

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ВОДОРОДОНАСЫЩЕНИЕМ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ И ИХ ПОРИСТОСТЬЮ

О. Б. Гирин

Доктор технических наук, профессор, проректор по научной работе, заведующий кафедрой*
 Контактный тел.: (0562) 46-13-21
 E-mail: girin@ua.fm

Е. В. Колесник

Кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры*
 Контактный тел.: (056) 753-58-29
 E-mail: ievgen.kolesnyk@ukr.net

*Кафедра материаловедения

Украинский государственный химико-технологический университет
 пр. Гагарина, 8, г. Днепропетровск, Украина 49005

Установлено, що водненасичення при електроосажденні металевого матеріалу є одним із головних чинників, що визначають його пористість. Збільшення відносної площі пор та їх кількості в матеріалі з ростом ступеню його водненасичення при електроосажденні підтверджує справедливість явища фазоутворення електроосаждуваних матеріалів через стадію рідкого стану

Ключові слова: пористість, електроосаджений матеріал, водень

Установлено, что водородонасыщение при электроосаждении металлического материала является одним из главных факторов, определяющих его пористость. Увеличение относительной площади пор и их количества в материале с ростом степени его водородонасыщения при электроосаждении подтверждает справедливость явления фазообразования электроосаждаемых материалов через стадию жидкого состояния

Ключевые слова: пористость, электроосажденный материал, водород

1. Введение

В работе [1] установлено, что пористая структура электроосажденного материала имеет все характерные особенности пористой структуры литого материала, затвердевшего из жидкого состояния в насыщенной среде водорода. Идентичность ориентации и формы пор в электроосажденном и литом материалах, эффекты коагуляции пор, прекращения роста пор и зарождения новых пор на всем периоде кристаллизации при электроосаждении подтверждают достоверность явления фазообразования электроосаждаемых металлических материалов через стадию жидкого состояния.

Цель данной работы состояла в дальнейшей экспериментальной проверке достоверности открытого явления.

2. Идея работы

Известно, что образование пор при литье металлического материала, затвердевающего в насыщенной среде водорода, происходит вследствие выделения водорода, растворенного в жидкой фазе материала [2]. При этом объем пор в затвердевшем материале пропорционален количеству водорода, растворенного в расплаве [2,3].

С другой стороны, фазообразование электроосаждаемого материала также происходит в насыщенной

среде водорода [4]. Следовательно, в случае справедливости обсуждаемого явления пористость электроосажденного материала должна зависеть от степени его водородонасыщения при электроосаждении. Взаимосвязь между водородонасыщением материала в процессе электроосаждения и его пористостью будет служить подтверждением справедливости явления фазообразования электроосаждаемых металлических материалов через стадию жидкого состояния.

3. Материал и методика исследования

Реализацию вышеизложенной идеи проводили с использованием медных осадков толщиной 10 мкм, электроосажденных при температуре 25 °С в сернокислом электролите состава (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 200, H_2SO_4 – 50. Для обеспечения возможности отделения осадков от подложки в качестве последней применяли нержавеющую сталь. Выбор медных осадков в качестве модельных образцов обусловлен возможностью изменять степень насыщения их водородом при электроосаждении в достаточно широких пределах.

Степень водородонасыщения медных осадков при их электроосаждении изменяли регулированием плотности тока j от 1 до 8 А/дм², что приводило к существенному изменению выходов по току водорода η_1 и меди η_2 . При этом определяли, во сколько раз объем водорода V_1 , выделяющегося на катоде при электро-

осаждении меди, превышал объем электроосаждаемой меди V_2 . Отношение V_1/V_2 служило мерой насыщения водородом электроосаждаемой меди. Значения V_1/V_2 для электролита используемого состава представлены в табл. 1.

Таблица 1

Изменение степени насыщения водородом электроосаждаемой меди с увеличением плотности тока

$j, \text{A/дм}^2$	$\eta_1, \%$	V_1/V_2
1	5,86	198
2	10,19	361
3	13,09	479
5	16,01	606
6	17,08	655
8	19,07	749

Как видно из табл. 1, фазообразование электроосаждаемой меди происходило в насыщенной среде водорода даже при относительно высоком выходе ее по току. Поэтому образующиеся на катоде осадки представляли собой, по-видимому, не чистую медь, а твердый раствор водорода в меди. Кроме того, все полученные осадки содержали поры, площадь и количество которых зависели от степени насыщения меди водородом.

В качестве количественных показателей пористости исследуемого материала приняли относительную площадь пор на поверхности образца (S), количество пор, приходящихся на 1 мм^2 поверхности образца (n), и средний диаметр пор (d). Пористую структуру образцов изучали с помощью структурного анализатора ERIQUANT.

4. Результаты исследования

В результате проведенных исследований установили, что насыщение водородом электроосаждаемого материала является одним из главных факторов, определяющих его пористость. Действительно, как видно из рис. 1, при степени водородонасыщения $V_1/V_2 = 198$ структурамедногоосадка характеризуется сравнительно небольшой пористостью ($S = 0,53 \%$ и $n = 0,56 \text{ мм}^{-2}$). С увеличением степени насыщения водородом пористость электроосажденного материала усиливается (рис. 1) и при повышении значения V_1/V_2 до 749 относительная площадь пор увеличивается в 8 раз ($S = 4,38 \%$), а количество пор на 1 мм^2 возрастает в 15 раз ($n = 8,55 \text{ мм}^{-2}$).

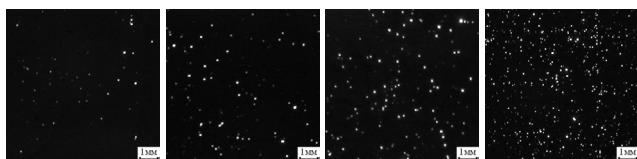


Рис. 1. Пористая структура медных осадков, полученных в насыщенной среде водорода, объем которого при электроосаждении меди превышал объем выделяющегося металла в 198 (а), 479 (б), 606 (в) и 749 раз (г)

Изменение количественных показателей пористости медных осадков в зависимости от степени их водородонасыщения (рис. 2) свидетельствует о справедливости сделанного вывода. Так, из рис. 2 видно, что увеличение степени водородонасыщения электроосаждаемой меди приводит как к увеличению относительной площади пор (кривая 1), так и к росту их количества на 1 мм^2 (кривая 2).

Зависимость пористости электроосаждаемого материала от степени насыщения его водородом можно объяснить, исходя из следующего. Поскольку фазообразование электроосаждаемого материала происходит через стадию жидкого состояния, то вследствие большой разницы в растворимости водорода в жидкой и твердой фазах выделение его при затвердевании материала приводит к возникновению пористости. При этом пористость материала будет тем больше, чем интенсивнее насыщался он водородом в процессе электроосаждения, что и наблюдали экспериментально.

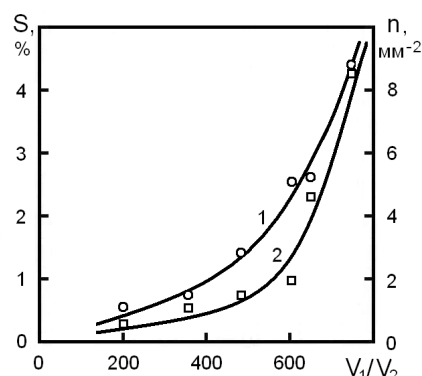


Рис. 2. Влияние степени водородонасыщения меди при ее электроосаждении на относительную площадь пор (кривая 1) и их количество на 1 мм^2 (кривая 2)

В пользу выдвинутой концепции свидетельствует также следующая особенность в изменении количественных показателей пористости медных образцов с увеличением степени водородонасыщения при их электроосаждении. Как видно из рис. 2, при увеличении значения V_1/V_2 от 606 до 655 относительная площадь пор увеличилась всего на 3%, в то время как количество пор при этом возросло почти в 2,5 раза.

Если обсуждаемое явление справедливо, то в этом случае должен уменьшиться размер пор. Действительно, данные табл. 2 свидетельствуют, что в этом интервале изменения значений V_1/V_2 наблюдается существенное снижение среднего диаметра пор. Уменьшение размера пор с увеличением значения V_1/V_2 выше 606 также можно заметить при сравнении рис. 1в и 1г.

Таблица 2

Зависимость среднего диаметра пор осадков меди от степени ее водородонасыщения при электроосаждении

V_1/V_2	198	361	479	606	655	749
$d, \text{мкм}$	94	112	116	127	84	81

Этот факт указывает на то, что для каждого материала имеется критическая степень водородонасыщения

при электроосаждении, при которой металлическая жидкость максимально насыщается водородом и ее последующее затвердевание сопровождается интенсивным удалением водорода. Интенсификация процесса удаления водорода из затвердевающего осадка приводит как к увеличению количества пор, так и к уменьшению их среднего размера.

Если же предположить, что фазообразование электроосаждаемого материала происходит в результате встраивания атомов (ад-атомов или ионов) в кристаллическую решетку растущего осадка (что считалось до недавнего времени общепризнанным), то взаимосвязи между пористостью материала и насыщением его водородом при электроосаждении не должно наблюдаться. Отсутствие такой связи в этом случае обусловлено тем, что растворимость водорода в твердой фазе материала при достижении ею максимального значения является величиной постоянной.

Таким образом, установленная взаимосвязь между водородонасыщением материалов при электроосаждении и их пористостью свидетельствует о достоверности явления фазообразования электроосаждаемых металлических материалов через стадию жидкого состояния.

5. Выводы

1. Водородонасыщение при электроосаждении металлического материала является одним из главных факторов, определяющих его пористость.

2. Увеличение относительной площади пор и их количества в материале с ростом степени его водородонасыщения при электроосаждении подтверждает достоверность явления фазообразования электроосаждаемых материалов через стадию жидкого состояния.

Литература

1. Гирин, О. Б. Особенности пористой структуры электроосажденных материалов [Текст] / О. Б. Гирин, А. Л. Чуприна // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 5/10. – С. 7–10.
2. Шаповалов, В. И. Водород как легирующий элемент [Текст] / В. И. Шаповалов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1985. – № 8. – С. 13–17.
3. Shapovalov, V. I. Porous Metals [Text] / V. I. Shapovalov // Materials Research Society Bulletin. – 1994. – V.19, №4. – P. 24–30.
4. Поветкин, В. В. Структура электролитических покрытий [Текст] : монография / В. В. Поветкин, И. М. Ковенский. – М. : Металлургия, 1989. – 136 с.

Abstract

The aim of the work was the experimental verification of the validity of the phenomenon of phase formation through a stage of liquid state in metallic materials being electrodeposited. As phase formation of a material being electrodeposited occurs in saturated hydrogen environment, in case of validity of the discussed phenomenon the porosity of an electrodeposited material should depend on the degree of its saturation by hydrogen during electrodeposition.

The electrodeposited copper samples obtained in saturated hydrogen environment were used as model samples. At that, the ratio between volume of hydrogen evolved on the cathode and volume of electrodeposited copper was determined. This ratio was a measure of saturation by hydrogen of copper being electrodeposited. The relative area of pores on the surface of a sample, the quantity of pores per 1 mm² of sample's surface and average diameter of pores were used as quantitative characteristics of porosity of the material being investigated.

As a result of completed research it was found that saturation by hydrogen during electrodeposition of a metallic material is one of the major factors that determine its porosity. The increase of relative area of pores and their quantity in the material with the increase of the degree of its saturation by hydrogen during electrodeposition proves the validity of the phenomenon of phase formation through a stage of liquid state in metallic materials being electrodeposited.

Keywords: porosity, electrodeposited material, hydrogen.