

УДК 620.93

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА С ОГРАНИЧЕННЫМ ЧИСЛОМ ВОДОРОДНЫХ ЛОВУШЕК

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 работе проводится анализ теоретических и практических результатов по исследованию процессов наводороживания. Высказано предположение о возможности формирования металлических структур с определенной концентрацией дефектов, по которым возможно взаимодействия металла с водородом с целью его безопасного хранения в металлгидридной форме. Показано, что основные положения феноменологической теории находятся в соответствии с большинством экспериментальных данных полученных нами в ходе работ по изучению наводороживания электролитических покрытий.

Ключевые слова: наводороживание электролитических покрытий, дефекты структуры, водородные ловушки, экстракция, феноменологическая теория.

В последнее время вопрос о наводороживании металлов и сплавов вызывает интерес по двум разнонаправленным позициям: с одной стороны, наводороживание металлов ухудшает их структуру, вызывая водородную хрупкость; с другой стороны, взаимодействие водорода с металлами является предметом исследования для большой группы ученых, работающих в области создания водородных аккумуляторов. Поэтому, в данной работе предпринята попытка обобщить некоторые материалы по особенностям поведения водорода в структуре электролитических покрытий. Кроме того, мы стремились сопоставить результаты, полученные другими авторами с опытными данными наших исследований.

Известно, что взаимодействие атомов водорода с металлами происходит по дефектам структуры [1]. Для электролитических металлов и сплавов такими дефектами могут быть границы зерен, выходящие на поверхность дислокации, а также границы блоков отдельных кристаллитов. Энергия взаимодействия атома водорода с металлом в этом случае определяется величиной потенциала дефекта. Можно считать, что вероятность образования соединения Me-H пропорционально плотности поляризирующую тока и в сильной степени зависит от кислотности электролита и наличия поверхностно-активных веществ. В общем случае, число дефектов может быть определено выражением:

$$nd \equiv k \cdot i_k \cdot C_{\text{пав}} \cdot f(\text{pH}),$$

где nd – число дефектов; k – коэффициент пропорциональности зависит от природы электролита; $C_{\text{пав}}$ – концентрация поверхностно-активных веществ в электролите; i_k – катодная плотность тока; $f(\text{pH})$ – функциональная зависимость от pH.

Ранее проведенные нами опыты показывают [2], что зависимость числа дефектов в структуре металла от температуры имеет неоднозначный характер, который учитывает коэффициент k . Так, для процессов никелирования из сульфатных и хромирования из стандартных электролитов повышение температуры электролита приводит к снижению степени наводороживания [3]. Однако, дефектность металлической структуры при этом не уменьшается. По всей вероятности такую закономерность можно объяснить улучшением условий десорбции водорода с поверхности катода при повышении рабочей температуры электролита. В процессе эксперимента было установлено также, что введение в состав раствора стандартного электролита хромирования борфторида натрия NaBF_4 степень поглощения водорода повышается. Нами была предпринята попытка связать механизм процесса наводороживания с изменением температуры в зоне реакции в процессе электрокристаллизации металлической фазы. Косвенные расчеты показывают, что температура в зоне взаимодействия значительно выше, чем средняя в объеме электролита. Нами было установлено, что в процессе изучения термокинетики в растворах сернистого хрома наблюдалось образование конденсата на поверхности стекла, находящегося вблизи поверхности электролита. Хотя, измеряемая температура в прикатодном слое составляла всего 60 °С. Превышение ее (температуры прикатодного слоя) относительно средней в объеме электролита составляло примерно 40 °С. По всей вероятности, зафиксировать точку кипения не удавалось из-за несовершенства конструкции датчика температуры, который фиксировал интегральное изменение температуры в определенной зоне около катодного пространства. Впоследствии при усовершенствованной методике определения температуры через параметры режимов электролиза нами было установлено, что ΔT_s (температура приэлектродного слоя) может достигать значений, лежащих выше точки кипения электролита. Поэтому наше предположение, что образование металлической фазы на катоде может происходить из парогазовой системы, не лишено оснований.

Характер изменения температуры определяется i_k , но не зависимо от природы электролита кривые $\Delta T = f(i_k)$ имеют вид экспоненты насыщения. Они могут быть описаны полиномом n – степени вида:

$$\Delta T = A_0 + B \cdot i_k + C \cdot i_k^2 + \dots + M \cdot i_k^n,$$

где i_k – плотность поляризующего тока, ΔT – повышение температуры в приэлектродном слое, A_0, B, C, M – коэффициенты полинома.

Физический смысл коэффициентов полинома сложно объяснить с позиций закономерностей, поэтому нами была предложена аналитическая формула, связывающая значение превышения температуры с технологическими параметрами процесса. Общий вид этого выражения представлен формулой:

$$\Delta T_k = \tau_{\text{эл-за}} / a + (1/i_k) \cdot \tau_{\text{эл-за}}$$

где a – коэффициент берётся из номограмм. Номограммы имеют линейную зависимость от плотности тока при различном времени проведения электролиза. Следует отметить, что определённые таким образом, значения температуры представляют собой интегрированную величину и не оценивают истинную температуру непосредственно в зоне реакции, но, тем не менее, позволяют экспериментально оценить величину теплового потока для расчёта тепломассопереноса с учётом эффектов тепловыделения.

К подобному выводу пришли известные электрохимики Р.Р. Догондзе и В.Г. Левич, применив для описания этого механизма квантово-механический метод. Было установлено также, что на процесс формирования структуры электролитического хрома и никеля сильное влияние оказывает форма поляризующего тока. Например, при поляризации электрохимической ячейки импульсным униполярным током с использованием остаточного напряжения (фоновое тока) при частотах следования импульса 25 – 75 Гц и скважности $Q = 2$ удалось получить покрытие с наименьшей степенью наводораживания. При этом в структуре металла практически отсутствуют закрытые каналы (потенциальные водородные ловушки). О чем свидетельствует полная экстракция водорода при низкотемпературном отжиге в вакууме ($t_{\text{отж.}} = 200$ °C). На практике мы имеем случаи, когда водород не может быть экстрагирован полностью из объема образца. Зафиксировать это можно только используя метод внутреннего трения в интервале температур близких к жидкому гелию (≈ 4 K), когда молекулярный водород переходит в твердофазную систему. В этом состоянии ему соответствует пик на кривой зависимости $Q^{-1} = f(T)$. Для технологии получения материалов с высокой степенью растворения водорода необходимо выполнить еще одно условие, а именно создать металлическую структуру, внутри которой система должна иметь сочетание n – количества водородных ловушек.

Другими словами должно соблюдаться условие равно потенциальности энергии для водородных ловушек, через которые проходит атом водорода, перемещаясь из наиболее удаленной области от определенной точки объема образца к выходу на поверхность. Можно записать это условие: $\Pi_1 = \Pi_2$, согласно работе [4]. Такое условие трудно выполнимо в реальных системах, и поэтому на перенос вещества должна быть затрачена энергия, общее значение которой определится по формуле:

$$dQ = T \cdot dS = dE + p \cdot dV - \sum_k \mu_k \cdot dv_k, \quad (1)$$

где k – обозначает номер компоненты вещества, участвующего в массообмене.

В данном случае под k следует понимать не разные компоненты системы, а водород, находящийся в ловушках с разными уровнями энергии связи водород – металл. В отдельных случаях система может быть реализована таким образом, что делокализованные атомы водорода могут оказаться в условиях, когда наиболее вероятным может стать процесс их дезинтеграции (образование молекулы). В этом случае транспорт водорода будет описываться уже другими уравнениями, поскольку здесь существует переход к системам макромира. Энергия системы будет изменяться, и это изменение может быть определено согласно выражению:

$$\int_{(V)} \partial E_{\square} / \partial \tau \cdot dV = - \int_{(A)} (j_e)_n \cdot dA, \quad (2)$$

где E_{\square} - объемная концентрация энергии; τ - время изменения энергии; V - объем элементарного участка системы, включающего определенное число водородных ловушек.

$$j_e = dE / A \cdot d\tau, \quad (3)$$

где j_e - удельный поток энергии; n - индекс обозначает нормаль к изопотенциальной поверхности; A - изопотенциальная поверхность, т.е. поверхность, имеющая одинаковый потенциал переноса.

Уравнение (2) отражает состояние системы в идеальной форме и при переходе к реальной картине необходимо воспользоваться другими системами описания поведения атома (атомов – потенциальных ловушек). В частности, математическим аппаратом в феноменологической теории И.Н. Бекмана [5]. На практике имеют место случаи, когда потенциальные водородные ловушки не оказывают влияние на скорость и глубину процессов экстракции водорода при термодиффузии. Подобные случаи описаны в работах [6, 7]. На Рис.1. представлен вид предварительно электролитическим методом наводороженного образца. Степень насыщения водородом этого образца велика, что он представляет собой легко деформированную гибкую структуру (позиция 1, рис.1.). При дальнейшей полной экстракции из него водорода форма образца принимает вид 2. Вторичным наводороживанием образца электролитическим способом можно опять достичь состояния образца позиции 1. Число циклов при этом может быть ограничено только за счет изменения металлической структуры самого образца. Например, механическая деформация с наличием остаточных напряжений или высокотемпературным отжигом, при котором изменяется не только потенциальная энергия ловушек, но и может произойти их ликвидация.

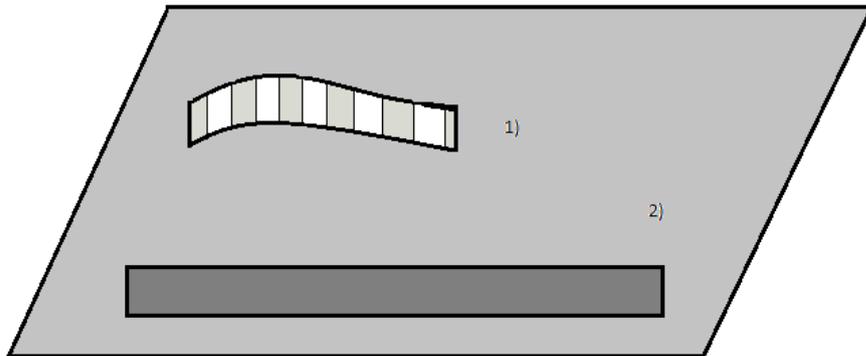


Рис. 1. Образцы ленты из Ni:1. Наводороженный образец; 2. Исходный образец

В работе [5] приводится феноменологическая теория диффузии водорода с описанием видов водородных ловушек и математическим обоснованием их работы. Автор делает важные выводы, согласно которым растворимость и диффузия водорода зависят от структурных неоднородностей металла. При этом параметры переноса газа должны отражать не столько свойства самого металла, сколько особенности микроструктуры, возникшие в ходе термической или механической обработки образца. Действительно, между данными различных авторов о поведении водорода даже в чистых металлах обнаруживаются существенные расхождения, далеко превосходящие ошибки эксперимента. Накопление газообразных примесей – одно из основных свойств ловушек – должно приводить к возникновению локальных неоднородностей в распределении водорода в дефектном металле. Следует отметить, что не во всех металлах дефекты действуют как ловушки. Например, в таких металлах, как Cu и Pd, скоплений водорода не наблюдалось. В данной работе [5] рассмотрены ловушки, возникающие в структуре металлов, полученных металлургическим способом. Имеется принципиальное различие между металлами, полученными при электрокристаллизации из водных растворов электролитов и вышеупомянутыми. В частности было установлено, что многие параметры (плотность, удельная электропроводность, и степень наводороживания) довольно сильно различаются для металлов различных способов производства. Например, поглощение водорода (растворимость) в электролитических металлах может на порядки отличаться от структур полученных методом металлургии. Исследование вторичного наводороживания электролитического Cr покрытий показало, что устойчивость образующихся дефектов по которым возможно образование связей Me - H сохраняется вплоть до температур 600 °C (точка рекристаллизации) [1]. Связи с этим необходимо более детальное уточнение механизмов взаимодействия металл – водород в покрытиях, получаемых методом электрокристаллизации при различных режимах электролиза.

ВЫВОД

По результатам нашего эксперимента и теоретическим обоснованиям, приведенным в других работах, можно сделать заключение, что формируемые в процессе электрокристаллизации водородные ловушки сохраняют свой потенциал и способны удерживать водород при многократном образовании связи Me - H вплоть до температуры рекристаллизации. Воспроизводимость результатов с достаточной степенью достоверности позволяет сделать вывод о том, что потенциальные ловушки в электролитических покрытиях являются как правило, исключаящими возможность удержания водорода в молекулярной форме в покрытии при осуществлении процессов термодиффузии.

Список литературы

1. Гранкин Э.А. Влияние условий электролиза и термической обработки на внутреннее трение и коррозионную стойкость электролитического хрома : Автореферат диссертации на соискание степени кандидата технических наук. / Э.А. Гранкин – Воронеж: ВПИ., 1973. – 16 с.

2. 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.
3. Zvyagintseva A.V. Increase of solubility of hydrogen of in electrolytic alloys Ni-B / A.V. Zvyagintseva, Yu.N. Shalimov // Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems - Springer, 2011. – P. 519–528.
4. Лыков А.В. Теория переноса энергии и вещества / А.В. Лыков, Ю.А. Михайлов // Изд-во: Академии наук БССР Минск, 1959. – 331 с.
5. Спивак Л.В. Водород и механическое последствие в металлах и сплавах / Л.В. Спивак, Н.Е. Скрябина, М.Я. Кац // Пермь: Изд – во Пермского университета, 1993. – 344 с.
6. Феноменологическое описание диффузии в дефектных средах. С.143–177. В кн. Взаимодействие водорода с металлами / В.Н. Агеев, И.Н. Бекман, О.П. Бурмистрова [и др.] – М.: Наука, 1987. – 296 с.
7. Гельд П.В. Водород и физические свойства металлов и сплавов. Гидриды переходных металлов / П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Л.П. Мохрачева // М.: «Наука. Главная редакция физико-математической литературы», 1985. – 232 с.

Звягинцева А.В. Технологія отримання металевих структур для зберегання водню з обмеженим числом водневих пасток / А.В. Звягинцева, Ю.М. Шалимов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 103-108.

У роботі проводиться аналіз теоретичних і практичних результатів з дослідження процесів накопичення водню. Висловлено припущення про можливість формування металевих структур з певною концентрацією дефектів, за якими можливе взаємодія металу з воднем з метою його безпечно зберігання в металогідридній формі. Показано, що основні положення феноменологічної теорії знаходяться у відповідності з більшістю експериментальних даних отриманих нами в ході робіт з вивчення накопичення водню електролітичних покриттів.

Ключові слова: накопичення водню електролітичних покриттів, дефекти структури, водневі пастки, екстракція, феноменологічна теорія.

Zvyagintseva A.V. Technology of metal structures preparing for hydrogen storage with the limited number of hydrogen traps / A.V. Zvyagintseva, Yu.N. Shalimov // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 103-108.

The analysis of theoretical and practical results on research of processes hydrogen saturation is in-process carried out. The assumption of possibility of formation of metal structures with certain concentration of defects on which it is possible interacting of metal with hydrogen for the purpose of its safety storage in metalhydride form is come out. It is shown that phenomenological theory substantive provisions are according to the majority of experimental data gained by us during works on studying hydrogen saturation electrodeposited coatings.

Keywords: hydrogen saturation electrodeposited coatings, defects of structure, hydrogen traps, extraction, and phenomenological theory.

Поступила в редакцію 17.09.2010 г.