

УДК 629.113.001 ВОДОРОДИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

© А.Д. Чугунов¹

Иркутский национальный исследовательский технический университет,
664074, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83.

В статье рассмотрены некоторые свойства водородистых соединений, в частности твердых растворов водорода и гидридов металлов, полученных по результатам недавних экспериментов. Рассматривается влияние водорода на плотность и пластическую деформацию твердых растворов. Дается общая характеристика гидридных соединений и анализируется влияние давления на гидриды металлов. Предлагаются модели, объясняющие вновь открытые явления, а также возможности их практического применения.

Ключевые слова: водородистые соединения, твердые растворы водорода, гидриды, пластичность, сжимаемость гидридов, водородная энергетика.

HYDROGEN COMPOUNDS

A. Chugunov

Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov Str., Irkutsk, Russia, 664074.

The article discusses some properties of hydrides, in particular, of solid solutions of hydrogen and metal hydrides obtained in the recent experiments. Influence of hydrogen on density and plastic deformation of solid solutions is considered; general description of hydride and analysis of effect of pressure on metal hydrides are provided. The author proposes some models that explain newly discovered phenomena, as well as the possibility of their practical application.

Keywords: hydrogen compounds, solid solutions of hydrogen, hydrides, plasticity, the compressibility of hydrides, hydrogen energy.

Во Вселенной водород является самым распространенным элементом. Учитывая это, человечество должно уделять большее внимание исследованию водородистых систем. В настоящее время открыты некоторые новые интересные свойства водородистых соединений, не вписывающихся в существующие модели поведения подобных веществ. Споры о механизмах подобных явлений ведутся до сих пор. И объяснение их весьма актуально, так как соединения различных веществ с водородом имеют большую практическую значимость. Но для начала опишем, что вообще представляют собой водородистые соединения, и каков механизм их образования.

С водородом способны взаимодействовать очень многие вещества и, в частности, металлы. Вначале идет процесс физической адсорбции молекул водорода на поверхности металла [1], затем – растворение в объеме металла (окклюзия), и в конце – образование гидридов в результате химической реакции [2]. При обычных условиях взаимодействие между элементом и водородом может заканчиваться на разных стадиях.

При адсорбции молекулы водорода диссоциируют на атомы и только потом адсорбируются на поверхности. При окклюзии атом водорода отдает в зону проводимости свой электрон, становясь ионом. Кристаллическая решетка при этом не изменяется [3]. Повысить концентрацию водорода в металле можно путем повышения давления, т. к. они связаны прямой зависимостью. Возможно также внедрение водорода посредством электролиза.

Один объем металла может растворять в себе сотни и более объемов водорода (это обеспечивает высокие плотности твердых растворов). В 40-х годах прошлого века А.И. Красников выдвинул гипотезу о том, что ионы водорода (протоны), размеры которых несопоставимо меньше с размерами атомов металла, могут внедряться в электронные оболочки атомов кристаллической решетки [4]. В дальнейшем эта гипотеза нашла подтверждение благодаря специальному рентгеноструктурному анализу.

На сегодняшний день водородная энергетика нуждается в эффективных способах хранения водорода. Описанное выше свойство твердых растворов позволяет создать на их основе эффективный способ хранения водорода. По сравнению с физическими методами хранения (в баллонах под давлением или сжиженном, криогенном состоянии) данный способ не предусматривает больших масс хранилища, является термически стабильным (сжиженный водород существует только в интервале

¹ Чугунов Александр Дмитриевич, студент гр. ХТб-14-2 Института металлургии и химической технологии им. С.Б. Леонова, e-mail: chugunovsasha1996@yandex.ru
Chugunov Alexander, student gr. Khtb-14-2 Institute of Metallurgy and Chemical Technology S.B. Leonov, e-mail: chugunovsasha1996@yandex.ru

температур 17–20 К) [5]. И самое главное, такой способ является безопасным, так как водород в химически несвязанном состоянии крайне взрывоопасен.

Технологам и проектировщикам хорошо известно, что водород повышает хрупкость металла. Однако было установлено, что при очень большом давлении твердый раствор водорода не просто становится пластичным, но и начинает течь, уже при комнатной температуре. Эксперименты по сжимаемости давлением твердого насыщенного раствора водорода в титане, проведенные по инициативе В.Н. Ларина на Урале показали, что данный материал был абсолютно хрупок при давлении вплоть до 6 кбар, но затем постепенно начал проявлять пластичность [6] и при 12 кбар перешел в квазижидкое состояние («потек»). Данное квазижидкое состояние или состояние «ползучести» характеризуется высокими значениями модуля нормальной упругости E , что характерно для твердого тела, и очень низкими значениями модуля сдвига G , что характерно для жидкостей.

Позже было установлено, что насыщенные растворы и различных других металлов, таких как ванадий, ниобий, тантал, цирконий, палладий, железо [7], тоже обладают свойством пластичности в условиях высоких давлений. Например, на рис. 1 представлены графики изменения пластической деформации интерметаллического сплава нитинола TiNiFe от времени, в течение которого образец подвергался введению водорода при различных давлениях. По данным графикам можно наглядно видеть, как влияет концентрация водорода на пластичность твердых растворов при разных давлениях.

Возможно ли объяснение подобного поведения твердых растворов водорода? На пластичность влияет множество факторов, среди которых можно выделить температуру и наличие различных дефектов. Металлы гораздо больше проявляют пластичность при деформации в нагретом состоянии, чем в холодном. Здесь играют роль диффузионные процессы рекристаллизации, возникающие вследствие теплового движения атомом кристаллической решетки [8]. Однако все же металлы пластичны и при комнатных температурах из-за дефектов решетки. Такими, например, являются вакансии и чужеродные атомы внедрения, различные виды дислокаций.

Вакансия – это недостаток атома в узле кристаллической решетки, а дислокации – нарушение расположения атомов в ней. Доказано, что дефекты, в частности дислокации, способствуют понижению предела текучести [9], т. е. увеличению пластичности. Это становится возможным из-за того, что дефекты облегчают атомам металла возможность перемещаться под влиянием внешнего давления. При нагрузке образца материала с примесными атомами в нем становится больше дислокаций, а соответственно, увеличивается и пластичность. Однако некоторые эксперименты, проведенные различными исследователями по сжимаемости твердых растворов водорода, противоречат данной модели.

Так, японскими учеными были подвергнуты деформации образцы сверхчистого железа с одновременным электролитическим введением в них водорода [10]. На рис. 2 представлена схема изменения пластичности данного образца в присутствии водорода и без него.

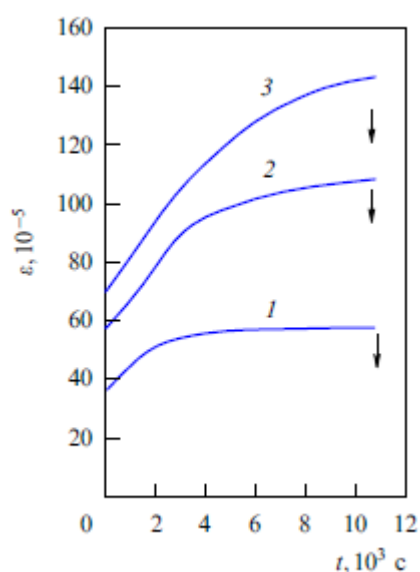


Рис. 1. Увеличение пластичности сплава TiNiFe при наводороживании: 1 – $P = 35 \text{ МПа}$; 2 – $P = 70 \text{ МПа}$; 3 – $P = 105 \text{ МПа}$

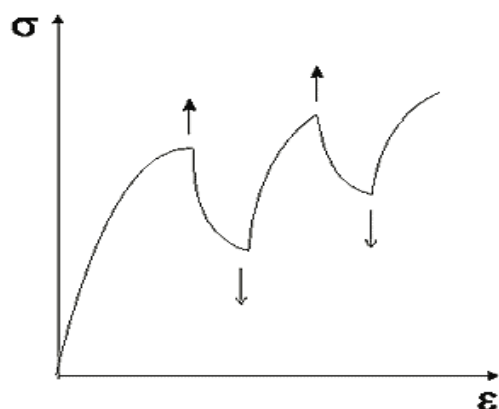


Рис. 2. Схема влияния введения водорода (↑) и остановки насыщения (↓) на напряжение течения (σ) в чистом железе при растяжении

Можно заметить, что введение водорода практически сразу понижает напряжение пластического течения. Однако здесь интересней всего то, что после насыщения водорода дефектов в образцах сверхчистого железа не наблюдалось. В данном случае со сверхчистым железом наблюдаемое явление обусловлено только действием водорода и внешней деформацией.

Опыты, проведенные В.И. Шаповаловым и В.Ю. Карповым [11] по термоциклированию образцов железа в атмосфере водорода при давлениях 0,005–100 МПа вблизи температур полиморфного $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения железа (интервал температур 850–950 °С), показали, что у исходных образцов падал предел текучести, и они деформировались только под действием собственного веса, без внешней нагрузки (автодеформация). На рис. 3 показан самопроизвольно деформированный образец после термоциклирования в атмосфере водорода. При этом повышение давления водорода, а следовательно, и его концентрации в твердом растворе железа, влекло к увеличению пластической деформации образца за термоцикл.



Рис. 3. Вид самопроизвольно деформировавшегося цилиндрического образца железа после термоциклирования в водороде

Подобные примеры заставляют видеть в причинах «ползучести» твердых растворов водорода не перемещение дислокаций, возникающих при внешних нагрузках, а изменение фундаментальных свойств данных материалов (судить об этом мы можем по уменьшению модуля сдвига G , отражающего силы межатомного или межмолекулярного взаимодействия), обусловленное присутствием в них водорода.

При внедрении ионов водорода в электронные оболочки атомов кристаллической решетки происходит «изменение энергетических состояний атомов и характера их взаимодействия» [4], что и является причиной уменьшения модуля сдвига G . Явление «ползучести» в данном случае становится

заметным, благодаря высоким скоростям диффузии водорода в металле. Данное квазижидкое состояние может найти широкое применение в технологиях обработки металлов. На основе твердых растворов водорода возможно создание материалов, отличающихся высокой легкостью и прочностью [11]. Наконец, можно отметить, что присутствие избыточного водорода во многих соединениях и растворах внедрения усиливает диффузионные процессы и рекристаллизацию не только вещества-растворителя, но и примесных атомов, например, углерода, что используется в процессах графитизации углеродистых материалов [12].

Химическая реакция с образованием гидридов ведет к изменению кристаллической решетки металла. Простые гидриды подразделяются на: ковалентные (элемент близок по электроотрицательности к водороду); ионные (элемент и водород сильно различаются по электроотрицательности) и металлоподобные (гидриды переходных металлов) [13].

Щелочные и щелочно-земельные металлы, кроме магния (гидриды с ним занимают промежуточные положения между ионными и ковалентными) образуют ионные гидриды. Ковалентные же гидриды образуют неметаллы, и некоторые другие р-элементы. При этом гидриды алюминия, германия и кремния образуют соединения, близкие по строению к углеводородам. Переходные металлы в обычных условиях гидридов не образуют, равновесие у них устанавливается на стадии насыщенного твердого раствора водорода. Только при высоких и сверхвысоких давлениях возможно получение гидридов из этих растворов.

В условиях всестороннего (гидростатического) сжатия в кристаллическом теле чистого металла сначала исчезают микротрещины, затем происходит полное уплотнение кристаллической решетки. При дальнейшем повышении давления уплотнение происходит из-за уменьшения атомных радиусов [2]. Дальнейшему уплотнению мешает взаимодействие внешних электронов с электронами внутренних оболочек. Эти внутренние оболочки практически несжимаемы.

У вещества, предельно насыщенном водородом, при дальнейшем росте давления меняется структура кристаллической решетки – атом водорода захватывает внешний валентный электрон атома металла, становясь гидрид-анионом. У гидрид-аниона (протон с двумя электронами) нет внутренних электронных оболочек и, соответственно, при сжатии на его электроны не действует кулоновское отталкивание – анион водорода высоко сжимаем. Уплотнение в таком случае происходит из-за уменьшения расстояний между катионами кристаллической решетки металла, как показано на рис. 4. Поэтому гидриды должны обладать аномально высокой сжимаемостью; более того, они способны растворять и аккумулировать в себе еще и дополнительный водород, что также используется в водородной энергетике. Важно отметить, что сверхвысокая сжимаемость характерна только для ионных гидридов, так как только в этом случае образуются гидрид-анионы.

Проследим процесс уплотнения на примере калия. У этого элемента объем, занимаемый валентным электроном, в 5 раз больше, чем занимаемый всеми остальными. При давлении в 100 кбар калий уплотняется в 2 раза, а при 200 кбар – всего в 2,3 раза. При еще больших давлениях уплотнения практически не происходит (рис. 5). В то же время гидрид калия (КН) продолжает уплотняться и дальше, прямо пропорционально внешнему давлению. Кроме того, уже при стандартных условиях плотность гидрида в 1,7 раза больше плотности чистого металла.

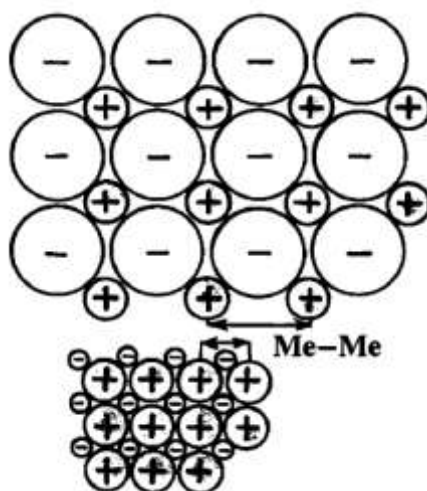


Рис. 4. Характер трансформации кристаллической решетки ионного гидрида в условиях сверхвысоких давлений (знаки «-» – гидрид-анионы, знаки «+» – катионы металла)

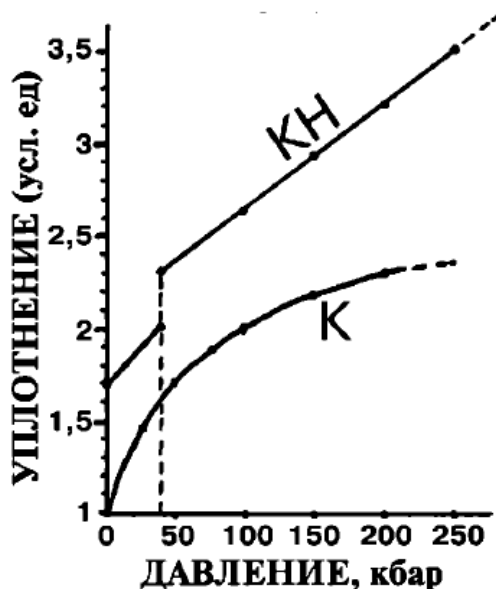


Рис. 5. Сжимаемость калия в виде металла и гидрида в условных единицах (за единицу принята плотность калия при отсутствии давления)

Однако существует предел уплотнения гидридов. Он связан с несжимаемостью внутренних электронных оболочек катионов. Можно посчитать теоретическую плотность гидридов в таком случае. Например, при переходе Mg в Mg^{2+} радиус атома уменьшается от 1,6 до 0,66 ангстрема, при переходе Si в Si^{2+} - от 1,34 до 0,55 ангстрема. При этих значениях плотность магния и кремния может увеличиться максимально в 14 раз [6].

Но не только эти элементы могут иметь значительную плотность. В таблице приведены плотности различных щелочных и щелочно-земельных металлов, соответствующих им ионных гидридов и их уплотнение [2]. Из таблицы видно значительное уплотнение гидридов металлов по сравнению с чистыми уже при обычных условиях.

Способность к уплотнению некоторых ионных гидридов (стандарт. усл.)

Металл	Плотность чистого металла, г/см ³	Плотность гидрида металла, г/см ³	Уплотнение, %
Li	0,534	0,816	52,8
Na	0,971	1,396	43,8
K	0,862	1,430	65,8
Rb	1,532	2,590	69,2
Cs	1,903	3,420	80,0
Ca	1,550	1,900	22,6
Sr	2,600	3,260	25,4
Ba	3,500	4,210	22,9

Надо сказать, что, хоть представленные в таблице гидриды являются гидридами щелочных и щелочно-земельных металлов, в среднем ионная связь присутствует в них только на 30–45 % (только у цезия ионная связь ощущается больше). Кремний, магний, о которых было сказано выше, равно, как и переходные металлы, такие как железо, вообще не относятся к ионным гидридам и, значит, не должны обладать аномальной сжимаемостью. Не должны, но только при относительно небольших давлениях. Так как, при увеличении давления все устойчивей становятся наиболее плотные фазы, а именно ионные гидриды могут уплотняться больше всего, значит, при увеличении давления химическая связь должна становиться все более ионной для максимальной реализации потенциальной способности гидрид-анионов к уплотнению. Однако для преобразования химической связи нужно большое количество энергии.

Стоит отметить, что давление и температура воздействуют на гидриды противоположным образом. При повышении температуры (до критических) гидриды начинают разлагаться с выделением

водорода (при этом разуплотняясь и, увеличиваясь в объеме), переходя сначала в металл с растворенным в нем водородом, а затем – в чистый металл; повышение же давления ведет к окклюзии и образованию гидридов; при повышении давления повышается и температура диссоциации гидридов.

Итак, в данной статье были проанализированы теории, объясняющие некоторые интересные свойства водородистых соединений. Несомненно, что они имеют важное практическое значение, как отмечалось, прежде всего, в металлургии и водородной энергетике. Однако, принимая во внимание распространенность водорода во Вселенной и то, что Земля является частью этой Вселенной с ее физическими законами, можно констатировать, что многие фундаментальные положения о нашем мире теперь, в связи с новыми открытиями, могут потребовать некоторого пересмотра.

Библиографический список

1. Вербецкий В.Н., Митрохин С.В. Гидриды интерметаллических соединений – синтез, свойства и применение для аккумуляирования водорода // Альтернативная энергетика и экология [Электронный ресурс]. URL: <http://www.hydride-msu.ru> (дата обращения 20.10.15).
2. Ларин В.Н. О роли водорода в строении и развитии Земли // Научные собрания ИМГРЭ. 1971. Вып. № 6.
3. Черданцев Ю.П. Методы исследования систем металл-водород: учеб. пособие. Томск : Изд-во ТПУ, 2008.
4. Карпенко Г.В. Прочность стали в коррозионной среде. М. : Машгиз, 1963.
5. Водородная энергетика будущего и металлы платиновой группы в странах СНГ. II междунар. симп. (Москва, МИРЭА, 1 ноября 2005 г.): сб. документов и материалов. М., 2005.
6. Ларин В.Н. Наша Земля (происхождение, состав, строение и развитие изначально гидридной Земли). М. : Агар, 2005.
7. Спивак Л.В. Синергические эффекты деформационного отклика в термодинамически открытых системах металл-водород // Успехи физических наук. Т. 178, № 9. С. 897–922.
8. Загиров Н.Н., Иванов Е.В., Катрюк В.П., Баранов В.Н. Теория обработки металлов давлением: конспект лекций [Электронный ресурс]. URL: http://files.lib.sfu-kras.ru/ebibl/umkd/60/u_lectures.pdf (дата обращения 02.01.16).
9. Арзамасов Б.Н. Материаловедение: учебник для вузов. М. : Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002.
10. Скрябина Н.Е., Спивак Л.В. Механическая неустойчивость в системах металл–водород как следствие квазизидкого состояния сплава // Альтернативная энергетика и экология [Электронный ресурс]. URL: <http://isjaee.hydrogen.ru> (дата обращения 20.10.15).
11. Карпов В.Ю. Металлы и водород // Политехнический журнал [Электронный ресурс]. URL: <http://www.metalljournal.com.ua> (дата обращения 15.11.15).
12. Дигонский С.В., Тен В.В. Неизвестный водород. М.: Наука, 2006.
13. Мюллер В. Гидриды металлов. М. : Атомиздат, 1973.