

Об устойчивости дефектов структуры электрохимических покрытий

А. В. Звягинцева, Ю. Н. Шалимов

Воронежский государственный технический университет,
ОАО НКТБ «Феррит»,
ул. Генерала Лизюкова, 3-248, г. Воронеж, 3904053, Россия,
e-mail: zvygincevaav@mail.ru, shalimov_yn@mail.ru

Рассмотрены условия образования гидридов металлов при их катодном восстановлении при параллельных реакциях катиона Me^{n+} и H^+ . Установлено, что такое взаимодействие обусловлено как возможностью внедрения атома водорода и его локализации в структуре металла, например в междоузлиях, так и способностью образования гидридов по дефектам структуры металла. Показано, что энергетика процессов взаимодействия металла с водородом в технологиях металлургии и гальваностегии различается. Поэтому нами изучены некоторые механизмы взаимодействия водорода с электролитическими металлами и сплавами. Отмечается исключительная роль дефектов структуры, по которым возможно образование связей Me-H. Установлено, что устойчивые дефекты могут быть использованы для аккумуляции водорода в гидридной форме.

Ключевые слова: гидрид металла, плотность тока, внутреннее трение, магнитная восприимчивость, потенциал восстановления водорода.

УДК 544.6.018

ВВЕДЕНИЕ

Анализ приоритетных направлений в энергетике, представленных в отечественной и зарубежной литературе [1–13], позволяет сделать вывод о возрастающем интересе к использованию водородных соединений металлов для безопасного и энергетически выгодного способа хранения и транспортировки водорода. Однако основные усилия, как правило, прилагаются для исследования поведения металлов и сплавов, полученных металлургическим методом. Что касается возможности применения электрохимических систем в качестве накопителей водорода, то эти сведения нуждаются в более широком освещении.

Развитие этого направления в настоящее время осуществляется также учеными России и Украины. Важно отметить, что в научных публикациях по гальваностегии [14–18] внимание в основном уделяется проблеме удаления водорода из электрохимических систем (металлов и сплавов), являющегося компонентом, обуславливающим ухудшение физико-механических свойств (появление водородной хрупкости). Исследования, проводимые в этом направлении, по-прежнему являются одними из важнейших в электрохимии.

В материалах данной статьи нашли отражение проблемы применения электрохимических систем для аккумуляции водорода. Это направление научной деятельности получило развитие в российских научных школах.

Химическое соединение водорода в форме металлических гидридов является привлекательной альтернативой традиционному способу хранения, которому в последнее время уделялось большое внимание. Множество металлов и сплавов реагируют с водородом согласно уравнению



где M – металл, сплав твердого раствора или интерметаллид; s – атомное отношение водорода к металлу.

Реакция экзотермическая и обратимая, то есть водород может быть восстановлен путём нагрева гидрида. Для оптимизации процессов аккумуляции водорода в форме гидридов необходимо определить потенциальные возможности элементов хранения, которые могут быть представлены отдельными металлами Периодической системы Д.И. Менделеева или их сплавами.

На рис. 1 представлены элементы, образующие активные соединения с водородом и способные обеспечить высокую степень аккумуляции топлива (водорода) и его безопасное хранение.

Из этого состава целесообразно исключить элементы подгруппы VIII (палладий, платина и другие металлы), относящиеся к классу благородных металлов, а также редкоземельные элементы (лантаноиды). Перспектива их использования в качестве аккумуляющих систем хранения водорода экономически нецелесообразна, поскольку высокая стоимость таких устройств не

IA	IIA												IIIB	
Li	Be													
Na	Mg	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII				IB	II B	Al	
K	Ca	Se	Ti	V	Cr*	Mn*	Fe*	Co*	Ni*	Cu	Zn	Ga	IVB	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo*	Tc*		Rh*	Pd		Cd	In	Sn	
Cs	Ba	La	Hf	Ta								Tl	Pb	
		Ac												
Ce	Pr	Nd		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk							

Ионные гидриды *Ionic hydrides*
 Ковалентные гидриды *Covalent hydrides*
 Металлические гидриды *Metallic hydrides*

* Металлы, формирующие гидриды под давлением водород от 1 атм. (0,1 атм.) и выше.
 * Metals requiring hydrogen pressure greater than 1 atm. (0,1 MPa) to form hydrides.

Рис. 1. Металлы, склонные к образованию гидридов.

позволяет конструировать аккумуляторы массового производства. Применение редкоземельных элементов (III A группа – лантаноиды и актиноиды) также не имеет перспективы вследствие ограниченных запасов этих элементов в составе земной коры или наличия радиоактивного излучения практически всех изотопов.

Металлы побочных подгрупп (IVA и VA) могут образовывать гидриды и использоваться для аккумуляции водорода, например, электронная конфигурация $4s^23d^2$ и $4s^23d^3$ позволяет получить гидриды соответствующих металлов – Ti и V. Гидриды металлов этих подгрупп способны образовывать устойчивые соединения с водородом, термическое разложение которых происходит при температурах 150–200°C. Для металлов этих подгрупп, имеются определенные электрохимические ограничения. Это вызвано как особенностями разряда катиона гидроксония H_3O^+ на катоде при одновременном восстановлении его с металлами высокой химической активности (Ti, V, Zr), так и наличием оксидной пленки на поверхности этих металлов в растворах электролитов. Кроме того, при электрохимическом формировании гидридов возможно получение гидридов металлов в газообразном состоянии (TiH_4).

При одновременном восстановлении катиона металла Me^{n+} до атомарного состояния и разряде катиона H^+ возрастает вероятность образования соединений типа $Me-H$, так как атом восстановленного металла находится в активной форме. Поэтому, на наш взгляд, наиболее перспективным методом аккумуляции водорода является электрохимический способ восстановления

катиона гидроксония из водных растворов электролитов.

Исходя из расположения элементов в Периодической системе Д.И. Менделеева, можно сделать вывод, что некоторые переходные металлы, например, Ni, Cr, Fe, полученные методом гальваностегии, могут легко взаимодействовать с водородом при их катодном восстановлении [19].

Экспериментальные данные, полученные авторами, позволяют сделать заключение, что эти металлы способны образовывать гидриды на катоде при их электрохимическом восстановлении из водных растворов электролитов [20]. Также было установлено, что такая возможность повышенного содержания водорода в структуре электролитического хрома объясняется повышением концентрации дефектов структуры в единице объема металла. Кроме того, в работе [21] показано, что наличие компонентов некоторых неметаллов, например, бора в электрохимическом сплаве Ni-B, приводит к увеличению вероятности образования гидридных соединений в структуре металлов.

Гидриды разделяются на три типа (некоторые из них могут иметь несколько свойств связей, например, быть металл-ковалентными): металлические, ионные и ковалентные.

Ионные гидриды, как правило, создаются при высоких давлениях (~ 100 атм.) и при температурах больше 100°C. Типичные представители — гидриды щелочных металлов. Интересной особенностью ионных гидридов является большая степень плотности атомов, чем в исходном веществе.

Ковалентные гидриды практически не находят применения из-за малой стабильности и высокой токсичности используемых металлов и интерметаллидов. Типичный представитель — гидрид бериллия, получаемый методом «мокрой химии»: реакцией диметилбериллия с литийалюмогидридом в растворе диэтилового эфира [3].

Металлические гидриды можно рассматривать как сплавы металлов с водородом. Эти соединения отличаются высокой электропроводностью, как и материнские металлы. Металлогидриды образуют почти все переходные металлы. В зависимости от типов связей они могут быть как ковалентными (например, гидрид магния), так и ионными. Практически все металлогидриды требуют высоких температур для дегидрирования (реакции отдачи водорода).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОБЛЕМЫ

При взаимодействии водорода с металлом не только изменяются физико-механические свойства образующейся структуры Me–H, но и появляется возможность оценить динамику процесса взаимодействия водорода со структурой металла при образовании нового соединения. По нашему мнению, водород, взаимодействуя с металлами, может дать четкую информацию о динамике образования гидридов в процессе катодного получения последних.

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) используется для изучения свойств парамагнитных частиц [22]. К этим частицам относят свободные радикалы и комплексы металлов переменной валентности (такие как Fe, Cu, Co, Ni, Mn). В основе метода ЭПР лежит поглощение электромагнитного излучения радиодиапазона неспаренными электронами, находящимися в магнитном поле [22, 23].

Необходимое условие поглощения – равенство энергии падающего кванта ($h\nu$) и разности энергий между уровнями электронов с различными спинами ($g\beta H$):

$$\Delta E = h\nu = g\beta H, \quad (2)$$

где $h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка; ν – частота поглощения электромагнитного излучения; g – коэффициент, идентичный фактору спектроскопического расщепления Ланде, может быть выражен через полные квантовые числа s , p и d ; $\beta = 9,27 \cdot 10^{-24}$ Дж/Гл, является элементарным магнитным моментом и носит название магнетон Бора для электрона; H – напряжённость внешнего магнитного поля.

Формула (2) выражает основное условие поглощения энергии электронами и является ос-

новным уравнением резонанса. Это условие обычно выполняется разверткой по полю, то есть варьированием H при постоянной частоте излучения ($\nu = \text{const}$).

Таким образом, энергетические уровни электронов, помещенных в магнитное поле, расщепляются в этом поле в зависимости от величины спинового магнитного момента и интенсивности магнитного поля (эффект Зеемана).

Если от изолированного электрона перейти к рассмотрению системы, содержащей большое число парамагнитных частиц, то поведение парамагнетика в магнитном поле будет существенно зависеть от взаимодействия парамагнитных частиц друг с другом и с окружающими их диамагнитными частицами. Эти взаимодействия смогут способствовать установлению термодинамического равновесия, если почему-либо оно окажется нарушенным. Поэтому в статическом магнитном поле H , если достигнуто равновесное состояние и допустимо пользование законами распределения классической статистики, заселенности отдельных энергетических уровней N_1 и N_2 будут определяться в соответствии с распределением Больцмана, а именно:

$$\frac{N_{1/2}}{N_{-1/2}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{g\beta H}{kT}}, \quad (3)$$

где $N_{1/2}$ и $N_{-1/2}$ – количество электронов на более высоком или более низком энергетическом уровне, соответствующем магнитному моменту электрона со спином $+1/2$ или $-1/2$.

Если на систему электронов, находящуюся в магнитном поле, падает электромагнитная волна, то при определенных значениях величины энергии падающих квантов происходят переходы электронов между уровнями. Под влиянием излучения электроны, находящиеся на более высоком энергетическом уровне, испускают энергию и возвращаются на нижний уровень. Это явление называется индуцированной эмиссией. Электроны же, находящиеся на нижнем уровне, поглощают энергию и переходят на более высокий энергетический уровень. Это явление называется резонансным поглощением. Поскольку вероятности одиночных переходов между энергетическими уровнями равны, а общая вероятность переходов пропорциональна количеству электронов, находящихся на данном энергетическом уровне, то поглощение энергии будет преобладать над ее излучением. Это связано с тем, что, как следует из распределения Больцмана, заселенность нижнего уровня выше заселенности верхнего энергетического уровня.

Заметим, что различие в уровнях энергии электрона в магнитном поле (а также и других заряженных частиц, обладающих спином,

например, у протонов) связано с наличием у электрона собственного магнитного момента. У спаренных электронов магнитные моменты скомпенсированы, и они на внешнее магнитное поле не реагируют, поэтому обычные молекулы не дают сигналов ЭПР. Таким образом, ЭПР позволяет обнаруживать и изучать свойства свободных радикалов (имеющих неспаренный электрон на внешней орбитали) и комплексов металлов переменной валентности (у которых неспаренный электрон принадлежит более глубоким электронным оболочкам). Эти две группы парамагнитных частиц часто называют парамагнитными центрами.

Метод ЭПР позволяет нам изучать свойства парамагнитных центров посредством спектров поглощения электромагнитного излучения этими частицами [24]. По основным характеристикам спектров (амплитуда, ширина линии, форма линии, g -фактор и сверхтонкая структура спектров) можно судить о свойствах парамагнитных частиц.

В ЭПР обычно используются спектрометры с $H \leq 30$ кЭ, и тогда $g\beta H \ll 1$. Если температура парамагнетика достаточно высока, так что $E_2 - E_1 = h\nu \ll kT$, то для объема, содержащего N_0 магнитных частиц, разность заселенностей пары уровней E_1 и E_2 равна:

$$N_1 - N_2 \approx N_0 \frac{h\nu}{kT}. \quad (4)$$

Это приводит к появлению в образце макроскопического магнитного момента:

$$M = \chi_0 H, \quad (5)$$

где M – намагниченность вещества; H – напряженность магнитного поля; χ_0 – статическая парамагнитная восприимчивость, применяемая при изучении поведения веществ в постоянных магнитных полях.

Основными параметрами спектров ЭПР являются интенсивность, форма и ширина резонансной линии, g -фактор, константы тонкой и сверхтонкой структуры.

Определение электронного парамагнитного резонанса даёт возможность оценить динамику процесса взаимодействия водорода с металлами при их совместном катодном восстановлении.

Магнитная восприимчивость образца зависит не только от электронного строения металла или сплава, но и от межатомного расстояния в системе сплава Me_1 – Me_2 . Этим, например, определяются особые магнитные свойства триады элементов – Fe, Co, Ni. Примером образования сплава с особыми магнитными свойствами является система Хейслера, образующая сплав со свойствами ферромагнетика из элементов, не

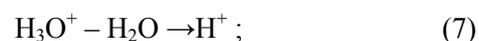
относящихся к этому классу, – Cr, Mn. При электронной структуре ${}_{24}\text{Cr}$ ($3d^5 4s^1$) и ${}_{27}\text{Mn}$ ($3d^5 4s^2$) становится возможным образование системы из двух парамагнетиков структуры, обладающей ферромагнитными свойствами.

Однако, нет основания полагать, что ферромагнитные материалы обладают наибольшим сродством к водороду при образовании гидридов следующими известными технологическими приемами:

1) насыщением металла при больших температурах и давлениях водородом;

2) электрометаллургической обработкой водородом металлов в расплавах (восстановительные процессы).

В ряде работ [19, 25] изучается механизм взаимодействия водорода с металлами при наличии двух параллельных процессов на катоде:



В указанных схемах реакций необходимо учитывать, что процесс дегидратации катионов гидроксония связан с затратой энергии от электрохимической системы, а процесс взаимодействия металла с водородом в общем уравнении теплового баланса имеет незначительный вклад.

Анализируя вышесказанное и учитывая, что при взаимодействии атома водорода с атомом металла суммарная магнитная восприимчивость, вероятнее всего, будет определяться не непосредственными магнитными характеристиками атома водорода, а его взаимодействием с атомом металла, который в свою очередь и будет влиять на магнитную восприимчивость образующейся системы. Теплота образования гидридов имеет относительно небольшое значение [3], и внести весомый вклад в общее уравнение теплового баланса не может. Поэтому учет их, очевидно, не может сказаться на общей картине диффузии катиона H^+ в глубь структуры катодно-восстанавливаемого металла.

В большей мере на процесс диффузии оказывает влияние фактор наличия водородных ловушек, образование которых связано с неоднородностями металлической структуры, как самого покрытия, так и основы металла. Установить этот факт возможно лишь при детальном изучении характеристик металла (покрытия основы) по глубине слоя. Поскольку водород является объектом, наличие в структуре металла классическими методами определить затруднительно.

Рентгеноструктурный метод обладает низкой чувствительностью, метод электрографии не позволяет определить водород без разрушения

структуры, масс-спектропия используется редко в связи со сложностью самого метода и с нарушением структуры (большие потоки энергии). Поэтому процесс взаимодействия водорода со структурой металла предполагается исследовать с помощью разрабатываемого нами метода измерения магнитных свойств образца независимо от глубины проникновения водорода в структуру металла.

Ввиду малого размера молекулы и высокой диффузионной способности газообразный водород способен проникать в решетку твердого металла или сплава и закрепляться в определенных местах ячейки кристалла. Для многих металлов возможная степень насыщения водородом так велика, что его концентрация в единице объема гидрида существенно выше, чем в случае жидкого водорода [26].

Физико-химические свойства гидридов довольно хорошо коррелируют с расположением металлов в группах Периодической системы. Щелочные металлы и их сплавы дают солеподобные гидриды, в которых водород играет роль аниона. Все они относительно стабильны. Давление диссоциации этих гидридов достигает 0,1 МПа при следующих температурах, °С: лития – 894; натрия – 421; калия – 428; рубидия – 364; цезия – 389.

Щелочные металлы и их сплавы образуют гидриды, которые характеризуются высоким содержанием водорода: у гидрида бериллия – 15,6% (масс.), магния – 7,65. Гидриды трех остальных редкоземельных металлов значительно более стабильны, чем MgH_2 . Диссоциация CaH_2 происходит при температуре 1074°С; SrH_2 – при 992; BaH_2 – при 943°С.

Среди сплавов редкоземельных металлов описано много важных гидридов, и особенно сплавов типа AB_5 , где A – редкоземельный элемент; B – не образующий гидрида переходный элемент (обычно никель или кобальт, например, $LaNi_5H_2$; $LaCo_5H_2$). Редкие земли очень дороги, однако технические смеси редких земель – мишметаллы – могут представлять значительный интерес [13, 26]. Кроме того, фактором, сдерживающим широкое использование этих элементов, является их большой удельный вес, что ограничивает возможность их применения в летательных аппаратах в качестве водородных аккумуляторов. Особый интерес для процессов абсорбции водорода представляют легкие соединения на базе алюминия или бериллия.

Гидрид алюминия AlH_3 содержит 10% водорода и разлагается при относительно низкой температуре (несколько выше 100°С), однако его получить, так же как гидрид бериллия, очень сложно. По нашим данным, сложность получе-

ния гидрида алюминия обусловлена наличием на металле плотной оксидной пленки из боэмита алюминия, представляющей высокий потенциальный барьер, преодолеть который свободному атому водорода или катиону водорода весьма затруднительно [27].

Однако образование гидрида алюминия по электрохимическому механизму осуществить гораздо проще, так как разряжающийся катион водорода уже в двойном слое, свободный от гидратной оболочки, имеет малые геометрические ($\sim 10^{-5}$ Å) размеры [1]. Поэтому вероятность взаимодействия со свободным атомом металла, восстанавливаемом на катоде, намного выше, чем в других условиях.

В работах [28–33] по отношению к системам, полученным металлургическим способом, а также при изучении внутреннего трения электролитического хрома [20] было установлено, что степень вероятности взаимодействия водорода с металлом на катоде увеличивается по мере возрастания плотности дефектов в структуре металлов. Реализация таких дефектов возможна также при его анодной обработке, например, при электрохимическом травлении [27].

Некоторые авторы [26] предполагают, что титан, цирконий, гафний и их сплавы мало пригодны для обратимого хранения водорода. Однако эти предположения не в полной мере убедительны, поскольку в работе нет ссылок на режимы температурной обработки и способы образования гидридов металлов. Тем не менее, практика подтверждает, что такие сплавы взаимодействуют с водородом, образуя тройные гидриды, некоторые из них можно использовать для хранения водорода, например, интерметаллическое соединение $TiFeH_x$, каждая молекула которого поглощает почти два атома водорода.

Особенностью гидридов ванадия, ниобия, тантала и их сплавов является чувствительность стабильности этих гидридов к небольшим количествам металлических примесей к исходным металлам. Следуя этим путем, можно, в зависимости от количества указанных примесей, получить спектр гидридов с различными P - T (давление – температура) характеристиками, как и в случае, например, AB_x сплавов.

Палладий, уран, торий и их сплавы представляют пока только научный интерес, хотя гидрид урана UH_3 использовался в качестве источника водорода для ряда экспериментальных целей. Он разлагается при температуре 430°С, при этом получается очень чистый водород. В табл. 1 приведены известные бинарные соединения водорода, расположенные по группам элементов Периодической системы, которые согласуются с данными рис. 1. В табл. 2 дана характеристика некоторых гидридов.

Таблица 1. Бинарные соединения водорода (гидриды)* [26]

Группы	I	II	III	IV	V	VI	VIII	V	VI	VII
	Твердые гидриды при температуре 20°C							Газообразные гидриды при температуре 20°C		
2	LiH	BeH ₂	B ₂ H ₆	C _n H _m	–	–	–	NH ₃	H ₂ O (ж)	HF
3	NaH	MgH ₂	AlH ₃	SiH ₄	–	–	–	PH ₃	H ₂ S	HCl
4	KH	CaH ₂	ScH _{<3}	TiH _{<2}	VH _{<1}	CrH _{<2}	FeH ₂ , CoH ₂ , NiH ₂	–	–	–
	CuH	ZnH ₂	Ga ₂ H ₆	GeH ₄	–	–	–	AsH ₃	H ₂ Se	HBr
5	RbH	SrH ₂	YH _{<3}	ZrH _{<2}	NbH _{<1}	–	PdH _{<1}	–	–	–
	AgH	CdH ₂	JnH ₃	ZnY ₄	–	–	–	SbH ₃	H ₂ Te	HJ
6	CsH	BaH ₂	–	HfH _{<2}	TaH _{<1}	–	–	–	–	–
	AuH	HgH ₂	TeH ₃	PbH ₄	–	–	–	BiH ₃	H ₂ Po	–

* Не все перечисленные здесь вещества являются стехиометрическими соединениями, что отражено формулами (например, ScH_{<3}, VH_{<1}). Элементы Периодической системы, для которых вообще не указана формула гидрида, не образуют бинарных соединений с водородом.

Таблица 2. Сравнительные характеристики некоторых гидридов металлов с высоким содержанием водорода

Гидрид	Содержание водорода		Водородная емкость, см ³ H ₂ /(г гидрида)	Плотность, г/см ³	
	10 ²² атом H/(см ³ гидрида)	% (масс.)		гидрида	водорода, парциальная
LiH	5,87	12,60	1615	0,77	0,097
CaH ₂	5,47	4,75	560	1,91	0,091
	7,31	4,25	500	2,86	0,121
	9,05	4,04	486	3,75	0,153
TiH ₂	7,78	3,26	378	3,96	0,129
ZrH ₂	7,25	2,15	246	5,60	0,121
H ₂ (ж)	4,20	100	–	0,071	0,070

По сведениям автора [26], наибольшее массовое содержание водорода обеспечивают гидриды щелочных металлов (LiH до 12,6%). Они образуются при непосредственном взаимодействии металла с водородом. Но скорость разложения таких гидридов невелика. Гидриды Al, Be, B, имеющие ковалентную связь, разлагаются легко и при невысокой температуре, но не получают прямым воздействием водорода на металл. Образование гидридов этих элементов, вероятно, связано с наличием дефекта структуры, потенциал которого позволяет образовать соединение Me–H.

Концентрация водорода на единицу объема, как это видно из табл. 2, в гидридах металлов даже больше, чем у жидкого водорода. Например, гидрид титана (TiH₂) содержит 1,7 дм³ H₂/см³. В то же время использование Ti в качестве элемента накопителя водорода требует некоторой осторожности, так как некоторые соединения титана с водородом обладают летучестью, например, TiH₄.

Из [1–3, 5–8] следует, что переходные металлы обычно образуют устойчивые при температуре гидриды, поэтому они также не могут быть

использованы в качестве аккумуляторов водорода. Образование гидридов при взаимодействии металлов с водородом происходило при высоких температурах. Поэтому можно предположить, что данные табл. 2 относятся к металлургическому способу получения гидридов в структуре металла. Если образование гидридов достигается методом гальваностегии или гальванопластики, то вывод может быть противоположным.

ОПИСАНИЕ МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Многообразие физических эффектов, возникающих в твердом теле при растворении в нем водорода, заставляет обратить внимание на такой структурно-чувствительный способ их исследования, как метод внутреннего трения, который также можно рекомендовать для определения относительного содержания водорода в образцах различных материалов. Суть его заключается в том, что в исследуемых образцах возбуждаются механические колебания и проводятся измерения действительных и мнимых частей упругого модуля или соответственно значений упругого модуля и внутреннего трения на частоте возбуждения образца.

Внутреннее трение при этом служит мерой рассеяния энергии в твердом теле в процессе периодического его деформирования и определяется разнообразными физическими процессами, протекающими при этом. Высокая чувствительность, сравнительная простота реализации и большой объем информации, который может быть получен об особенностях и параметрах процессов образования, взаимодействия и влияния на свойства твердых тел разнообразных типов дефектов структуры, а также – об особенностях протекания в них фазовых переходов. Это позволяет рекомендовать метод внутреннего трения не только для определения содержания водорода в образцах, но и для систематического изучения процессов, указанных выше [28, 29]. Достаточно полный обзор методик измерения внутреннего трения приведен в [30, 31]. Частотный диапазон, охватываемый этими методиками, начинается с 10^{-4} Гц. При этом имеется в виду использование гармонического возбуждающего механического напряжения, а не квазистатические методы.

В работе [20] практически реализована установка для измерения внутреннего трения и модуля упругости пленок электролитического хрома толщиной $1 \div 50$ мкм в диапазоне частот 50–1500 Гц и при температуре от -180 до $+1000^\circ\text{C}$.

Методика измерения основана на параметрической емкостной модуляции высокочастотного гармонического сигнала знакопеременным низкочастотным напряжением. С помощью, которого осуществляются колебания (раскачивание) образца, представляющего собой ёмкость (параметрический модулятор), последовательно включенную в цепь высокочастотного синусоидального тока. После отключения напряжения, раскачивающего испытуемый образец, в последнем возникают затухающие свободные колебания на частоте собственного резонанса образца. На этой установке изучалось внутреннее трение образцов. Полученный таким способом частотно-модулированный электрический сигнал из зоны испытаний излучается электромагнитным способом, затем принимается приёмной антенной для последующей обработки и получения требуемых характеристик, исследуемых образцов.

Образцы на основе соединений хрома (VI) изготовляли по методике, представленной в [20], на основе хрома (III) – в [34], сплав никель-бор по методике, изложенной в [35]. Алюминиевые образцы получали по методике изготовления анодной фольги для производства электролитических конденсаторов [27].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время алюминий широко используется во многих отраслях человеческой деятельности. Алюминий легок сам по себе, совершенно нетоксичен для живых существ и растений, не выделяет никаких токсичных газообразных веществ. Теперь этот универсальный металл может найти применение еще в одной области – в качестве аккумулятора водорода, которым будут питаться топливные элементы, приводящие в действие электрические водородные автомобили и летательные аппараты.

Нами была изучена возможность электролитического наводороживания алюминиевых образцов с целью определения возможности взаимодействия алюминия с водородом. При этом использовался электролит для оксидного алюминиевого конденсатора, содержащий, мас.: борную кислоту – 35,7; аммиак – 12,3; воду – 19,8; этиленгликоль остальное. Аммиак вводился в виде 25% водного раствора.

Наводороживание алюминия проводилось электрохимическим способом с использованием кислого раствора электролита следующего состава, г/л: 700 ортофосфорной кислоты ($\rho = 1,57 \text{ г/см}^3$), 535 аккумуляторной серной кислоты, 57 хромового ангидрида и 270 воды. Рабочая температура 80°C , анодная плотность тока $5\text{--}80 \text{ А/дм}^2$.

Получены результаты измерения температурной зависимости внутреннего трения алюминиевой фольги толщиной 16 мкм и отожженной при 400°C . На рис. 2 представлена зависимость $Q^{-1} = f(T)$ для Al фольги. Из данных рис. 2 следует, что на кривой температурной зависимости внутреннего трения при температуре 300°C наблюдается зернограничный пик (частота колебаний образца 100 Гц). Фон внутреннего трения $5 \cdot 10^{-4}$. Анализ данных, представленных в [28–30, 36], показывает, что для массивных образцов фон внутреннего трения составляет 10^{-3} и пик наблюдается в диапазоне температур – $+250 \dots +350^\circ\text{C}$. Эти результаты достаточно хорошо согласуются, если принять во внимание, что температура зернограничного пика алюминия чувствительна к размеру зерна, чистоте металла, термической обработке.

Экспериментальные результаты работ [28, 29] и наше предположение о том, что дефекты структуры могут служить местами включения водорода в структуру металла, согласуются. В данном случае на основании рис. 2 можно считать, что их наличие в структуре металла допустимо до температуры $\sim +350^\circ\text{C}$, и по этим дефектам возможно образование связи Al-H.

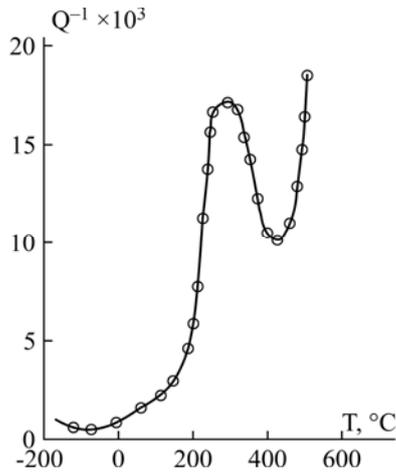


Рис. 2. Температурная зависимость внутреннего трения алюминиевой фольги, отожженной при 400°C.

Авторами публикации также проведены исследования процессов хромирования. На рис. 3 представлены результаты измерения $Q^{-1}(T)$ электролитического хрома, полученного из стандартного электролита (2,5M CrO₃, 0,025M H₂SO₄, $i_k = 60$ А/дм² и $t_{эл-ма} = 60$ °C).

При температуре ~ -14°C обнаружен широкий максимум внутреннего трения *A*, который при увеличении частоты колебаний образца (~ 100 ÷ 1000 Гц) смещается в сторону (0,6 эВ) более высоких температур. Энергия активации этого пика определялась методом частотного сдвига пика и была рассчитана по приведенной ниже формуле:

$$\Delta H = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{f_1}{f_2}, \quad (9)$$

где ΔH – энергии активации *H* релаксационных процессов, вызывающих появление пиков на кривой $Q^{-1} = f(T)$; T_1 и f_1 – соответственно абсолютная температура и частота колебаний образца, при которых по модели Зинера возникает пик на кривой добротности $Q^{-1}(T)$; T_2 и f_2 – температура и частота, соответствующие максимуму добротности при смещении частоты колебаний образца от значения f_1 до значения f_2 ; *R* – универсальная газовая постоянная.

С ростом температуры отжига (кривые 2, 3, 4) фон Q^{-1} электролитического хрома падает и при 900°C достигает величины $5 \cdot 10^{-5}$. В области низких температур в отожженных образцах электролитического хрома на кривых $Q^{-1}(T)$ наблюдается небольшой максимум, который не исчезает при отжиге 1200°C (кривые 2, 3, 4). Энергия активации этого пика была определена по его положению на оси температур [36] и оказалась равной 1,65 эВ:

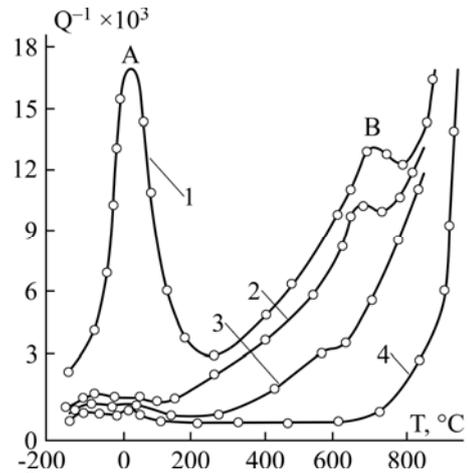


Рис. 3. Температурная зависимость внутреннего трения электролитического хрома, полученного из стандартного электролита: 1 – хром после осаждения; 2 – хром после отжига при 200°C в течение 1 часа; 3 – хром после отжига при 400°C в течение 1 часа; 4 – хром после отжига при 900°C в течение 1 часа.

$$\Delta H = RT \ln \frac{KT}{h\omega}, \quad (10)$$

где ω – круговая частота колебаний при температуре пика; *h* – постоянная Планка.

Анализируя зависимости, приведенные на рис. 3, можно установить, что содержащийся в электролитическом хrome водород легко выделяется при нагревании и при температуре 400°C его в металле практически не остается, тогда как микротвёрдость хрома при этих условиях меняется незначительно [34]. Как показали наши исследования, максимум $Q^{-1}(T)$ из температурной зависимости внутреннего трения электролитического хрома полностью исчезает после отжига в вакууме при 150–200°C. Эта температура, соответствует удалению из электролитического хрома до 80% водорода [37].

Нами установлено, что этот пик в отожженном хrome наблюдается снова, при проведении повторного электролитического наводороживания 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 свежесаженного хрома.

На рис. 4 представлена температурная зависимость внутреннего трения наводороженного хрома в 1 н H₂SO₄ при $i_k = 1$ А/дм².

С увеличением времени наводороживания пик растёт по величине и смещается в сторону более высоких температур (кривые 2, 3, 4). Энергия активации этого пика, определённая по частотному сдвигу, мало отличается от энергии активации свежесаженного хрома.

Экспериментальная полуширина пика Q^{-1} определялась из соотношения:

$$\Delta\left(\frac{1}{T}\right)_{ЭК} = \frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_H}, \quad (11)$$

где T_L и T_H – абсолютные температуры, соответствующие значениям точек на полуширине максимума $Q_m^{-1}/2$ с левой и правой стороны от Q_m^{-1} .

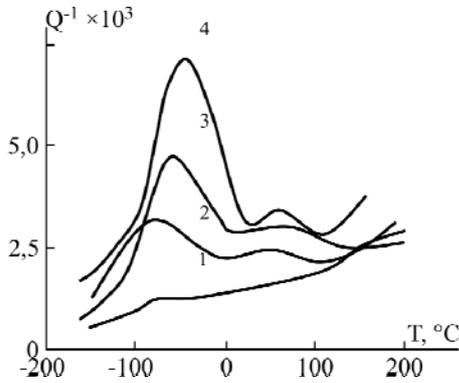


Рис. 4. Температурная зависимость внутреннего трения электролитического хрома, подвергнутого наводороживанию в 1 н H_2SO_4 при $i_k = 1$ А/дм², при различных временных интервалах τ , мин: 1 – ненаводороженный образец; 2 – 8; 3 – 14; 4 – 20.

Полученные значения сравнивали с расчетными величинами, определенными по формуле простого релаксационного процесса [38]:

$$\Delta\left(\frac{1}{T}\right)_{расч} = \frac{K}{\Delta H} = \frac{K}{\Delta H} \ln\left(\frac{2 + \sqrt{3}}{2 - \sqrt{3}}\right), \quad (12)$$

где K – постоянная Больцмана; ΔH – энергия активации.

Таким образом, ширина пика $\Delta(1/T)_{расч}$ обратно пропорциональна энергии активации ΔH , что позволяет произвести оценку энергии активации по температурной зависимости внутреннего трения.

Анализ полученных данных показал, что ширина пика зависимости $Q^{-1} = f(T)$ электролитического хрома для этого процесса релаксации в 3–4 раза превышает расчётную величину.

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 локальных искажениях решетки, различна, а, следовательно, неодинакова их способность к взаимодействию с атомами водорода. В результате энергия активации ΔH диффузии водорода имеет не одно значение, а целый ряд сравнительно близких значений.

Известно, что время релаксации диффузии τ_r описывается уравнением Аррениуса:

$$\tau_r = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (13)$$

где ΔH – начальная энергия активации; τ_0 – предэкспоненциальный множитель, равный по по-

рядку величины периоду тепловых колебаний атомов; T – температура; $R = K \cdot N_A$; где N_A – число Авогадро; K – постоянная Больцмана.

Связи с изложенным можно заключить, диффузия водорода характеризуется определенным спектром τ_r , что, очевидно, и является причиной расширения пика внутреннего трения на кривой $Q^{-1} = f(T)$ электролитического хрома.

Из теории внутреннего трения известно, что деформирование металлов, содержащих примеси (H, C, O, N), приводит к появлению пиков на $Q^{-1}(T)$, величина которых зависит от концентрации примеси и степени деформации [16, 17]. Положение деформационных пиков на температурной оси зависит от степени деформации, и с повышением ее пик смещается в сторону низких температур.

Проведенные нами исследования позволяют заключить, что пик на кривых $Q^{-1} = f(T)$ электролитического хрома имеет много общего с деформационными пиками Q^{-1} металлов с ОЦК решеткой, содержащих внедренные атомы водорода, углерода, азота. Это вытекает из следующего:

1) пик (кривые 1–4) увеличивается с ростом внутренних напряжений в осадках хрома;

2) пик смещается в сторону низких температур при увеличении внутренних напряжений осадков хрома;

3) пик полностью исчезает при удалении водорода низкотемпературным отжигом (200°C).

Особенность пика A заключается в смещении его в сторону высоких температур при повышении концентрации водорода (рис. 4). Изменение энергии активации релаксационного процесса в данном случае является результатом взаимодействия примесных атомов водорода с дислокациями [31, 39, 40].

На рис. 5 приведена температурная зависимость внутреннего трения хромовых покрытий, полученных из сернокислых электролитов [37].

Как следует из характера изменения кривых, максимальное содержание водорода наблюдается в покрытиях, полученных в нестационарных режимах электролиза. При больших значениях паузы и постоянной величине катодного тока за период увеличивается число центров зародышеобразования. Так как водород включается по границам кристаллитов, то его содержание должно расти, что приводит к увеличению пика внутреннего трения. Это влияние характерно для режима с инфранизкими частотами следования импульсов.

Согласно проведенным экспериментальным данным водород удаляется из металла при низкотемпературном отжиге (200°C), поэтому хромовые покрытия могут применяться в качестве аккумуляторов топлива. При этих температурах

дефекты структуры электролитических осадков хрома исчезают и, следовательно, сохраняется возможность вторичного наводороживания металлических структур электрохимическим способом.

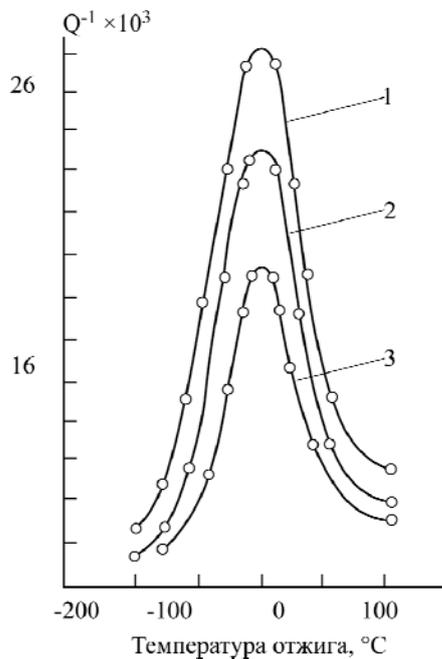


Рис. 5. Температурная зависимость внутреннего трения электролитического хрома, полученного из сернокислого электролита при непрерывном (3) и импульсном (1, 2) режимах: 1 — $i_k = 35$ А/дм², время, сек: импульса — 15, паузы — 10; 2 — $i_k = 35$ А/дм², время, сек: импульса — 15, паузы — 5; 3 — $i_k = 35$ А/дм².

Количество поглощаемого водорода определяется режимами электролиза и степенью развития поверхности электрода. Анализ зависимостей внутреннего трения для покрытий, полученных из стандартных и сернокислых электролитов, показывает, что в сернокислых электролитах формируются осадки с большим числом дефектов [37]. Даже при меньших значениях плотности катодного тока, идущего на формирование электролитического хрома, амплитуда пика на кривых $Q^{-1} = f(T)$ увеличивается почти вдвое. Поэтому энергия связи водород–хром в осадках, формируемых из сульфатных электролитов, ниже, чем из стандартных электролитов хромирования. Об этом косвенно свидетельствует смещение положения пика в сторону снижения температуры. Наибольшее количество водорода будет поглощаться на катоде в сернокислых электролитах хромирования. Согласно [41, 42], количество поглощаемого водорода определяется степенью дефектности структуры формируемых покрытий. Поэтому для увеличения объема поглощаемого водорода необходимо иметь высокую степень развития поверхности с максимальным количеством дефектов структуры. Таким образом, гальванические покрытия, полученные при оптимальных режимах на поверхности металлов с большим коэффициентом травления,

являются эффективными накопителями водородного топлива.

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 [21]. 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» (рис. 6).

Анализ характера изменения экстрагируемых объемов из образцов показывает, что наиболее резко изменяется содержание водорода в свежесоздаваемых покрытиях. В соответствии с этим можно предположить, что релаксация структурных дефектов сплава Ni–В носит затухающий во времени характер. Следовательно, с увеличением времени «старения» происходит нормализация структуры сплава. Этот факт служит подтверждением наших выводов о том, что взаимодействие водорода с металлами наиболее вероятно по дефектам металлической структуры [43].

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–В 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–В, можно объяснить 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 выходом водорода при изменении температуры.

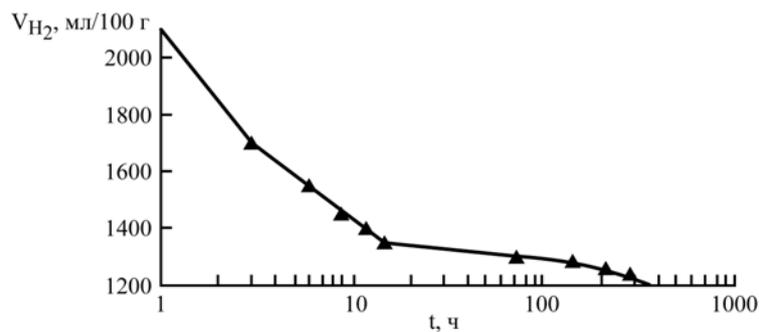


Рис. 6. Зависимость содержания водорода в образцах сплава Ni–В от времени «старения».

ВЫВОДЫ

По результатам обсуждения и данным эксперимента, используя метод внутреннего трения для исследования образцов на основе алюминия, хрома и никеля, нам удалось установить:

1) природу водородного пика, а также величину его смещения по оси температур, связанного с концентрацией окклюдируемого водорода. Максимум внутреннего трения Q^{-1} в случае релаксации тем больше, чем выше концентрация диффундирующих внедренных атомов и чем сильнее каждый внедренный атом искажает кристаллическую решетку металла;

2) на примере хромовых покрытий – взаимосвязь количества поглощенного водорода с режимами получения осадков;

3) взаимодействие водорода с металлом происходит главным образом по дефектам структуры образца. При удалении этих дефектов в результате отжига водородный пик на кривой внутреннего трения исчезает;

4) механизм взаимодействия водорода с различными дефектами структуры, который характеризуется шириной водородного пика;

5) водородный пик исчезает после отжига образцов при температуре $\sim 200^\circ\text{C}$;

6) в процессе вторичного наводороживания электролитических осадков хрома в растворах серной кислоты и едкого натрия водородный пик хорошо воспроизводится для образцов, не прошедших термическую обработку при температуре рекристаллизации;

7) легирующие добавки, включаемые в основу структуры металла, способствуют увеличению количества поглощаемого водорода.

Использование метода внутреннего трения для изучения свойств электролитических покрытий даёт возможность получить информацию о механизме взаимодействия водорода с металлом с целью изучения возможности компактного накопления в нём водорода и последующего его беспрепятственного извлечения.

ЛИТЕРАТУРА

- Маккей К. *Водородные соединения металлов*. М.: Мир, 1968. 244 с.
- Галактионова Н.А. *Водород в металлах*. М.: Металлургия, 1967. 303 с.

- Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. *Водород и физические свойства металлов и сплавов. Гидриды переходных металлов*. М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1985. 232 с.
- Oudriss A., Creus J., Bouhattate J., Conforto E., Berziou C., Savall C., Feaugas X. Grain Size and Grain-boundary Effects on Diffusion and Trapping of Hydrogen in Pure Nickel. *Acta Materialia*, 2012, (60), 6814–6828.
- Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. *Аморфные металлы*. М.: Металлургия, 1987. 328 с.
- Алефельд Г., Фёлькль И. *Водород в металлах*. Т. 1. Основные свойства. М.: Мир, 1981. 476 с.
- Алефельд Г., Фёлькль И. *Водород в металлах*. Т. 2. Прикладные аспекты. М.: Мир, 1978. 430 с.
- Fromm E., Uhcida H. Surface Phenomena in Hydrogen Absorption Kinetics of Metals and Intermetallic Compounds. *J of Less-Common Metals*, 1987, **131**, 1–12.
- Chene I. Contribution of Cathodic Charging to Hydrogen Storage in Metal Hydrides. *J of Less-Common Metals*, 1987, **131**, 337–347.
- Libowitz G.G., Maeland A.J. Hydride Formation by BCC Solid Solution Alloys. *Materials Science Forum*, 1988, **31**, 176–196.
- Pick M.A., Greene M.G., Strongin M. Uptake Rates for Hydrogen by Niobium and Tantalum: Effect of thin Metallic Overlayers. *J of Less-Common Metals*, 1980, **73**, 89–95.
- Pick M.A., Davenport J.W., Strongin M., Dienes G.J. Enhancement of Hydrogen Uptake Rate for Nb and Ta by thin Surface Overlayers. *Phys. Rev. Letters*, 1979, **43**(4), 286–289.
- Основы водородной энергетики. Под ред. В.А. Мошникова и Е.И. Терукова. СПб.: СПбГЭТУ ЛЭТИ, 2011. 288 с.
- Полторацкий Л.М., Громов В.Е., Чинокалов В.Я. *Водород в сталях и сплавах*. Новокузнецк: СибГИУ, 2008. 162 с.
- Кузнецов В.В., Халдеев Г.В., Кичигин В.И. *Наводороживание металлов в электролитах*. М.: Машиностроение, 1993. 244 с.
- Колачев Б.А. *Водородная хрупкость металлов*. М.: Металлургия, 1985. 217 с.
- Арчаков Ю.А. *Водородная коррозия стали*. М.: Металлургия, 1985. 192 с.
- Белоглазов С.М. *Электрохимический водород и металлы. Поведение, борьба с охрупчиванием*. Калининград: Калининградский государственный

- университет, 2004. 321 с.
19. Поветкин В.В., Ковенский И.М. *Структура электролитических покрытий*. М.: Металлургия, 1989. 136 с.
 20. Гранкин Э.А., Шалимов Ю.Н., Островская Е.Н. Зависимость внутреннего трения электролитического хрома от режимов электрокристаллизации. *Альтернативная энергетика и экология*, 2004, (7), 12–18.
 21. Zvyagintseva A.V. *Interaction Peculiarities of Hydrogen and Ni-B Galvanic Alloys / Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems*. Springer. 2008. 437–442 p.
 22. Афанасьев В.А., Заиков Г.Е. *Физические методы в химии*. М.: Наука, 1984. 175 с.
 23. Карякин Н.И., Быстров К.Н., Киреев П.С. *Краткий справочник по физике*. М.: Высш. шк., 1964. 574 с.
 24. *Элементарный учебник физики*. Под ред. Г.С. Ладсберга. М.: Наука, 1964. Т. 2. 300 с.
 25. Гамбург Ю.Д. *Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов*. М.: Янус-К, 1997. 384 с.
 26. Гамбург Д.Ю., Семенов В.П., Дубовкин Н.Ф., Смирнов Л.Н.; Под ред. Гамбурга Д.Ю., Дубовкина Н.Ф. *Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение*. Справ. изд. М.: Химия, 1989. 672 с.
 27. Шалимов Ю.Н., Литвинов Ю.В., Мандрыкина И.М. *Оптимизация электрохимического процесса обработки алюминиевой фольги в производстве конденсаторов*. Воронеж: ВГТУ, 2000. 343 с.
 28. Блантер М.С., Пигузов Ю.В. и др. *Метод внутреннего трения в металловедческих исследованиях*. М.: Металлургия. 1991. 248 с.
 29. Постников В.С. *Внутреннее трение в металлах*. М.: Металлургия. 1974. 351 с.
 30. Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. *Водород и несовершенство структуры металла*. М.: Металлургия, 1979. 221 с.
 31. Новик А., Берри Б. *Релаксационные явления в кристаллах*. Под ред. Э.М. Надгорного, Я.М. Соифера. М.: Атомиздат, 1975. 472 с.
 32. Бекман И.Н. *Феноменологическое описание диффузии в дефектных средах / Физика, химия и механика поверхности. Взаимодействие водорода с металлами*. Под ред. А.П. Захарова. М.: Наука, 1987. 296 с.
 33. Любов Б.Я. *Диффузионные изменения дефектной структуры твердых тел*. М.: Металлургия, 1985, 202 с.
 34. Гранкин Э.А., Шалимов Ю.Н., Островская Е.Н. Наводороживание электролитических осадков хрома, никеля и их сплавов. *Альтернативная энергетика и экология*, 2005, (6), 13–17.
 35. Звягинцева А.В. Взаимосвязь структуры и свойств гальванических никелевых покрытий, легированных бором, в изделиях электронной техники. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2007, XV(1), 16–22.
 36. Криштал М.А., Пигузов Ю.В., Головин С.А. *Внутреннее трение в металлах и сплавах*. М.: Металлургия, 1964. 246 с.
 37. Шалимов Ю.Н., Гусев А.Л., Харченко Ю.В., Литвинов Е.Л., Кудряш В.И. Классические и альтернативные подходы к взаимодействию водорода с металлами при электрохимическом восстановлении на катоде. *Альтернативная энергетика и экология*, 2007, 8(52), 35–42.
 38. Александров Л.Н., Мордюк В.С. *Внутреннее трение и физические свойства тугоплавких металлов*. Саранск: Мордов. кн. изд-во, 1965. 250 с.
 39. Фридель Ж. *Дислокации*. М.: Мир, 1967. 650 с.
 40. Кудинов Г.М., Любов Б.Я. Влияние структурных дефектов на диффузию примесей внедрения в металлах. *ФММ*, 1981, 51(6), 1297–1300.
 41. Звягинцева А.В. Зависимость процессов взаимодействия металлов с водородом от структуры электрохимических систем. *Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия»*, 2013, 26(65), 259–269.
 42. Гусев А.Л., Шалимов Ю.Н., Харченко Е.Л. Особенности механизмов образования водородных соединений металлов в электрохимических системах. *Альтернативная энергетика и экология*, 2007, 3(47), 43–54.
 43. Власов Н.М., Звягинцева А.В. *Математическое моделирование водородной проницаемости металлов / Монография*. Воронеж: ВГТУ, 2012. 247 с.

Поступила 17.08.13

После доработки 18.05.14

Summary

The article reviews a possibility of the metal hydride formation during the cathod reduction of metals through parallel reactions of the Me^{n+} and H^+ cations. It is established that such interaction is possible not only due to the introduction and localization of a hydrogen atom in the metal structure (for example, in interstices). Hydrides can also be formed in the areas of metal structure defects. It is shown that the energy of the hydrogen–metal interaction in metallurgy is different from that in electroplating. So, we have observed some of the mechanisms of hydrogen interaction with electrolytic metals and alloys. We have shown the exceptional role of structural defects that cause the formation of metal-hydrogen bonds. It is found that stable defects can be applied for accumulation of hydrogen in the form of hydrides.

Keywords: metal hydride, current density, internal friction, magnetic susceptibility, hydrogen reduction potential.