

# STRUCTURAL AND KINETIC FEATURES OF HYDROGEN DESORPTION PROCESS ON Al/Sn INTERPHASE BOUNDARIES

**Muktepavela F.\***, Vasylyev M.A.<sup>(1)</sup>, Stolyarova S.<sup>(2)</sup>

Institute of Solid State Physics University of Latvia, 8 Kengaraga str. Riga, LV-1063

<sup>(1)</sup>Institute of Metal Physics, NAS of Ukraine, 36 Vernadsky blvd., 03142, Kiev

<sup>(2)</sup> Solid State Institute, Technion, 32000, Haifa, Israel

## Introduction

Production of hydrogen and creation of hydrogen economic accumulators is the primary goal of hydrogen power industry. A rather simple method of hydrogen production is decomposition of water by metal alloys. However, in the case of a fast passivation of a surface, or formation of rather stable hydrides emission of free hydrogen is complicated. On the other hand, it is interesting to continue a search of new materials capable of decomposition of water and formation of unstable hydrides.

The present paper continues our earlier study of the embrittlement of the Sn – 0.5 wt % Al alloy in humid air [1]. In [1] we have found that this phenomenon is connected with the failure of adhesion on Al/Sn interphase boundaries as a result of hydrogen accumulation there. However, the subsequent investigations have shown, that the phenomenon is accompanied also by emission of hydrogen from an alloy and crushing of grains of a tin phase. This has given the basis to assume formation of unstable hydride of tin ( $\text{SnH}_4$ ) and to consider a role of tin oxides in the phenomenon [2].

The aim of this work was to establish influence of various processing on the structure, mechanical properties of an alloy and emission of hydrogen in these conditions.

As objects served alloy Sn - 0.5 wt % Al and interphase boundaries in the bimetallic joints Al/Sn, obtained by the special technique providing an atomically clean initial state of interfaces [3]. The secondary-ion mass spectrometry (SIMS) method was used for investigation of the chemical composition and hydrogen distribution processes. Chemical composition, fractography, structure and microhardness were studied using an X-ray diffractometer (DRON UM1), optical microscopes (Neophot 30), SEM (JEM-100, ASID-4D) and a precision microhardness tester at

loads 3-10mN with Vickers and Berkovich pyramids.

## Results and discussion

Directly after production of an alloy (casting and annealing) its embrittlement in atmospheric conditions and emission of hydrogen occurs slowly. Process develops dynamically after significant plastic deformation, as it is seen from Fig.1.

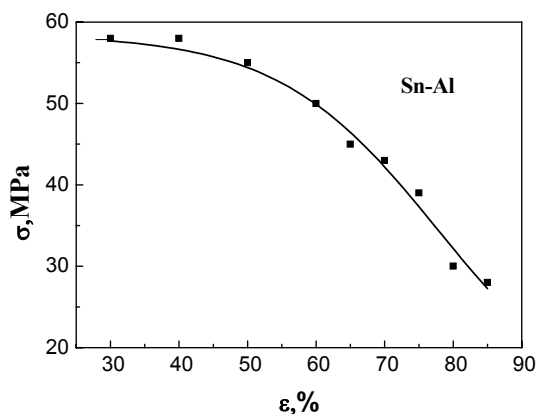


Fig.1 The dependence of alloy strength on the preliminary deformation after exposure in humid air during 24 h.

Preliminary plastic deformation leads to the formation of many defects on Al/Sn interphase boundaries. The structural investigations by the SEM technique have shown that these defects are microscopic cracks on interphase boundaries. The appearance of cracks is caused by high value of interphase energy of Al/Sn. It is also the reason of their rather high stability.

The investigations, which have been carried out on bimetallic joints allow to establish that the annealing after deformation does not result in full closing of microcracks; the process of the embrittlement is only delayed.

At the same time, by SIMS method it has been shown that the highest intensity of signals for  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^+$  as well as for  $\text{Sn}^+$  was observed after annealing of an alloy. It is possible to explain these results as a competition of processes of formation of unstable tin hydride ( $\text{SnH}_4$ ) and tin

\* Fax : +371 7132778, E-mail: famuk@latnet.lv

oxides, or their total cumulative contribution. It is apparently from Tab., that intensity of SIMS signals both for H<sup>+</sup>, and for Sn<sup>+</sup> remains high in bulk of an alloy in comparison with the standard of Sn, that testifies to presence of not only hydrogen but also of tin oxides.

Table. Intensity of SIMS-signals I<sup>+</sup> (in arb. units.) from tin and hydrogen depending on sputtering time.

T, min	Sn-Al alloy		Sn -standard	
	I <sup>+</sup> , Sn <sup>+</sup>	I <sup>+</sup> , H <sup>+</sup>	I <sup>+</sup> , Sn <sup>+</sup>	I <sup>+</sup> , H <sup>+</sup>
0	60	56	73	85
1	38	27	31	5,4
10	36	25	6	4,5

The obtained data allow assuming a possibility of accumulation of hydrogen in volume of a material and control of H<sub>2</sub> emission. The results of optical microscopy, SEM, and also precision microindentation confirm such opportunity.

As shown on Fig. 2, a soft (flocculent) layer is formed near surface of an alloy after long term contact with humid atmosphere. This soft layer contains macrocracks and macropores, formed due to the hydrogen emission. A deeper layer has the higher hardness (140 MPa) and probably is an oxidized layer. Beginning from the depth 5-10 μm there is a decrease of hardness that apparently reflects a structural state of an alloy in the bulk. The basic material has hardness 115-120 MPa.

Near surface cracks open ways to hydrogen to exit, at the same time facilitating the penetration of oxygen. These hydrogen-induced cracks may effect the development of brittleness of the Sn-Al alloy. Let us consider the possibility of the appearance of a microscopic critical cracks on the Sn/Al phase according to the Griffith criterion of

brittleness:  $\sigma = \sqrt{\frac{EW}{\pi c}}$ , where  $\sigma$  is the tensile

stress;  $W$  is an adhesion work,  $c$  – cracks size,  $E$  - Young modulus. The adhesion work is defined as  $W = \gamma_0^{Al} + \gamma_0^{Sn} - \gamma_{pb}$ , where  $\gamma_0^{Al}$ ,  $\gamma_0^{Sn}$  are free surface energies of Al and Sn,  $\gamma_{pb}$  - Al/Sn phase boundary energy. Assuming that for Al/Sn phase boundary  $\sigma = 45$  MPa [1],  $E = 5.10^4$  MPa,  $\gamma_0^{Al} = 0.7$  Jm<sup>-2</sup>,  $\gamma_0^{Sn} = 0.54$  Jm<sup>-2</sup> [4],  $\gamma_{pb} = 0.36$  Jm<sup>-2</sup> [1], we obtain the critical crack size  $c \approx 7$  μm.

Microstructural investigations showed that the 5 – 15μm cracks appear on the surface of alloy in the places where the emission of hydrogen had occurred.

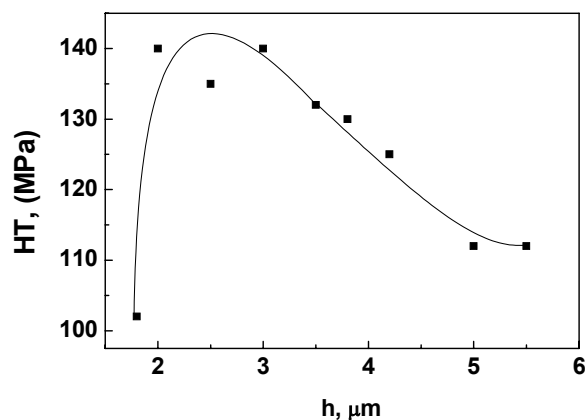


Fig. 2. Microhardness as a function of indentation depth for Sn-Al alloy exposed in humid air during 2-3 month.

The investigations of process of hydrogen emission from the alloy have shown, that within 1 month 1 kg of the alloy evolves up to 5-7 liters of hydrogen. In order to increase the yield of hydrogen an alloyage of Sn-Al with Ga and In was tried. However, no success was achieved. It can be explained by an infringement of favourable conditions for electrochemical processes of decomposition of water on a surface of an alloy (for Al  $E_{OH} = -1.66$  V, for Sn  $E_{OH} = -0.14$  V [2]).

### Conclusions

1. Specific physical and electrochemical properties of the Sn/Al phase boundary satisfy the conditions for penetration of atomic hydrogen to a bulk of an alloy, interaction with atoms of tin and formation of unstable hydride SnH<sub>4</sub>.
2. Destruction of near-surface layer from inside under pressure of molecular hydrogen facilitates penetration of oxygen and blocking of process of hydrogen emission.

### References

1. Muktepavela F., Vasylyev M., Czerwinski A. Investigation of hydrogen embrittlement of Sn-Al alloy during contact with water vapour. J. Sol. State Electrochemistry, 2003, 7 (2): 83-86.
2. F.Muktepavela, M.Vasylyev, V.Kostyuchenko. Humid atmosphere induced processes of hydrogen formation and embrittlement of Sn-Al eutectic. In N.Veziroglu at al ed. Nato Science Series, 2002, 82:51-58.
3. Maniks J.Methods for obtaining atomically-clean surfaces. Vacuum, 1995,46:1439-1444.

# СТРУКТУРНЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА НА Al/Sn МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

**Муктепавела Ф.О.\***, Васильев М.А.<sup>(1)</sup>, Столярова С.В.<sup>(2)</sup>

Институт физики твердого тела Латвийского Университета  
ул. Кенгарага 8, Рига, LV 1063 Латвия

<sup>(1)</sup>Институт металлофизики НАН Украины, пр.Вернадского 38, Киев, 03142 Украина

<sup>(2)</sup>Институт твердого тела, Технион, Хайфа 32000, Израиль

## Введение

Получение водорода и создание экономически выгодных его накопителей являются основными задачами водородной энергетики. Сравнительно простым методом получения водорода является разложение воды металлическими сплавами. Однако, в случае быстрой пассивации поверхности или образования весьма стабильных гидридов выделение свободного водорода затруднено. С другой стороны, представляет интерес продолжать поиск новых материалов, способных к разложению воды и образованию нестабильных гидридов.

Ранне нами для сплава Sn – 0.5 вес.% Al было установлено, что в атмосфере водяных паров он охрупчивается. В [1] было показано, что явление связано с нарушением адгезии на межфазных границах Al/Sn в результате накопления там водорода. В дальнейшем было обнаружено, что явление сопровождается эмиссией водорода из сплава и измельчением оловянной фазы. Это дало основание предполагать образование нестабильного гидрида олова и рассмотреть роль оксидных соединений олова [2].

Данная работа является продолжением начатых исследований. Основной задачей было рассмотреть влияние различных обработок на структуру, механические свойства сплава и эмиссию водорода в этих условиях.

Объектами служили сплав Sn – 0.5 вес.% Al и межфазные границы в биметаллических соединениях Al/Sn, полученные по специальной методике, обеспечивающей атомарно-чистое исходное состояние границы [3]. Для исследования применялись методы оптической, растровой электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, вторично- ионной спектроскопии (ВИМС), а также прецизионного микровдавливания с использованием пирамид Виккерса и Берковича.

\*Fax : +371 7132778, E-mail: famuk@latnet.lv

## Результаты и обсуждения

Непосредственно после получения сплава (литье и отжиг) его охрупчивание в атмосферных условиях и выделение водорода происходит медленно. Процесс получает динамическое развитие после значительной пластической деформации, как это видно на Рис.1

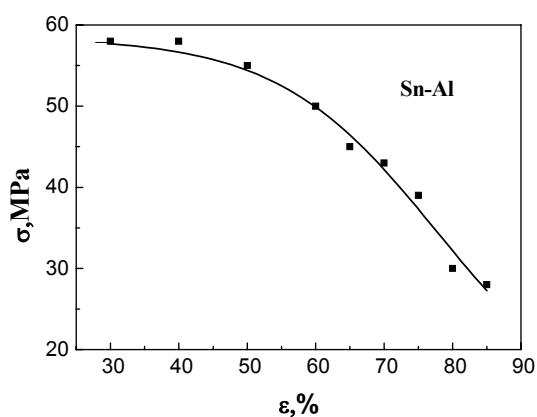


Рис.1 Влияние предварительной деформации на прочность сплава Sn – 0.5 вес.% Al после его выдержки в атмосферных условиях в течение 24 час

С помощью растровой электронной микроскопии было установлено присутствие на границах фаз Al с Sn микроскопических трещин после пластической деформации. Высокий уровень межфазной энергии границы Al/Sn определяет как появление, так и высокую стабильность микротрещин.

Исследования, проведенные на биметаллических соединениях, получение которых детально описано в [3], позволили установить, что отжиг, проведенный после деформации, не приводит к полному залечиванию микротрещин и лишь тормозит процесс последующего охрупчивания.

Вместе с тем, методом ВИМС было показано, что наибольшая интенсивность сигналов как для  $H^+$ ,  $Al^+$ , так и для  $Sn^+$  наблюдалась именно для отожженного состояния сплава. Эти результаты можно объяснить конкуренцией

процессов образования нестабильного гидрида олова  $\text{SnH}_4$  и оксидов олова, или их общим суммарным вкладом.

Как видно из Табл., в объеме сплава сохраняется высокая интенсивность сигналов ВИМС как для  $\text{H}^+$ , так и для  $\text{Sn}^+$  по сравнению с эталоном, что свидетельствует о присутствии не только водорода но и оксидов олова.

Таблица. Изменение интенсивности  $\Gamma^+$  (в относит. ед.) ВИМС сигнала для олова и водорода от времени распыления.

t, мин	Sn-Al сплав		Sn -эталон	
	$\Gamma^+, \text{Sn}^+$	$\Gamma^+, \text{H}^+$	$\Gamma^+, \text{Sn}^+$	$\Gamma^+, \text{H}^+$
0	60	56	73	85
1	38	27	31	5,4
10	36	25	6	4,5

Полученные данные позволяют предположить возможность накопления водорода в объеме материала и регулирования этого процесса путем оксидирования.

Результаты оптической, электронной растровой микроскопии, а также прецизионного микровдавливания подтверждают такую возможность. Как видно из Рис.2, в сплаве после длительного контакта с влажной атмосферой вблизи поверхности (1-2  $\mu\text{m}$ ) формируется слой с невысокой твердостью. Структура слоя рыхлая, содержащая трещины, поры и кристаллы гидратов окислов. Появление этих нарушений структуры связано с выходом молекулярного водорода, образующимся в объеме при распаде нестабильного гидрида олова. Далее по глубине следует слой имеющий повышенную твердость до 140 МПа и состоящий из твердых прослоек оксидов олова ( $\text{H}_{\text{SnO}}/\text{H}_{\text{Sn}} = 330$ ). Основной материал имеет твердость 115-120 МПа. Используя

критерий Гриффитса,  $\sigma = \sqrt{\frac{EW}{\pi c}}$ , где  $\sigma$  - напряжение,  $W$ -работа адгезии на границах Al/Sn, можно оценить размер критических трещин  $c$ , вызванных действием водорода. В соответствии с данными [2],  $c \sim 7\mu\text{m}$ , что хорошо совпадает с размером микротрещин в местах выхода водорода на поверхность сплава.

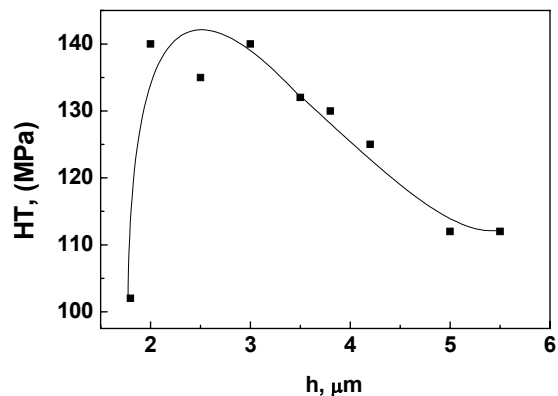


Рис.2. Распределение микротвердости по глубине для Sn-Al сплава после его выдержки в парах воды в течение 2 месяцев.

Процесс эмиссии водорода носит неоднородный характер. Средний объем выхода водорода составляет 5л на 1кг сплава. Легирование сплава с целью получения большего объема водорода (например, Ga и In) не привело к успеху, и может быть объяснено нарушением благоприятных условий для протекания электрохимических процессов разложения воды на поверхности сплава (для Al  $E_{\text{H}}^0 = -1.66 \text{ V}$ , для Sn  $E_{\text{H}}^0 = -0.14 \text{ V}$  [2]).

#### Выводы.

1. Особые физические и структурные свойства границы Al/Sn создают условия для распространения атомарного водорода в объем сплава, взаимодействия с атомами олова и образования нестабильного гидрида  $\text{SnH}_4$ .
2. Разрушение приповерхностного слоя изнутри под давлением молекулярного водорода облегчает проникновение кислорода и замедляет процесс эмиссии водорода.

#### Литература

1. Muktepavela F., Vasylyev M., Czerwinski A. Investigation of hydrogen embrittlement of Sn-Al alloy during contact with water vapour. J. Sol. State Electrochemistry, 2003, 7 (2): 83-86.
2. F.Muktepavela, M.Vasylyev, V.Kostyuchenko. Humid atmosphere induced processes of hydrogen formation and embrittlement of Sn-Al eutectic. In N.Veziroglu at al ed. Nato Science Series, 2002, 82:51-58.
3. Maniks J.Methods for obtaining atomically-clean surfaces. Vacuum, 1995,46:1439-1444.