

УДК 669.788

Т.В. КРИТСКАЯ⁽¹⁾, заведующая кафедрой, доктор технических наук
В.Н. ЖУРАВЛЕВ⁽²⁾, начальник лаборатории, доктор технических наук
А.Б. ЕДИНОВИЧ⁽²⁾, ведущий конструктор

ПОВЕДЕНИЕ ВОДОРОДА В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ «ЖЕЛЕЗО-МЕДЬ»

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия

⁽²⁾ ГП «Ивченко-Прогресс», г. Запорожье

Установлено изменение концентрации водорода в образцах стали марки 30ХГСА после нанесения медного покрытия электролитическим методом. Измерение концентрации водорода выполняли методом высокотемпературной экстракции в потоке инертного газа-носителя. Возрастание концентрации водорода в образцах с медным покрытием может свидетельствовать, как об экстракции водорода из стали, так и о его хемосорбции в покрытие в процессе электролитического нанесения.

Ключевые слова: водород, концентрация, сталь, электролиз, покрытие

Введение. Области техники, в которых применяются системы «металл-водород» достаточно обширны. Это получение порошков металлов (водородное охрупчивание, гидрирование-дегидрирование), использование в конструкциях замедлителей, отражателей, экранирующих и контактных устройств в ядерных реакторах. Возрастает объем производства устройств аккумуляции теплоты с использованием металлгидридов (тепловые насосы для обогрева помещений, особенно в комплекте с солнечными батареями). Системы «металл-водород» часто выбирают в качестве моделей для понимания феноменологических и микроскопических свойств материалов, металлов и сплавов, установления концентрационных и температурных интервалов существования различных структур и фаз, в частности, для исследования процессов диффузии, теплопереноса, диагностики дефектов в контактных слоях интегральных схем, диагностики процессов разрушения циркониевых сплавов в реакторах на тяжелой воде и др. Новый импульс исследования системы «металл-водород» получили с открытием сверхпроводимости в соединениях Th_4H_{15} и $Pd-H$, преимуществом которых может явиться существенно более высокая (более 100 К) критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние [1]. В последнее десятилетие резко возрос интерес к поведению водорода в полупроводниковых материалах и, прежде всего, в кремнии. Это связано с возможностью купирования центров рекомбинации и существенного повышения времени жизни неравновесных носителей заряда [2,3], совершенствованием приборных технологий на базе пористого кремния, в том числе, солнечных элементов, светоизлучающих диодов, получением низкотемпературных $p-n$ -переходов [4-6]. Перспек-

тивно использование водорода (плазменная обработка, пассивация поверхности, внутренних границ раздела) в формировании функциональных наноструктурированных свойств материалов, которые могут быть получены без использования традиционных технологий нанoeлектроники (литография, молекулярно-лучевая эпитаксия, селективное химическое травление и др.) [7].

Водород способен взаимодействовать практически со всеми элементами периодической системы Д.И. Менделеева. Основой формирования химической связи между атомами является способность электронов занимать орбиты в нескольких атомах [8]. Водород, вступая во взаимодействие с различными элементами, может участвовать в образовании как гетерополярной связи (гидриды), так и ковалентной (герман, силан, метан), а также ван-дер-ваальсовой (водородные связи при ассоциации молекул). Водород может диффундировать через многие металлы (медь, железо, никель, платина, палладий и др.), сорбироваться на поверхности кристаллических и аморфных материалов, участвуя в процессах катализа, коррозии и др., растворяться в объеме кристаллических тел, с предварительной диссоциацией молекул на поверхности, не образуя твердых растворов (окклюзия). Многократно доказано, что диффундировать сквозь металл водород может только в атомарном, а не в молекулярном состоянии [9,10]. Для определения механизма проникновения водорода в решетку металла выдвинута «гипотеза протонного газа»: водород, находясь в твердом и жидком металле в ионизированном состоянии (положительно заряженные частицы – протоны) за счет окклюзии проникает в электронные оболочки атомов, вызывая глубокие изменения его физической природы [9,10].

Все многообразие процессов взаимодействия водорода с веществами обусловлено особенностями строения их атомов, уровнем дефектности кристаллической структуры, величиной и характером внешних энергетических воздействий. Единого закона для определения влияния водорода на физико-химические процессы, протекающие в бинарных и многокомпонентных системах, не существует. В тоже время, на практике постоянно возникает комплекс материаловедческих проблем, решение которых невозможно без рассмотрения вопроса об участии водорода. При кристаллизационных процессах, протекающих с высокими скоростями (направленная кристаллизация, литье), водород, присутствующий в расплаве, оттесняется в жидкую фазу, где может вступать в химические реакции с растворенным кислородом с образованием H_2O и низших оксидов основного вещества [2,9]. Если

давление, оказываемое образовавшимся газовым пузырем, суммируется с внутренними напряжениями (структурными, термическими, от остаточных деформаций) в металле между границами зерен, вокруг дефектов могут образовываться скопления молекулярного водорода, поры и флокены (рис. 1). Водовод, содержащийся в металле, приводит к необратимым процессам коррозионного растрескивания, водородной хрупкости, возникновению трещин при постоянно действующих нагрузках, то есть к резкому ухудшению потребительских свойств и браку. Особое значение имеет необходимость обеспечения высоких эксплуатационных свойств в металлах и сплавах, используемых в авиационной промышленности, в частности высокой удельной прочности и коррозионной стойкости, способности работать в условиях переменных градиентов температур, динамических нагрузок и др. (рис.1 [11]).

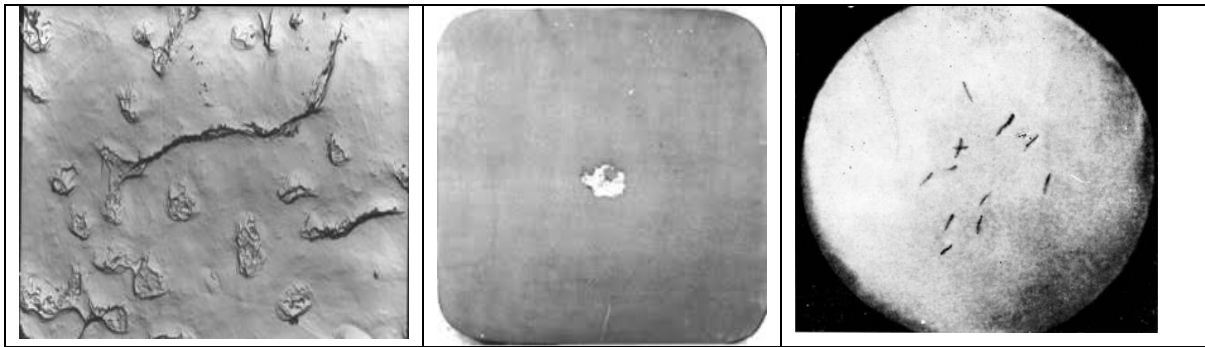


Рисунок 1 – Дефекты стали (флокены), вызванные присутствием водорода [11]

Водород в металлах обладает высокой диффузионной подвижностью, может переходить из одного равновесного положения в другое за счет туннелирования либо сообщения дополнительной энергии атому извне (для преодоления влияния ловушек, – несовершенства кристаллической структуры). Представляет интерес изучение возможности транспорта водорода, вследствие его высокой подвижности, через границу раздела в слой другого вещества, которое имеет большее «сродство» к водороду, определяемое, в данном случае, способностью связывать и удерживать водород, очищая тем самым, контактирующий металл, подлежащий очистке от водорода.

Постановка задачи. Целью настоящей работы явилось изучение возможности перехода водорода из стального образца в пленку меди, наносимой электролитическим путем.

Методика эксперимента. Исследовали содержание водорода в образцах стали марки 30ХГСА. Примесный состав стали приведен в табл. 1. Принимая во внимание интенсивность

протекания диффузионных процессов водорода в железе и меди (коэффициенты диффузии водорода, соответственно в железе $1,5 \cdot 10^{-8}$, меди $\sim 1,06 \cdot 10^{-6}$ $\text{см}^2/\text{с}$ [12]), можно предположить, что водород будет более интенсивно переходить в медь. Использовали образцы цилиндрической формы длиной 10 мм и диаметром 5 мм, на которые наносили медное покрытие в сернокислом электролите ($\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) при температуре ~ 50 °С. Осаждение меди выполняли в течение ~ 5 мин. Толщина нанесенного слоя составляла $2,0 \pm 0,5$ мкм. Измерению концентрации водорода подвергали исходный образец, образец с нанесенным медным покрытием, а также образец с покрытием, подвергнутый отжигу (температура – 150 °С, длительность – 2 ч). Содержание водорода определяли методом высокотемпературной экстракции в потоке инертного газа-носителя с использованием анализатора фирмы «Леко», ГОСТ Р 50965-96 (рис. 2). Диапазон измеряемых концентраций – 0,001...400 ppm, предел обнаружения водорода – 0,001 ppm (1 ppm =

$1 \cdot 10^{-4}$ %). В процессе измерений происходило полное расплавление образца.

Таблица 1 – Химический состав (% масс.) стали 30ХГСА (ГОСТ 10543-98)

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu
0,28...0,34	0,90...1,20	0,80...1,10	до 0,30	до 0,025	до 0,025	0,80...1,10	до 0,30



Рисунок 2 – Анализатор фирмы «LECO» RH-402, предназначенный для экспресс-анализа содержания водорода в черных, цветных металлах, сталях и сплавах и других неорганических материалах

Измерениями установлено, что концентрация водорода составляет:

- в исходном образце – 0,65 ppm;
- в образце с нанесенным слоем меди без процедуры отжига – 0,85 ppm;
- в образце, подвергнутом отжигу – 0,72 ppm.

Обсуждение результатов. Полученные результаты продемонстрировали возрастание концентрации водорода в образце с нанесенным медным покрытием и в образце с покрытием, подвергнутому отжигу, по сравнению со значением его в исходном образце стали. В процессе электролиза возможен механический захват водорода в электролитический наносимый металл, вследствие слияния нескольких растущих кристалликов, вначале удаленных друг от друга, а затем соединяющихся и захлопывающих находящийся между ними газообразный водород. Наводороживание медного покрытия может происходить вследствие взаимодействия образующегося при электролизе водорода с оксидной пленкой на поверхности стального образца. Данный процесс существенно зависит от адсорбционной способности конкретной марки стали, характера обработки поверхности образца, состава электролита, плотности тока и др. Водород, который образуется при электролизе, также будет взаимодействовать и с оксидом (I) меди, всегда присутствующим в электролитическом покрытии [13]. Таким образом, причин наблюдаемого повышения концентрации водорода в образцах стали с медным покрытием может быть неско-

лько. В то же время, проведение отжига (температура – 150 °С, длительность – 2 ч), что сопровождается снижением концентрации водорода, может свидетельствовать об устранении водорода, поступившего в медное покрытие, вследствие сопровождающих электролиз процессов наводороживания. Разница в измеренных значениях концентраций ощутимо превышает погрешность измерений. Однако, для доказательства эффективности процесса очистки матрицы металла от водорода за счет наносимого покрытия и установления механизма такого процесса, необходимы дальнейшие эксперименты, в том числе:

- оценка уровня концентрации водорода в стальном образце после отделения нанесенного покрытия (для чего потребуются разработки методики снятия покрытия, не приводящей к изменению примесного состава образца);
- оценка концентрации водорода в нанесенной тонкой пленке (раздельно со стальным образцом);
- выполнение измерений концентрации водорода в системе «сталь-медная пленка», в случае нанесения пленки не электролитическим методом (например, напылением);
- опробование отжига нанесенного покрытия в атмосфере аргона, в котором удаление водорода более эффективно [14].

Выводы. Водород, легко диффундируя в толщу металла, может реагировать с примесями (в стали – с углеродом, сульфидами и др.), создает дополнительные разрывные усилия, способствует разрыхлению структуры, углублению, расширению и разветвлению межкристаллитных трещин. Многочисленные литературные данные о влиянии различных факторов на наводороживание металлов не отличаются высокой точностью, получены попутно с решением различных конкретных задач, достаточно отрывочны и противоречивы. Наблюдаемая тенденция к снижению концентрации водорода в образцах стали с пленкой меди, нанесенной электролитическим методом, может свидетельствовать о возможности инициации процесса очистки от водорода при переходе и удержании его атомов в пленке меди. В связи с появлением новых высокоточных методов определения концентрации водорода, как в объеме образца, так и в тонких слоях,

продуктивним буде продовжити изучение описаних процесів, в том числі, оцінити вплив взаємодії (і захвату) атомів водороду з домішками і дефектами в сталі, характер його поведінки при дії градієнтів температу-

ри, полів деформації і динамічних навантажень для конкретних режимів експлуатації матеріала, при протіканні термохімічних процесів, і др.

Бібліографічний список

1. **Штририцкер, Б.** Сверхпроводимость систем металл-водород [Текст] / Б. Штририцкер, Х. Вюль // Водород в металлах. Пер. с англ., под ред. Г. Альфреда и И. Фелькля. – М. : Мир, 1981. – Т. 2. – С. 290-326.
2. **Критская, Т. В.** Особенности свойств кристаллического кремния, содержащего водород [Текст] / Т. В. Критская, А. В. Богомаз, А. Н. Рябец // Известия Вузов. Материалы электронной техники. – 2009. – № 3. – С.17-20.
3. **Жавжаров, Е. Л.** Некоторые особенности поведения водорода в кристаллическом кремнии [Текст] / Е. Л. Жавжаров, Т. В. Критская, В. М. Матюшин, Ю. М. Чашинов // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – 2013. – Вип. 2 (30). – С. 137-145.
4. **Хрипко, С. Л.** Модифікування структур системи кремній-пористий кремній-нанорозмірні плівки оксидів для пристроїв електронної техніки [Текст]: Дисертація доктора технічних наук / Сергій Леонідович Хрипко. – Львів : Львівська політехніка, 2016. – 303 с.
5. **Ульяшин, А. Г.** Применение водородноплазменной технологии для модификации свойств кремния и создания структур на его основе [Текст] / А. Г. Ульяшин., А. К. Федотов, Р. Джоб и др. // Физико-химия обработки материалов. – 2000. – № 5. – С. 22-27.
6. **Ульяшин, А. Г.** Низкотемпературное легирование кремния, индуцированное атомарным водородом [Текст] / А. Г. Ульяшин // Сборник информационных материалов Второй международной конференции «Водородная обработка материалов-98», 02-04.06.1998. – Донецк : изд-во ООО «Вега-Принт», 1998. – С. 157.
7. **Шаман, Ю. П.** Моделирование процессов переноса и квазихимических реакций атомов водорода и электрически активных атомов водорода в кремнии [Текст]: Диссертация кандидата физико-математических наук / Юрий Павлович Шаман. – Минск : БПУ, 2011. – 110 с.
8. **Справочник химика** [Электронный ресурс] – Режим доступа: 21 WWW chem 21.info /info/10530. – Выборка 15.04.2017.
9. **Галактионова, Н. А.** Водород в металлах [Текст] / Н. А. Галактионова. – М. : Металлургия, 1968. – 304 с.
10. **Труды научно-технического общества черной металлургии.** Т. 4. [Текст] / под. ред. В. И. Явойского, Г. И. Баталина. – М. : Металургія, 1955. – 345 с.
11. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://scbist.com/zh-d-stati/2440-statya-izlomy-i-defekty-relsov-ih-klasifikaciya.html>. – Выборка 15.04.2017.
12. **Константы взаимодействия металлов с газами** [Текст] / Под. ред. А. А. Колачева, Ю. В. Левитанского; справочник. – М. : Металлургия. – 1987. – 368 с.
13. **Чурсин, В. М.** Плавка медных сплавов (Физико-химические и технологические основы) [Текст] / В. М. Чурсин. – М. : Металлургия, 1982. – 152 с.
14. **Смирягин, А. П.** Промышленные металлы и сплавы [Текст] / А. П. Смирягин. – Металлургия, 1956. – 570 с.

КРИТСЬКА ТЕТЯНА ВОЛОДИМИРІВНА, доктор технічних наук, завідувач кафедри електронних систем, Запорізька державна інженерна академія (Запоріжжя, Україна). E-mail: krytskaj@mail.ru

ЖУРАВЛЬОВ ВОЛОДИМИР МИКОЛАЙОВИЧ, доктор технічних наук, начальник лабораторії досліджень сигналів газотурбінних двигунів, ДП «Івченко-Прогрес». (Запоріжжя, Україна). E-mail: ws1950-@bk.ru

ЄДИНОВИЧ ОЛЕКСАНДР БОРИСОВИЧ, провідний конструктор, ДП «Івченко-Прогрес». (Запоріжжя, Україна). E-mail: 04511@ivchenko-progress.com

ПОВЕДІНКА ВОДНЮ У БІНАРНІЙ СИСТЕМІ «ЗАЛІЗО-МІДЬ»

Встановлено змінювання концентрації водню в зразках сталі марки 30ХГСА після нанесення мідного покриття електролітичним методом. Вимірювання концентрації водню виконували методом високотемпературної екстракції в потоці інертного газу-носія. Зростання концентрації водню у зразках з мідним покриттям може свідчити як про екстракцію водню із сталі, так і про його хемосорбцію у покриття під час електролітичного нанесення.

Ключові слова: водень, концентрація, сталь, електроліз, покриття

KRYTSKAYA TATIANA, Doctor of Technical Sciences, Head of Department of Electronic Systems, Zaporizhska State engineering academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: krytskaj@mail.ru

ZHURAVLEV VLADIMIR, Doctor of Technical Sciences, Chief of Laboratory of Research of Signals of Gas-turbine Engines, SE «Ivchenko-Progress». (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: ws1950@bk.ru

EDINOVICH ALEXANDER, Project Engineer, SE «Ivchenko-Progress». (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: 04511@ivchenko-progress.com

BEHAVIOUR OF HYDROGEN IN BINERY SYSTEM «IRON-COPPER»

The change of concentration of hydrogen is set in samples of steel brands 30ХГСА after causing of copper coverage by an electrolytic method. Measuring of concentration of hydrogen was produced by the method of high-temperature extraction in the stream of inert gas-carrier. Growth of concentration of hydrogen in samples with copper coverage can testify both to extraction of hydrogen from steel and about the its chemosorption in coverage at the process of the electrolytic causing.

Keywords: hydrogen, concentration, steel, electrolysis, coverage

Стаття надійшла до редакції 20.04.2017 р.
Рецензент, проф. Ю.Ф. Терновий

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>