

УДК 620.93; 621.05.03

ЛЕГИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ КОМПОНЕНТАМИ, ПОВЫШАЮЩИМИ СТЕПЕНЬ ВОДОРОДОПОГЛОЩЕНИЯ

Звягинцева А.В.¹, Шалимов Ю.Н.²

*Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
ФГУП НКТБ «Феррит», Воронеж, Россия
E-mail: zvygincevaav@mail.ru*

В материале статьи рассмотрены вопросы легирования никеля бором с целью получения электролитических покрытий с определенным набором функциональных свойств. Дан анализ результатов исследований и высказано предположение о возможном механизме образования связи в электрохимической системе Me - H. Установлено, что энергия связи Me - H имеет целый спектр значений. Гидриды с малыми значениями энергии связи образуются в результате взаимодействия водорода с низко потенциальными дефектами в структуре металла. Проведен анализ неадекватности энергий связи Me - H для различных элементарных участков электрода, обусловленный их положением в электрохимической системе.

Ключевые слова: гидриды металлов, энергия связи, энергия переноса вещества, потенциал дефекта структуры.

ВВЕДЕНИЕ

Согласно нашим экспериментальным данным и результатам исследования других авторов [1–3] взаимодействие водорода с электролитическими металлами и сплавами зависит от ряда факторов. Во-первых, необходимостью протекания как минимум двух совместных реакций, а именно восстановлением на катоде металла и водорода. Во-вторых, взаимодействие определяется возможностью металла образовывать соединения с водородом. В-третьих, отсутствием в электролите компонентов исключающих возможность взаимодействия водорода с металлом (катодно-активные вещества).

Связи с вышеперечисленными факторами, следует обратить особое внимание и еще на одну причину, обуславливающую невозможность взаимодействия водорода с металлом. Это отсутствие дефектов в структуре металла. Вероятность образования соединений типа Me - H пропорционально количеству образующихся дефектов в структуре металла. В гальванических покрытиях к таким дефектам (несовершенствам структуры) можно отнести межзеренные границы, выход дислокаций на поверхность, зародыши центров кристаллизации и так далее. В конечном итоге, все они характеризуются различным значением потенциала и соответственно имеют различную вероятность образования соединений типа Me - H. Очевидно, применять в обычном смысле понятие «стехиометрия» для

гальванических покрытий неравномерно. Образование их связи с водородом имеет несколько иной смысл, чем для металлов, полученных по другим технологиям.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для получения покрытий Ni - В были использованы сульфатные электролиты состава [4] и режимы электролиза: pH = 3,5 – 4,5; $t_{\text{эл-га}} = 40 - 50$ °С; $i_k = 1 - 4$ А/дм²; $\tau_{\text{эл-за}} = 20$ мин; $d = 8$ мкм. Определение экстрагируемого водорода проводилось методом вакуумной экстракции по определению остаточного давления в вакуумированной системе после низкотемпературного отжига 200 °С. Расчет содержания водорода в покрытиях Ni - В осуществляли по формуле:

$$V_{\text{H}_2} = 205 \cdot \Delta P / m \text{ (см}^3 \text{ / 100 г)},$$

где ΔP – разность давлений, мм. рт. ст.; m - масса образца, г; коэффициент 205 определяется конструктивными особенностями установки. Вес осадков составлял примерно 0,05 г. Ошибка опыта не более 5 -7 %. Весовым методом оценивали толщину покрытия и выход по току – кулонометрическим определением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что бор как легирующий компонент сплава оказывает сильное влияние на свойства образующегося материала [5]. В частности, при введении бора в Al и его сплавы повышается проводимость образующихся материалов. Установлено, что в этом случае уменьшается толщина оксидного слоя на Al. Интерес к бору как к легирующему компоненту, по-видимому, связан с его уникальными свойствами, способными оказывать влияние на структуру образующихся соединений. При взаимодействии с никелем бор также оказывает влияние на изменение целого ряда свойств получаемых материалов. В более ранних работах нами было установлено, что легирование электролитического никеля бором значительно увеличивает коррозионную стойкость, улучшает физико-механические свойства, такие как износостойкость, термостойкость, способность к пайке и сварке и ряд других показателей [6,7]. Например, в работе [7] было показано влияние бора на повышение микротвердости покрытий Ni - В, особенно при термообработке в диапазоне температур 300 - 500 °С. Исследуя процесс электролитического получения сплава на основе компонентов никеля и бора, нами было установлено неадекватное влияние концентрации бора в электролите на содержание водорода в системе Ni - В. Аномальное уменьшение концентрации водорода в данной системе при относительно низкой концентрации бора в электролите (например, при концентрации борсодержащей добавки 0,01 г/л) по сравнению с никелем, предположительно вызвано изменением механизма электрокристаллизации никеля при таком соотношении компонентов. При дальнейшем увеличении концентрации бора в электролитическом Ni покрытии мы наблюдали повышение содержания водорода в образце. Восходящая ветвь кривой зависимости $V_{\text{H}_2} = f(C_{\text{бора}})$ очевидно, свидетельствует об увеличении числа дефектов на единицу объема образца за счет

увеличения числа центров зародышеобразования и выхода по току водорода с повышением концентрации бора в электролите и соответственно в покрытии. При этом было обнаружено, что электролитические сплавы Ni - В при повышенной концентрации бора склонны к образованию неустойчивых соединений Ni - Н, а возможно и В - Н, но их стехиометрия пока не изучена.

Для объяснения характера изменения этих свойств в электрохимической системе Ni - В рассмотрим процессы тепломассопереноса при ее образовании. Используя дифференциальные уравнения переноса энергии, энтальпии и массы вещества в общем случае для движущихся сред можно записать уравнение [8]:

$$dE_{\square} / d\tau = - E_{\square} \nabla \cdot \omega, \quad (1)$$

где $\nabla \cdot$ обозначает символ дивергенции, т.е. $\nabla \cdot \equiv \text{div}$; $d/d\tau$ – полная производная, равная:

$$d/d\tau = \partial/\partial\tau + \omega \text{ grad} = \partial/\partial\tau + \omega \nabla \cdot,$$

где ω – скорость молярного (макроскопического) движения среды; E_{\square} – объемная плотность энергии; τ – время изменения энергии.

Приведенное выше уравнение характеризует перенос энергии вещества при формировании определенной металлической структуры, в составе которой могут находиться соединения типа $Me_m - H_n$, устойчивость которых зависит от энергии связи металл – водород.

Дифференциальное уравнение переноса всей массы системы имеет вид:

$$\partial\omega/\partial\tau = - \nabla \cdot \sum_{k=1}^N j_{mk}, \quad (2)$$

где ω – объемная концентрация вещества в системе; j_{mk} – удельный поток вещества k - компоненты.

Определение объемной концентрации вещества в системе производится по уравнению:

$$\omega = \sum_{k=1}^N \omega_k.$$

Полученная в итоге протекания процесса тепломассопереноса электрохимическая система может проявить склонность к неустойчивости (возможность релаксации энергии). Такой факт был обнаружен нами ранее в работах [9, 10], в которых было установлено, что свободное "течение" водорода из электрохимической системы Ni - В наблюдается уже при комнатной температуре, т.е. для нее соблюдается условие $\Delta G < 0$. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что энергия связи этих гидридов составляет не более 0,4 – 1,3 Дж/моль, что соответствует энергии связи Me - Н за счет процесса хемосорбции (и даже физической сорбции). В литературе отсутствуют сведения об образовании борогидридов никеля. Однако мы не исключаем возможность существования такого

соединения, полученного электрохимическим путем с общей формулой типа $Ni_n(BH_4)_{2m}$, где n, m – значения, определяющие кажущуюся стехиометрию данного соединения. Доказательством этого явления служит зависимость содержания водорода от величины времени, прошедшего после электролиза, которая приведена на Рис.1. Исходя из кривой, приведенной на Рис.1. можно сделать вывод, что водород образует соединения с малой энергией связи, которая разрывается и освобождает его в течение короткого времени ($\tau_{\text{разрыва}}$ от нескольких секунд до нескольких минут). Другой причиной образования непрочных связей Me - H является уменьшение потенциальной энергии псевдоустойчивых структур в системе Ni - B, которые релаксируют в течение короткого времени.

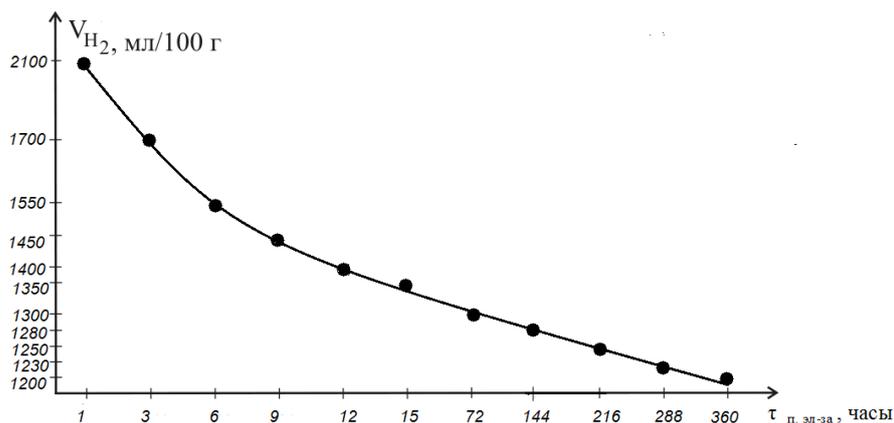


Рис.1. Зависимость содержания водорода от величины времени прошедшего после электролиза

Рассмотрим вероятность образования соединений Me – H на электроде в зависимости от координат элементарного участка электрода. Например, для образца фрагмент 1 и фрагмент 2 мы получили различные результаты, т.к. условия их получения различны (рис. 2.). На Рис.2. представлен профиль сопряжения 2-х цилиндрических поверхностей, сечение которых представляет прямой угол. На данной зависимости показаны эпюры тока углового катода, который демонстрирует распределение тока для разных точек поверхности. Данное распределение тока характерно для постоянно токовых режимов электролиза. Недостатком такого режима питания электролитической ячейки является то, что в точке сопряжения ток практически равен нулю и восстановление металла в этом месте невозможно. Так, для образца фрагмент 1 имеем минимальное значение тока и, следовательно, концентрационные ограничения для формирования покрытия будут наименьшие, т.е. его параметры будут характеризоваться большей степенью однородности. Для образца фрагмент 2 значения тока выше, поэтому при его формировании вполне возможны диффузионные ограничения, связанные не только с изменением концентрации электролита в приэлектродном слое, но и с повышением pH_s и температуры прикатодного слоя. Связи с этим, образец фрагмент 2 будет иметь не

только иную структуру, но и отличаться концентрацией водорода, а в конечном итоге в структуре металла могут появиться инородные включения на основе гидроксосоединений (твердые гидроксиды). Поэтому, для образца фрагмент 2 характерно наличие большего числа неоднородностей структуры, а соответственно увеличивается число возможных сочетаний значений потенциалов восстанавливающихся ионов и дефектов структуры, обусловленных этими неоднородностями. Опыт наблюдения за такими аномальными участками поверхности (наличие краевого эффекта, острых выступов, резких переходов границ) показал, что для элементарных участков таких покрытий характерно проявление специфических свойств таких как водородная хрупкость, малая коррозионная стойкость и т.д. Очевидно, что для этих участков электрода повышается вероятность образования соединений Me – H с малой энергией связи, которые и обуславливают свободное течение водорода из образца при комнатных температурах.

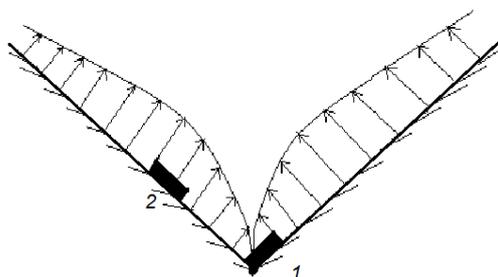


Рис.2. Эпюра тока углового катода

ВЫВОД

Перспектива использования бора для легирования других металлов наиболее оптимальна для элементов подгрупп ванадия и титана. Соединения этих элементов могут быть использованы для хранения водорода. Большинство работ по созданию материалов, имеющих высокую степень поглощения водорода, посвящено исследованию сплавов, указанных выше элементов, содержащих небольшое количество лигатуры редкоземельных элементов [11]. Однако, перспективность развития этой технологии не вполне реальна вследствие недостаточного природного ресурса этих элементов. Для сплавов на основе никеля с точки зрения увеличения водородопоглощения предпочтительно использование импульсных режимов электролиза с относительно высокой частотой следования импульсов и их большой скважностью. Было установлено, что предельные частоты получения никеля лежат в диапазоне до 50 кГц, а скважность Q изменяется от 1 до 10 [12]. Последнее обстоятельство позволяет предположить, что число центров кристаллизации для этих режимов может быть резко увеличено, а за счет этого возрастет протяженность межзеренных границ, которые и служат основными точками образования связей Me - H. Подтверждением нашего предположения, является тот факт, что металлы, не имеющие явно выраженной кристаллической структуры (аморфное состояние с

наличием островковых зон) поглощают значительное количество водорода [13]. Таким образом, повышение водородопоглощения можно достичь, варьируя концентрациями легирующего компонента (бора) или параметрами импульсного тока.

Список литературы

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах. / Галактионова Н.А. – М.:Изд-во «Металлургия», 1967. 303 с.
2. Взаимодействие водорода с металлами / Н.А. Галактионова В.Н. Агеев, И.Н. Бекман, О.П. Бурмистрова [и др.] // М.: Наука, 1987. – 296 с.
3. Полторацкий Л.М. Водород в сталях и сплавах (Современное состояние вопроса). / Л.М. Полторацкий, В.Е. Громов, В.Я. Чинокалов // Новокузнецк: Изд – во ГОУВПО «СибГИУ», 2008. – 162 с.
4. Звягинцева А.В. Пат. № 2124072 Россия. Электролит для электрохимического осаждения функциональных покрытий Ni-B. / А.В.Звягинцева, А.И. Фаличева // Заявка №93036355/02. Оpubл. 27.12.98. Бюл. № 36.
5. Бор. Получение, структура и свойства. Материалы IV Международного симпозиума по бору. / Под ред. Ф.Н. Тавадзе. М.: Изд – во «Наука». 1974. – 268 с.
6. Звягинцева А.В. Особенности влияния бора на наводороживание и коррозионно-электрохимическое поведение никелевых пленок. Водородная экономика и водородная обработка материалов. / А.В. Звягинцева //Труды Пятой Международной конференции «ВОМ – 2007». Донецк: ДонНТУ. 2007. С. 418–422.
7. Звягинцева А.В. Физико-механические свойства никелевых покрытий, легированных бором / А.В. Звягинцева, А.И. Фаличева // Гальванотехника и обработка поверхности. – М.: 1997. – Т. 5, № 2. – С. 24–29.
8. Лыков А.В. Теория переноса энергии и вещества / А.В. Лыков, Ю.А. Михайлов // Изд–во: Академии наук БССР Минск, 1959. – 331 с.
9. Звягинцева А.В. Кинетика процессов электрохимического наводороживания металлов в присутствии бора / А.В. Звягинцева, А.Л. Гусев, Ю.Н. Шалимов // Альтернативная энергетика и экология – 2009. – № 4 (72). – С. 20–27.
10. Zvyagintceva A.V. Increase of solubility of hydrogen of in electrolytic alloys Ni-B / A.V. Zvyagintceva, Yu.N. Shalimov // Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems - Springer, 2011. – P. 519–528.
11. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. / В.С. Постников // М.: Изд-во «Металлургия», 1969. – 332 с.
12. Шалимов Ю.Н. Влияние тепловых и электрических полей на электрохимические процессы при импульсном электролизе : Дисс. д.т.н. / Ю.Н. Шалимов – Иваново, 2007. – 354 с.
13. Судзуки К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Худзимори, К. Хасимото // Изд-во: М.: Металлургия, 1987. – 328 с.

Звягинцева А.В. Легування електролітичних сплавів компонентами, що підвищують ступінь поглинання водню / А.В. Звягинцева, Ю.М. Шалимов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 96-102.

У матеріалі статті розглянуті питання легування нікелю бором з метою отримання електролітичних покриттів з певним набором функціональних властивостей. Поданий аналіз результатів досліджень та висловлено припущення про можливий механізм утворення зв'язку в електрохімічній системі Me - H. Встановлено, що енергія зв'язку Me - H має цілий спектр значень. Гідриди з малими значеннями енергії зв'язку утворюються в результаті взаємодії водню з низько потенційними дефектами в структурі металу. Проведено аналіз неадекватності енергій зв'язку Me - H для різних елементарних ділянок електрода, обумовлений їх положенням в електрохімічній системі.

Ключові слова: гідриди металів, енергія зв'язку, енергія переносу речовини, потенціал дефекту структури.

Zvyagintseva A.V. Doping electrolytic alloy by components raising degree of hydrogen absorbtion / A.V. Zvyagintseva, Yu.N. Shalimov // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 96-102.

In paper material questions of alloying of nickel by a pine forest for the purpose of reception of electrodeposited coatings with a certain set of functional properties are considered. The analysis of results of researches is given and the assumption of the possible mechanism of formation of communication in an electrochemical system of Me - N. It is found that the binding energy of Me - H has the whole spectrum of values. Hydrides with small values of a binding energy are formed as a result of interacting of hydrogen with low potential defects in metal structure. The inadequacy analysis energy communications of Me - H for various elementary sections of the electrode, caused by their rule in an electrochemical system is carried out.

Keywords: hydrides of metals, a binding energy, energy of carrying over of substance, potential of defect of structure.

Поступила в редакцию 17.09.2010 г.