

ФОРМИРОВАНИЕ ГИДРИДА ХРОМА В ЭЛЕКТРО- ОСАЖДАЕМОМ ХРОМЕ, ЛЕГИРОВАННОМ ВОДОРОДОМ

О. Б. Гирин

Доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой*

E-mail: girin@ua.fm

И. Д. Захаров

Старший научный сотрудник*

E-mail: kafmat@i.ua

*Кафедра материаловедения

Украинский государственный химико-
технологический университет

пр. Гагарина, 8, г. Днепропетровск,
Украина, 49005

Встановлено утворення гідриду хрому при електроосаженні хрому, легovanому воднем. Запропонована методика оцінки ступеню водненасичення електроосаджуваних металів. Зроблено висновок, що наявність проміжних фаз в електроосаджених металах є наслідком кристалізації рідкої металеві фази, яка утворюється в процесі електрохімічного осадження металів. Одержаний результат доводить достовірність явища фазоутворення електроосаджуваних металів через стадію рідкого стану

Ключові слова: гідрид хрому, електроосаджуваний хром, легування, водень, проміжна фаза, електроосадження

Установлено образование гидрида хрома при электроосаждении хрома, легированного водородом. Предложена методика оценки степени водородонасыщения электроосаждаемых металлов. Сделан вывод, что наличие промежуточных фаз в электроосажденных металлах является следствием кристаллизации жидкой металлической фазы, образующейся в процессе электрохимического осаждения металлов. Полученный результат доказывает достоверность явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния

Ключевые слова: гидрид хрома, электроосаждаемый хром, легирование, водород, промежуточная фаза, электроосаждение

1. Введение

Согласно современным представлениям, фазообразование металла при электрохимическом осаждении в водном растворе происходит путем “встраивания” в его кристаллическую решетку ионов из водного раствора или атомов, образующихся на его поверхности. Различие в существующих концепциях состоит только в том, в каком месте на поверхности растущего осадка происходит разряд иона. Так, согласно концепции [1 – 4], преимущественный разряд иона происходит непосредственно в “месте роста”, т. е. в месте “встраивания” иона в кристаллическую решетку осадка. По другой концепции [5 – 8], преимущественный разряд иона происходит в произвольном месте на поверхности катода (осадка) с последующей поверхностной диффузией атома к “месту роста”.

Вместе с тем ни одна из этих концепций, выдвинутых еще полвека тому назад, до сих пор не получила удовлетворительного экспериментального доказательства. В самом деле, совершенно отсутствуют ответы на вопросы, каким же образом ион металла, находящийся в жидкой фазе с аморфной структурой одного вещества (водном растворе), непосредственно “встраивается” в твердую фазу с кристаллической структурой другого вещества (электроосаждаемого металла) и какие при этом происходят фазовые и структурные изменения осадка. Неясно также, в каком агрегатном состоянии находится электроосаждаемый металл, атомы которого диффундируют при комнат-

ной температуре на значительные расстояния к “местам роста”, и каковы должны быть значения энергии активации и коэффициента такой низкотемпературной диффузии.

Несмотря на гипотетичность рассматриваемых концепций, они вошли, как неоспоримый научный факт в современные зарубежные монографии [9 – 11] и в многочисленную учебную литературу. Кроме того, к настоящему времени накопилось много научных фактов (формирование промежуточных модификаций в электроосаждаемых полиморфных металлах, образование эвтектик в электроосаждаемых металлических сплавах и другие), которые противоречат современным воззрениям на формирование фаз и структуры металлов при электроосаждении.

На основе обобщения результатов экспериментальных и теоретических исследований недавно было установлено явление фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния [12 – 17]. Сущность этого явления состоит в том, что при электрохимическом осаждении металла в водной среде на твердый катод происходит образование переохлажденной металлической жидкости и быстрое ее затвердевание при температуре осаждения в виде кристаллической или/и аморфной фазы.

В работах [13 – 17] представлены экспериментальные доказательства достоверности обнаруженного явления и данная работа является продолжением исследований в этом направлении.

2. Цель работы

Известно, что в процессе кристаллизации жидкой фазы переходного металла (например, хрома), легированного неметаллом значительной концентрации, имеющим небольшой атомный радиус (например, водородом), возникают промежуточные фазы с простыми кристаллическими решетками (например, гидриды) [18, 19]. Следовательно, если в электроосажденном хrome, легированном водородом, будет выявлен гидрид хрома, то этот факт будет свидетельствовать о справедливости рассматриваемого явления. В этой связи цель работы состоит в экспериментальной проверке достоверности явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния.

3. Материал и методика исследования

Образцы электроосажденного хрома, легированного водородом, получали в водном электролите следующего состава: CrO₃ – 100 г/л; H₂SO₄ – 5 г/л; HCOOH – 3 мл/л. Температура осаждения составляла 20°C, плотность тока – от 20 до 40 А/дм² (через каждые 10 А/дм²). В качестве анода использовали свинец, а в качестве катода – медь.

Рентгеновский фазовый анализ полученных образцов проводили на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном медном излучении (U = 20 kV и I = 30 mA).

Для изыскания вариантов легирования водородом хрома в процессе его электроосаждения разработали методику оценки степени водородонасыщения электроосаждаемых металлов.

4. Методика оценки степени водородонасыщения электроосаждаемых металлов

Чтобы оценить степень насыщения водородом металла в процессе его электроосаждения определяли, во сколько раз объем водорода, выделяющегося на катоде, превышает объем электроосаждаемого металла. Так, примем, что за время осаждения τ (ч) при выходе по току η₁ (отн. ед.) масса электроосажденного металла m₁ (г) будет равна:

$$m_1 = k_1 \cdot I \cdot \tau \cdot \eta_1, \tag{1}$$

где k₁ – электрохимический эквивалент металла, г/А·ч; I – сила тока, А.

Тогда объем электроосажденного металла V₁ (см³) будет равен:

$$V_1 = m_1 / \gamma_1, \tag{2}$$

где γ₁ – плотность металла, г/см³.

Аналогично можно определить массу m₂ (г) и объем V₂ (см³) водорода, который выделится за время электроосаждения металла:

$$m_2 = k_2 \cdot I \cdot \tau \cdot \eta_2, \tag{3}$$

$$V_2 = m_2 / \gamma_2, \tag{4}$$

где k₂ – электрохимический эквивалент водорода, г/А·ч; η₂ – выход водорода по току, отн. ед.; γ₂ – плотность водорода, г/см³.

Величина V₂/V₁ будет служить мерой насыщения водородом электроосаждаемого металла и ее значение можно найти из соотношения:

$$V_2 / V_1 = k_2 \cdot \eta_2 \cdot \gamma_1 / k_1 \cdot \eta_1 \cdot \gamma_2. \tag{5}$$

Оценим, например, степень водородонасыщения хрома, электроосаждаемого в электролите с концентрацией CrO₃ 100 г/л при температуре 20°C и плотности тока 30 А/дм². В соответствии со справочными данными [20], значение величины η₁ при данных условиях составляет 0,13 отн. ед. Тогда значение величины η₂ можно в первом приближении принять равным 0,87 отн. ед. Согласно справочным данным [20], величины k₁, k₂, γ₁ и γ₂ имеют следующие значения: 0,324 г/А·ч; 0,038 г/А·ч; 7,19 г/см³ и 0,09·10⁻³ г/см³ соответственно.

Подставляя вышеприведенные данные в соотношение (5), находим значение величины V₂/V₁, которое равняется 62700, т.е. при электроосаждении хрома объем выделяющегося на катоде водорода в 62700 раз превышает объем выделяющегося металла. Полученное значение V₂/V₁ свидетельствует о легировании хрома в процессе его электрокристаллизации водородом значительной концентрации.

Таким образом, предложена методика оценки степени водородонасыщения электроосаждаемых металлов, которая позволит прогнозировать легирование металлов водородом в процессе их электроосаждения.

5. Экспериментальные данные и их обсуждение

Как показал анализ экспериментальных данных, сплавы системы Cr-H в условиях легирования водородом значительной концентрации кристаллизуются в виде гидрида хрома Cr₂H, который имеет гексагональную плотноупакованную решетку А3 со следующими параметрами: a = 0,272 нм и c = 0,444 нм. Так, на дифрактограммах полученных образцов зафиксированы только дифракционные максимумы, принадлежащие фазе Cr₂H (рис. 1).

Образование электроосаждаемого сплава системы Cr-H в виде промежуточной фазы Cr₂H подтверждается также данными табл. 1.

Таблица 1

Экспериментальные и справочные данные дифракционных характеристик гидрида хрома Cr₂H в электроосажденном хrome, легированном водородом

HKL	Экспериментальные данные		Справочные данные	
	d/n, нм	I, имп/с	d/n, нм	I, отн. ед.
100	0,236	23	0,235	0,23
101	0,208	17	0,208	1,00
102	0,1614	2	0,1612	0,10
110	0,1362	20	0,1362	0,14
200	0,1180	4	0,1180	0,08
112	0,1161	5	0,1160	0,13
201	0,1143	5	0,1141	0,08
202	0,1041	3	0,1041	0,04

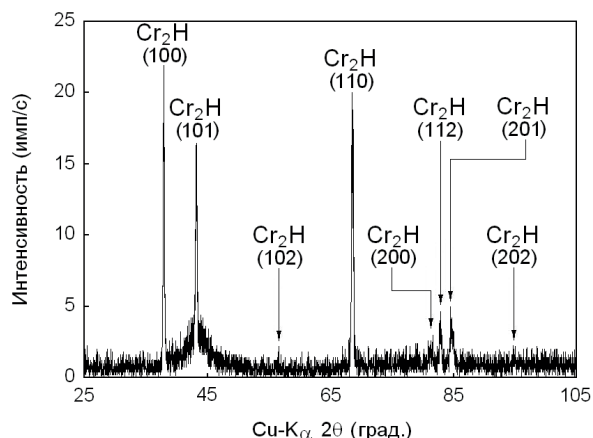


Рис. 1. Дифрактограмма сплава Cr-H, иллюстрирующая возникновение гидроксида хрома Cr₂H при легировании водородом хрома в процессе его электрокристаллизации

В табл. 1 экспериментальные данные дифракционных характеристик сопоставлены с аналогичными данными, представленными в справочной литературе, в частности, картотеке ASTM (Американского общества испытаний материалов). Справочные данные служат в качестве эталона для идентификации фаз и соответствуют материалам, полученным металлургическим способом в условиях, близких к равновесным.

Как видно из табл. 1, экспериментальные данные межплоскостных расстояний гидроксида хрома Cr₂H, сформированного в процессе электрохимического осаждения хрома, легированного водородом, практически совпадают со справочными данными для гидроксида хрома Cr₂H, полученного металлургическим методом в условиях, близких к равновесным. Незначительные отличия в значениях d/n обусловлены прежде всего тем, что процесс электроосаждения очень далек от равновесных условий получения металлов.

Следовательно, легирование электроосаждаемого хрома водородом приводит к возникновению гидроксида хрома, что свидетельствует о справедливости рассматриваемого явления.

Ранее было установлено образование интерметаллидов в электроосаждаемых сплавах двух металлов разной валентности и формирование карбидов в электроосаждаемых переходных металлах, легированных углеродом [16]. Возникновение в электроосаждаемых металлах и металлических сплавах промежуточных фаз (интерметаллидов, карбидов и гидридов), которые являются, как правило, продуктом фазовых превращений и структурных изменений, протекающих при кристаллизации металлической жидкости, является убедительным доказательством обсуждаемого явления.

Если допустить, что в соответствии с существующими представлениями [1 – 11] промежуточная фаза образуется путем “встраивания” в ее кристаллическую решетку ионов, доставляемых из объема электролита (либо атомов, образующихся на поверхности осадка), то следует помнить, что кристаллическая решетка промежуточной фазы коренным образом отличается от кристаллических решеток металлов, ионы или атомы которых принимают участие в ее построении.

Хорошо известно, что промежуточные фазы представляют собой химические соединения как металлов

с металлами, так и металлов с неметаллами. Основным признаком, характеризующим промежуточную фазу, является наличие собственной кристаллической решетки, которая отличается от кристаллических решеток образующих ее компонентов. Поэтому трудно представить формирование промежуточной фазы с собственной кристаллической решеткой, в которую “встраиваются” ионы или атомы электроосаждаемых металлов с другими кристаллическими решетками. Следовательно, наличие промежуточных фаз в электроосажденных металлах является следствием кристаллизации жидкой металлической фазы, образующейся в процессе электрохимического осаждения металлов.

Следует при этом отметить, что формирование промежуточных фаз также возможно и при некоторых технологических операциях термической обработки сплавов, находящихся в твердом состоянии (например, при отжиге, нормализации или старении). Однако для осуществления подобных операций требуются высокие температуры и/или длительные промежутки времени, несопоставимые с низкой температурой водного раствора, в котором происходит электрохимическое осаждение, и с длительностью этого процесса.

Действительно, процессы электрохимического осаждения металлов и сплавов в водных растворах их солей обычно протекают в пределах небольшого промежутка времени и при низких температурах (довольно часто – при комнатной температуре или выше ее на несколько десятков градусов, но никогда не превышают 100 °С). Поэтому возможное влияние термической обработки на фазовый состав и структуру металлических сплавов в процессе их электроосаждения представляется маловероятным.

Безусловно, в процессе электрохимического осаждения металлических материалов при разряде ионов на поверхности катода имеют место тепловые эффекты. Однако выделяемая при этом теплота сравнительно невелика и приводит к локальному повышению температуры в пределах нескольких градусов (или десятков градусов при высокоскоростных электродных процессах). Такое повышение температуры трудно рассматривать как термическую обработку, приводящую к фазовым превращениям в электроосаждаемых сплавах и металлах (например, формированию интерметаллидов, карбидов, гидридов и других промежуточных фаз).

Таким образом, образование промежуточных фаз в виде интерметаллидов, карбидов и гидридов в электроосаждаемых металлических сплавах и металлах при низких температурах доказывает достоверность выявленного явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния.

6. Выводы

1. Установлено образование гидроксида хрома в электроосаждаемом хrome, легированном водородом.
2. Предложена методика оценки степени водородонасыщения электроосаждаемых металлов, которая позволит прогнозировать легирование металлов водородом в процессе их электроосаждения.
3. Показано, что наличие промежуточных фаз в электроосажденных металлах является следствием

кристаллизации жидкой металлической фазы, образующейся в процессе электрохимического осаждения металлов.

4. Образование промежуточных фаз в виде интерметаллидов, карбидов и гидридов в электроосаждае-

мых металлических сплавах и металлах при низких температурах доказывает достоверность явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния.

Литература

1. Brandes, H. Zur Theorie des Kristallwachstums [Text] / H. Brandes, M. Volmer // Zeitschrift fur physikalische Chemie. – 1931. – Bd. 155. – № 6. – P. 466-470.
2. Странский, И. Н. К теории роста кристаллов и образования кристаллических зародышей [Текст] / И. Н. Странский, Р. Каишев // Успехи физических наук. – 1939. – Т. 21. – № 4. – С. 408-465.
3. Горбунова, К. М. Элементарные процессы электрокристаллизации [Текст] / К. М. Горбунова, П. Д. Данков // Доклады Академии наук СССР. – 1945. – Т. 48. – № 1. – С. 15-18.
4. Горбунова, К. М. Кристаллохимическая теория реального роста кристаллов при электролизе [Текст] / К. М. Горбунова, П. Д. Данков // Успехи химии. – 1948. – Т. 17. – № 6. – С. 710-732.
5. Lorenz, W. Zur Theorie des elektrolytischen Kristallwachstums [Text] / W. Lorenz // Zeitschrift fur physikalische Chemie. – 1953. – Bd. 202. – № 3-4. – P. 275-291.
6. Vermilyea, D. A. On the Theory of Electrolytic Crystal Growth [Text] / D. A. Vermilyea // Journal of Chemical Physics. – 1956. – V. 25. – № 6. – P. 1254-1263.
7. Gerischer, H. Zum Mechanismus der elektrolytischen Abscheidung und Auflosung fester Metalle [Text] / H. Gerischer // Zeitschrift fur Elektrochemie. – 1958. – Bd. 62. – № 3. – S. 256-264.
8. Mehl, W. On the Mechanism of Electrolytic Deposition and Dissolution of Silver [Text] / W. Mehl, J. O'M. Bockris // Canadian Journal of Chemistry. – 1959. – V.37. – № 2. – P. 190-204.
9. Milchev, A. Electrocrystallization. Fundamentals of Nucleation and Growth [Text] / A. Milchev. – New York : Kluwer Academic Publishers, 2002. – 265 p.
10. Paunovic, M. Fundamentals of Electrochemical Deposition [Text] / M. Paunovic, M. Schlesinger – Hoboken : WILEY-INTERSCIENCE, 2006. – 375 p.
11. Budevski, E. Electrochemical Phase Formation and Growth [Text] / E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz – Weinheim : VCH, 2008. – 408 p.
12. Girin, O. B. Phenomenon of Precipitation of Metal Being Electrodeposited, Occurring via Formation of an Undercooled Liquid Metal Phase and its Subsequent Solidification. Part 1. Experimental Detection and Theoretical Grounding [Text] / O. B. Girin // Materials Development and Processing. – Weinheim : WILEY-VCH, 2000. – V. 8. – P. 183-188.
13. Girin, O. B. Phenomenon of Precipitation of Metal Being Electrodeposited, Occurring via Formation of an Undercooled Liquid Metal Phase and its Subsequent Solidification. Part 2. Experimental Verification [Text] / O. B. Girin // Materials Development and Processing. – Weinheim : WILEY-VCH, 2000. – V. 8. – P. 189-194.
14. Girin, O. B. Phenomenon of Structure Formation of Metals being Electrodeposited via a Super-Cooled Metal Liquid, and its Use for the Development of Advanced Technologies of Depositing New Types of Protective Composite Coats on Canned Food Steel Sheet [Text] / O. B. Girin // Proc. of the 5th Int. Sci. Forum AFES. – Paris: Int. Acad. of Engn, 2004. – P. 142-147.
15. Girin, O. B. Phase Transformations in the Metallic Materials being Electrodeposited and Their Application for the Development of Advanced Technologies for Anticorrosive Protection of Canned-Food Steel Sheet [Text] / O. B. Girin // Materials Science Forum. – 2007. – V. 561-565. – P. 2369-2372.
16. Girin, O. B. Phase and Structure Formation of Metallic Materials Electrodeposited via a Liquid State Stage: New Experimental Proof [Text] / O. B. Girin // Defect and Diffusion Forum. – 2010. – V. 303-304. – P. 99-105.
17. Girin, O. B. Phase Formation through a Stage of Liquid State in Metallic Materials being Electrodeposited: Recent Experimental Proofs [Text] / O. B. Girin // International Journal of Material Science. – 2012. – V. 2. – №4. – P. 108-118.
18. Михеева, В. И. Гидриды переходных металлов [Текст] : монография / В. И. Михеева. – М. : АН СССР, 1960. – 212 с.
19. Гельд, В. П. Водород в металлах и сплавах [Текст] : монография / В. П. Гельд, Р. А. Рябов. – М. : Металлургия, 1974. – 272 с.
20. Ямпольский, А. М. Краткий справочник гальванотехника [Текст] / А. М. Ямпольский, В. А. Ильин. – Л. : Машиностроение, 1981. – 269 с.