

- Секция Ф. Судовая электродинамика, магнетизм и гидродинамика. — С. Петербург : ЦНИИ им. акад. А. Н. Крылова. — 1994. — С. 169—176.
3. Kildishev A. V. Measurement of the Spacecraft Main Magnetic Parameters [Текст] / A. V. Kildishev, S. A. Volokhov, J. D. Saltykov // IEEE Systems Readiness Technology Conference (AUTOTESTCON'97). — Anaheim (California). — 1997. — Р. 669—675.
 4. Розов В. Ю. Магнетизм космических аппаратов [Текст] / В. Ю. Розов, А. В. Гетьман, С. В. Петров // Технічна електродинаміка. — 2010. — Тематичний випуск. Ч. 2. Проблеми сучасної електротехніки. — С. 144—147.
 5. Гетьман А. В. Пространственный гармонический анализ магнитного поля датчика нейтрального компонента плазмы [Текст] / А. В. Гетьман // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2010. — № 6/5. — С. 35—38.
 6. Стрэттон Дж. А. Теория электромагнетизма. [Текст] / Дж. А. Стрэттон. — М. — Л. : Гостехиздат, 1948. — 539 с.
 7. Шимони К. Теоретическая электротехника [Текст] / К. Шимони. — М. : Мир, 1964. — 774 с.
 8. Smythe W. Static and Dynamic Electricity [Текст] / W. Smythe. — ISBN : 0891169172, Publisher: Hemisphere Publishing Corporation, 1989. — 623 p.
 9. Нестеренко А. Д. Введение в теоретическую электротехнику [Текст] / А. Д. Нестеренко. — К. : Наукова думка, 1969. — 352 с.
 10. Яновский Б. М. Земной магнетизм [Текст] / Б. М. Яновский. — Часть 1. — Л. : Изд-во Ленинградского ун-та, 1964. — 446 с.

Установлена ідентичність типу кристалічної структури кобальту, одержаного електроосадженням у розчині та затвердінням розплаву в насиченому середовищі водню. Одержаний результат підтверджує достовірність явища електрохімічного фазоутворення металевих матеріалів через стадію рідкого стану.

Ключові слова: водень, метал, структура, фазовий склад.

Установлена идентичность типа кристаллической структуры кобальта, полученного электроосаждением в растворе и затвердеванием расплава в насыщенной среде водорода. Полученный результат подтверждает достоверность явления электрохимического фазообразования металлических материалов через стадию жидкого состояния.

Ключевые слова: водород, металл, структура, фазовый состав.

The identity of crystalline structure type of cobalt obtained by electrodeposition in solution and by solidification of melt in saturated environment of hydrogen is found. The obtained result proves the validity of the phenomenon of electrochemical phase formation of metallic materials through a stage of liquid state.

Keywords: hydrogen, metal, structure, phase composition.

УДК 669.268

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ И ЗАТВЕРДЕВАНИИ В СРЕДЕ ВОДОРОДА

О. Б. Гирин

Доктор технических наук, профессор,
проректор по научной работе, заведующий кафедрой*

Контактный тел.: (0562) 46-13-21,

факс: (0562) 47-33-97

E-mail: girin@ua.fm

В. В. Трофименко

Кандидат технических наук,
старший научный сотрудник, доцент*

Контактный тел.: (056) 753-58-29,

факс: (0562) 33-71-36

*Кафедра материаловедения

Украинский государственный

химико-технологический университет

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

1. Введение

Недавно было установлено явление электрохимического фазообразования металлических материалов через стадию жидкого состояния [1, 2]. Достоверность обнаруженного явления подтверждается образованием интерметаллидов [3], карбидов [4] и эвтектик [5] в сплавах при электроосаждении в водных растворах их солей.

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

2. Идея работы

Идея серии экспериментов, направленных на выяснение достоверности рассматриваемого явления, состояла в следующем. Известно, что расплавленные полиморфные металлы затвердевают в насыщенной среде водорода с образованием кристаллической структуры, тип которой соответствует промежуточной модификации [6]. С другой стороны известно, что структурообразование электроосаждаемых металлов также происходит в насыщенной среде водорода [7].

Если электроосаждаемые полиморфные металлы действительно проходят стадию жидкого состояния, то

они будут кристаллизоваться с формированием структуры, тип которой должен соответствовать промежуточной модификации. Идентичность типа структуры полиморфных металлов, полученных электроосаждением в водном растворе и затвердеванием расплава в насыщенной среде водорода, будет свидетельствовать о достоверности явления электрохимического фазообразования металлических материалов через стадию жидкого состояния.

3. Материал и методика исследования

В качестве модельного металла для проверки вышеизложенной идеи выбрали кобальт, поскольку он затвердевает из жидкого состояния в насыщенной среде водорода с формированием ГЦК структуры, соответствующей β -Co [6]. Кобальт получали электрохимическим осаждением при разных степенях насыщения его водородом. Ожидалось, что повышение концентрации водорода при электроосаждении кобальта приведет к увеличению доли β -фазы с ГЦК структурой в его фазовом составе и соответственно к уменьшению доли его α -фазы с ГП структурой.

Электроосажденные образцы кобальта получали при комнатной температуре в сернокислом электролите следующего состава: CoSO_4 — 300 г/л, NaCl — 20 г/л, H_3BO_3 — 40 г/л. Водородонасыщение кобальта в процессе электроосаждения производили путем повышения концентрации водорода в электролите как уменьшением величины pH электролита, так и повышением плотности тока. Кислотность электролита изменяли от 6 до 2 pH через 1 pH (при 8 А/дм²), а плотность тока — от 4 до 20 А/дм² через 4 А/дм² (при 4 pH). Режимы осаждения образцов и степень их водородонасыщения представлены в табл. 1.

Таблица 1

Режимы получения и степень насыщения водородом образцов электроосажденного кобальта

Кислотность электролита, pH	Степень насыщения водородом, $V_{\text{H}}/V_{\text{Co}}$	Плотность тока, А/дм ²	Степень насыщения водородом, $V_{\text{H}}/V_{\text{Co}}$
6	260	4	291
5	336	8	404
4	404	12	548
3	588	16	875
2	846	20	1287

Оценка соотношения объемов выделяющегося водорода и кобальта ($V_{\text{H}}/V_{\text{Co}}$) при разных режимах получения образцов показала, что с уменьшением pH электролита от 6 до 2 значение $V_{\text{H}}/V_{\text{Co}}$ увеличивалось более, чем в 3 раза (табл. 1). А увеличение плотности тока от 4 до 20 А/дм² приводило к увеличению значения $V_{\text{H}}/V_{\text{Co}}$ почти в 4,5 раза.

Структуру и фазовый состав кобальтовых образцов исследовали с использованием автоматизированного рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 в Mo-K α излучении.

4. Результаты исследования

В результате проведенных исследований установили, что водородонасыщение электроосаждаемого кобальта приводит к закономерному изменению его структуры (рис. 1): с увеличением концентрации водорода структура осадков изменяется от устойчивой ГП, соответствующей твердому раствору внедрения водорода в α -Co, т. е. α -Co(H), до промежуточной ГЦК, отвечающей твердому раствору внедрения водорода в β -Co, т. е. β -Co(H).

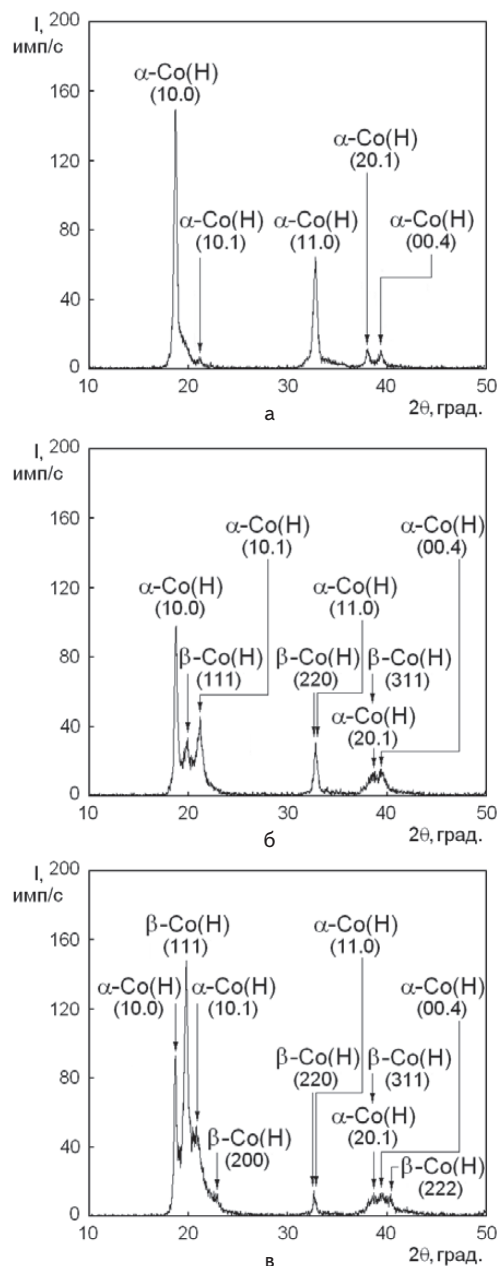


Рис. 1. Дифрактограммы, иллюстрирующие переход от ГП к ГЦК структуре твердого раствора водорода в кобальте при увеличении степени водородонасыщения кобальта путем уменьшения величины pH электролита: а — pH 6; б — pH 4; в — pH 2

Так, если при pH 6 твердый раствор водорода в кобальте имел ГП структуру (рис. 1,а), то с уменьшением величины pH до 4 осадки кобальта характеризовались двухфазной структурой: кроме ГП структуры возникала

промежуточная ГЦК структура (рис. 1,б). При дальнейшем повышении концентрации водорода до pH 2 доля β -фазы с ГЦК структурой в фазовом составе осадков возрастала, а доля α -фазы с ГП структурой — уменьшалась (рис. 1,в).

Аналогичный результат был получен и при водородонасыщении электроосаждаемого кобальта путем повышения плотности тока (рис. 2).

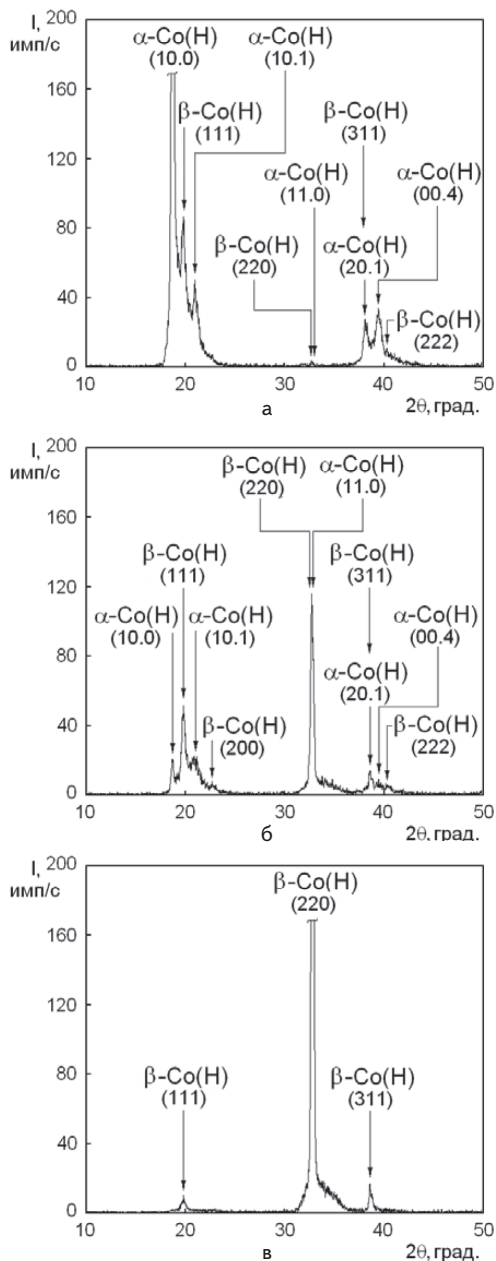
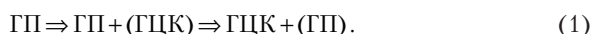
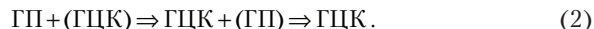


Рис. 2. Дифрактограммы, демонстрирующие переход от ГП к ГЦК структуре твердого раствора водорода в кобальте при увеличении степени водородонасыщения кобальта путем повышения плотности тока:
а — 4 А/дм²; б — 12 А/дм²; в — 20 А/дм²

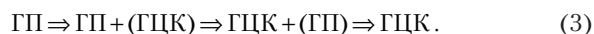
Схематически изменение структуры электроосаждаемого кобальта с увеличением степени его водородонасыщения путем уменьшения величины pH электролита можно изобразить следующим образом:



В случае же насыщения кобальта водородом путем повышения плотности тока структура его изменялась согласно следующей схеме:



Таким образом, в результате проведенных исследований установили, что водородонасыщение электроосаждаемого кобальта приводит к закономерному изменению его структуры: с увеличением концентрации водорода структура осадков на основе кобальта изменяется от устойчивой ГП к промежуточной ГЦК. Обобщая полученные данные, изменение структуры электроосаждаемого кобальта с увеличением степени его водородонасыщения можно описать следующей схемой:



Отсюда следует, что водородонасыщение электроосаждаемого кобальта приводит к кристаллизации его с формированием ГЦК структуры, тип которой соответствует промежуточной β -модификации. Полученный результат подтверждается данными работ [8–10], в которых установлено, что при кислотности электролита менее pH 2 [8] или pH 1 [9] электроосаждаемый кобальт кристаллизуется в основном в виде β -фазы с ГЦК структурой, а увеличение плотности тока при электрохимическом кобальтировании приводит к увеличению доли β -фазы в фазовом составе осадка [10].

Идентичность типа кристаллической структуры (ГЦК) полиморфного металла (кобальта), полученного электроосаждением в водном растворе и затвердеванием расплава в насыщенной среде водорода свидетельствует о том, что металлы в процессе электрохимического осаждения действительно проходят стадию жидкого состояния.

Чтобы убедиться в справедливости сделанного вывода, провели исследование структуры и фазового состава водородонасыщенного кобальта, полученного литейным способом из жидкого состояния. Для осуществления кристаллизации расплава кобальта в насыщенной среде водорода разработали и сконструировали установку, позволяющую получать водородонасыщенные материалы при повышенных температурах и давлениях. Установка, схема которой показана на рис. 3, представляет собой автоклав высокого давления, состоящий из двух цилиндрических соосно соединенных частей: плавильной печи и кристаллизатора. Автоклав крепится на раме с поворотным механизмом, позволяющим вращать его в вертикальной плоскости, осуществляя насыщение расплава водородом в одной емкости и кристаллизацию — в другой.

Конструктивные особенности установки обеспечивали получение металлических материалов, насыщенных водородом при давлениях до 10,0 МПа и температурах до 1800 °С. Кобальт получали затвердеванием расплава, насыщенного водородом при давлении 5,0 МПа и температуре 1600 °С.

Рентгеноструктурный анализ слитков показал, что кобальт, закристаллизованный в атмосфере водорода, имеет ГЦК структуру, тип которой отвечает промежуточной β -модификации (рис. 4), что подтверждает сделанный вывод.

Таким образом, образование в электроосаждаемых полиморфных металлах кристаллической структуры, тип которой идентичен типу структуры затвердевшего расплава в насыщенной среде водорода, и содержание которой увеличивается с водородонасыщением образующих-

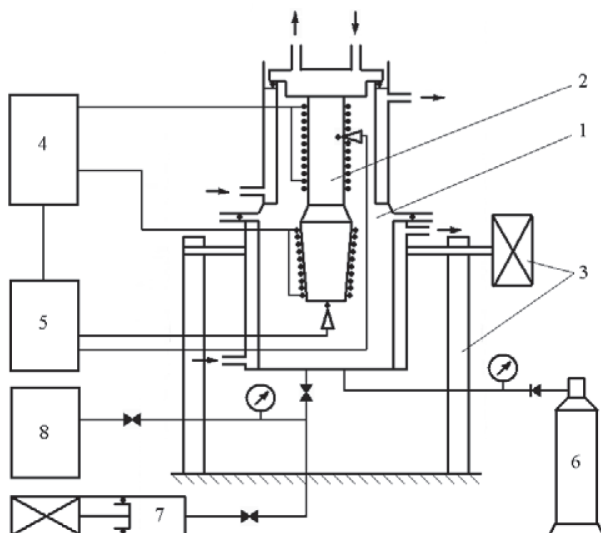


Рис. 3. Схема установки для получения материалов в среде водорода при повышенных температурах и давлениях: 1 — корпус печи; 2 — корпус кристаллизатора; 3 — рама с поворотным механизмом; 4 — система электроснабжения; 5 — система контроля и регулирования температуры; 6 — система подачи водорода; 7 — система контроля и регулирования давления; 8 — система вакуумирования. Стрелками показан подвод и отвод воды

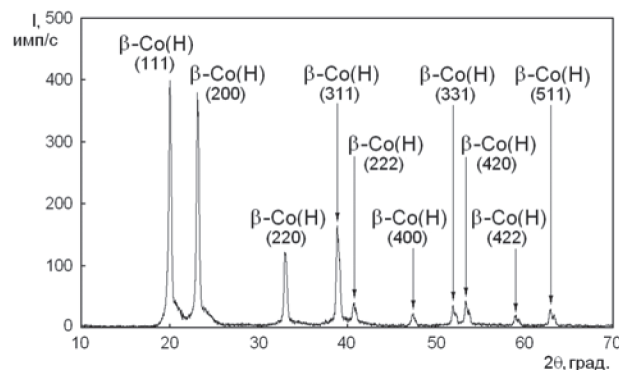


Рис. 4. Дифрактограмма твердого раствора водорода в кобальте с ГЦК структурой, полученного при затвердевании расплава в насыщенной среде водорода

5. Выводы

1. На основании модельных экспериментов установлено образование в электроосаждаемых полиморфных металлах (на примере кобальта) кристаллической структуры, тип которой идентичен типу структуры затвердевшего расплава в насыщенной среде водорода, и содержание которой увеличивается с водородонасыщением образующихся осадков.

2. Полученный результат подтверждает достоверность явления электрохимического фазообразования металлических материалов через стадию жидкого состояния.

ся осадков, подтверждает справедливость обсуждаемого явления.

Литература

1. 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. — Vol. 8. — P. 183–188.
2. 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. — Vol. 8. — P. 189–194.
3. Гирин О. Б. Формирование интерметаллидов в металлических сплавах при электрохимической кристаллизации [Текст] / О. Б. Гирин, И. Д. Захаров // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2010. — № 4/5. — С. 63–65.
4. Гирин О. Б. Карбидообразование в электроосаждаемых металлах, легированных углеродом [Текст] / О. Б. Гирин, М. Т. Величко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2010. — № 5/1. — С. 18–21.
5. Гирин О. Б. Образование эвтектик при электрокристаллизации металлических сплавов [Текст] / О. Б. Гирин, А. П. Клименко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2010. — № 6/5. — С. 15–17.
6. Галактионова Н. А. Водород в металлах [Текст] : монография / Н. А. Галактионова. — М. : Металлургия, 1967. — 303 с.
7. Скорчеллетти В. В. Теоретическая электрохимия [Текст] : учебник / В. В. Скорчеллетти. — 4-е изд., испр. и доп. — Л. : Химия, Ленингр. отд-ние, 1974. — 568 с.
8. Точицкий Т. А. О механизме формирования ГПУ- и ГЦК-фаз в электролитически осажденных пленках кобальта и сплавов на его основе [Текст] / Т. А. Точицкий, А. В. Болтушкин, В. Г. Шадров // Электрохимия. — 1995. — Т. 31, № 2. — С. 197–200.
9. Виткова Ст. Върху структурата и ориентацията на електролитно отложен β-кобалт и кобалтово-железни сплави [Текст] / Ст. Виткова, Н. Пангаров // Изв. Отд. хим. науки. Бълг. АН. — 1971. — Т. 4, № 4. — С. 681–692.
10. Жихарева И. Г. Структура электролитических осадков кобальта [Текст] / И. Г. Жихарева, А. И. Жихарев // Электрохимия. — 1982. — Т. 18, № 8. — С. 1095–1097.