

И. А. ГОМОЗОВ, Б. М. МОГУТНОВ, Л. А. ШВАРЦМАН

**КИНЕТИКА УДАЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ СТАЛИ
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 24—110° С**

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 25 VI 1974)

При температурах выше 200—400° С скорость выделения водорода из железа и стали в твердом состоянии определяется диффузией⁽¹⁾.

По вопросу о лимитирующем звене этого процесса при температурах, близких к комнатным, существуют две противоположные точки зрения. Согласно работам⁽²⁾, скорость выделения водорода, так же как и при высоких температурах, полностью определяется диффузией. Однако коэффициенты диффузии, рассчитанные из экспериментальных данных о скорости выделения водорода при низких температурах, значительно ниже (на ~2 порядка) величин D , полученных экстраполяцией от высоких температур. Это несоответствие принято объяснять существованием в металле «ловушек», т. е. некоторых дефектов, увеличивающих энергию связи водорода в металле⁽³⁾.

Другая точка зрения заключается в том, что определяющим скорость процессом является химическая реакция на поверхности⁽⁴⁾.

В настоящей работе была поставлена задача выяснить, оказывает ли какое-либо влияние химическое звено на кинетику выделения водорода из стали. Скорость химических реакций твердое тело — газ обычно имеет адсорбционный характер. Поэтому можно сказать, что скорость выделения водорода из железа, если она не полностью определяется диффузией, будет зависеть от содержания сравнительно малых количеств примесей, особенно поверхностно-активных. Очевидно, что присутствие примесей не может существенно изменить скорость диффузии.

Основным объектом исследования было железо-армко, в которое вводили небольшие количества P, S, Si, Ti, Ni (табл. 1). Исследование проводилось при температурах от комнатной до 110°.

Так как при этих температурах выделение водорода происходит с очень малой скоростью, то для ее надежного измерения использовали высокочувствительный микрокалориметрический метод, основанный на измерении количества водорода, выделяющегося из металла⁽⁵⁾. Образец железа в виде пластины 1×20×80 мм помещали в реакционный сосуд, где он омывался со всех сторон потоком несущего инертного газа, который захватывал водород и доставлял его в микрокалориметрический анализатор. Образцы электролитически насыщали водородом до содержания от 0,06 до 0,6 см³ на 100 г железа.

Результаты опытов при различных температурах показали, что процесс описывается кинетическим уравнением для реакций первого порядка относительно концентрации водорода в металле:

$$C_t = C_0 e^{-kt}, \quad (1)$$

Таблица 1

№№ п.п.	Материал	E, ккал/моль	k ₀ , сеп ⁻¹
1	Fe+2,83% Ti	4,23	0,218
2	Fe+3,25% Si	6,91	18,8
3	Fe+4,62% Ni	4,03	0,422
4	Fe+0,034% P	5,22	1,27
5	Fe+0,022% P	5,03	1,26
6	Fe+0,218% S	1,18	0,0081
7	Fe+0,218% S *	3,94	0,39
8	Fe-армко	4,10	0,457

* Поверхность образца рафинирована.

где C_t — концентрация в момент времени t , C_0 — концентрация в момент времени $t=0$, k — эффективная константа скорости, t — время.

На рис. 1 приведены примеры экспериментальных результатов для железа-армо и железа, содержащего 0,218 масс. % серы.

Температурная зависимость константы скорости подчиняется уравнению Аррениуса (рис. 2):

$$k = k_0 e^{-E/RT}, \quad (2)$$

где E — энергия активации, R — газовая постоянная, k_0 — предэкспоненциальный множитель.

Рис. 1. Кинетика удаления водорода при 24° С из железа-армо (1) и сплава железо+0,218% серы (2)

Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции выделения водорода из сплавов железа от температуры. Номера кривых соответствуют номерам материала в табл. 1

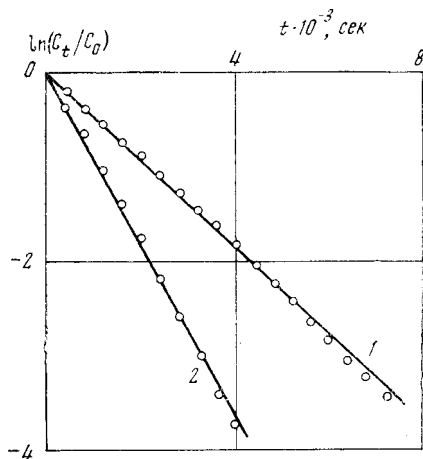


Рис. 1

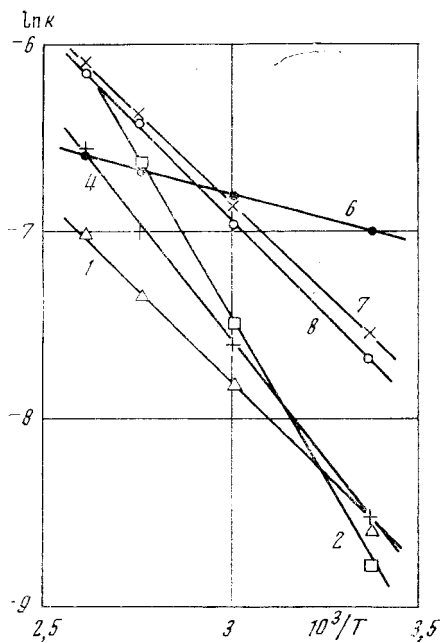


Рис. 2

В табл. 1 представлены значения k_0 и величины энергии активации E для всех исследованных материалов. Из рис. 2 и табл. 1 видно, что малые примеси оказывают существенное влияние на скорость выделения водорода.

Наиболее интересен результат, показывающий весьма сильное влияние небольших концентраций серы и кремния. Присутствие серы уменьшает величину k_0 примерно на два порядка, а присутствие кремния увеличивает k_0 тоже почти на два порядка. Уже эти факты однозначно свидетельствуют о существенной роли химического звена в механизме исследуемой реакции.

Выполнение уравнения для реакций первого порядка может быть истолковано на основе представлений о последовательных элементарных актах, составляющих реакцию



и допущения о том, что наиболее медленной стадией является стадия (а).

Многостадийность поверхностных реакций при удалении из твердого железа других примесей (азот, углерод, сера) отмечалась рядом авторов.

Во многих случаях реакция описывалась кинетическим уравнением первого порядка ⁽⁶⁾. Если предложенная последовательность справедлива, то присутствие серы должно оказывать влияние только на скорость стадии (а). Очевидно, что константа скорости этой стадии зависит от числа активных центров адсорбции для атомов водорода на единице поверхности. Так как сера, растворенная в железе, является поверхностно-активным веществом ⁽⁷⁾, то естественно предположить, что ее атомы отравляют адсорбционные центры и тем самым уменьшают эффективную поверхность для элементарных актов стадии (а).

Известно, что при адсорбции в первую очередь заполняются центры, характеризующиеся большой теплотой. Именно такие центры и заполняются серой. Для адсорбции атома водорода, таким образом, остаются центры с малой энергией. Соответственно переход водорода на такие центры требует меньшей энергии активации. Этим и объясняется наблюдаемое уменьшение энергии активации реакции выделения водорода в присутствии серы.

Доказательством того, что влияние серы связано с изменением свойств поверхности служит следующий эксперимент. Образец стали с серой подвергли рафинированию в расплавленной соде в течение 30 мин. при 950°. Согласно ⁽⁸⁾, такая обработка приводит к удалению серы с поверхности металла на глубину до 50 мкм, при этом на самой поверхности концентрация серы уменьшается примерно в 100 раз. Из табл. 1 и рис. 2 видно, что после удаления серы с поверхности образца величина k_0 и энергия активации возрастают, приближаясь к значениям для чистого железа.

В противоположность сере, присутствие кремния приводит к сильному возрастанию величины k_0 и энергии активации. В настоящее время механизм такого влияния кремния не ясен. Можно лишь определенно утверждать, что он также связан с химическим звеном, так как при указанном содержании кремния параметры диффузии вряд ли могут возрасти настолько, чтобы величина k_0 возросла в 50 раз.

Ускоряющее влияние кремния, вероятно обусловленное увеличением числа адсорбционных центров, наблюдалось в работе ⁽⁹⁾. В этой работе показано, что обезуглероживание железа в сухом водороде, происходящее в несколько стадий в адсорбционном слое ⁽⁶⁾, ускоряется в присутствии кремния. Наличие в водороде следов влаги полностью прекращает реакцию вследствие окисления кремния на поверхности металла, т. е. из-за отравления адсорбционных центров.

Влияние других исследованных элементов на скорость удаления водорода намного слабее, чем кремния и серы. Титан и фосфор несколько увеличивают скорость реакции, а никель практически не влияет на нее. Представляется возможным, что существует корреляция между термодинамическими характеристиками изученных тройных твердых растворов и скоростью выделения водорода. При этом необходимо учитывать два фактора: сродство элемента к водороду и его сродство к железу. При большом сродстве к водороду, по-видимому, должна проявляться тенденция к замедлению реакции. Наоборот, увеличение сродства к железу, обычно приводящее к уменьшению растворимости водорода, вероятно, способствует ускорению процесса. Различное сочетание этих двух факторов отражается в наблюдаемых результатах.

Из перечисленных элементов титан отличается наименьшим сродством к железу и наибольшим к водороду (титан единственный элемент, образующий экзотермические гидриды ⁽¹⁰⁾). В этом случае оба фактора в известной степени компенсируют друг друга и влияние титана не велико. Кремний, имеющий заметно большее сродство к железу и образующий неустойчивый гидрид SiH ($\Delta H_{293}^\circ = +7 \div 11,3$ ккал/моль) резко ускоряет реакцию. Фосфор, отличающийся наибольшим сродством к железу и слабым, но большим, чем у кремния, сродством к водороду — для PH_3 $\Delta H_{298}^\circ =$

=1,3 ккал/моль, подобно кремнию увеличивает скорость, хотя и в меньшей степени. Возможно, такое малое влияние обусловлено тем, что концентрация фосфора в железе приблизительно в 20 раз меньше, чем кремния и, кроме того, часть фосфора находится не в твердом растворе, а в виде фосфида. Никель слабо влияет на растворимость водорода и отличается слабым сродством к железу. Поэтому он практически не влияет на скорость рассматриваемой реакции.

Высказанные соображения, однако, не могут объяснить изменение энергии активации процесса при легировании железа. Поэтому вероятно, что указанные элементы подобно кремнию и сере влияют также на скорость перехода атомов водорода из объема раствора в адсорбционный слой.

Приведенные экспериментальные факты однозначно свидетельствуют о существенной роли химического звена в реакции удаления водорода из железа. В пользу этого говорят также результаты опытов, в которых для изученных сталей изменяли толщину образцов в пределах от 1 до 2,5 мм. Опыты показали, что величина эффективной константы скорости удаления водорода обратно пропорциональна толщине образца, а не зависит от квадрата этой величины, как это должно бы быть при диффузионном контроле.

Институт металловедения и физики металлов
Центрального научно-исследовательского
института черной металлургии
им. П. П. Бардина
Москва

Поступило
21 VI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. Sykes, H. Burton, C. Gegg, J. Iron Steel Inst., v. 156, 155 (1947). ² J. D. Hobson, J. Iron Steel Inst., v. 189, 315 (1958). ³ R. A. Oriani, Acta Met., v. 18, 147 (1970). ⁴ R. M. Hudson, K. J. Riedy, G. Z. Stragand, Corrosion, v. 18, 79 (1962). ⁵ Л. А. Шварцман, П. А. Гомозов, Б. М. Могучнов, Тез. докл. III Всесоюз. конфер.: Методы определения и исследования состояния газов в металлах, М., 1973. ⁶ H. J. Grabke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., v. 72, 533 (1968). ⁷ F. Halden, W. D. Kingery, J. Phys. Chem., v. 59, 557 (1955). ⁸ Н. Д. Комаров, Л. П. Емельяненко, Л. А. Шварцман, Металловедение и термическая обработка металлов, № 2, 52 (1974). ⁹ J. Fast, H. Bruhning, Zs. Elektrochem., B. 63, 765 (1959). ¹⁰ М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц, Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, М., 1968.