

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ВЫДЕЛЕНИЯ РАСТВОРЕННОГО ВОДОРОДА В МИКРОПОРАХ МЕТАЛЛА

Д.А. Мирзаев, А.А. Мирзоев

В работе предложена простая и наглядная теория заполнения водородом, растворенным в образце, пор и микротрещин в объеме металла на основе уравнения состояния газа и закона Сивертса. Выведенное аналитическое выражение для давления водорода в поре иллюстрируется численными расчетами для различных значений температур и содержаний водорода в железе. Полученные результаты применены для обсуждения проблемы зарождения флокенов в сталях.

Введение

К настоящему моменту можно считать доказанным [1,2], что флокены - распространенные дефекты массивных стальных поковок, представляют собой внутренние микрополости (поры), заполненные водородом. Наполнение поры водородом происходит путем атомной диффузии растворенного газа из объема металла. По мере натекания водорода давление газа в поре возрастает, пока не достигнет критического значения $P_{H_2}^{(c)}$, при котором интенсивность механических напряжений на границе трещины достигает критического уровня разрушения K_c :

$$K_c = \alpha P_{H_2}^{(c)} \sqrt{L}, \quad (1)$$

где величина критического уровня K_c определяется вязкостью разрушения и, вероятно, сегрегацией атомов водорода в вершине трещины [3]. Выполнение условия $P > P_{H_2}^{(c)}$ приводит к росту зародыша трещины с характерной длиной L . Рост флокена приводит к падению давления и остановке развития трещины. Требуется некоторое время для дальнейшего повышения давления из-за «натекания» газа и начала следующего «рывка» вершины трещины.

Несмотря на то, что приведенная выше общая физическая картина развития флокенов является признанной, вопросы количественного описания и прогнозирования явления все еще остаются дискуссионными. Известно, что флокены зарождаются в ходе охлаждения поковок при температуре ниже 150 °С [1]. Вопрос о том, какие давления возникают при этом внутри микрополостей, которые, безусловно, существуют в поковках, остается открытым и наиболее спорным. Равновесное давление молекулярного водорода в порах регулируется законами физической химии: законом Сивертса растворения водорода в железе или стали

$$C_H \left[\frac{\text{см}^3}{100\Gamma} \right] = \Lambda \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot \sqrt{P_{H_2} [\text{атм}]}, \quad (2)$$

и уравнением состояния газа H_2 в полости

$$P_{H_2} \cdot V = \frac{m_{H_2}}{\mu_{H_2}} RT. \quad (3)$$

Концентрация водорода в (2) выражена с помощью практической единицы измерения $[\text{см}^3/100 \Gamma]$, которая показывает количество газообразного H_2 в кубических сантиметрах выделяемого 100 г металла при нормальных условиях (0 °С, 1 атм). Измерив экспериментально величину C_H , можно определить массу водорода в образце объемом V_0 (см^3) из выражения:

$$m_{H_2} = \beta \cdot V_0 \cdot C_H, \quad (4)$$

где

$$\beta = \frac{\mu_{H_2} \cdot \rho_0}{22,4 \cdot 10^3} = 7,018 \cdot 10^{-4}, \quad (5)$$

$\rho_0 = 7,86 \text{ г/см}^3$ - плотность стали, $\mu_{\text{H}_2} = 2 \text{ г/моль}$ - молярная масса водорода. Тогда отношение масс водорода в образце и самого образца, которое можно найти как

$$\frac{m_{\text{H}_2}}{V_0 \cdot \rho_0} = \frac{\beta}{\rho_0} \cdot C_{\text{H}} = 8,929 \cdot 10^{-5} \cdot C_{\text{H}},$$

представляет массовую долю водорода в растворе. Удобной единицей измерения в последнем случае является 1 ppm (1 весовая часть на миллион). Очевидно, что $1 \text{ (см}^3 / 100 \text{ г)} = 0,893 \text{ ppm} = 0,893 \cdot 10^{-4} \text{ мас.}\%$. Для раствора водорода в α -железе по данным [5]:

$$\Lambda = 47,534 \frac{1}{\text{атм}^{1/2}} \cdot \frac{\text{см}^3}{100 \text{ г}},$$

а энергия активации растворения $E = 27,180 \text{ кДж/моль}$.

Формула (3) определяет концентрацию водорода в железе, если оно при некоторой температуре T находится в равновесии с атмосферой молекулярного водорода, характеризующейся давлением P_{H_2} . Но закон Сиверта применим и для обратного процесса выделения водорода из металла. Допустим, что при высокой температуре образец имеет равновесную концентрацию водорода C_{H}^0 . При относительно быстром охлаждении образца вне водородной атмосферы некоторое количество водорода, выйдя путем диффузии на поверхность, испарится, но основная часть газа в глубине образца сохранится в неизменной концентрации. Предположим, что здесь возникла бесконечно малая по размеру пора. Тогда давление водорода в ней будет определяться условием равновесия с растворенным в стали газом:

$$P_{\text{H}_2} = \frac{1}{\Lambda^2} \exp\left(\frac{2E}{RT}\right) \cdot (C_{\text{H}}^0)^2, \text{ атм.} \quad (6)$$

Если, например, $C_{\text{H}}^0 = 5 \text{ (см}^3/100 \text{ г)}$, то при 1000, 500, 300 и 100 К равновесное давление окажется равным соответственно 7,65; 5300; $3,24 \cdot 10^7$ и $2,8 \cdot 10^{26}$ атм или 0,77; 535,3; $3,3 \cdot 10^6$ и $2,85 \cdot 10^{25}$ МПа. Согласно [7] окружное растягивающее напряжение у поверхности сферической полости составляет $P_{\text{H}_2} / 2$. Таким образом, уже в районе 450 К у поверхности будет достигнуто напряжение, превышающее $\sigma_B \approx 1000 \text{ МПа}$, и начнется разрушение. Для комнатной температуры возникающие вокруг поры напряжения примерно в 15 000 превышают σ_B . Однако, нам необходимо учесть, что реальные образцы содержат достаточно большое количество пор, обладающих конечным суммарным объемом V_i . Тогда может оказаться, что найденные выше значения давления не будут достигаться в силу ограниченности количества газа, заключенного в образце. Поэтому проведем оценку возникающего давления, предположив, что доля образца, занятая порами, равна $f = V_n / V$, и весь водород, запасенный в металле, полностью выделится в них:

$$P_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{H}_2}}{\mu_{\text{H}_2} \cdot V_n} RT = \frac{2,88 \cdot 10^{-2}}{f} C_{\text{H}}^0 \cdot T, \text{ атм.} \quad (7)$$

При выводе (7) мы неявно предполагали, что концентрация водорода в образце уменьшается однородно, поэтому давление в порах разного размера возрастает одинаково. В частности, если $f = 0,001$, т.е. объем пор составляет 0,1 % от объема образца, то реально достижимое давление составит $P_{\text{H}_2} = 28,8 \cdot C_{\text{H}}^0 \cdot T$ (атм). При $T = 300 \text{ К}$ и $C_{\text{H}}^0 = 5 \text{ (см}^3/100 \text{ г)}$ получаем давление $P_{\text{H}_2} = 43 200 \text{ атм}$. Это значительное давление, но существенно меньшее, чем определенное по уравнению Сиверта (6)! Таким образом, необходима теория, позволяющая учесть совместное действие обоих факторов. К выводу уравнений такого рода мы и перейдем.

Вывод основных уравнений

После проведенных оценок, очевидно, что истинное давление можно определить лишь совместным решением уравнений (6) и (7) с учетом закона постоянства массы водорода в образце. С этой целью рассчитаем:

а) количество водорода в порах $m_H^{(1)}$

$$m_H^{(1)} = \frac{2P_{H_2} \cdot V_0 f}{RT}; \quad (8a)$$

б) количество растворенного в стали водорода $m_H^{(2)}$:

$$m_H^{(2)} = \beta V_0 C_H, \quad (8б)$$

полагая, что выделившийся в порах и растворенный в металле водород находятся в равновесии при неизменной сумме

$$m_H^{(1)} + m_H^{(2)} = m_H = \beta V_0 C_H^0, \quad (8в)$$

где C_H^0 – концентрация растворенного водорода в стали, не содержащей поры, приблизительно совпадающая с исходной высокотемпературной концентрацией. После подстановки (8а) и (8б) в (8в) получаем:

$$C_H^0 = C_H + P_{H_2} \cdot \frac{2f}{RT\beta}, \quad (9)$$

и далее, с учетом (2), приходим к окончательному выражению

$$P_{H_2} + \frac{RT\beta\Lambda_1}{2f} \sqrt{P_{H_2}} - \frac{RT\beta}{2f} C_H^0 = 0, \quad (10)$$

которое представляет собой квадратное уравнение относительно $\sqrt{P_{H_2}}$. Через Λ_1 обозначен коэффициент растворимости $\Lambda_1 = \Lambda e^{-E/RT}$, имеющий смысл концентрации водорода в стали при давлении водорода в 1 атмосфере. Решение уравнения (10) имеет вид

$$\sqrt{P_{H_2}} = \frac{RT\beta\Lambda_1}{4f} \left[\sqrt{\frac{4f \cdot C_H^0}{RT\beta\Lambda_1^2} + 1} - 1 \right]. \quad (11)$$

В области низких температур при $T \rightarrow 0$ параметр Λ_1 также стремится к нулю. Поэтому первое слагаемое под знаком радикала неограниченно возрастает, по сравнению с ним можно пренебречь единицей, тогда

$$\sqrt{P_{H_2}} = \frac{(RT\beta)^{1/2}}{\sqrt{2} \cdot f^{1/2}} (C_H^0)^{1/2} \quad (12a)$$

и, следовательно,

$$P_{H_2} = \frac{RT\beta}{2f} C_H^0, \quad (12б)$$

что совпадает с (7). Как и следовало ожидать, при низких температурах реализуется ситуация, когда весь водород концентрируется в порах. Наоборот, в другом предельном случае при $T \rightarrow \infty$ первое слагаемое становится малым параметром. Разлагая подкоренное выражение в ряд по этому параметру и ограничиваясь первым членом разложения, находим соотношение, аналогичное (6):

$$\sqrt{P_{H_2}} = \frac{C_H^0}{\Lambda_1}.$$

Таким образом, при высоких температурах давление в порах определяет концентрация газа, растворенного в металле.

Представленная нами теория является достаточно простой и очевидной. Несмотря на то, что она не приводится в современной литературе, трудно представить, что эти расчеты до сих пор не были сделаны. Например, В.Я. Дубовой в своей книге [1] ссылается на статью Хонда и Хироне [8], опубликованную в 1936 г. Ознакомится с содержанием этой статьи сейчас затруднительно, но, судя по графику температурной зависимости давления водорода в порах, приведенному в [1], подход авторов к проблеме был аналогичен нашему. Однако, данные о растворимости водорода в α -железе в те годы были недостаточно точны, так что авторы получили максимум давления в порах в районе 250 °С. В.Я. Дубовой отвергал теорию образования флокенов Хонда и Хироне по той причине, что он наблюдал для многих сталей образование флокенов ниже 100 °С. Похожие расчеты были еде-

ланы в ряде работ, обзор которых приведен в [6, 8]. Однако их цель заключалась в выяснении влияния пористости на коэффициент диффузии, а оценки давления не проводились.

Результаты численных расчетов

Для иллюстрации результатов приведенной теории были проведены численные расчеты на основе формулы (11) для трех значений концентрации водорода 2,5; 5 и 7,5 (см³/100 г) и трех значений f от $f = 10^{-2}$ до $f = 10^{-3}$. Результаты расчета приведены на рис. 1 а, б, в. Каждый график, если двигаться вдоль оси температур, имеет восходящий участок, заканчивающийся максимумом, и последующий нисходящий участок в области высоких температур.

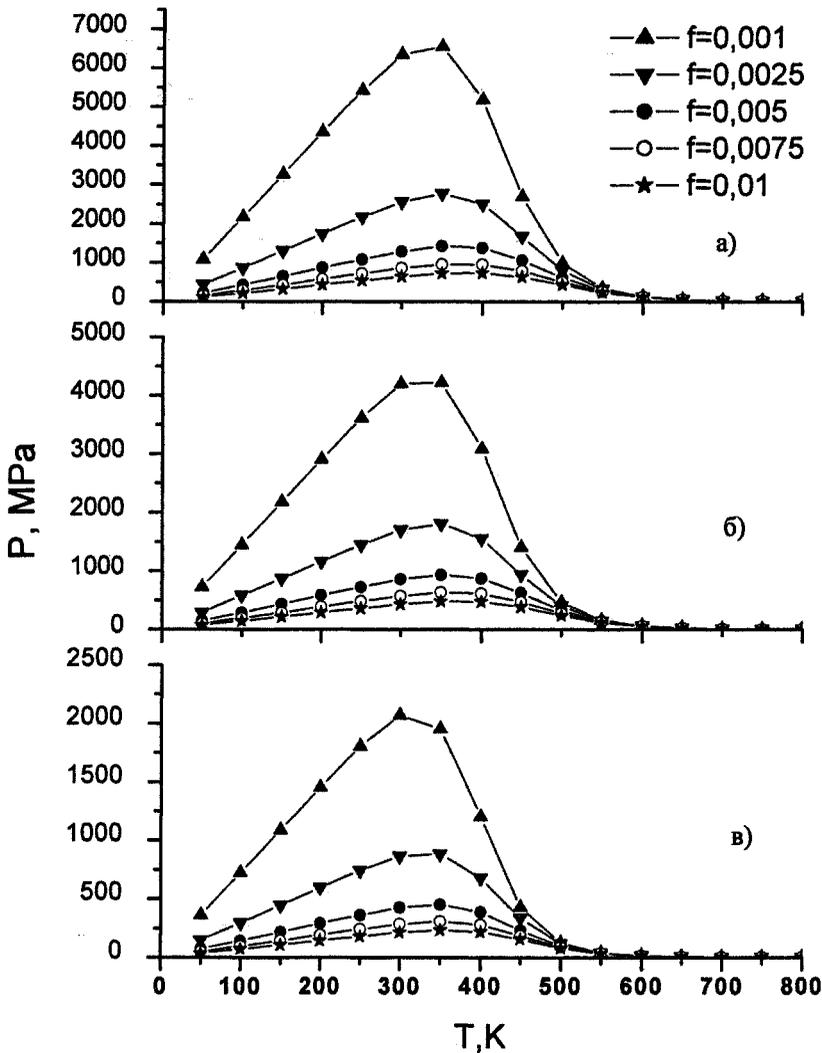


Рис. 1. Влияние температуры и объемной доли пор f на давление водорода для различного содержания водорода в железе: а – 2,5; б – 5; в – 7,5 см³/г

Восходящий участок обусловлен действием уравнения состояния газа (7), согласно которому давление пропорционально температуре; нисходящий участок - действием закона Сивертса, в соответствии с которым растворимость газа в металле растет при увеличении температуры, а выделение газа в поры падает. Тенденции изменения давления, определяемые указанными законами, взаимно противоположны, поэтому всегда возникает довольно резкий максимум в районе 300-400 К. Зависимость температуры T_m , соответствующей максимальному давлению, от концентрации водорода и доли пустот f приведен рис. 2. При повышении концентрации или параметра f температура T_m несколько повышается, но остается в пределах того температурного интервала, в котором наблюдается возникновение флокенов [1]. Уровень максимального давления в зависимости от аналогичных параметров представлен на рис. 3. Формально, мы можем указать те зна-

чения C_H и f , при которых $P_{H_2}^{max}$ превзойдет значение 2000 МПа, и растягивающее напряжение $\sigma = 0,5 P_{H_2}^{max}$ окажется выше σ_B . Такой подход возможен, и часто используется. Однако поры не обязательно имеют сферическую форму. А при иной форме необходимо учитывать коэффициенты концентрации напряжений и, в конечном итоге, мы приходим к условиям (1), вытекающим из линейной механики разрушения. Вероятно, условие $P_{H_2}^{max} \geq 2\sigma_B$ определяет верхний предел разрушающего давления, но за неимением данных об L и K_c приходится использовать именно его.

Для концентрации водорода 2,5 (см³/ 100 г) принятое условие разрушения выполняется только для $f = 0,001$ и $T = T_m$. Этот факт согласуется с наблюдениями производителей о том, что флокены не наблюдаются у сталей, с концентрацией водорода менее 2 (см³/ 100 г) [4]. В случае концентраций 5 и 7,5 (см³/ 100 г) условия разрушения выполняются для $f = 0,001$ в довольно широком диапазоне температур.

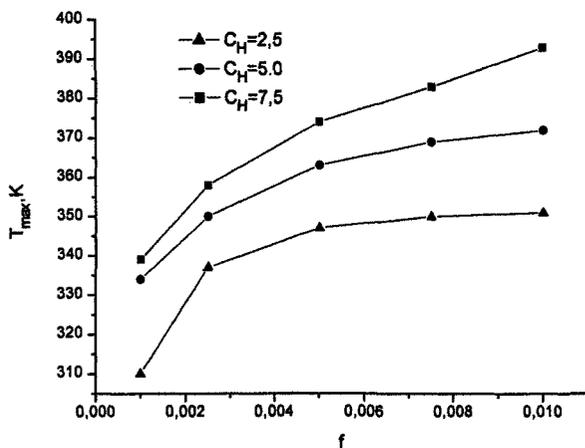


Рис. 2. Влияние концентрации водорода в железе и доли пор f на температуру T_m , при которой давление водорода максимально

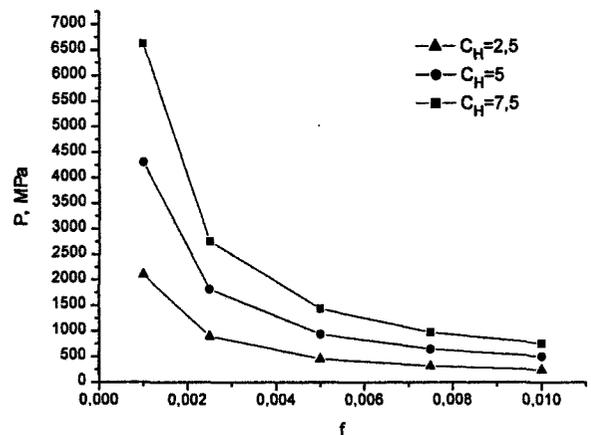


Рис. 3. Зависимость величины максимального давления в порах от концентрации водорода и степени пористости f

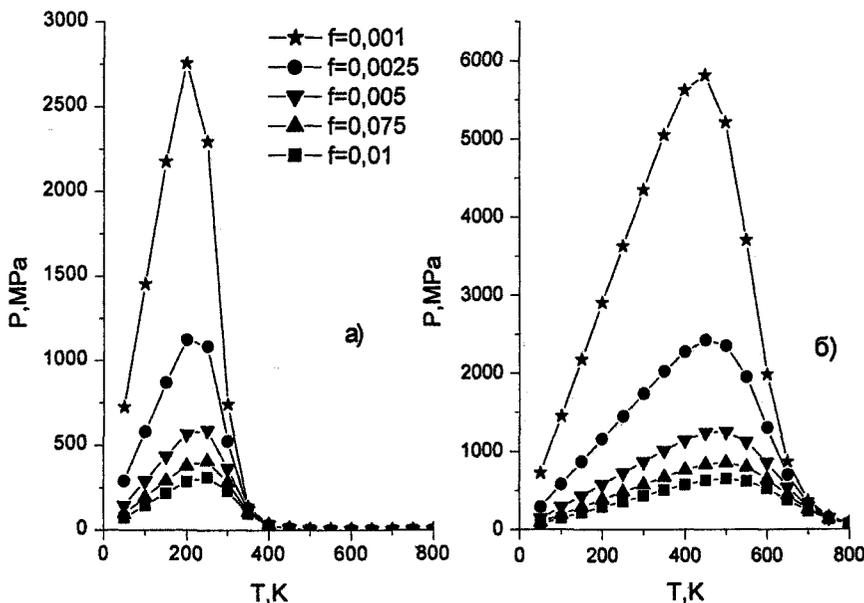


Рис. 4. Зависимость давления водорода в порах от температуры и доли пор при различных значениях энергии активации растворения водорода: $E = 17185$ Дж/моль (а) и $E = 37185$ Дж/моль (б). Данные для промежуточного значения $E = 27185$ Дж/моль приведены на рис.16

Давно известно [4], что некоторые легирующие элементы, такие как Pd и Ti, подавляют процесс флокенообразования в сталях. Существует мнение [6], что такие добавки увеличивают растворимость водорода в стали. Чтобы проверить влияние растворимости водорода, были выполнены расчеты, в которых энергии активации растворения E придавали значения 17 185 и 37 185 Дж/моль, меньшее и большее, чем в действительности (рис. 4). В первом случае растворимость водорода при 300 К увеличивается в 55 раз, а во втором - уменьшается в 55 раз. Повышение растворимости при неизменной концентрации C_H^0 приводит, как это видно из сравнения рис. 16 и 4а, к смещению пика давления примерно на 200 К вниз по температурной шкале и снижению его высоты с 4200 до 2690 МПа. При этом давление водорода в порах при 300 К (конечная температура охлаждения поковок) существенно снижается (с 4200 МПа до 750 МПа), т.к. точка $T = 300$ К оказывается правее T_m .

Уменьшение растворимости в 55 раз вызывает перемещение максимума давления к более высокой температуре 440 К, при этом сам максимум возрастает до 5800 МПа (ср. рис. 1а и 4б). Однако давление водорода при 300 К остается практически таким же, как и в исходном варианте. Это связано с тем, что в обоих случаях точка $T = 300$ К оказывается ниже T_m , поэтому лежит на прямолинейном участке, определяемом уравнением состояния газа (7). Поэтому для одной и той же температуры (300 К) получаем одинаковые значения давления, независимо от величины коэффициентов растворения Λ_1 .

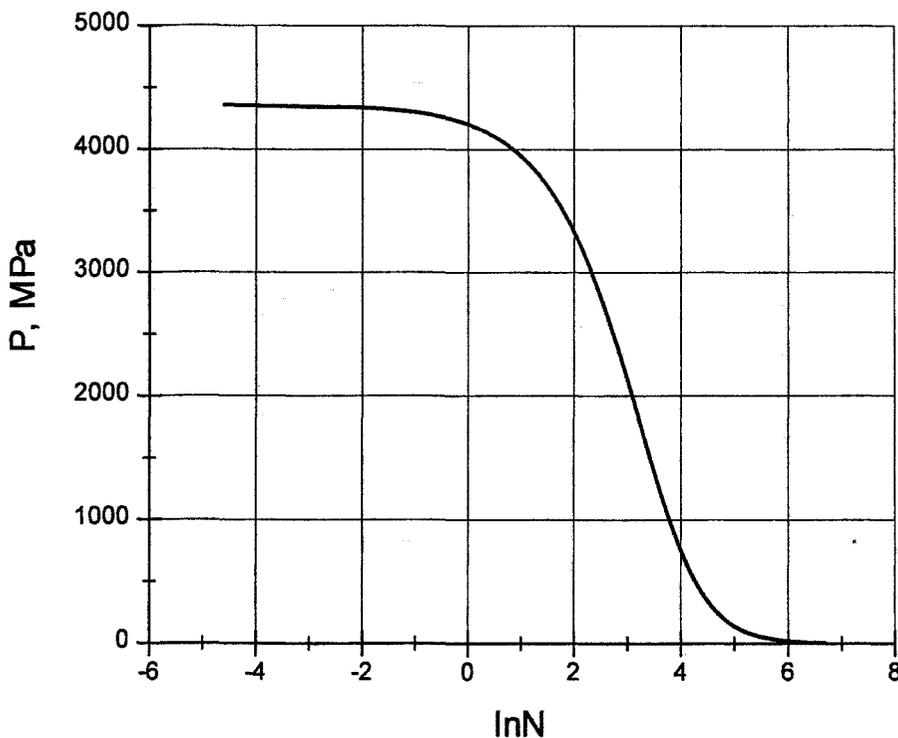


Рис. 5. Влияние растворимости водорода в железе на давление водорода в порах: $N = \Lambda_1 / \Lambda_1(\text{Fe})$, где $\Lambda_1(\text{Fe}) = 8,78 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/100 \text{ г}$ – коэффициент растворимости водорода в железе, а Λ_1 – различные возможные значения данного коэффициента для сплавов железа

Более детальная зависимость давления водорода при 300 К как функция растворимости приведена на рис. 5. За единицу растворимости принято значение $\Lambda_1(\text{Fe}) = 8,78 \cdot 10^{-4} \text{ (см}^3/100 \text{ г)}$, характеризующее растворимость водорода в железе при 300 К и $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$. Резкое уменьшение давления в порах достигается при весьма значительном возрастании растворимости. Например, десятикратное возрастание N приводит уменьшению давления на 45 %, тридцатикратное - к уменьшению на 64 %, пятидесятикратное - к уменьшению в 5 раз. Напротив, уменьшение растворимости водорода ($\ln N < 0$), действительно, почти не влияет на уровень давления водорода при 300 К.

Следует отметить, что расчеты проведены в предположении, что поры, заполненные водородом, имеют равное давление газа, независимо от размера пор. Данное условие необходимо для того, чтобы в пространстве между порами отсутствовали диффузионные потоки. Однако наполнение пор хотя бы на начальном этапе может оказаться нескоррелированным, и этот вопрос нуждается в дополнительном исследовании.

Выводы

1. Вопреки распространенному мнению о приоритете закона Сивертса, наши расчеты показали, что установление равновесного давления водорода в порах является компромиссом между законом Сивертса и законом состояния газа.

2. Именно этот компромисс приводит к появлению максимума давления водорода в районе 300 К. Точное значение температуры, при которой давление водорода максимально, зависит от концентрации водорода, степени несплошности и растворимости водорода, но во всех случаях оно расположено в том интервале температур, в котором возникают флокены при охлаждении поковок.

3. Возрастание растворимости водорода в стали, при соответствующем легировании, действительно может привести к значительному уменьшению давления водорода благодаря смещению пика давления в область отрицательных температур.

4. Результаты расчета показали, что снижение растворимости водорода, хотя и приводит к смещению максимума давления в область более высоких температур, но оставляет практически неизменным давление газа в порах при $T = 300$ К (конечная температура поковок). Это указывает на то, что отрицательная роль, которую в литературе приписывают легирующим добавкам, снижающим растворимость водорода, возможно, преувеличена.

Литература

1. Дубовой В.Я. Флокены в металлах. - М.: Металлургиздат, 1950. - 330 с.
2. Штремель М.А., Князев А.А., Либенсон А.Г. Кинетика роста флокенов // ФММ. - 1982. - Т. 54. - № 4. - С. 804.
3. Штремель М.А., Князев А.А. Кинетика раскрытия внутренней зернограничной трещины водородом // ФММ. - 1986. - Т. 62. - № 4. - С. 645-651.
4. Шаповалов В.И., Трофименко В.В. Флокены и контроль водорода в стали. - М.: Металлургия, 1987. - 161 с.
5. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. Итоги науки и техники. Серия «Металловедение и термическая обработка». - М.: Наука, 1989. - Т. 23. - 221 с.
6. Гельд П.В., Рябов Р.А. Водород в металлах и сплавах. - М.: Металлургия, 1974. - 272 с.
7. Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. Водород и несовершенства структуры металла. - М.: Металлургия. - 1979. - 221 с.
8. Тимошенко С.П., Гудьер Дж. Теория упругости. - М.: Наука, - 1975. - С. 395-400.
9. Хонда К., Хироне // Science Report of the Tohoku Imperial University. - 1936. - V. 25. - № 4. - P.713-725. (цитируется по [1]).

Поступила в редакцию 2 октября 2006 г.