

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ И ХРОМА

Звягинцева А.В. (ВГТУ, г. Воронеж, Российская Федерация)

E-mail: [zvygincevaav@mail.ru](mailto:zvygincevaav@mail.ru)

**Abstract:** The paper discusses the interaction of hydrogen with metals with different degrees of ordering structure. In the article by considering the hydrogenation of electrochemical systems based on chromium and nickel. It is found that the magnitude of peak internal friction is proportional to the amount of hydrogen dissolved in the mass of the sample. The method of internal friction found a peak of pure chromium and suggested the existence of the internal friction peak for nickel characterizing the processes of diffusion of hydrogen in the metal structure. Experimental studies have shown that electrolytic chromium internal friction peak corresponds to a temperature of  $-30^{\circ}\text{C}$ . For electrolytic nickel presence of such a peak in the temperature range it has been detected, but apparently such a peak exists at temperatures below  $-200^{\circ}\text{C}$ . In the alloy Ni - Cr in the temperature range  $-200$  to  $200^{\circ}\text{C}$  the presence of peaks is not fixed, however, the transition temperature at  $0^{\circ}\text{C}$  rises sharply pattern of internal friction, which is apparently due to the initiation of the diffusion of hydrogen at temperatures above  $0^{\circ}\text{C}$ .

**Keywords:** electrolytic chromium, nickel, nickel-chromium, internal friction, diffusion hydrogen, alternative power sources, metal hydrides.

В процессе электролиза хром поглощает значительное количество водорода в отличие от таких металлов, как железо и никель. По вопросу о форме, в которой водород находится в хроме, имеются различные высказывания. Многими исследованиями подтверждается образование в процессе электроосаждения гидрида хрома [1, 2, 3]. Рентгенографическим методом установлено, что при температуре электролита до  $25^{\circ}\text{C}$  выделяется гидрид хрома состава  $\text{CrH}_{0,8}$ , образуя гексагональную фазу. При соотношении атомов водорода и хрома меньше 0,05 отмечают образование объемноцентрированной решетки хрома, затем появляется двухфазная область « $\alpha$  – фазы» и гексагонального гидрида [4].

Термин «гидрид» в широком смысле означает то, что в соединении имеется водород, связанный с металлом. В настоящее время существует две разные теории для объяснения строения металлических гидридов. В соответствии с одной из них (протонной) водород отдает свой электрон в зону проводимости металлической структуры, находясь в решетке в виде  $\text{H}^+$ . Эта теория определяет гидриды переходных металлов, как металлические гидриды или как сплавы. По другой (гидридной) теории – атомы водорода берут электроны из зоны проводимости и находятся в кристаллической решетке в виде ионов  $\text{H}^-$  [4]. Эти две теории не столь различны, их объединяет постулат Гиббса, в соответствии с которым  $\text{H}^+$  является возбужденным состоянием  $\text{H}^-$ , и в значительной мере он ответственен за подвижность водорода в гидридах [4]. Такое «анионное описание» особенно удобно, поскольку оно точно объясняет постепенный переход от металлических свойств к полуметаллическим свойствам гидридов для левой части рядов переходных элементов [4].

Гидридная теория используется для решения таких «статистических» вопросов, как расчет энергии кристаллических решеток и межионных расстояний, тогда как протонная теория с успехом применяется при рассмотрении подвижности водорода в диффузионных и релаксационных явлениях.

По данным многочисленных исследований (таблица) видно, что энергия активации диффузии водорода для ряда металлов значительно различается. Эти величины отражают большее содержание водорода гидридов  $\text{LaH}_2$ ,  $\text{TiH}_2$  и  $\text{ZrH}_2$  по сравнению с содержанием водорода в других гидридах ( $\text{FeH}$ ,  $\text{TaH}$ ,  $\text{NbH}$ ) состава  $\text{MeH}_{<1}$ . Более легкая диффузия водорода в металлах с ОЦК решеткой (Fe, Ta, Nb) говорит о

малой энергии связи Me–H, и поэтому эти системы можно рассматривать как твердые растворы.

При измерении энергии активации диффузии водорода в электролитическом хроме методом внутреннего трения мы обнаружили, что для хрома, полученного из стандартного электролита,  $\Delta H \approx 0,8$  эВ. Значительная величина энергии активации диффузии водорода в электролитическом хроме характеризует прочную связь Cr–H.

По данным Бонда [5] энергия связи хемосорбированного водорода на поверхности хромового электрода равна  $\sim 3,2$  эВ. Величина поверхностной связи, возникающей между металлом (имеется ввиду, что это переходные металлы) и адсорбированным газом, по теории Поулинга [5] определяется d-характеристикой. Эта величина получается из некоторых известных констант металлического кристалла, а высокая доля d-характеристики указывает на большое участие d-электронов в когезии металлов и, следовательно, на незначительную возможность образования связей d-слоев с адсорбированными атомами. Поэтому порядок теплот хемосорбции на различных металлах должен быть обратным порядку d-характеристик. В этом случае можно ожидать следующий порядок теплот:

$$\text{Ta, Cr} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{W} > \text{Rh} > \text{Cu, Au}.$$

Этот порядок хорошо подтверждается экспериментальными данными [5]. Зная величину теплоты адсорбции водорода на хроме ( $q = 45$  ккал/моль), можем приблизительно определить энергию миграции ( $E_M$ ) водорода по поверхности. Для этого воспользуемся следующей формулой [5] при условии, что процесс хемосорбции водорода был не активированным:

$$E_M \cong \frac{1}{2} q.$$

Как видно, энергия активации диффузии водорода по поверхности (1эВ) и внутри металла (0,6 ? 0,8 эВ) очень близки по величине. Надо полагать, что энергия связи будет минимальной в зоне более совершенного кристалла и максимальной в непосредственной близости от дефекта.

Таблица 1 - Энергия активации диффузии водорода

Системы	Структура металла	Структура гидроида	Энергия активации диффузии водорода, эВ	Метод определения $\Delta H$
$\alpha\text{Fe} - \text{H}$	ОЦК	ОЦК	0,087	Внутреннее трение
Nb - H	ОЦК	ОЦК	0,22	ЯМР
Ta - H	ОЦК	ОЦК	0,26	Внутреннее трение
Ta - H	ОЦК	ГЦТ	0,274	ЯМР
La - H	ГПУ	КПУ	0,87	ЯМР
Zr - H	ГПУ	КПУ	0,54	ЯМР
Ti - H	ГПУ	КПУ	0,44	ЯМР

Изучая способность электролитического хрома поглощать водород, выделяющийся на катоде, мы пришли к выводу, что растворимость водорода в электролитическом хроме существенно зависит от совершенства структуры металла. Электролитический хром обладает мелкозернистой структурой (размер зерен  $\sim 10^{-6}$  см) с большой величиной локальных искажений решетки. Вследствие высокой диффузионной способности атомарный водород проникает в структуру металла и закрепляется по дефектам кристаллов. Диффузия водорода по дефектам

кристаллической решетки оказывает влияние на неупругие эффекты в металле, в частности на внутреннее трение.

Согласно литературным данным, растворение никеля сопровождается адсорбцией молекул воды, не зависимо от pH, в области потенциалов от  $-0.5$  до  $0.5$  В. В щелочном растворе никель находится в пассивном состоянии и именно в этом интервале потенциалов возможна ионизация водорода из предварительно наводороженного электрода при анодной поляризации.

Легирование никеля хромом может увеличить степень поглощения водорода, так как хром значительно больше подвержен наводороживанию. При потенциалах от  $-0.5$  до  $0.5$ В при pH 12-14 сплав покрыт  $Cr_2O_3$ . Таким образом, также как и на никеле можно ожидать растворение водорода в этой области после наводороживания. Из анализа способов определения водорода в металле следует, что необходим комплексный подход с использованием как электрохимических, так и физических методов (метод внутреннего трения и вакуумной экстракции). Решение задачи о водородной проницаемости реального твердого тела всегда осложнено сильным взаимодействием водорода с дефектами различного порядка мерности. Полное описание диффузии водорода в дефектных средах сводится к решению систем нелинейных дифференциальных уравнений с координатной, временной и концентрационной зависимостями параметров диффузии. Решение подобных задач представляет собой сложную проблему, и на практике ограничиваются построением простых математических моделей, учитывающих какие-либо характерные особенности структуры образца. Известны подходы, рассматривающие огибание диффузионным потоком отдельных препятствий; диффузию в микрогетерогенной среде, содержащей точечные дефекты; диффузию в дисперсных средах, составленных из включений определенных размеров и формы; диффузию по сети дефектов. Для каждого случая приводится вывод коэффициента диффузии [10, 11]. Если мы будем рассматривать диффузию водорода в мелкодисперсный никель на подложке, то здесь необходимо учесть объем пор, адсорбцию в порах, а также проницаемость пористой поверхности. Отсюда следует, что, учитывая все эти параметры, мы будем иметь дело с некоторым эффективным коэффициентом диффузии (Ф. Каменецкий):

$$-\frac{dc}{dx} = D \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{c - c_s}{\delta} = \bar{D} \frac{c - c_s}{\delta}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  - объем пор в расчете на единицу объема гранулы, в нашем случае мелкодисперсного слоя,  $\tau$  - извилистость.

Обратный поток водорода из никеля, согласно теории селективного растворения сплавов будет описываться нестационарной твердофазной диффузией водорода из образца. Она описывается уравнением Коттрелля:

$$i_H = nFC_0 \sqrt{\frac{D_H}{\pi\tau}}. \quad (2)$$

В этом случае в области пассивности на никеле должен наблюдаться пик растворения водорода на потенциодинамической кривой, а зависимость тока от времени при потенциале пика должна спрямляться в коттреллевских координатах.

В случае мелкодисперсного никеля диффузия будет осложняться процессами в порах, но на потенциодинамических кривых должен наблюдаться также пик растворения водорода. Для сплава Ni-Cr можно ожидать таких же результатов как на наводороженном никеле в силу пассивности обоих компонентов в выбранной среде, однако из-за достаточно плотной пленки  $Cr_2O_3$  вид кривых будет иным [11].

В настоящей работе приведены данные по изучению температурной зависимости внутреннего трения  $Q^{-1}$  электролитических осадков хрома, никеля и сплава никель-хром (с содержанием хрома Cr 17 %). Исследования зависимостей  $Q^{-1}(T)$  проводили в интервале температур от  $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Электролитические осадки хрома и никеля находятся в состоянии, характерном для металла, подвергнутому низкотемпературному упрочнению, так как плотность дислокаций достигает  $10^{12}\text{ см}^2$ , а размеры блоков  $10^{-5}\text{?}10^{-6}\text{ см}$ . Образование мелкодисперсионной структуры и интенсивное выделение водорода при электролизе этих металлов способствует наводороживанию покрытий. Электролитический хром поглощает водорода до  $1000\text{ см}^3/100\text{г}$  и более, а электролитический никель до  $100\text{см}^3/100\text{г}$ . Наличие дефектной структуры и большого количества водорода в электролитических осадках хрома и никеля приводит к возникновению пиков на кривых  $Q^{-1}(T)$  для хрома (кривая 1) и никеля (кривая 2) рисунка. Подобные пики можно отнести к пикам пластической деформации или «пик холодной обработки».

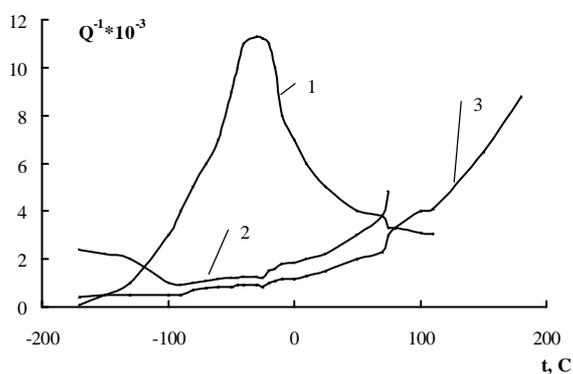


Рис. 1. Температурная зависимость внутреннего трения электролитических покрытий: 1- хром; 2 – никель, 3 – сплав никель-хром

При осаждении сплава Ni – Cr предельная частота следования импульсов увеличивается и для сплава лежит в области частот  $3 – 5 \cdot 10^3$  Гц. Повышение частоты следования, при которой возможно зародышеобразование связано с тем, что при электрокристаллизации сплава вероятность образования зародышей увеличивается в связи с тем, что активность поверхности металла увеличивается вследствие повышения потенциала свежесозданного металла. Кроме того, за счет протекания на катоде параллельных реакций образования одновременно с

металлом атомного водорода способствует снижению значения работы по образованию зародыша [12].

Особый интерес представляет изучение внутреннего трения для электролитических металлов и сплавов с целью выявления механизма образования водородных соединений типа Me – H, а также изучение диффузии водорода в исследуемых системах. На рис. 4. представлена зависимость внутреннего трения от температуры в интервале изменения от  $-190$  до  $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Анализ кривых приведенных на графике свидетельствует, что для электролитического хрома пик внутреннего трения соответствует температуре  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Для электролитического никеля наличие такого пика в данном интервале температур не обнаружено, но очевидно, такой пик существует для этого металла в области температур ниже  $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В сплаве Ni – Cr в интервале температур  $-200$  до  $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$  наличие пиков не фиксируется, однако, при переходе температуры через  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  резко возрастает фон внутреннего трения, что по-видимому, связано с иницированием процесса диффузии водорода в области температур выше  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . К сожалению, отсутствие данных эксперимента для образцов из электролитического сплава Ni – Cr в области высоких выше температур  $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$  получить не удалось. Поэтому, можно только предполагать, что возрастание фона внутреннего трения в области температур выше  $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$  связано с диффузией водорода

и возможно в этой области существует неявновыраженный пик внутреннего трения. Последнее обстоятельство позволяет предположить, что гидридные соединения Me – H металлов с водородом  $Ni_xH_y$  и  $Cr_mH_n$  имеют большое значение полуширины пика Снука, характеризуется большими энергиями процессов диффузии водорода. Необычное затухание, вызванное водородом, обусловлено стремлением водорода покинуть решетку и образовывать молекулы  $H_2$ . Растворимость водорода в нормализованном хrome и никеле при низких температурах пренебрежимо мала. Поэтому можно предположить, что пик холодной обработки возникает вследствие непрерывного, вызванного напряжениями, смещения равновесия между молекулярным и атомарным водородом.

Полученные результаты, при изучении температурной зависимости внутреннего трения сплава Ni-Cr, позволяют сделать вывод о том, что доля водорода, находящегося в сплаве, располагается в большей степени по дефектам кристаллитов хрома, чем никеля. Это объясняется высокой адсорбционной способностью хрома по отношению к водороду. Таким образом, в работе рассмотрены вопросы взаимодействия водорода с металлами с различной степенью упорядоченности структуры. В материалах статьи рассмотрен вопрос о наводороживании электрохимических систем на основе хрома и никеля. Установлено, что величина пика внутреннего трения пропорциональна количеству водорода растворенного в массе образца. Методом внутреннего трения установлено, наличие пика для чистого хрома и предположено существование пика внутреннего трения для никеля, характеризующих процессы диффузии водорода в структуре металлов. Экспериментальными исследованиями показано, что для электролитического хрома пик внутреннего трения соответствует температуре  $-30$  °С. Для электролитического никеля наличие такого пика в данном интервале температур не обнаружено, но очевидно, такой пик существует в области температур ниже  $-200$  °С. В сплаве Ni – Cr в интервале температур  $-200$  до  $+200$  °С наличие пиков не фиксируется, однако, при переходе температуры через  $0$  °С резко возрастает фон внутреннего трения, что по-видимому, связано с иницированием процесса диффузии водорода в области температур выше  $0$  °С.

**Список литературы:** 1. Шлугер М.А. Ускорение и усовершенствование хромирования деталей. М.: Машгиз, 1961. – 204 с. 2. Шлугер М.А., Рябой А.Я., Казаков В.А. Внутреннее напряжение в хромовых покрытиях, осажденных из тетрахроматного электролита. / Журнал прикладной химии. – 1960. – Т. XXXIII. – С. 35-41. 3. Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Мир, 1966. - Т. II. – 836 с. 4. Маккей К. Водородные соединения металлов. М.: Мир, 1968. – 244 с. 5. Трепнел Б. Хемосорбция. М.: Иностранная литература, 1958. – 521 с. 6. Криштал М.А., Пигузов Ю.В., Головин С.А. Внутреннее трение в металлах и сплавах. М.: Metallurgia, 1964. – 425 с. 7. Фридель Ж. Дислокации. М.: Мир, 1967. – 650 с. 8. Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз. Киев: Наукова думка, 1989. - 168 с. 9. Озеров А.М., Кривцов А.К., Хамаев В.А., Фомичев В.Т., Саманов В.В., Свердлов И.А. Нестационарный электролиз. Волгоград: Нижне-Волжское книжное издательство, 1972. - 160 с. 10. Н.М.Власов, А.В.Звягинцева. Математическое моделирование водородной проницаемости металлов /Монография. Воронеж: ВГТУ, 2012. 247 с. 11. Шалимов Ю.Н. Влияние тепловых и электрических полей на электрохимические процессы при импульсном электролизе. Дисс. на соискание ученой степени доктора технических наук, Иваново, ИГХТУ, 2007. 363 с. 12. Физика и химия твердого состояния. Постников В.С. М.: Metallurgia, 1978, 544 с.