. Беручи до уваги електрохімічну поведінку витриманого на повітрі марганцю

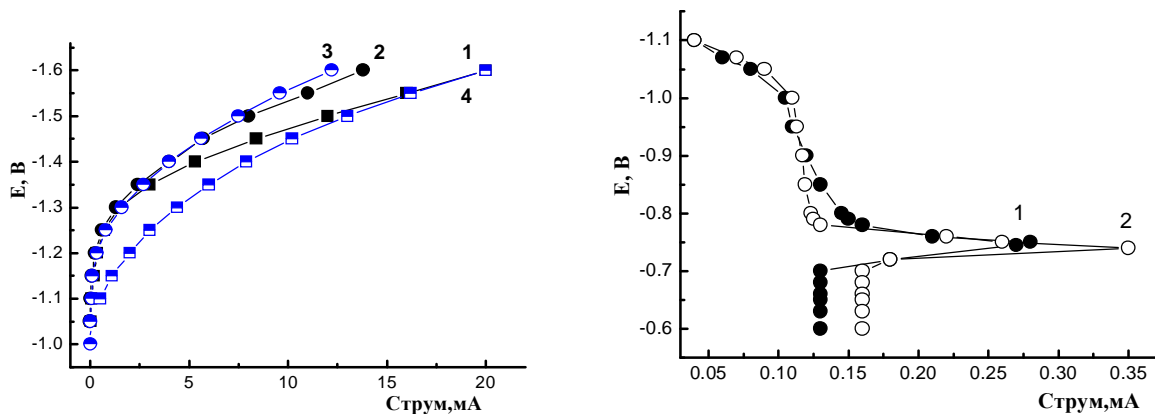


Рис. 5. Катодні (а, прямий хід) і анодні (б) поляризаційні криві потенціодинамічного циклування порошку нікелю після його зберігання на повітрі протягом декількох років, 1-4 (а), 1-2 (б) - номер циклу, 4 - після витримки таблетки 30 хв. в розчині КОН.

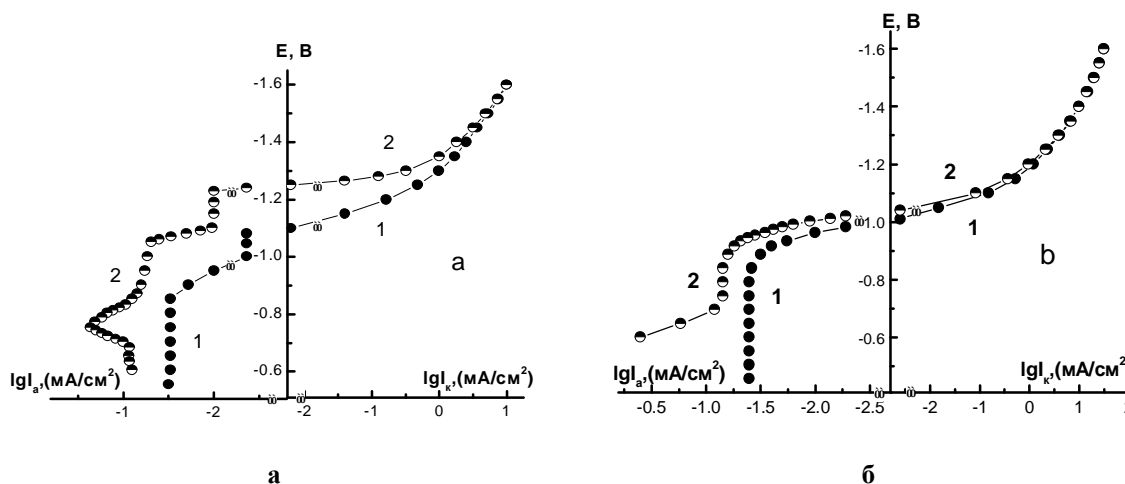


Рис. 6. Катодні і анодні поляризаційні криві електродів: а - № 9, б - №10. Номер електрода відповідає номеру згідно табл. 2: 1-прямий хід, 2-зворотний хід.

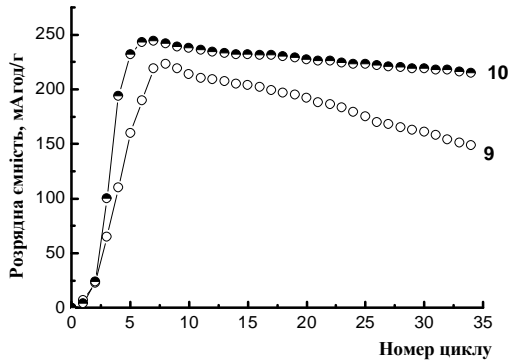


Рис. 7. Залежності питомої ємності електродів № 9 - 10 від кількості циклів. Номер кривої відповідає номеру електрода згідно табл. 2.

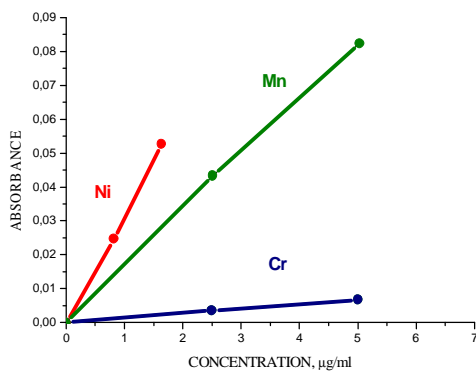
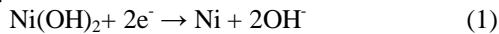


Рис. 8. Калібрувальні криві нікелю, марганцю і хрому.

(рис. 4, б, крива 3), в зазначеній області потенціалів відбувається домінування реакції окислення марганцю над реакцією електровідновлення, яка, в кінцевому рахунку, призводить до його повної пасивності. Електрохімічна поведінка нікелю свідчить, що він здатний, на противагу марганцю, і окислюватися і відновлюватися відповідно до реакції (1). Про аналогічну поведінку нікелю (здатності $\text{Ni}(\text{OH})_2$ відновлюватися в металевий Ni під час заряду акумулятора) стверджують також автори в роботі [6].



Раніше нами були проведені поляризаційні дослідження електродів з неекспонованого (вихідного) і витриманого на повітрі протягом 7 діб свіжо виплавленого сплаву, для яких в анодній області спостерігалось різке збільшення струму в

області потенціалу $E = -0,72 \text{ В}$ до $I_a = 66 \text{ мА}$. Після тривалої експозиції сплаву (в формі злитка), результати дослідження якого представлені на рис. 6, а, б, відбувається стабілізація електрохімічних процесів, в результаті якої електрод № 9 має невелике збільшення струму в цій же області потенціалу до $I_a = 22 \text{ мА}$ (рис. 6, а, крива 2), а у електрода № 10 це збільшення відсутнє. При цьому катодні криві прямого і зворотного ходу циклування електрода № 10 практично повністю збігаються.

Спільний аналіз рис. 4, 5, 6 і раніше проведеного дослідження електрохімічних властивостей свіжо виплавленого сплаву показує однакову поведінку сплаву і марганцю, а саме наявність піків на анодних кривих в області потенціалу $E = -0,72 \text{ В}$ у вихідного сплаву і марганцю і відсутність піків після їх зберігання на повітрі протягом 5 - 6 місяців. У нікелю ж після тривалого зберігання на повітрі пік в зазначеній області потенціалів присутній.

Таким чином, в результаті витримки сплаву на повітрі покращується циклічна стійкість (рис. 7), чому значною мірою сприяє марганець, стабільно пасивний в окисленому стані. Логічно постає питання про позитивний вплив на циклічну стійкість сплаву присутність в ньому марганцю в якості легуючого елемента (якщо «так», то в якій кількості), який при гідруванні-дегідруванні втрачає свою активність, що, в свою чергу, супроводжується електрохімічними перетвореннями, напруженнями і, як наслідок, механічним руйнуванням електродів.

Для оцінки здатності компонентів сплаву перебувати в рівновазі з власними іонами в електроліті, було досліджено два 30% розчину КОН об'ємом 5 і 20 мл, в яких витримували 45 діб по 0,3 г експонованого на повітрі протягом місяця порошку сплаву з розміром часток $< 100 \text{ мкм}$.

Для калібрування спектрофотометра використовували метали високої очистки: Ni, Mn, Cr. Було приготовлено кілька калібрувальних розчинів (відповідних оптимальному інтервалу вимірювань) шляхом поступового розбавлення порівняно концентрованих вихідних розчинів (рис. 8). Використовуючи виміряні значення адсорбції стандартних розчинів, побудовані калібрувальні криві, які носять лінійний характер і знаходяться в області визначених концентрацій.

З декантованих вихідних розчинів об'ємом 5 мл. (№ 1) та 20 мл. (№ 2) (табл. 4) взяті аліквоти (а). Їх лужне середовище було нейтралізоване, потім доведене до кислого сумішшю сірчаної (1:1) і нітратної (1:1) кислот і розбавлене до обсягу 25 мл

Таблиця 4

Концентрація нікелю і хрому в розчині електроліту

№	а, мл.	Ni			Cr		
		$C_{\text{роб}}$ мкг/мл	$C_{\text{вих.}}$ мкг/мл	м, г.	$C_{\text{роб}}$ мкг/мл	$C_{\text{вих.}}$ мкг/мл	м, г.
1	2	0,625	7,8	$3,5 \cdot 10^{-5}$		$< 2^*$	---
2	10	0,755	1,9	$3,5 \cdot 10^{-5}$	1,24	3,1	$5,7 \cdot 10^{-5}$

*Мінімальна концентрація хрому, яку може визначити прилад становить 2мкг/мл

дистильованою водою. За допомогою спектрофотометра виміряна концентрація (α) нікелю, хрому та марганцю в цих розчинах і перерахована на вихідні (с).

Згідно з наведеними даними в табл. 4, кількість іонів нікелю, що перейшли в розчини об'ємом 5 мл і 20 мл (співвідношення 1:4) однакове і становить $3,5 \cdot 10^{-5}$ г, що відповідає 7,8 і 1,9 мкг/мл (співвідношення 4:1). З цього випливає, що розчинення нікелю не залежить від обсягу електроліту, а є функцією часу. У 5 мл електроліту хрому не виявлено, а в 20 мл його концентрація більше, ніж нікелю і становить $5,7 \cdot 10^{-5}$ г, що, швидше за все, пов'язано з тим, що прокородований нікель знаходиться, в основному, на поверхні сплаву у вигляді NiO і Ni(OH)_2 з низькою електропровідністю [7]. Відсутність хрому в 5 мл електроліту свідчить про його дуже малі концентрації, які не піддаються визначенню і що він здатний, на противагу нікелю, розчинитися до настання рівноваги з власними іонами в розчині, після якого втрати маси сплаву внаслідок розчинення (корозії) хрому не відбувається. Прокородованого марганцю в досліджуваних розчинах не виявлено, а значить, він знаходиться на поверхні сплаву, утворюючи не електропровідні оксидні шари

Проведені дослідження по впливу марганцю на циклічну стійкість сплаву і результати атомно-абсорбційної спектроскопії добре поєднуються з літературними даними. Так, автори в роботі [8, 9] досліджували сплав Ti-Zr-V-Mn-Ni, поступово заміщуючи марганець залізом, алюмінієм, кобальтом і хромом [8] а в роботі [9] тільки хромом. Результати даних робіт показують, що в разі заміни марганцю на хром циклічна стійкість сплаву збільшується пропорційно зменшенню кількості заміщеного марганцю, що цілком зрозуміло на підставі наших досліджень.

Висновки

Таким чином, встановлено, що постадійна

експозиція на повітрі сплаву (в формі злитка і в порошку) сприяє суттєвому підвищенню циклічної стійкості електродів. При зменшенні пористості (внаслідок добавок порошку нікелю з розміром частинок значно меншими, ніж частинки сплаву або внаслідок збільшення кількості пластифікатора з 5 до 10 %) відбувається швидке руйнування електродів через створення більш щільної упаковки.

Складові сплаву - марганець і нікель показують різну електрохімічну поведінку Марганець, як при гідруванні-дегідруванні, так і при витримці на повітрі протягом 5 - 6 місяців втрачає свою активність аж до повної пасивності. Нікель, що зберігався на повітрі протягом декількох років, має здатність в області робочих потенціалів електроду, і окислюватися і відновлюватися. Досліджуваний сплав і марганець демонструють однакову електрохімічну поведінку, а саме, наявність піків на анодних кривих в області потенціалу $E = -0,72$ В у вихідному стані і відсутність піків після їх зберігання на повітрі протягом 5 - 6 місяців, що свідчить про стабілізацію властивостей. У нікелю ж після зберігання на повітрі пік в зазначеній області потенціалів присутній. Експонований на повітрі сплав показує підвищену стабільність і, як наслідок, циклічну стійкість, чому значною мірою сприяє марганець, стабільно пасивний в окисленні стані. При цьому, відповідно до проведеного аналізу методом атомно-абсорбційної спектроскопії (ААС), прокородований марганець знаходиться на поверхні сплаву, утворюючи не електропровідні оксидні шари, що негативно для гідрування.

Солонін Ю.М. - академік, професор, доктор фізико-математичних наук, директор ІПМ НАН України,
Галій О.З. – молодший науковий співробітник;
Самелюк А.В. – науковий співробітник;
Романова Л.О. – старший науковий співробітник, кандидат хімічних наук;
Гайворонська К.О. - старший науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук.

- [1] I.P. Jain, J. Hydrogen Energy 34, 7368 (2009).
- [2] Ю.М. Солонин, Л.Л. Коломиец, В.В. Скороход, Сплавы-сорбенты для Ni-MH источников тока (АН Украины, Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича, Киев, 1993).
- [3] Б.Е. Патон, ICHMS-2001, Труды 7-ой Международной конференции по гидридам (Алушта, 2001). С. 11.
- [4] J.J.G. Willems, K.H.J. Bushow, J. Less-Common Met. 129(1), 13 (1987).
- [5] Н.П. Жук, Курс коррозии и защиты металлов (Металлургия, Москва, 1968).
- [6] Z.P. Li, B.H. Liu, K. Hitaka, S. Suda, J. Alloys and compounds 330-332, 776 (2002).
- [7] S.L. Medway, C.A. Lucas, A. Kowal, R.Y. Nichols, D. Yoncn, J. Electroanal. Chem. 587(1), 172 (2006).
- [8] Y.F. Zhu, H.G. Pan, G.Y. Wang, M.X. Gao, J.X. Ma, C.P. Chen, Q.D. Wang, J. Hydrogen Energy 26, 807 (2001).
- [9] G.Y. Wang, Y.H. Xu, H.G. Pan, Q.D. Wang, J. Hydrogen Energy 28, 499 (2003).

The Influence Of Step-By-Step Air Exposition of the Zr-Mn-Cr-Ni-V Alloy on Cycle Life

Frantsevich Institute for Problems of Material Sciences, NAS Ukraine 3, Krzhyzhanovsky str., Kyiv, 03680, Ukraine

In the course of the research it was determined that step-by-step air exposition of the Zr-Mn-Cr-Ni-V alloy (in the form of ingot and powder) facilitating the formation of concentration inhomogeneity significantly increases the cycle life of electrodes. An electrode compacted of step-by-step expositied ingot of the alloy demonstrates no loss of capacity during 190 cycles. With the decrease of porosity caused by adding the nickel powder with significantly smaller particle size than that of particles of the alloy, or by increase of plasticizer content from 5 % to 10 %, the electrodes are being destroyed much sooner due to formation of more dense packing.

Based on the polarization curves of the researched alloy and manganese that demonstrate similar electrochemical behavior in non- oxidized state and stability in - oxidized state, the conclusion is made that the increased stability and as a consequence the cycle life of the air- expositied alloy is mainly achieved due to manganese that is stably passive in oxidized state.

Keywords: Zr-alloy, hydrogenation, exposition in air.