

А. А. ЖУХОВИЦКИЙ, Б. Г. ГЕЛЬМАН, Л. А. АНДРЕЕВ

НАВОДОРАЖИВАНИЕ ТВЕРДОГО АЛЮМИНИЯ В ПАРАХ ВОДЫ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 1 VII 1971)

Одно из важнейших свойств окисной пленки на поверхности металлов — ее проницаемость для различных газов. В частности, для окисной пленки на поверхности алюминия важной характеристикой является ее проницаемость для воды и водорода ⁽¹⁾. Возможность протекания ряда процессов определяется отношением этих проницаемостей, показывающим способность пленки выполнять функцию полупроницаемой мембраны. Так, наводороживание твердого алюминия в парах воды будет определяться таким соотношением. Равновесие этой реакции сильно сдвинуто в сторону образования газообразного водорода и поэтому термодинамика практически не ограничивает величину концентрации водорода в металле. Однако реально процесс наводороживания металла может происходить по одному из следующих двух механизмов. В результате взаимодействия паров воды на поверхности алюминия возникает окисная пленка, рост которой происходит на внешней поверхности пленки за счет диффузии катионов алюминия. Возникающий при этом водород может проникать сквозь пленку в металл. Однако ввиду малости давления водорода над металлом, такой процесс не может привести к значительному наводороживанию металла.

Последнее может иметь место, если предположить, что окисная пленка будет проницаемой для паров воды, в результате чего частично процесс окисления алюминия проходит на границе металл — окисел. Если принять скорость диффузии водорода в металле достаточно большой ⁽²⁾, то количество (dq) растворенного водорода будет определяться соотношением скоростей образования водорода в результате проникновения воды и его удалением сквозь пленку.

$$dq = \frac{m_1}{\xi} dt - \frac{Cm_2}{\xi} dt, \quad (1)$$

здесь ξ — толщина окисной пленки, m_1 — постоянная, зависящая от концентрации воды, C — концентрация водорода в металле, m_2 — постоянная.

При установлении стационарного состояния согласно (1) концентрация растворенного водорода может быть выражена как:

$$C_{\text{стац}} = m_1 / m_2. \quad (2)$$

Другими словами, несмотря на рост пленки, $C_{\text{стац}}$ не будет зависеть от времени.

Из уравнений (1), (2) видно, что $C_{\text{стац}}$ определяется соотношением проницаемостей воды и водорода сквозь пленку окисла, так как известно, что в некоторых формах окисная пленка является хорошим поглотителем воды ⁽³⁾ и, следовательно, проницаема для нее. С другой стороны, известно, что водород плохо растворяется в ионных решетках (например, в шлаках ⁽⁴⁾) и поэтому можно ожидать, что пленка будет значительно менее проницаема для водорода по сравнению с водой.

Для проверки рассмотренных соотношений были проведены измерения наводороживания твердого алюминия в парах воды. Отжиг образцов в парах воды и последующий их анализ на содержание водорода проводили на

установке, схема которой приведена на рис. 1. Образцы 3 отжигали в кварцевой трубке, которая через кран 2 соединялась с источником водяного пара.

Для получения низких парциальных давлений воды в системе использовали водные растворы H_2SO_4 . Опыты проводились на двух типах образцов алюминия марки АВ000. В первом случае использовались проволооч-

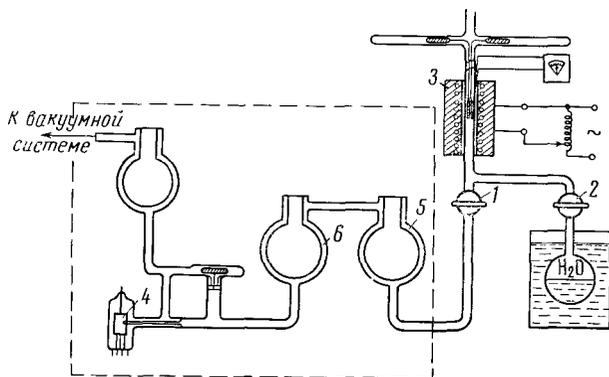


Рис. 1. Схема установки для изучения наводороживания металлов в парах воды

ные образцы равного объема с диаметрами 0,8 и 0,2 мм и длиной 200 и 3200 мм соответственно. В другом случае применялись короткие цилиндрические образцы диаметром 12 мм и длиной от 1 до 6 мм.

Образцы обоих типов обезжировали и травили 3 мин. в 10% растворе $NaOH$ и 3 мин. в 10% растворе HNO_3 , а образцы второго типа после трав-

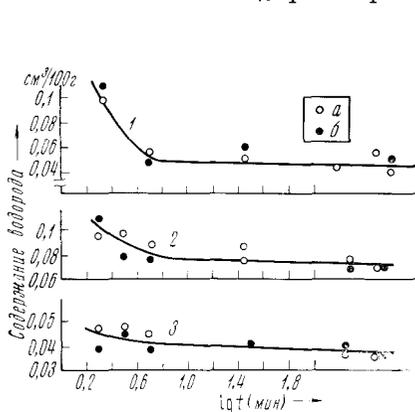


Рис. 2

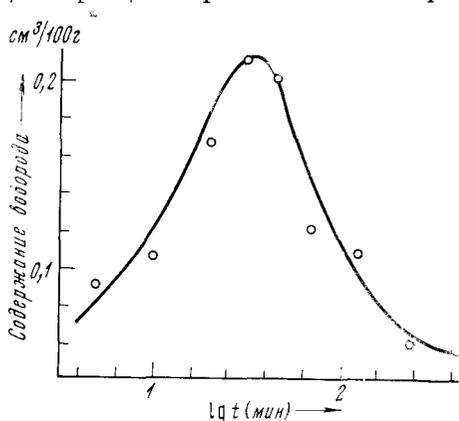


Рис. 3

Рис. 2. Наводороживание проволоочных образцов алюминия при 600° и различных парциальных давлениях воды (мм рт. ст.): 1 — $P_{H_2O} = 18$, 2 — 0,1; 3 — 0,005. а — образец диаметром 0,8 и длиной 200 мм, б — образец диаметром 0,2 и длиной 3200 мм

Рис. 3. Наводороживание цилиндрических образцов алюминия диаметром 12 мм в парах воды при 600° и $P_{H_2} = 18$ мм рт. ст. после предварительного кипячения

ления обрабатывали в кипящей дистиллированной воде. После предварительного 3-часового вакуумного отжига при 600° образцы отсекали от вакуумной системы (кран 1) и осуществляли изотермический отжиг в парах воды. После окончания отжига и отключения источника водяного пара (кран 2) производили откачку водяных паров. При откачке образцы находились в печи, что предотвращало адсорбцию паров на окис-

ной пленке. Время откачки до достижения давления $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. составляло 30—40 сек. Затем образцы выводили из печи и охлаждали до комнатной температуры.

Для анализа образцы поочередно вводили в печь, нагретую до 600° . Пары воды, которые могли выделяться при прокаливании образцов, улавливались ловушками (5, 6) с жидким азотом. В то же время вся порция выделяющегося водорода пропусклась при непрерывной откачке системы, через коробочку ионного источника омега-тронного датчика (4), сигнал от которого регистрировался на ленте самописца. Общее количество выделившегося водорода определяли по площади под кривой на ленте самописца (5).

Содержание водорода в проволочных образцах как функция времени отжига при 600° и различном давлении паров воды представлена на рис. 2. Независимость содержания водорода от площади поверхности образцов показывает, что водород локализован не на поверхности, а в объеме образцов. Из рис. 2 видно, что через несколько минут устанавливается постоянное, не зависящее от времени выдержки в парах воды, содержание водорода. Этот результат отвечает проведенному выше анализу. Величина $C_{\text{стан}}$ слабо зависит от давления паров воды. Падение концентрации растворенного водорода при малых временах может быть истолковано процессом изменения пленки, приводящим к более быстрому уменьшению проницаемости по воде, чем по водороду. К такому же выводу приводит анализ кинетических данных. Из рис. 2 следует, что время релаксации для процесса проникновения воды измеряется в долях минуты. Между тем откачка водорода после достижения $C_{\text{стан}}$ продолжается в течение 30—40 мин. Таким образом, проницаемость пленки по воде в сотни раз больше, чем по водороду.

Однако аналогичное травление в щелочи цилиндрических образцов не приводит к образованию пленки, обладающей такими свойствами. В этом случае наводороживание образцов в парах воды в тех же условиях не происходило. Различие в свойствах пленки на рассматриваемых проволочных и коротких цилиндрических образцах проявилось также в способности поглощать воду при комнатной температуре. Пленка на цилиндрических образцах, в отличие от проволочных, не поглощала воду при комнатной температуре и не давала так называемого поверхностного водорода при последующем вакуумном отжиге при 600° .

Представлялось интересным найти способ превращения пленки на цилиндрических образцах из не поглощающей воду и непроницаемой для нее в пленку, подобную возникающей на проволочных образцах. Можно было ожидать, что такой процесс превращения должен протекать в результате взаимодействия пленки с водой. Действительно, опыты показали, что кипячение образцов в дистиллированной воде при 100° приводит к ожидаемому превращению. На рис. 3 представлена зависимость концентрации водорода, поглощенного образцом в парах воды (1 час при 600° и $P_{\text{H}_2\text{O}} =$

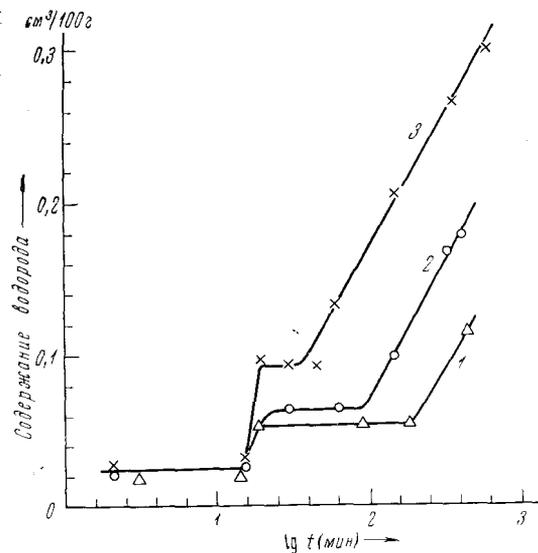


Рис. 4. Наводороживание цилиндрических образцов алюминия диаметром 12 мм в парах воды при различных температурах и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 18$ мм рт. ст. 1 — выдержка при 550° ; 2 — при 600° ; 3 — при 650°

установке, схема которой приведена на рис. 1. Образцы 3 отжигали в кварцевой трубке, которая через кран 2 соединялась с источником водяного пара.

Для получения низких парциальных давлений воды в системе использовали водные растворы H_2SO_4 . Опыты проводились на двух типах образцов алюминия марки АВ000. В первом случае использовались проволооч-

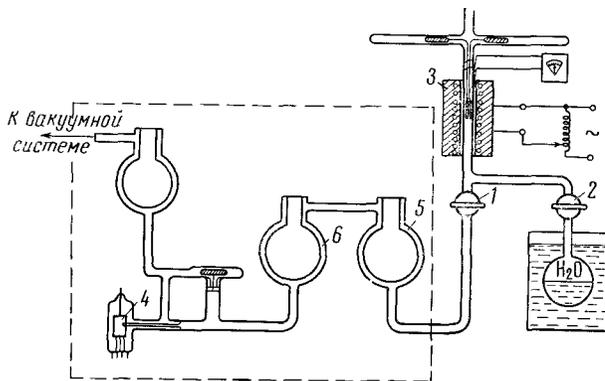


Рис. 1. Схема установки для изучения наводороживания металлов в парах воды

ные образцы равного объема с диаметрами 0,8 и 0,2 мм и длиной 200 и 3200 мм соответственно. В другом случае применялись короткие цилиндрические образцы диаметром 12 мм и длиной от 1 до 6 мм.

Образцы обоих типов обезжировали и травили 3 мин. в 10% растворе $NaOH$ и 3 мин. в 10% растворе HNO_3 , а образцы второго типа после трав-

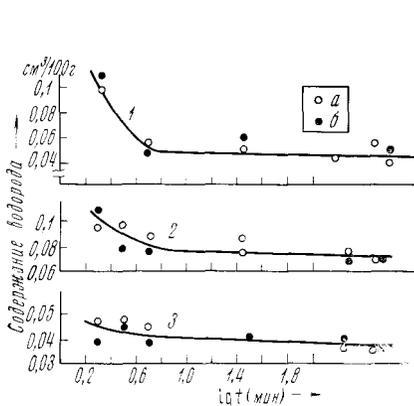


Рис. 2

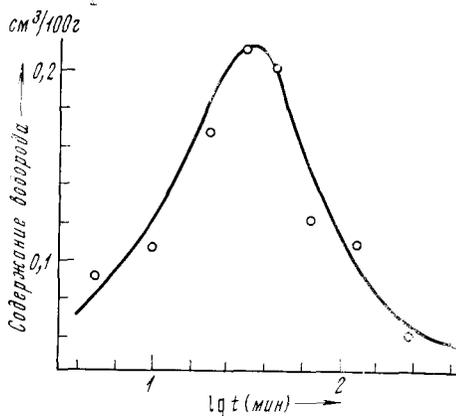


Рис. 3

Рис. 2. Наводороживание проволоочных образцов алюминия при 600° и различных парциальных давлениях воды (мм рт. ст.): 1 — $P_{H_2O} = 18$, 2 — 0,1; 3 — 0,005. а — образец диаметром 0,8 и длиной 200 мм, б — образец диаметром 0,2 и длиной 3200 мм

Рис. 3. Наводороживание цилиндрических образцов алюминия диаметром 12 мм в парах воды при 600° и $P_{H_2O} = 18$ мм рт. ст. после предварительного кипячения

ления обрабатывали в кипящей дистиллированной воде. После предварительного 3-часового вакуумного отжига при 600° образцы отсекали от вакуумной системы (кран 1) и осуществляли изотермический отжиг в парах воды. После окончания отжига и отключения источника водяного пара (кран 2) производили откачку водяных паров. При откачке образцы находились в печи, что предотвращало адсорбцию паров на окис-

ной пленке. Время откачки до достижения давления $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. составляло 30—40 сек. Затем образцы выводили из печи и охлаждали до комнатной температуры.

Для анализа образцы поочередно вводили в печь, нагретую до 600° . Пары воды, которые могли выделяться при прокаливании образцов, улавливались ловушками (5, 6) с жидким азотом. В то же время вся порция выделяющегося водорода пропусклась при непрерывной откачке системы, через коробочку ионного источника омега-тронного датчика (4), сигнал от которого регистрировался на ленте самописца. Общее количество выделившегося водорода определяли по площади под кривой на ленте самописца (5).

Содержание водорода в проволочных образцах как функция времени отжига при 600° и различном давлении паров воды представлена на рис. 2. Независимость содержания водорода от площади поверхности образцов показывает, что водород локализован не на поверхности, а в объеме образцов. Из рис. 2 видно, что через несколько минут устанавливается постоянное, не зависящее от времени выдержки в парах воды, содержание водорода. Этот результат отвечает проведенному выше анализу. Величина $C_{\text{стан}}$ слабо зависит от давления паров воды. Падение концентрации растворенного водорода при малых временах может быть истолковано процессом изменения пленки, приводящим к более быстрому уменьшению проницаемости по воде, чем по водороду. К такому же выводу приводит анализ кинетических данных. Из рис. 2 следует, что время релаксации для процесса проникновения воды измеряется в долях минуты. Между тем откачка водорода после достижения $C_{\text{стан}}$ продолжается в течение 30—40 мин. Таким образом, проницаемость пленки по воде в сотни раз больше, чем по водороду.

Однако аналогичное травление в щелочи цилиндрических образцов не приводит к образованию пленки, обладающей такими свойствами. В этом случае наводороживание образцов в парах воды в тех же условиях не происходило. Различие в свойствах пленки на рассматриваемых проволочных и коротких цилиндрических образцах проявилось также в способности поглощать воду при комнатной температуре. Пленка на цилиндрических образцах, в отличие от проволочных, не поглощала воду при комнатной температуре и не давала так называемого поверхностного водорода при последующем вакуумном отжиге при 600° .

Представлялось интересным найти способ превращения пленки на цилиндрических образцах из не поглощающей воду и непроницаемой для нее в пленку, подобную возникающей на проволочных образцах. Можно было ожидать, что такой процесс превращения должен протекать в результате взаимодействия пленки с водой. Действительно, опыты показали, что кипячение образцов в дистиллированной воде при 100° приводит к ожидаемому превращению. На рис. 3 представлена зависимость концентрации водорода, поглощенного образцом в парах воды (1 час при 600° и $P_{\text{H}_2\text{O}} =$

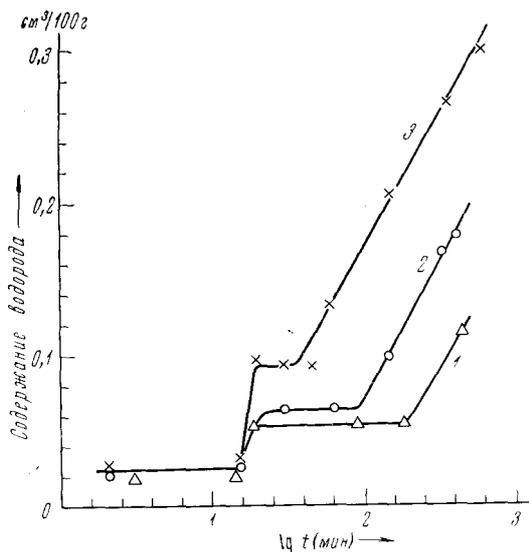


Рис. 4. Наводороживание цилиндрических образцов алюминия диаметром 12 мм в парах воды при различных температурах и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 18$ мм рт. ст. 1 — выдержка при 550° ; 2 — при 600° ; 3 — при 650°

= 18 мм рт. ст.), от времени предварительного кипячения. Из рисунка видно, что эта величина проходит через максимум. Наибольшая концентрация поглощенного водорода отвечает растворимости при 600° и $P_{H_2} \approx 100$ атм.

Ниже приведены данные о концентрациях водорода, поглощенного образцами различной массы.

Предварительное кипячение в дистиллированной воде 4 часа при 100°. Вакуумный отжиг 3 часа при 600°; $P = 210^{-6}$ мм рт. ст. Выдержка в парах воды 1 час при 600°; $P_{H_2O} = 18$ мм рт. ст.

Вес образца, г	0,250	0,420	0,479	0,800	1,478
Концентрация водорода, см ³ на 100 г металла	0,062	0,061	0,063	0,062	0,057

Эти данные не оставляют сомнения, что поглощенный водород растворяется в объеме металла.

Можно ожидать, что процесс превращения в пленке не завершается при операции кипячения, а продолжается при высоких температурах при взаимодействии с парами воды. На рис. 4 представлены кинетические кривые при трех температурах поглощения водорода цилиндрическими образцами, подвергнутыми 4-часовому предварительному кипячению. Особенностью полученных кинетических кривых является наличие горизонтальных участков, указывающих на существование определенных форм пленки со скачкообразным переходом от одной к другой. Для обеих форм имеет место характерная стационарная концентрация.

Рост с температурой величины $C_{стac}$ для второй модификации может быть отнесен к более быстрому увеличению проницаемости пленки по воде, чем по водороду, а рост концентрации водорода на третьем участке кинетической кривой показывает на непрерывное увеличение полупроницаемости пленки.

Полученные результаты представляют интерес для изучения структуры, свойств и природы окисной пленки. Из приведенных данных видно, что путем соответствующей обработки можно регулировать полупроницаемые свойства пленок, добиваясь в тех случаях, когда это необходимо, минимального поглощения газа (например, наводороживания при взаимодействии с водой), а в других — максимального (например, азотирования).

Московский институт
стали и сплавов

Поступило
25 VI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. N. Cochrane, *Electrochem. Soc.*, 108, № 4, 317 (1961). ² W. Eichenauer et al., *Zs. Metallkunde*, 52, № 10, 682 (1961). ³ В. Ф. Киселев, Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках, «Наука», 1970. ⁴ В. И. Явойский, *Металлургия стали*, 1967. ⁵ Л. А. Андреев, Б. Г. Гельман, *Зав. лаб.*, № 10 (1971).