

КЛАССИЧЕСКИЕ И АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ПОДХОДЫ К ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ ВОДОРОДА С МЕТАЛЛАМИ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ НА КАТОДЕ

Ю. Н. Шалимов ^I, А. Л. Гусев* ^{II}, Е. Л. Харченко, Ю. В. Литвинов,
В. И. Кудряш

^I Member of The International Editorial Board

^{II} Editor-in-Chief

ФГУП НКTB «Феррит»
Московский пр-т, 179, Воронеж, 394066, Россия
Тел./факс: (4732) 43-77-23; e-mail: shalimov_yn@mail.ru

* Научно-технический центр «ТАТА»
а/я 687, г. Саров Нижегородской обл., 607183, Россия
Тел: (83130) 6-31-07, 9-74-72; факс: (83130) 6-31-07; e-mail: gusev@hydrogen.ru

The processes of interaction of hydrogen with metals attract attention of many contributors in connection with a lot of unique properties of linkings metal-hydrogen. On the one hand insert of hydrogen in structure of metal aggravates its properties, resulting to an opportunity of «hydrogen brittlenesses». On the other hand, the incipient recently problems of fuel energetics for a safe storage and transport of hydrogen at their solution search for paths of making of new materials on the basis of metals having a high scale of uptake of hydrogen. The questions, surveyed in materials of the paper, reflect the different types, which have usually to the present time, of interaction of hydrogen with metals. The authors hold the opinion, that if character of interaction the metal-hydrogen confirms by experiment, such quite has the right to existence as alternate, even if it differs from classical variants.

Круг интересов большинства авторов, связанных с изучением процессов взаимодействия металл-водород, ограничен, главным образом, металлами и сплавами, полученными металлургическим способом. Именно поэтому в широко известной классической литературе могут встречаться утверждения о невозможности образования (существования) некоторых соединений Ме–Н [1]. Однако отрицать существование таких возможных взаимодействий представляется малообоснованным, так как их существование подтверждается результатами эксперимента с хорошей воспроизводимостью. Применение новых структурно-чувствительных методов в металлофизике и расширение их возможностей за счет новых электронных систем считывания информации дает все основания предполагать возможность появления иных вариантов взаимодействия в системах металл–водород.

Рассматривая процессы взаимодействия металлов с водородом, следует иметь в виду, что

при внедрении атома водорода в межузельное пространство решетки металла возникает поле деформации для точечного дефекта, что сопровождается увеличением объема. Добавочный объем на один межузельный атом Δv можно определить, исходя из изменения среднего межатомного расстояния. Размерный фактор $\lambda = a^{-1}(\Delta a/\Delta C)$ связан с изменением объема зависимостью:

$$\Delta v = 3\lambda, \quad (1)$$

где a — постоянная решетки, C — концентрация примесных атомов в междоузлиях. Через C обозначено отношение числа атомов водорода, находящихся в междоузлиях, к общему числу атомов матрицы.

В общем случае смещения U атомов решетки из равновесного состояния r могут быть анизотропными, и поле деформации ε_{ij}^d , обусловленных межузельными атомами, описывается тензорной величиной. Для примесей внедрения, характеризующихся тензором λ_{ij}^v , могут существовать



эквивалентные ориентации v в кристаллической решетке. В этом случае ε_{ij}^d получается суммированием по всем возможным n_d ориентациям:

$$\varepsilon_{ij}^d = \sum_{v=1}^{n_d} \lambda_{ij}^v \cdot C \cdot p_v, \quad (2)$$

где p_v — доля примесей внедрения, имеющих ориентацию v .

Несмотря на то, что в большинстве экспериментов определяется λ_{ij} , описание искажений при внедрении межузельных атомов с помощью поля напряжений имеет свои преимущества, хотя в ряде случаев использование этой методики может привести к некорректным результатам. Поля деформаций для металлических структур в сильной мере зависят от способа их получения. В частности, для металлов, полученных электрохимическим восстановлением на катоде, поля деформаций будут определяться не только количеством внедренных межузельных атомов, но и целым рядом технологических параметров процесса электролиза (температура электролита, концентрация компонентов раствора и др.). Экспериментальными исследованиями ряда авторов [2–5] установлено, что на изменение постоянной решетки существенное влияние оказывает наличие поверхностно-активных веществ в электролите, а также параметры импульсного тока.

Одной из характеристик для точечных дефектов является поле напряжений. Канзаки было установлено [1], что действительные смещения атомов решетки, обусловленные дефектом, можно имитировать, рассматривая решетку без дефектов и вводя виртуальные силы f_j^m . Эти силы действуют на каждый атом m , находящийся на расстоянии x_i^m от дефектного узла.

По аналогии с электрическим полем зарядов результирующую силу можно описать выражением:

$$P_{i,j} = \sum_m f_j^m \cdot x_i^m, \quad (3)$$

где P_{ij} — дипольно-упругий тензор.

Распределению C дефектов с возможными ориентациями (с числом заполнения p_{ij}), каждой из которых соответствует дипольно-упругий тензор P_{ij}^v , отвечает поле напряжений:

$$\sigma_{i,j}^d = \frac{1}{\Omega} \sum_{v=1}^{n_d} P_{i,j}^v \cdot C \cdot p_v. \quad (4)$$

Напряжения и деформации связаны законом Гука. Связь между $P_{i,j}$ и λ_{ij} определится из выражения:

$$\lambda_{ij}^v = \frac{1}{\Omega} \sum_{kl} S_{ijkl} \cdot P_{kl}^v, \quad (5)$$

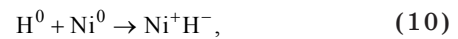
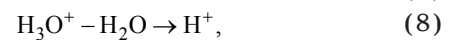
где Ω — средний атомный объем, S_{ijkl} — тензор упругой податливости в четырехиндексном обозначении.

Для дефектов, случайным образом распределенных и ориентированных в кубическом кристалле, изменение объема, определяемое изменением параметров решетки, может быть выражено формулой:

$$3\Delta a/a = \Delta V/V = \sum_l \varepsilon_{il}^d = C \cdot S \cdot p \cdot \lambda_{il} = \frac{C}{3\Omega} K \cdot S_p \cdot P_{il}, \quad (6)$$

где K — сжимаемость решетки.

Дефект решетки вместе с полем деформации называют упругим диполем. Как и в случае электрического поля, энергия упругого поля во внешнем поле может уменьшаться при его переориентации. Процесс переориентации лежит в основе всех неупругих релаксационных процессов, которые таким образом дают информацию о величинах силового распределения и искажениях в структуре. Задача определения этих параметров значительно усложняется, если атомы внедрения встраиваются в структуру металла одновременно с формированием кристаллической решетки, что имеет место при электрохимическом способе формообразования, и отличаются своей структурой. Проблема состоит в том, что на катоде одновременно восстанавливается, кроме твердофазных компонентов, также и водород. Таким образом, например, при восстановлении сплава Ni–B из сульфатного электролита на катоде вероятно протекание следующих процессов:



Наличие такого количества реакций, протекающих одновременно на катоде, некоторые из которых осуществляются по химическому механизму, создает предпосылки для получения сложных по химическому составу структур с уникальными физико-химическими свойствами. Электрохимические сплавы Ni–B обладают высокой стойкостью к окислению. Анализируя результаты проведенных нами экспериментов, можно сделать вывод о необходимости проведения дополнительных исследований.

В нашем случае количество включенного в сплав бора весьма мало, поэтому параметры атомной решетки Ni изменяются весьма незначительно. В этом случае бор следует рассматривать как фазу внедрения. Образуется твердый раствор бора в решетке никеля.

Наличие, по крайней мере, двух факторов, определяющих деформацию атомной решетки никеля, не позволяет объяснить структурные изменения с использованием классических ме-

тодов исследований, тем более в литературе отсутствуют сведения о природе химической связи в таких сложных соединениях. Дефекты, вызывающие искажения решетки, принято описывать как упругие диполи. Переориентация анизотропных упругих диполей во внешнем поле деформаций приводит к появлению неупругой релаксации (эффект Снука) [1]. Если дефекты обладают высокой подвижностью (например, водород в металлах), то возникает диффузионная релаксация в условиях градиента деформаций (эффект Горского) [9, 10]. Для водорода в металлах с ОЦК решеткой выполняются все условия, необходимые для наблюдения этих релаксационных процессов. Растворение водорода вызывает расширение решетки. В ОЦК структуре не существует междоузлий, обладающих полной кубической симметрией.

Наиболее полную информацию об изменениях в структуре кристаллов дают так называемые методы механического возбуждения образца за счет внешнего силового поля. Изгибая кристалл, в нем создают неоднородную дилатацию. С одной стороны кристалла решетка растягивается, с другой — сжимается. Атомы водорода реагируют на изменение градиента дилатации, мигрируя в сторону растянутой стороны образца. Таким образом, в области деформации растяжения создается повышенная концентрация атомов водорода. Механизм этого явления представлен на рис. 1.

Градиент концентрации атомов водорода вызывает дополнительную неупругую деформацию, зависящую от времени. Время релаксации неупругой деформации соответствует времени установления градиента концентрации. Таким образом, оно тесно связано с коэффициентом диффузии (его численным значением). Использование этого метода предпочтительно для прецизионных измерений коэффициента диффузии. При этом следует иметь в виду, что существует еще

одна наблюдаемая величина — установившаяся неупругая деформация ε^a . Эта величина, нормируемая на величину внешней упругой деформации ε^e , носит название релаксационной силы:

$$\Delta E = \varepsilon^a / \varepsilon^e. \quad (14)$$

При малой концентрации водорода она определяется выражением:

$$\Delta E = \frac{\varepsilon^a(t \rightarrow \infty)}{\varepsilon^e} = \Omega_G \frac{a^3 c (\Delta c / \Omega)^2}{18 K_B S_{\parallel} T}, \quad (15)$$

где Ω_G — множитель, зависящий от ориентации и содержащий упругие модули и направляющие косинуса; K_B — постоянная Больцмана; T — температура; S_{\parallel} — коэффициент упругой податливости. При высоких концентрациях атомы водорода, находящиеся в междоузлиях, начинают взаимодействовать, и температурная зависимость $\Delta E = f(T)$ принимает вид подобный закону Кюри — Вейсса $\Delta E \sim (T - T_G)^{-1}$. Прилагая внешнее силовое поле к образцу из металла, содержащего растворенный водород, можно получить информацию об изменении структуры и связанные с этим изменение ряда свойств (например, электропроводность, магнитную восприимчивость и др.).

Если приложить заданное напряжение вдоль одной из главных осей кристалла, то будет наблюдаться зависимость от времени упорядочение анизотропных упругих диполей. Эта неупругая релаксация пропорциональна $(\lambda_1 - \lambda_2)$. Она может быть обнаружена по изменению упругих модулей. Например, для определения модуля сдвига можно воспользоваться формулой:

$$\Delta C' = \frac{2\Omega c}{3K_B T} (\lambda_1 - \lambda_2). \quad (16)$$

Авторами работы [1] при измерении модуля сдвига экспериментально установлено, что результаты измерений находятся в пределах погрешности метода. По мнению этих исследователей, экспериментальные данные по измерению модуля Юнга в литературе отсутствуют.

Классические методы определения содержания водорода базируются на известных принципах определения газов в металлах. При этом следует иметь в виду, что для металлов, полученных методом плавления, содержание водорода весьма незначительно. В связи с этим, использование метода вакуумной экстракции требует применения установок с глубоким вакуумом. С другой стороны, известные аналитические (химические) методы не отличаются большой точностью и хорошей воспроизводимостью. Наличие в металлах других газов, степень растворимости которых может оказаться выше, чем у водорода, также может привести к неверным результатам.

Измерение концентрации водорода в электролитических металлах и сплавах, как прави-

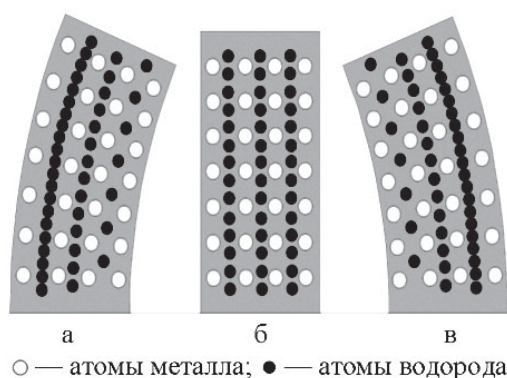


Рис. 1. Механизм миграции атомов водорода в структуре кристалла металла, вызванный различной степенью дилатации элементов образца: а — изгиб пластины образца вправо; б — равновесное положение (равномерная концентрация); в — изгиб пластины влево

ло, проводят методом вакуумной экстракции, так как количество поглощаемого водорода для этих систем на 3–4 порядка выше. Для повышения точности измерений в этом случае используют установки с азотной «ловушкой».

Сведения об использовании метода внутреннего трения для изучения наводороживания хрома содержатся в работе [6].

Согласно этим данным, электролитический хром при больших значениях плотности тока поглощает значительное количество водорода. В результате этого решетка металла сильно деформируется. Авторами отмечается, что в результате низкотемпературного отжига водород свободно удаляется из осадков, из-за чего повышается их твердость.

Определение состояния водорода в металле представляется весьма сложной задачей. С одной стороны, по мнению некоторых авторов, он находится в виде свободных атомов или молекул, локализованных в отдельных кластерах или порах металла. С другой стороны, по нашему мнению, водород связан химически с атомами металла, образуя соответствующие гидриды. Если предположить, что насыщение металла водородом осуществляется по первому варианту, то его удаление (экстракция) из основы металла могло бы осуществляться без воздействия температуры за счет увеличения глубины вакуума. Однако экспериментальными исследованиями установлено, что экстракция водорода начинается лишь при достижении определенного значения температуры образца из металла, соответствующего температуре разложения гидрида, а скорость диффузии будет определяться геометрией образца и морфологией пор. В отличие от других переходных элементов хром имеет устойчивую электронную конфигурацию ($4s^1 3d^5$) вследствие электронного «проскока». Вероятно поэтому, строение гидридов этого металла не отличается большим разнообразием. В работах Снавели [2] установлено, что гидрид хрома, полученный на основе гексагонального аллотропного металлического хрома, в действительности представляет собой гидридную фазу. Позднее была идентифицирована вторая гидридная фаза [2]. Обе эти фазы образуются в процессе электрохимического восстановления хрома из раствора хромовой кислоты. Причем в зависимости от условий электролиза, образуется объемно-центрированная кубическая решетка металла, а гидриды хрома могут иметь гранецентрированную или гексагональную решетки. При исследовании структуры полученных гидридов было установлено, что гексагональный гидрид характеризуется параметрами: $a = 2,722 \text{ \AA}$, $c = 3,411 \text{ \AA}$, удельная плотность $\gamma = 6,198 \text{ г/см}^3$. Для гранецентрированного кубического гидрида характерно $a = 3,851 \text{ \AA}$, удельная плотность $\gamma = 6,236 \text{ г/см}^3$. Также было

установлено, что гексагональной решетке гидрида соответствует химический состав типа Cr-H , а кубической — Cr-H_2 [2].

По мнению автора [2], малая химическая активность гидридов хрома, полученных из растворов, содержащих CrO_3 , объясняется наличием окисной пленки на поверхности электрода (явление пассивации металлов в сильноконцентрированных кислотах при низких температурах). О включении водорода в электролитический хром в форме гидрида металла при электрохимическом хромировании из хромовой кислоты и сульфатных электролитов приводятся многочисленные экспериментальные данные автором работы [7]. На рис. 2 приведены зависимости внутреннего трения от температуры для образцов, полученных из хромово-кислых и сульфатных электролитов при различных условиях электролиза.

Анализ зависимостей, приведенных на рис. 2, показывает, что величина пика внутреннего трения для образцов хрома, полученных из сернокислых электролитов, практически втрое превосходит величину Q^{-1} в сравнении с образцами, полученными из хромовых ванн.

Согласно классическим представлениям теории релаксационных процессов, природа пика внутреннего трения может быть объяснена эффектом Снука (Сноека). Однако проявление этого эффекта обычно наблюдается в интервале комнатных температур [8]. По всей вероятности, примесные атомы (водород), обладая большой подвижностью в сравнении с атомами азота и углерода, должны смещать положение пика Снука в область более низких температур. Столь четкое расположение максимумов пиков внут-

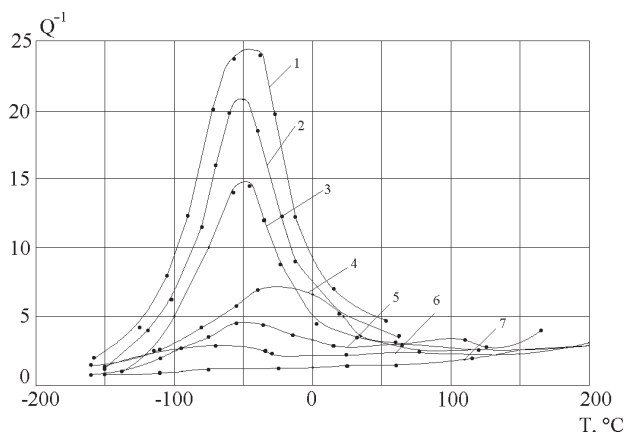


Рис. 2. Температурная зависимость внутреннего трения ($Q^{-1} = f(T)$) для электролитического хрома, полученного из сернокислых (1, 2, 3) и хромово-кислых (4, 5, 6, 7) электролитов при различных режимах электролиза: 1 — непрерывный режим электролиза ($i_k = 35 \text{ А/дм}^2$); 2 — импульсный режим ($\tau_{\text{имп}} = 15 \text{ с}$; $\tau_{\text{паузы}} = 5 \text{ с}$); 3 — импульсный режим ($\tau_{\text{имп}} = 15 \text{ с}$; $\tau_{\text{паузы}} = 10 \text{ с}$); 4 — вторичное наводороживание в 0,1 н растворе H_2SO_4 при $i_k = 1 \text{ А/дм}^2$, $\tau_{\text{эл-за}} = 20 \text{ мин}$; 5 — $\tau_{\text{эл-за}} = 15 \text{ мин}$; 6 — $\tau_{\text{эл-за}} = 8 \text{ мин}$; 7 — не подвергнутый наводороживанию

ренного трения для образцов хрома, полученных из сернокислых электролитов, можно, по-видимому, объяснить стабильностью условий электрокристаллизации покрытий. Увеличение полуширины пика Снука в условиях постоянно-токового режима связано с различными значениями величины потенциального барьера при образовании связи металл–водород. Согласно теории релаксационных процессов, предполагается, что пик Снука в металлах, имеющих объемно-центрированную решетку (ОЦК), обусловлен легкими атомами (С, N), находящимися в междоузлиях решетки. Однако экспериментально это подтвердить весьма трудно из-за малой концентрации атомов внедрения и низкого фактора атомного рассеяния «легких» атомов. Тем более, по этим причинам места закрепления атомов водорода в структуре металла определить практически невозможно.

Всеми исследователями установлено, что содержащийся в электролитическом хrome водород легко выделяется при нагревании и при температуре 400 °С водорода в хrome практически не остается, тогда как микротвердость хрома при этих условиях меняется незначительно [8]. Как показали наши исследования, максимум $Q^{-1}(T)$ из температурной зависимости внутреннего трения электролитического хрома полностью исчезает после отжига в вакууме при 150–200 °С. Эта температура как раз соответствует удалению из электролитического хрома до 80 % водорода [7]. Нами установлено, что этот пик в отожженном хrome наблюдается снова при повторном электролитическом наводороживании образцов в растворах серной кислоты или едкого натрия. Энергия активации релаксационного процесса, соответствующего этому пику, определенная по частотному сдвигу, мало отличается от энергии активации для свежесозданного хрома.

Полуширина пика Q^{-1} определялась из соотношения [9]:

$$\Delta\left(\frac{1}{T}\right)_{\text{эк}} = \frac{1}{T_{\text{л}}} - \frac{1}{T_{\text{п}}}. \quad (17)$$

$T_{\text{л}}$ и $T_{\text{п}}$ — абсолютные температуры, соответствующие значениям $Q_m^{-1}/2$ с левой и правой стороны от Q_m^{-1} .

Полученные значения сравнивали с расчетными величинами, определенными по формуле простого релаксационного процесса [9]:

$$\Delta\left(\frac{1}{T}\right)_{\text{расч}} = \frac{K}{\Delta H} \ln\left(\frac{2+\sqrt{3}}{2-\sqrt{3}}\right), \quad (18)$$

где K — постоянная Больцмана, ΔH — энергия активации. Анализ полученных данных показал, что пик $Q^{-1}(T)$ электролитического хрома слишком широк (3–4 раза) для данного процесса релаксации. По-видимому, в электролитическом хrome наблюдается наложение процессов восходящей диффузии атомов водорода, хаотично

расположенных на дефектах кристаллической решетки. Степень насыщенности валентных связей атомов хрома, находящихся на различных локальных искажениях решетки, различна, а следовательно, неодинакова их способность к взаимодействию с атомами водорода. В результате энергии активации (ΔH) диффузия водорода имеет не одно значение, а целый ряд сравнительно близких значений. Известно, что время релаксации (τ_r) зависит от температуры следующим образом:

$$\tau_r = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right). \quad (19)$$

Таким образом, диффузия водорода будет характеризоваться определенным спектром Φ_r , что, очевидно, и является причиной расширения пика внутреннего трения на кривой $Q^{-1}(T)$ электролитического хрома.

Из теории внутреннего трения известно, что деформирование металлов, содержащих примеси (Н, С, О, N), приводит к появлению пиков на $Q^{-1}(T)$, величина которых зависит от концентрации примеси и степени деформации [10]. Положение деформационных пиков на температурной оси Q^{-1} зависит от степени деформации, и с повышением ее пик смещается в сторону низких температур.

Электролитические осадки хрома находятся в состоянии, подобном состоянию металлов, подвергнутых низкотемпературному упрочнению.

Изучению степени релаксации в зависимости от температуры посвящено довольно ограниченное число работ [8, 9, 10]. Эта зависимость представляет особый интерес, поскольку она несет информацию о степени взаимодействия между растворенными атомами. Температурная зависимость ΔC_m определялась авторами работ [9, 10] для сплава на основе тантала. Однако эти данные по определению температуры самоупорядочения, полученные Ке [9] и Пауэрсом [10] сильно различаются. Согласно Ке, температура самоупорядочения для этих систем находится вблизи 0 К; по данным Пауэрса, она лежит в области температур жидкого азота. Такое несовпадение результатов эксперимента можно объяснить тем, что при относительно высокой концентрации кислорода происходит заметное образование пар кислородных атомов. Это, в свою очередь, не только изменяет концентрацию одиночных атомов, но и вызывает искажение пика Снука (изменяются его положение на температурной оси и его высота).

Энергия активации релаксации Снука соответствует энергии активации миграции примесных атомов внедрения. Именно поэтому определению точного значения энергии активации Q и соответствующего предэкспоненциального частотного множителя τ_0^{-1} во многих системах было посвящено большое количество работ. На наш

взгляд, для определения точного значения энергии активации целесообразнее всего использовать известные выражения, связывающие положение температурного пика внутреннего трения со значением энергии активации взаимодействующих атомов внедрения. Так, например, скорость релаксации можно выразить, используя известное уравнение Аррениуса [8]:

$$\tau^{-1} = \nu_0 \cdot \exp(-Q/kT), \quad (20)$$

где ν_0 — частотный множитель; Q — энергия активации; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Такая форма записи для времени релаксации возможна в случае, когда процесс, лимитирующий скорость релаксации, связан с движением компонента внедрения через потенциальный барьер. Выражение (20) часто записывают в виде:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(Q/kT), \quad (21)$$

где $\tau_0 = 1/\nu_0$.

Смысл записи уравнения в этой форме состоит в том, что величина времени релаксации может изменяться в широких пределах, при изменении температуры. В связи с этим появляется возможность рассматривать динамические функции отклика как функции температуры. Подставляя соотношение (21) в выражение Дебая, для электрической релаксации, получим:

$$\ln \omega \tau = \ln \omega \tau_0 + (Q/k)(1/T). \quad (22)$$

При этом ω считается постоянной.

Таким образом, зависимость $\ln \omega \tau$ от величины обратной температуры носит линейный характер. С другой стороны, график зависимости от обратной температуры включает дополнительное изменение масштаба оси абсцисс в Q/k раз. Для дебаевского пика из условия максимума $\ln \omega \tau = 0$ следует:

$$\ln \omega \tau_0 + (Q/k)(1/T_{\max}) = 0, \quad (23)$$

где T_{\max} — температура максимума.

При наличии ряда пиков, полученных при различных частотах в координатах $\ln \omega - 1/T_{\max}$, можно провести прямую линию, наклон которой Q/k .

Эта методика успешно используется для определения энергии активации, так как не требует проведения дополнительных экспериментальных исследований.

Описание времени релаксации уравнением Аррениуса дает возможность изучать зависимость динамического отклика материала от температуры вместо зависимости от частоты. Основным достоинством этого метода являются его универсальность и возможность использования переноса масштаба шкалы в широком интервале измеряемых параметров. На рис. 3 показано такое преобразование.

Оценить Q из значений T_{\max} удобнее всего, имея такие графические зависимости. В качестве параметра сравнения используется $f\tau_0$, где $f = 2\pi\omega$ — частота эксперимента.

Для каждого конкретного значения параметра зависимость $Q = f(T_{\max})$ может быть представлена прямой линией. В этом случае при изменении значений параметра изменяется лишь угол наклона. Значение энергии активации по положению пика $Q^{-1}(T) T_{\max}$ можно определять до температур порядка 600 К [10].

В случае отсутствия таких графиков энергию активации можно вычислить по двум частотам. В этом случае целесообразно воспользоваться выражением:

$$\ln(\omega_2/\omega_1) = (Q/k)(T_{\max 1}^{-1} - T_{\max 2}^{-1}). \quad (24)$$

Основным недостатком этого метода является трудность определения с высокой точностью значения температуры в максимуме. Любая нормированная функция для стандартного неупругого тела зависит только от произведения $\omega \tau$. Поэтому эквивалентные значения отклика на кривых, полученных при различных частотах (рис. 4), должны соответствовать одному значению $\omega \tau$.

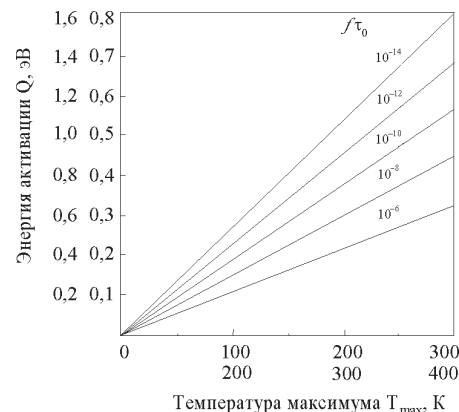


Рис. 3. Зависимость энергии активации Q от температуры максимума T_{\max} пика $Q^{-1}(T)$ для различных значений $f\tau_0$

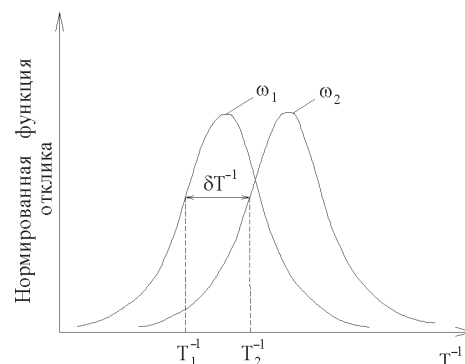


Рис. 4. Сдвиг по температуре нормированных динамических функций отклика, полученных при различных частотах ω_1 и ω_2

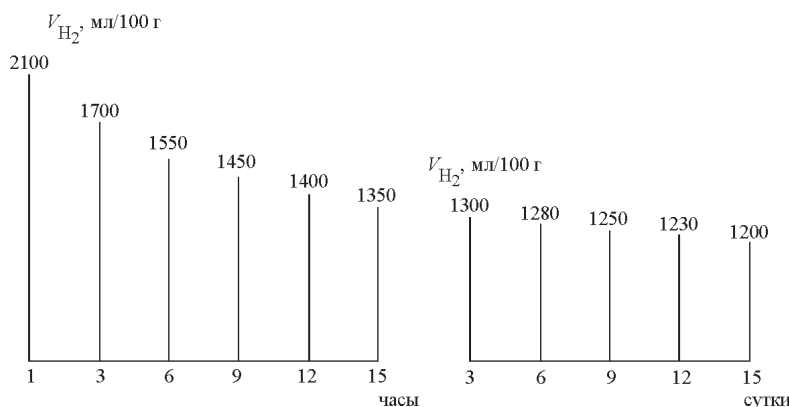


Рис. 5. Гистограммы объемов водорода в образцах из сплава Ni-B, подвергнутых «старению» (цифры над ординатами означают объем поглощаемого водорода)

Если при ω_1 , T_1 и ω_2 , T_2 получено одно и то же значение ωt , то из выражения (22) следует соотношение:

$$\ln(\omega_2/\omega_1) = (Q/k)(T_1^{-1} - T_2^{-1}). \quad (25)$$

Частным случаем этого выражения является уравнение (24). Согласно (25), отличие графиков функций откликов, построенных в зависимости от T^{-1} для двух различных частот, состоит только в их сдвиге друг относительно друга вдоль горизонтальной оси $1/T$ на величину δT^{-1} , равную:

$$\delta T^{-1} = (k/Q) \ln(\omega_2/\omega_1). \quad (26)$$

Подставляя среднюю величину сдвига по всей кривой в выражение (25), можно определить более точное значение энергии активации, чем просто из положения максимума.

Поскольку степень релаксации (Δ) в общем случае является функцией температуры, то, прежде всего, для оценки сдвига вдоль оси $1/T$, оба дебаевских пика сначала должны быть нормированы.

Выражение (22) можно использовать для вычисления ширины дебаевского пика, построенного в зависимости от обратной шкалы температур. Из выражения (27), определяющего полуширину построенного в зависимости от ωt :

$$\ln \omega t = 1,144 \text{ (дебаевского пика)}, \quad (27)$$

с учетом изменения шкалы оси абсцисс, при переходе к шкале $1/T$ получим выражение для изменения смещения по обратной температурной шкале:

$$\Delta(T^{-1}) = 1,144 \cdot (2,303k/Q), \quad (28)$$

Следовательно, ширина пика обратно пропорциональна энергии активации Q , если исследуемый материал является стандартным неупругим телом.

Одним из доказательств теории природы связи в системе водород-металл, определяющей основную форму химической связи как гидридную,

служит анализ зависимостей количества поглощенного водорода в образцах из сплава никель-бор, подвергнутых «старению». Образцы получали из сульфатного электролита с борсодержащей добавкой [11]. При идентичных режимах электролиза (плотность тока, продолжительность электролиза, химический состав электролита и его температура) полученные образцы подвергались «старению». Последующая экстракция водорода из образцов показала, что содержание водорода зависит от времени «старения». Характер гистограмм приведен на рис. 5.

Анализ характера изменения экстрагируемых объемов из образцов, приведенных на гистограммах, показывает, что наиболее резко изменяется содержание водорода в свежесозданных покрытиях. В соответствии с этим можно предположить, что релаксация структурных дефектов сплава Ni-B носит затухающий во времени характер. Следовательно, с увеличением времени «старения» происходит более полная нормализация структуры сплава. Этот факт служит подтверждением наших выводов о том, что взаимодействие водорода с металлами наиболее вероятно по дефектам металлической структуры. И, наконец, характер изменения величины и положения пика на кривой зависимости $Q^{-1} = f(T)$ подтверждает высказанное нами предположение. Образцы, подвергнутые большему времени «старения», имеют более ярко выраженный пик внутреннего трения, смещенный в область более положительных температур. Высота пика на кривой соответствует количеству поглощенного образцом водорода. Для образцов с малым временем «старения» характерен «размытый» (неявный) пик и повышенный фон на кривой зависимости $Q^{-1} = f(T)$.

Анализируя вышесказанное, можно предположить, что эффект самопроизвольного «течения» водорода из металла обусловлен наличием большого числа связей H-Me, имеющих очень малую энергию разрыва. Число таких дефектов в сплаве Ni-B в несколько раз превосходит количество таковых в образцах из чистого никеля. По-видимому, бор, образуя с электролитическим никелем раствор внедрения, вносит микроискажения в его кристаллическую решетку. По местам таких искажений дислоцируются атомы водорода, образуя соединения с никелем и бором.

В результате «временной» релаксации структуры сплава и очень малой энергии связи Me-H и возникает вышеописанное явление «течения» водорода. Аномально большое количество водорода, поглощаемое сплавом Ni-B, можно объяс-

нить также возможностью образования дополнительных связей водорода с бором. Являясь полным электронным аналогом алюминия, бор легко образует соединения с водородом.

Таким образом, легирующие добавки, включаемые в основу структуры металла, создающие дополнительные потенциальные ямы для закрепления водорода, способствуют увеличению количества поглощаемого газа; при этом энергия связи Me-H должна изменяться в достаточно широких пределах.

Создавая многокомпонентные сплавы, видимо, можно получать водородные контейнеры с регулируемым при изменении температуры выходом водорода.

Список литературы

1. Водород в металлах: прикладные аспекты / Под ред. Алефелда Г., Фелькля И. М.: Мир, 1981. Т. I.
2. Маккей К. Водородные соединения металлов. М.: Мир, 1968.
3. Костин Н. А., Кублановский В. С., Заблудовский В. А. Импульсный электролиз. Киев: Наукова думка, 1989.

4. Поветкин В. В., Ковенский И. М. Структура электролитических покрытий. М.: Металлургия, 1989.

5. Барабаш О. М., Коваль Ю. Н. Кристаллическая структура металлов и сплавов. Киев: Наукова думка, 1986.

6. Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Иностранная литература, 1963. Т. 2.

7. Гранкин Э. А. Влияние условий электролиза и термической обработки на внутреннее трение и коррозионную стойкость электролитического хрома. Дис. ... канд. техн. наук. Воронеж: ВПИ, 1973.

8. Новик А., Бери Б. Релаксационные явления в кристаллах. М.: Атомиздат, 1975.

9. Александров Л. Н., Мордюк В. С. Внутреннее трение и физические свойства тугоплавких металлов. Саранск, 1965.

10. Криштал М. А., Пигузов Ю. В., Головин С. А. Внутреннее трение в металлах и сплавах. М.: Металлургия, 1964.

11. Пат. № 2124072 Россия. Электролит для электрохимического осаждения функциональных покрытий Ni-B/A. В. Звягинцева, А. И. Фаличева. Заявка № 93036355/02. Опубл. 27.12.98. Бюл. № 36.



International Symposium EURO-ECO 2007 Hannover

Экологические и инженерно-экономические аспекты жизнеобеспечения

4–5 декабря 2007, Ганновер, Германия

Время

Международный симпозиум пройдет в Ганновере в Hotel ANDOR Plaza Hannover 4–5 декабря 2007 г.

Часы работы: с 10.00 до 18.00, начало регистрации с 9.30.

К участию приглашаются ученые, эксперты и специалисты в области экологии, здравоохранения, юриспруденции и экономики, а также политики и представители деловых кругов

Темы симпозиума

- Сохранение и контроль качества воды, почвы и воздуха;
- Утилизация промышленных и бытовых отходов;
- Пути улучшение качества продуктов питания и медикаментов;
- Мониторинг и оценка риска, организация службы экологического контроля;
- Экологические аспекты производства, транспорта и обеспечения энергоносителями;
- Альтернативные источники энергии;
- Экологичное и «умное» жилище;
- Public Health, экологическое образование, правовые и экономические аспекты экологической политики;
- Экология сознания.

EURO-ECO — регулярное научно-практическое мероприятие в Ганновере, посвященное широкому спектру экологических проблем в условиях современного города.

Цель проведения симпозиума заключается в объединении усилий государственных, неправительственных и общественных организаций для анализа и создания возможностей сохранения биосферы с необходимыми для человека условиями и качеством жизни, обмене информацией о новых возможностях совершенствования технологий и услуг в сфере экологии, а также разработке экономических и правовых механизмов совместной деятельности в сфере экологической политики в условиях современного общества.

Особое внимание будет уделено созданию и развитию образовательных экологических программ для формирования экологического мышления среди студентов и школьников.

EUROECO-Hannover представляет собой комплексное мероприятие, основными составляющими которого являются пленарные заседания, работа в секциях, мастер-классы и профессиональные экскурсии, проходящие параллельно, что позволяет эффективно совмещать демонстрацию передовых технологий и форум, в котором принимают участие специалисты в области экологии и экономики, права и образования.

Организаторы

- Европейское научное общество (Ганновер)
- Conergy AG
- Европейская академия естественных наук (Ганновер)
- Российская академия естественных наук (Москва)

При поддержке:

- BINE, Berlin
- BMELV, Berlin
- Universität Hannover

Контактная информация

Dr. med. Georg Tyminski

Europäische Wissenschaftliche Gesellschaft in Hannover, e.V.
Lister Meile Str. 84, 30161 Hannover, Deutschland
Tel. 49 511 390 - 8088
Fax 49 511 390 - 6454
E-mail: info@eu-eco.eu, akademie2002@freenet.de
<http://www.eu-eco.eu>