

ОСОБЛИВОСТІ ДЕСОРБЦІЇ ВОДНЮ З ТВЕРДОЇ СТАЛІ В НОРМАЛЬНИХ УМОВАХ

Заїка В.І.

У роботі використовували розроблену методику [1], яка, на відміну від інших, дозволяє безперервно реєструвати виділення водню з металу протягом тривалого часу. У даному випадку досліджували процес десорбції металургійного водню з гарячекатаної арматурної сталі 80С діаметром 18 мм із структурою сорбітоподібного перліту і термічно зміцненої з прокатного нагріву сталі 35ГС із структурою тростобейніту того ж діаметру.

У перші часи витримки металу після прокатки (рис.1) (початковий вміст водню в прокаті складав 14,9-18,8·10⁻³ % (ат.)) спостерігається інтенсивне виділення водню, потім виділення припиняється, після чого знову відновлюється. Подібний характер виділення водню відбувається і на термічно впорядкованій сталі 35ГС (вміст водню складав 22,7-27,2·10⁻³ % (ат.)), з тією відмінністю, що різке зниження швидкості десорбції проявляється на більш пізніх стадіях витримки, ніж у сталі 80С.

Проаналізуємо отримані нами експериментальні дані. Після прокатки водень у металі знаходиться в розчиненому вигляді в пересиченому стані, а також у різноманітного роду пастках. При кімнатній температурі частина розчиненого водню досить швидко виділяється з твердої сталі в атмосферу внаслідок різкого зниження розчинності водню зі зниженням температури. Через вилучення в атмосферу водню термодинамічна рівновага між воднем у розчині і воднем у пастках різноманітного типу (на дислокаціях, границях розділення карбід - матриця, у порах, неповностях і т.д.) порушується, і для звільнення водню з пасток необхідно збіднення розчину воднем до деяких критичних значень. У результаті, швидкість виділення водню з пасток ще не розвивається. При достатньому збідненні розчину воднем починається звільнення водню з пасток з найменшою силою захоплення, і швидкість десорбції зростає, а потім у міру виснаження пасток даного типу знову починає падати. У міру поступового збіднення розчину воднем починають послідовно звільнятися пастки з все більшою силою захоплення, що призводить до стрибкоподібної кривої десорбції.

Ефективний коефіцієнт дифузії водню в приведених сталях визначається за допомогою емпіричного рівняння, що за формою аналогічне розв'язку рівняння Фіка другого порядку, перетвореного за допомогою функцій Бесселя в рівняння першого порядку.

На підставі термодинамічного аналізу процесу дифузії при наявності в металі пасток, проведеного Оріані [2], і з урахуванням отриманих ефективних коефіцієнтів дифузії, математичні розрахунки дають значення енергії взаємодії водню з пастками 22,3-24 кДж/моль. Ці результати не дуже сильно відрізняються від енергії взаємодії між воднем і дислокаціями в сталях (27,9 кДж/моль), визначеної за ефектами внутрішнього тертя [3].

Очевидно, дислокації не є єдиним типом недосконалостей кристалічної ґратки, відповідальних за низьке значення коефіцієнтів дифузії при кімнатних температурах.

Розглянемо детально цей процес на прикладі звільнення водню з дислокаційних пасток. При відході в атмосферу дифузійно - рухливого водню з металу, концентрація водню у твердому розчині зменшується і критична температура насичення дислокацій атомами водню, згідно з рівнянням [4] істотно знижується

$$T_k = U_0 / k \cdot \ln 1 / C_0 \quad , \quad (1)$$

де U_0 - максимальна енергія зв'язку атомів з дислокаціями;

C_0 - середня концентрація водню в розчині в атомних відсотках.

Наприклад, при видаленні водню зі сталі 80С у кількості 4·10⁻³% (ат.) критична температура насичення дислокацій T_k знижується приблизно до 240 - 260 К, якщо прийняти енергію взаємодії атомів водню і дислокацій [5] $U_0 = 0,1-0,2$ еВ, а початкову концентрацію водню 17,3-19,8·10⁻³ % (ат.). Це призводить до того, що тепловий рух починає руйнувати або самі атмосфери Коттрелла, або сегрегації водню в областях скупчення дислокацій, що сприяє підвищенню швидкості десорбції водню із металу з поступовим загасанням процесу.

На кінетику виділення водню зі сталей можуть впливати різноманітні чинники металургійного виробництва. Зокрема, при виготовленні вони піддаються різноманітним пластичним деформаціям у залежності від необхідного рівня міцності. Для з'ясування їхнього впливу на характер виділення водню при кімнатній температурі провели такі експерименти. Пластинки киплячої сталі 08кп розміром 150x5x1,5 мм, вирізані з чистої зони кипіння та вмістом вуглецю 0,06 %, відпалювали у вакуумі при температурі 923 К протягом 45 хв., обезжирювали, а потім наводнювали в 10 %-ому розчині сірчаної

кислоти протягом 4 годин при густині струму $D_k=500 \text{ А/м}^2$. Після наводнювання, для запобігання виділення водню зі сталі, зразки кадмірували в кислому електроліті ($\text{кг/л}=0,1 \text{ CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O} \cdot 0,1\text{H}_2\text{SO}_4$). Товщина кадміруваного прошарку досягала 12-15 мкм. Надалі для більш рівномірного розподілу водню по перетині пластинки піддавали відпалу при температурі 423 К на протязі 1 г. Частина кадміруваних після відпалу зразків піддавалася різноманітного ступеня деформації.

Після деформації відбувалося зняття кадміруваного прошарку в 15%-ому розчині NH_4NO_3 . Сліди вологи прибирали фільтрувальним папером, а потім зразки послідовно поміщали в установку для реєстрації кінетики десорбції водню з металу.

На рисунку 2 поданий характер виділення водню зі сталі 08кп з різноманітним ступенем деформації. У сталі, без деформації, спостерігається різке виділення водню, потім слідує перелом кривої і з цього моменту зменшується інтенсивність виділення водню.

Пластична деформація призводить до уповільнення виділення водню зі сталі в порівнянні з недеформованим станом. Зі збільшенням деформації металу на кінетичних кривих виникає ще один перегин, починаючи з якого швидкість виділення водню ще більш сповільнюється. При ступені деформації 48% він перетворюється практично в горизонтальний відрізок, як і на рисунку 1, що замінюється ростом кривої, але вже з меншою швидкістю. Протяжність горизонтальних площадок, з посиленням деформації, незначно збільшується. У зв'язку з тим, що зі зростом ступеня пластичної деформації збільшується густина дислокацій, можна припустити певний зв'язок інертності газовиділення з густиною дислокацій.

Якщо попередньо наводнену, а потім деформовану на 48% сталь 08кп після вторинного часткового кадмірування піддати відпалу при 473 К на протязі 1,5 години, то на кінетичній кривій переривання газовиділення не спостерігається (рис.2).

Очевидно, відпал сприяє перерозподілу водню, перегруповуванню дислокацій та взаємній анігіляції дислокацій різного знаку, до розрядки локальних напруг. Це призводить до зміни стану та густини дислокацій, а також відображається на взаємодії останніх із воднем і, як наслідок, на кінетиці виділення водню зі сталі. Експериментально показано, що поява горизонтальних площадок на кінетичних кривих від вмісту водню в сталі не залежить. Виходячи з рисунка 2 можна вважати, що до певного ступеня деформації «осілий» на дислокаціях водень звільняється відносно легко, а з її збільшенням цей процес утруднюється.

У експериментах з виділення водню з відпаленої сталі 08кп ми вважаємо, що початкове різке виділення водню на кінетичних кривих обумовлено звільненням границь зерен від водню, оскільки вони є слабкими пастками [5]. При деформації відпаленої сталі 08кп у металі з'являються знову утворені дислокації, на яких сегрегує водень. Дифузійна рухливість водню в даному випадку нижче, оскільки відомо, що коефіцієнти дифузії дуже чутливі до порушень регулярності кристалічної ґратки.

Велика кількість ступенів на кривій десорбції при кімнатній температурі може бути пов'язана з тим, що в цих експериментах розрізняються більш тонкі стани водню в пастках.

Можна вважати, що доки в системі метал-водень є термодинамічні і кінетичні умови для десорбції водню з певного виду пасток, доти вони будуть певною мірою впливати на кінетику виділення.

Проведені дослідження дозволяють зробити висновок про нерівномірну (ступеневу) десорбцію водню з твердої сталі при кімнатній температурі, обумовленої поступовим звільненням пасток одного типу, включаючи дислокації, їхнім виснаженням і переходом до іншого типу.

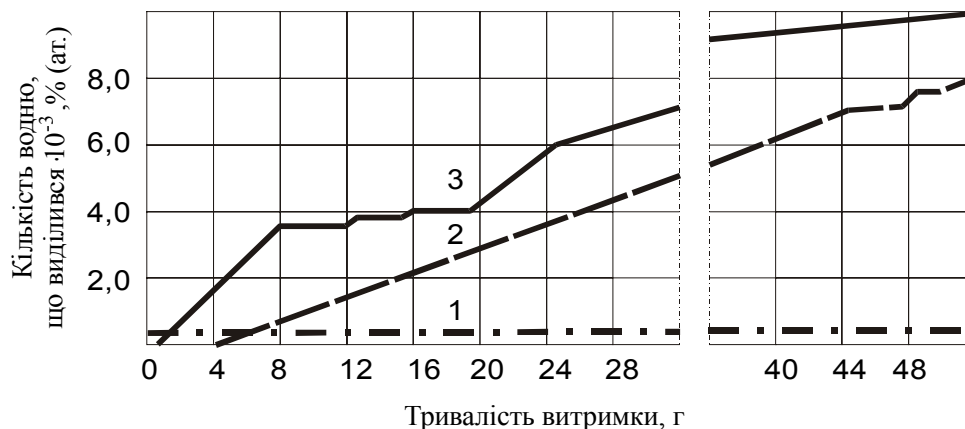


Рис. 1 Кінетика виділення водню з твердої сталі залежно від тривалості витримки при кімнатній температурі: 1-показник стабільності системи; 2-сталь 35ГС; 3-сталь 80С.

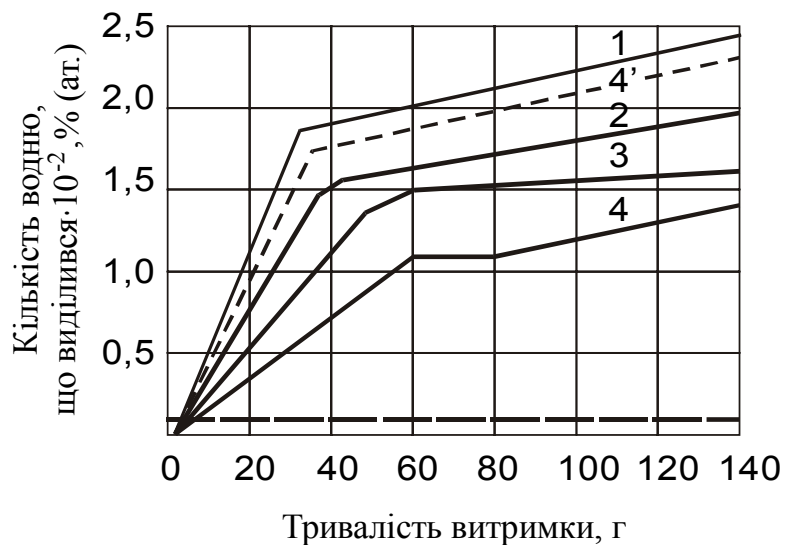


Рис. 2 Криві виділення водню зі сталі 08кп залежно від ступеня пластичної деформації: 1 - 0 %; 2 - 23 %; 3 - 30 %; 4 - 48 %; 5 - 48 % + відпал при 473 К протягом 1,5 г.

ЛІТЕРАТУРА

1. Колачев Б.А., Заика В.И., Чернышев Б.А., Сапиро В.С. О природе скачкообразного выделения водорода из проката при комнатной температуре. //Известия вузов. Черная металлургия. – 1984. - №1. – С. 109-111.
2. Oriani R.A. The diffusion and trapping of hydrogen in steel. //Acta Met.–1970.–18.–p. 147-157.
3. Шведов Н.И., Кодес Е.С., Рябов Р.А. - Влияние водорода на внутреннее трение в железоникелевом сплаве // Физические свойства металлов и сплавов. Труды УПИ. – Свердловск, 1974. – Т.231. – С.142-145.
4. Коттрелл А.Х. Дислокации и пластическое течение в кристаллах. – М.: Металлургиздат, 1958. – 267 с.
5. Гельд П.В., Рябов Р.А. Водород в металлах и сплавах. – М.: Металлургия, 1974. – 272с.