

ВОЗМОЖНОСТИ ЗАХВАТА АТОМОВ ВОДОРОДА В СТАЛЯХ МЕЖФАЗНЫМИ ГРАНИЦАМИ ФЕРРИТ / ЦЕМЕНТИТ. 2. ТЕОРИЯ АДСОРБЦИИ

*Д.А. Мирзаев, И.Л. Яковлева, Н.А. Терещенко, Т.И. Табатчикова,
К.Ю. Окишев, А.А. Мирзоев, А.В. Верховых*

Известно, что межфазные границы феррит / карбид в сталях могут являться центрами захвата атомов водорода. В работе рассмотрена адсорбция атомов водорода на границах феррит / цементит в углеродистых сталях. Проведены экспериментальные исследования по насыщению водородом в сероводород-содержащей среде согласно стандарту NACE Standard TM 0177-2005 образцов углеродистой стали У10 со структурой грубо- и тонкопластинчатого перлита (межпластиночное расстояние $S \approx 0,36$ и $0,085$ мкм). После насыщения и 4-месячного вылёживания при комнатной температуре было определено содержание водорода в образцах. Оно выросло по сравнению с образцами, не подвергавшимися наводороживанию, с 6,85 до 8,4 и с 8,45 до 13,5 мас. ppm для образцов с грубо- и тонкопластинчатым перлитом соответственно. Наблюдение структуры в просвечивающем электронном микроскопе показало, что при наводороживании изменяется состояние цементита в перлитных колониях: его пластины кажутся толще за счёт визуального размывания межфазной поверхности, по длине пластин появляется неоднородный контраст. По-видимому, эти изменения связаны с поглощением межфазной поверхностью водорода.

Проведено теоретическое рассмотрение адсорбции водорода на межфазных границах в рамках теории Ленгмюра. Если принять оценку плотности мест захвата водорода на межфазных границах $6,627 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, сделанную в первой части работы из кристаллогеометрических соображений, и сопоставить её с наблюдаемыми в эксперименте значениями количества поглощённого водорода, то доля заполненных мест захвата оказывается значительно меньше единицы (0,15–0,20). Энергия связи водорода с межфазной границей по литературным данным равна 12,66 кДж/моль; тогда на основании полученных экспериментальных результатов предэкспоненциальный множитель в уравнении адсорбции приближённо равен $2,2 \cdot 10^{-4} / S$. Это означает, что эффективная растворимость водорода в тонкопластинчатом перлите может повышаться в 1,5–2 раза. Аналогичный анализ может быть применён и для захвата водорода другими межфазными границами. Он укладывается в рамки подхода Ориани и в сочетании с ним может использоваться для оценки общего количества связанного водорода в стали с учётом действия всех типов ловушек.

Ключевые слова: перлит, феррит, цементит, межфазная граница, водород, захват водорода, наводороживание, адсорбция.

Введение

Как упоминалось в первой части работы [1], в поковках высокоуглеродистых сталей флокены не наблюдаются даже при содержании водорода в 10–12 ppm и отсутствии противоблокенной термической обработки, хотя оценки показывают, что атомы элементов замещения, вакансии, дислокации и границы зёрен могут захватить лишь 3–4 ppm, а для образования флокенов достаточно концентрации диффузионно-подвижного водорода в 1,5–2,0 ppm [3]. Следовательно, в этих сталях существуют и другие центры, которые захватывают водород. Стехиометрические карбиды типа M_7C_3 , $M_{23}C_6$, M_3C , M_2C , существующие в подобных сталях, водород не растворяют [4, с. 314–351]. По этим причинам возникло предположение об адсорбции водорода на межфазных границах феррит / карбид, причём речь идёт о карбидах разного размера, когерентных или некогерентных с решёткой феррита. Такую гипотезу поддерживают многие исследователи [5–8]. Особого внимания заслуживают границы феррит / цементит, появляющиеся при разнообразных процессах термической обработки углеродистых или низколегированных сталей.

После относительно медленного охлаждения из аустенитного состояния цементит в углеродистых сталях находится в составе перлита – структуры, колонии которой состоят из последовательно чередующихся пластин феррита и цементита. Пластины феррита имеют толщину S^a , примерно в 7 раз большую, чем толщина цементитных пластин S^u . Усреднённая сумма $S^a + S^u = S$ представляет межпластиночное расстояние, являющееся важнейшей структурной характеристикой перлита, определяющей, в частности, уровень прочностных свойств стали [2, 9]. Величина S зависит от переохлаждения $\Delta T = A_1 - T$ аустенита, превращающегося при температуре T в перлит, относительно критической точки $A_1 = 727$ °C [10]:

$$S = \frac{15}{\Delta T}, \text{ мкм.} \quad (1)$$

Легко понять, что параметр

$$F_V = \frac{2}{S} = 1,3 \cdot 10^3 \Delta T, \text{ см}^{-1} \quad (2)$$

отражает площадь межфазных границ в единице объёма [2]. При изменении температуры образования перлита от ~ 700 до ~ 550 °C удельная площадь межфазных границ F_V увеличивается на порядок,

а значит, на порядок должно возрастать и количество адсорбированного межфазными границами водорода.

Цель данной работы заключается в определении количества водорода, захватываемого перлитными структурами с различными удельными площадями, и в анализе на этой основе процесса захвата водорода межфазными границами феррит / цементит.

Материал и методика исследований

В экспериментах была использована сталь У10 промышленного производства. Прутки из этой стали были разрезаны на три части, которые прошли совместную нормализацию от 800 °С. Затем эти заготовки были порознь термообработаны для получения перлитных структур различной морфологии и дисперсности. Структуры грубо- и тонкопластинчатого перлита были получены с использованием малой (с печью) и большой (в масле) скоростей охлаждения образцов, аустенитизированных при 800 °С. Структура зернистого перлита была получена по режиму маятникового отжига: 780 → 670 → 740 → 670 °С. Из заготовок были затем изготовлены образцы цилиндрической формы диаметром 11 мм и высотой 10 мм. Часть этих образцов была подвергнута воздействию сероводородсодержащей среды (5 %-ный раствор хлористого натрия в дистиллированной воде с добавлением 0,5 % ледяной уксусной кислоты; рН 2,9–3,1) при температуре (24 ± 3) °С в течение 720 ч. Концентрация сероводорода в испытательной среде была не менее 2600 мг/л. Отношение объема раствора к общей площади поверхности образцов составляло более 30 см³/см². Условия обработки отвечали стандарту NACE Standard TM 0177-2005.

После обработки в сероводородсодержащей среде образцы были выдержаны в течение 4 месяцев на воздухе при комнатной температуре, а затем подвергнуты химическому анализу. Содержание водорода определяли на приборе RH402 фирмы LECO (США) в соответствии с ГОСТ 17745–90.

Структура образцов до и после наводороживания изучалась при помощи просвечивающего

электронного микроскопа JEM-200СХ Центра коллективного пользования Института физики металлов УрО РАН на фольгах, приготовленных по стандартным методикам.

Результаты экспериментальных исследований

Концентрации водорода в исследованных образцах приведены в табл. 1. В исходном состоянии (до наводороживания) содержание водорода в стали со структурой тонкопластинчатого и зернистого перлита близко и составляет 8,45 и 8,85 ppm соответственно. В стали со структурой грубопластинчатого перлита эта величина заметно меньше (6,85 ppm), что обусловлено, вероятно, более интенсивным выделением водорода в ходе замедленного охлаждения при термической обработке. После наводороживания концентрация водорода практически не изменилась в стали со структурой зернистого перлита и возросла в стали с пластинчатым цементитом. Для тонкопластинчатого перлита этот прирост был втрое больше, чем для грубопластинчатого (5,05 и 1,55 ppm).

Тонкая структура образцов стали У10, различающихся дисперсностью пластин, была изучена с помощью просвечивающего электронного микроскопа (рис. 1). Колонии тонкопластинчатого перлита состоят из параллельных пластин цементита правильной формы. Протяжённость перлитной колонии вдоль пластин цементита достигает 2–3 мкм. Межпластиночное расстояние было измерено по снимкам, на которых отношение толщин ферритных и цементитных пластин близко к 7. В среднем оно равно 0,085 мкм. Для ферритной составляющей в исходном состоянии характерен однородный контраст, свидетельствующий о низкой плотности дислокаций. У грубопластинчатого перлита величина *S* вчетверо больше, чем у тонкопластинчатого (в среднем 0,36 мкм).

После наводороживания изменилось состояние цементита в перлитных колониях. Пластины цементита визуально кажутся толще за счёт более «мохнатой» межфазной границы с развитой поверх-

Таблица 1

Содержание водорода в стали У10 с различной морфологией перлита, мас. ppm

Морфология перлита	Обработка	Содержание водорода в образцах	Изменение после наводороживания (среднее)
Грубопластинчатый	Исходное состояние	6,0 7,7	1,55
	После наводороживания и выдержки	7,3 9,5	
		Тонкопластинчатый	
Исходное состояние	8,3 8,6		
После наводороживания и выдержки	13,0 14,0		
	Зернистый	Исходное состояние	–1,40
После наводороживания и выдержки		8,4 9,3 6,9 8,0	

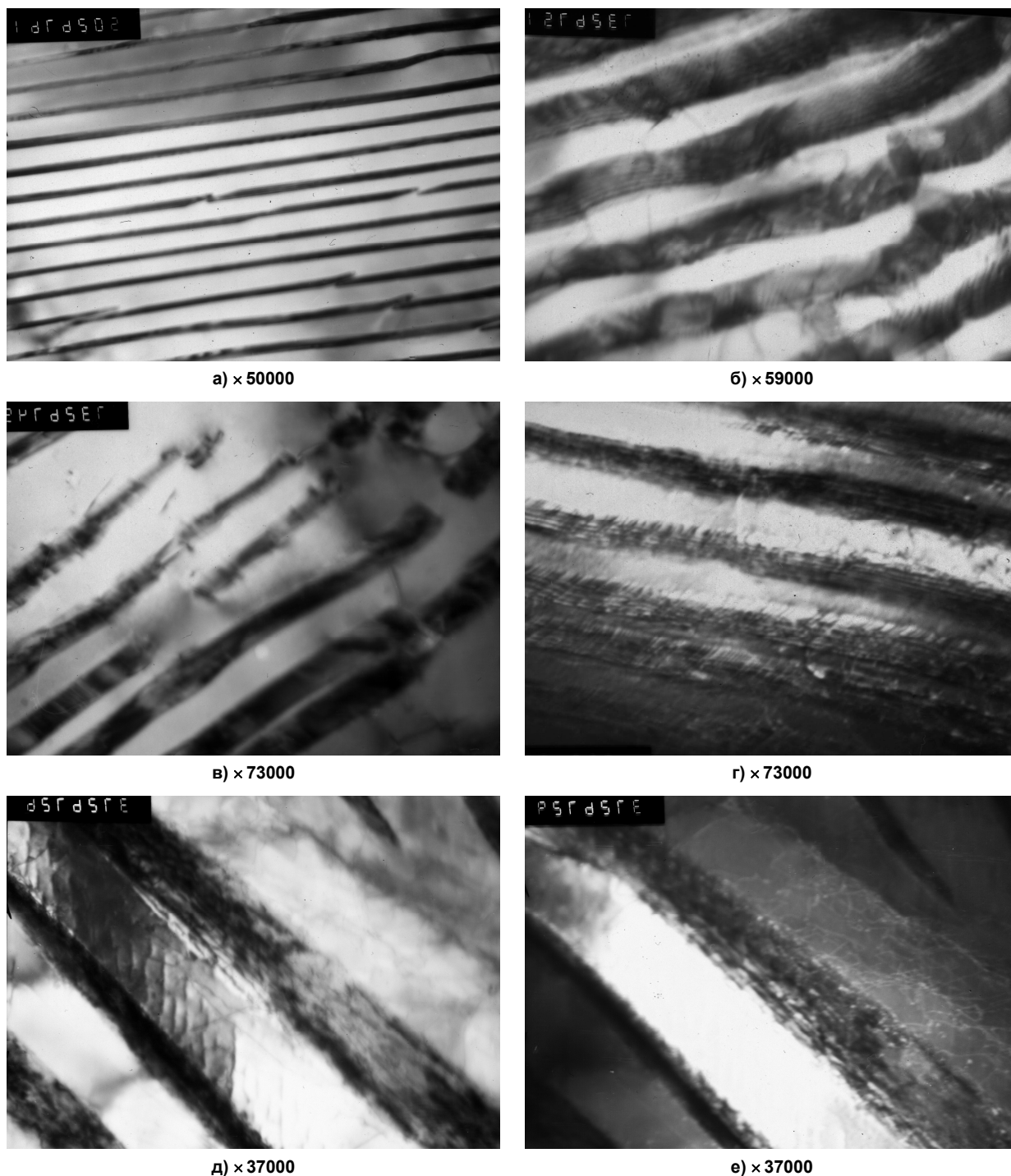


Рис. 1. Структура тонкопластинчатого (а–г) и грубопластинчатого (д, е) перлита в стали У10: а – в исходном состоянии; б–е – после наводороживания; а–в, д – светлопольные изображения; г, е – темнопольные изображения в рефлексе феррита

ностью. Контраст по длине цементитной пластины неоднороден, при растровой электронной микроскопии с увеличениями 8000–15000 практически на каждой пластине с интервалом от 0,5 до 2 мкм наблюдаются более светлые участки. Ранее прямой границей граница феррит/цементит становится волнистой. Эти наблюдения свидетельствуют о существенном изменении состояния таких границ после наводороживания, что можно объяснить

адсорбцией на них водорода. Чем больше удельная протяжённость границ F_V , тем большее количество водорода сохраняется после четырёхмесячной выдержки.

Обсуждение

Рассмотрим теперь теоретическую сторону проблемы. При насыщении образцов водородом в α -твёрдом растворе увеличивается концентрация

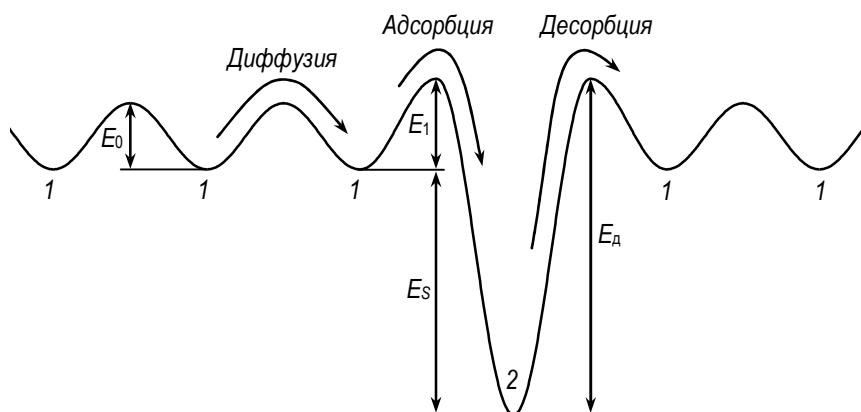


Рис. 2. Схема энергетических уровней иона водорода около межфазной границы по [11]: 1 – энергия иона в решётке; 2 – энергия иона на межфазной границе; E_s – энергия связи с межфазной границей; E_1 – барьер при перескоке на межфазную границу; $E_d = E_s + E_1$ – энергия активации десорбции (барьер при перескоке с межфазной границы в решётку); E_0 – энергия активации решёточной диффузии

водорода C_H , но одновременно водород адсорбируется на межфазных границах феррит / цементит. Будем считать, что на 1 см^2 межфазной границы находится M возможных позиций, в которых атом (ион) водорода обладает пониженной на величину E_s потенциальной энергией; таким образом, E_s есть энергия связи атома водорода с межфазной границей. На рис. 2 показана схема изменения энергии иона водорода при нормальной диффузии по решётке, адсорбции и десорбции согласно [11].

Обозначим через n число позиций (пор) на единицу площади межфазной границы, реально заполненных атомами водорода. Тогда

$$\theta = \frac{n}{M} \quad (3)$$

представляет долю заполненных атомами водорода пор. Если среднее межпластиночное расстояние в перлите равно S , то при толщине образца H и площади сечения F_0 суммарная площадь межфазных границ есть $2 \frac{H}{S} F_0$; количество атомов водорода, адсорбированных на этих границах,

$$N = 2 \frac{H}{S} F_0 M \theta, \quad (4)$$

а их масса

$$m = 2 \frac{H}{S} F_0 M \theta \frac{A_H}{N_A}, \quad (5)$$

где A_H – атомная масса водорода, а N_A – число Авогадро. Из выражения (4) следует, что количество центров захвата в единице объёма составляет

$$N_3 = \frac{2}{S} M. \quad (6)$$

Так как масса образца есть $HF_0\rho$, где ρ – плотность стали ($7,81 \text{ г/см}^3$), то концентрацию водорода, адсорбированного межфазными границами, можно выразить следующим образом:

$$C_H^a = \frac{m}{HF_0\rho} = \frac{2M\theta A_H}{SN_A\rho} = 4,25 \cdot 10^{-25} \frac{M\theta}{S} = 4,25 \cdot 10^{-19} \frac{M\theta}{S}, \text{ ppm}, \quad (7)$$

где M выражено в см^{-2} , а S – в см.

Если принять значение $M = 6,627 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, найденное ранее из кристаллогеометрических соотношений [1], то при $\theta = 1$ ёмкость межфазных границ для экспериментально наблюдавшихся значений межпластиночных расстояний $S = 3,6 \cdot 10^{-5}$ и $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ будет равна $C_H^a = 7,8$ и $33,1 \text{ ppm}$ соответственно. Сравнение этих значений с экспериментально наблюдавшимися изменениями концентрации водорода (см. табл. 1) показывает, что $\theta \approx 0,15$ – $0,20$, то есть значительно меньше единицы.

Процесс адсорбции водорода на межфазной границе можно просто описать в рамках теории Ленгмюра [12–14], которая основана на следующих положениях:

1. Адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а на активных центрах, в качестве которых мы будем рассматривать искажённые тетрапоры на когерентных межфазных границах феррит/цементит [1].

2. Каждый активный центр способен взаимодействовать только с одним атомом водорода, в результате чего на поверхности может возникать один слой адсорбированных атомов. Впрочем, применительно к водороду это положение может быть неточным, так как известно, например, что вакансии могут вмещать до шести атомов водорода [16–18].

3. Процесс адсорбции является обратимым и равновесным [13]: адсорбированный ион водорода удерживается активным центром некоторое время, после чего десорбируется. Тогда между процессами адсорбции и десорбции устанавливается динамическое равновесие, при котором скорости ад-

сорбции и десорбции равны. Скорость десорбции [13, 14] пропорциональна доле занятых активных центров θ , а скорость адсорбции – произведению концентрации адсорбата C_H на долю свободных активных центров $C_H(1-\theta)$. В итоге

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C_H (1-\theta) - k_d \theta, \quad (8)$$

где k_a и k_d – коэффициенты пропорциональности (константы скорости реакций). Элементарное интегрирование дифференциального уравнения (8) даёт результат

$$\theta = \frac{C_H}{C_H + b} \left[1 - \exp(-(k_a C_H + k_d)t) \right], \quad (9)$$

где $b = k_d/k_a$. Очевидно, что равновесное значение θ^* оказывается равным

$$\theta^* = \frac{C_H}{C_H + b}. \quad (10)$$

Тогда кинетическое уравнение адсорбции (9) можно записать в форме

$$\theta = \theta^* \left[1 - \exp(-(k_a C_H + k_d)t) \right]. \quad (11)$$

Уравнение (11) есть изотерма мономолекулярной адсорбции по Ленгмюру. Поскольку концентрация водорода в сплаве пропорциональна $\sqrt{P_{H_2}}$, где P_{H_2} – давление молекулярного водорода во внешней атмосфере, то

$$\theta = \frac{\sqrt{P_{H_2}}}{\sqrt{P_{H_2}} + b_1}. \quad (12)$$

Очевидно, что при $t \rightarrow \infty$ доля заполненных междоузлий θ стремится к равновесному значению θ^* , а в начале процесса $\theta = 0$.

Оценим далее константы скоростей реакций в приближении модели Ленгмюра, справедливость которых для адсорбции водорода была показана в работе [15]. Будем считать, что первая плоскость нормальной решётки α -фазы расположена на расстоянии δ от межфазной границы. Масса атомов, сосредоточенных в объёме $F_0 \delta$, есть $F_0 \delta \rho$, а масса атомов водорода в этом объёме

$$m_1 = F_0 \delta \rho C_H. \quad (13)$$

Каждый из этих атомов может совершить перескок на межфазную границу с частотой

$$v_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)(1-\theta), \text{ где } (1-\theta) \text{ – вероятность того,}$$

что данная пора свободна. Поэтому масса атомов водорода, переходящих на одну межфазную границу за единицу времени,

$$\dot{m}_1 = F_0 \delta \rho C_H v_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)(1-\theta) M s, \quad (14)$$

где $s = 5,030 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ представляет площадь на одну тетраэдрическую пору в соседней с межфазной границей плоскости (112) α -фазы, а отношение $\frac{M}{1/s} = Ms$ есть вероятность события, что на-

против тетрапоры в плоскости α -Fe расположен центр захвата на межфазной границе. Эта масса атомов рассредотачивается по площади F_0 ; с учётом (5) запишем $\frac{d}{dt} \frac{m_1 N_A}{F_0 A_H M} = \frac{d\theta}{dt}$; следовательно,

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{N_A \delta \rho C_H}{A_H M} v_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) C_H (1-\theta). \quad (15)$$

Сравнивая это выражение с (8), найдём константу скорости адсорбции:

$$k_a = \frac{N_A s \delta \rho}{A_H} v_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right), \quad (16)$$

где v_1 – частота колебаний атома водорода в решётке, а E_1 – энергия активации десорбции (см. рис. 2).

При анализе десорбции учтём, что согласно (5) масса атомов водорода, адсорбированных одной межфазной границей, равна

$$m_2 = F_0 M \theta \frac{A_H}{N_A}. \quad (17)$$

Каждый атом может с частотой $v_2 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right)$ перескочить в позиции решётки, поэтому

$$\frac{d\theta}{dt} = -v_2 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \cdot \theta, \quad (18)$$

где v_2 – частота колебаний атомов водорода в позициях захвата на межфазной границе. Следовательно,

$$k_d = v_2 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right); \quad b = \frac{k_d}{k_a} = \lambda \exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right), \quad (19)$$

где $E_S = E_d - E_1$ есть энергия связи атома водорода с межфазной границей, а $\lambda = \frac{A_H}{N_A s \delta \rho} \frac{v_2}{v_1}$. Важно

отметить, что поскольку реальное значение θ значительно меньше единицы, то в знаменателе правой части выражения (10) можно пренебречь слагаемым C_H по сравнению с b ; тогда

$$\theta^* \approx \frac{C_H}{\lambda} \exp\left(\frac{E_S}{kT}\right). \quad (20)$$

Полученные результаты позволяют преобразовать формулу (7) для концентрации адсорбированного водорода к физически более ясному виду

$$\begin{aligned} C_H^a &= \frac{2}{S} \frac{M A_H}{N_A \rho} \theta \approx \frac{2}{S} \frac{M A_H}{N_A \rho} \frac{C_H}{\lambda} \exp\left(\frac{E_S}{RT}\right) = \\ &= C_H \frac{2M}{S} \Omega \frac{v_1}{v_2} \exp\left(\frac{E_S}{RT}\right) \end{aligned} \quad (21)$$

и рассчитать суммарную (полную) концентрацию водорода

$$\begin{aligned} C_H^n &= C_H + C_H^a = \\ &= C_H \left(1 + \frac{2M}{S} \Omega \frac{v_1}{v_2} \exp\left(\frac{E_S}{RT}\right) \right). \end{aligned} \quad (22)$$

В этих выражениях величина $\Omega = s\delta$ представляет

объём, приходящийся на один атом в решётке феррита, а энергия E_S взята в расчёте на 1 моль. Выражение (22) можно представить в обобщённой форме, как и для центров захвата иных видов [11]:

$$C_H^n = C_H \left(1 + \eta N_3 \exp\left(\frac{E_S}{RT}\right) \right), \quad (23)$$

где N_3 – число мест захвата на единицу объёма, определённое (6), а $\eta = \Omega \frac{v_1}{v_2}$.

В ранних работах по десорбции предполагалось, что $v_1 = v_2$, но уже в работе [7] была высказана идея, что частота v_2 может быть существенно меньше, чем v_1 . Энергия активации термодесорбции водорода из межфазных границ в насыщенном водородом перлитной стали составляет $E_d = 18,35$ кДж/моль [19]; она равна сумме $E_d = E_S + E_1$ (см. рис. 2). Энергия активации решёточной диффузии составляет $E_0 = 5,69$ кДж/моль [20]; если принять $E_1 = E_0$, то для энергии связи водорода с межфазной границей α/Fe_3C получается оценка $E_S = 12,66$ кДж/моль. Используем экспериментальные данные табл. 1 для расчёта величины $2M\Omega \frac{v_1}{v_2}$ в формуле (22). Представим (22) в слегка изменённом виде

$$\frac{\Delta C_H}{C_H} = \frac{C_H^n - C_H}{C_H} = \frac{2M}{S} \Omega \frac{v_1}{v_2} \exp\left(\frac{E_S}{RT}\right). \quad (24)$$

Отношение $\frac{\Delta C_H}{C_H}$ измерено экспериментально (см. табл. 1): оно равно 0,22 для грубопластинчатого и 0,60 для тонкопластинчатого перлита. Принимая $E_S = 12,66$ кДж/моль, найдём для измеренных значений межпластиночного расстояния $S = 3,6 \cdot 10^{-5}$ и $8,5 \cdot 10^{-6}$ см величину $2M \frac{v_1}{v_2} \Omega = 4,70 \cdot 10^{-8}$ и $3,03 \cdot 10^{-8}$ см; в среднем $3,86 \cdot 10^{-8}$ см. Окончатель-

ное выражение для концентрации водорода в перлите тогда приобретает вид

$$C_H^n = C_H + C_H^a = C_H \left(1 + \frac{3,86 \cdot 10^{-4}}{S [\text{мкм}]} \exp\left(\frac{1520}{T}\right) \right). \quad (25)$$

Зависимость прироста концентрации водорода, обусловленного захватом межфазными границами феррит / цементит, от межпластиночного расстояния S согласно этому соотношению показана на рис. 3. Как видно, при малом межпластиночном расстоянии (в перлите, формирующемся при низкой температуре) концентрация водорода может повышаться в полтора-два раза.

Таким образом, если известны межпластиночное расстояние в колониях перлита, температура и концентрация водорода в феррите, то формула (25) позволяет рассчитать как концентрацию водорода, адсорбированного на межфазных границах, так и полное содержание водорода. Из литературных данных известно, что некоторые другие межфазные границы обладают значительно более высокой энергией связи с атомами водорода; упоминаются, в частности, границы α/TiC (62–110 кДж/моль для некогерентной и 40–53 кДж/моль для когерентной границы) [7], α/MnS (66 кДж/моль) [8]. Для описания захвата водорода этими границами можно использовать тот же подход при соответствующем значении энергии E_S . Отметим, что в отношении частиц MnS давно существовало мнение об их активном влиянии на зарождение флокенов [21] и процессы водородного растрескивания [22].

Формула (25) позволяет решить и другую задачу. Допустим, что C_H^n представляет общее содержание в стали водорода, который находится вдали от внешней поверхности и не может выйти из образца, но перераспределяется между ферритом и межфазными границами; тогда C_H есть концентрация водорода в решётке, а C_H^a – на межфаз-

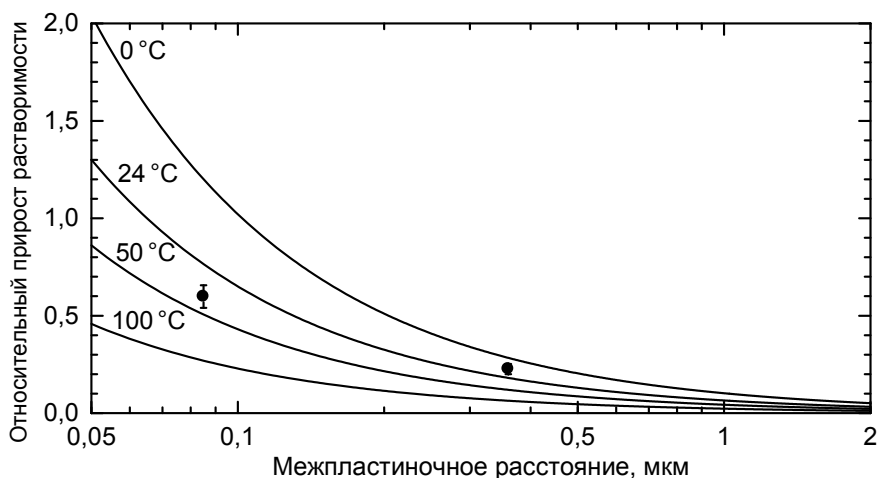


Рис. 3. Относительный прирост концентрации водорода $(C_H^n - C_H)/C_H$ в зависимости от межпластиночного расстояния в перлите при различных температурах. Линии – расчёт по формуле (25), точки – экспериментальные данные из табл. 1

ных границах. Основываясь на (23), найдём содержание водорода в твёрдом растворе

$$C_H = \frac{C_H^n}{1 + \eta N_3 \exp\left(\frac{E_S}{RT}\right)} \quad (26)$$

в виде выражения, отражающего локальное равновесие между решётчным водородом и водородом, захваченным центрами химического притяжения. Но поскольку такое равновесие устанавливается и между решётчным и захваченным ловушками иной природы водородом, то в эту формулу можно включить и другие центры захвата: атомы примесей, вакансии, дислокации, границы зёрен и межфазные границы всех типов [5]:

$$C_H = \frac{C_H^n}{1 + \sum_i \eta_i N_{3,i} \exp\left(\frac{E_{S,i}}{RT}\right)}, \quad (27)$$

где индекс i нумерует различные механизмы захвата. Поэтому формулу (27) можно использовать, например, для оценки степени опасности образования флокенов в стали, если известны механизмы и плотность центров захвата $N_{3,i}$. В этом случае концентрацию водорода C_H^n следует заменить на его концентрацию, сохранившуюся после кристаллизации иковки. Если в результате захвата водорода ловушками содержание диффузионно-подвижного водорода окажется ниже 2 ppm, то образование флокенов станет невозможным.

Выводы

1. Наводороживание в одинаковых условиях образцов эвтектоидной стали с грубо- и тонкопластинчатым перлитом создаёт существенно более высокую концентрацию водорода во втором случае. Этот эффект следует рассматривать как доказательство захвата атомов водорода межфазными границами феррит/цементит в перлите.

2. Представлена теория захвата водорода межфазными границами любого вида, учитывающая явления адсорбции и десорбции, и как компромисс между ними – равновесное распределение атомов водорода между тетрапорами решётки феррита и межфазными границами. Для межфазных границ α/Fe_3C определены значения всех численных параметров теории, включая энергию захвата водорода. Уравнение для концентрации водорода, захваченного межфазными границами, отражает усиление захвата при уменьшении межпластиночного расстояния.

Работа частично поддержана грантами РФФИ 13-02-00048 и 14-03-00618. Экспериментальная часть работы выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований РАН, тема «Структура» (№ 01201463331).

Литература

1. Окишев, К.Ю. Возможности захвата атомов водорода в сталях межфазными границами феррит/цементит. 1. Кристаллогеометрический анализ / К.Ю. Окишев, Д.А. Мирзаев, А.В. Верховых // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Металлургия». – 2013. – Т. 13, № 2. – С. 95–102.

2. Тушинский, Л.И. Структура перлита и конструктивная прочность стали / Л.И. Тушинский, А.А. Батаев, Л.Б. Тихомирова. – Новосибирск: ВО «Наука», 1993. – 280 с.

3. Шаповалов, В.И. Флокены и контроль водорода в стали / В.И. Шаповалов, В.В. Трофименко. – М.: Metallurgia, 1987. – 161 с.

4. Штремель, М.А. Прочность сплавов. Ч. II. Деформация / М.А. Штремель. – М.: МИСус, 1997. – 528 с.

5. Grabke, H.J. Absorption and Diffusion of Hydrogen in Steels / H.J. Grabke, E. Riecke // *Materiali in Tehnologije*. – 2000. – Vol. 34, no. 6. – P. 331–343.

6. Einflüsse von Mo, V, Nb, Ti, Zr und deren Karbiden auf die Korrosion und Wasserstoffaufnahme des Eisens in Schwefelsäure / E. Riecke, B. Johnen, H. Liesgang et al. // *Werkstoffe und Korrosion*. – 1988. – Jg. 39, Nr. 11. – S. 525–533. doi: 10.1002/maco.19880391108.

7. Wei, F.G. Precise Determination of the Activation Energy for Desorption of Hydrogen in Two Ti-Added Steels by a Single Thermal-Desorption Spectrum / F.G. Wei, T. Hara, K. Tszuzaki // *Met. Mat. Trans. B*. – 2004. – Vol. 35B, no. 3. – P. 587–597. doi: 10.1007/s11663-004-0057-x.

8. Lee, J.L. Hydrogen Trapping in AISI 4340 Steel / J.L. Lee, J.Y. Lee // *Metal Science*. – 1983. – Vol. 17, no. 9. – P. 426–432. doi: 10.1179/030634583790420619.

9. Пикеринг, Ф.Б. Физическое металловедение и разработка сталей: пер. с англ. / Ф.Б. Пикеринг. – М.: Metallurgia, 1982. – 184 с.

10. Перлит в углеродистых сталях / В.М. Счастливцев, Д.А. Мирзаев, И.Л. Яковлева и др. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 312 с.

11. Oriani, R.A. The Diffusion and Trapping of Hydrogen in Steel / R.A. Oriani // *Acta Met.* – 1970. – Vol. 18, no. 1. – P. 147–157. doi: 10.1016/0001-6160(70)90078-7.

12. Лопаткин, А.А. Теоретические основы физической адсорбции / А.А. Лопаткин. – М.: МГУ, 1983. – 319 с.

13. Адамсон, А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. – М.: Мир, 1979. – 568 с.

14. Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. – М.: Химия, 1984. – 591 с.

15. McNabb, A. A New Analysis of the Diffusion of Hydrogen in Iron and Steel / A. McNabb, P.K. Foster // *Trans. AIME*. – 1963. – Vol. 227, no. 6. – P. 618–627.

16. Fukai, Y. Formation of Superabundant Vacancies in M–H Alloys and Some of Its Consequences: A Review / Y. Fukai // *Journal of Alloys and Com-*

pounds. – 2003. – Vol. 356–357. – P. 263–269. doi: 10.1016/S0925-8388(02)01269-0.

17. Tateyama, Y. *Stability and Clusterization of Hydrogen-Vacancy Complexes in α -Fe: An Ab Initio Study* / Y. Tateyama, T. Ohno // *Phys. Rev. B.* – 2003, Vol. 67, 174105. doi: 10.1103/PhysRevB.67.174105.

18. *Hydrogen-Vacancy Interaction in Bcc Iron: Ab Initio Calculations and Thermodynamics* / D.A. Mirzaev, A.A. Mirzoev, K.Yu. Okishev, A.V. Verkhovyykh // *Molecular Physics.* – 2014. – Vol. 112, no. 13. – P. 1745–1754. doi: 10.1080/00268976.2013.861087.

19. Choo, W.Y. *Hydrogen Trapping Phenomena in Carbon Steel* / W.Y. Choo, J.Y. Lee // *J. Materials Science*, 1982. – Vol. 17, no. 7. – P. 1930–1938. doi: 10.1007/BF00540409.

20. Kiuchi, K. *The Solubility and Diffusivity of Hydrogen in Well-Annealed and Deformed Iron* / K. Kiuchi, R.B. McLellan // *Acta Metallurgica.* – 1983. – Vol. 31, no. 7. – P. 961–984. doi: 10.1016/0001-6160(83)90192-X.

21. Влияние неметаллических включений на окклюзию водорода сталью в напряжённом состоянии / С.К. Чучмарев, В.Г. Старчак, Л.Г. Барз и др. // *Изв. АН СССР. Металлы.* – 1972. – № 1. – С. 42–44.

22. Lumsden, J.B. *Effect of Palladium Additions to AISI 4130 Steel on Its Sulphide Cracking Susceptibility* / J.B. Lumsden, B.E. Wilde, P.J. Stocker // *Scripta Metallurgica.* – 1983. – Vol. 17, no. 8. – P. 971–974. doi: 10.1016/0036-9748(83)90432-5.

Мирзаев Джалал Аминулович, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры физического металловедения и физики твёрдого тела, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск); mirzaev@physmet.susu.ac.ru.

Яковлева Ирина Леонидовна, д-р техн. наук, главный научный сотрудник лаборатории физического металловедения, Институт физики металлов Уральского отделения РАН (г. Екатеринбург); labmet@imp.uran.ru.

Терещенко Наталья Адольфовна, канд. техн. наук, старший научный сотрудник лаборатории физического металловедения, Институт физики металлов Уральского отделения РАН (г. Екатеринбург); labmet@imp.uran.ru.

Табатчикова Татьяна Иннокентьевна, д-р техн. наук, заведующая лабораторией физического металловедения, Институт физики металлов Уральского отделения РАН (г. Екатеринбург); tabatchkova@imp.uran.ru.

Окишев Константин Юрьевич, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры физического металловедения и физики твёрдого тела, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск); k.okishev@inbox.ru.

Мирзоев Александр Аминулаевич, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск); mirzoev@physics.susu.ac.ru.

Верховых Анастасия Владимировна, аспирант кафедры общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск); ursaeva@physics.susu.ac.ru.

Поступила в редакцию 1 октября 2014 г.

POSSIBILITIES OF HYDROGEN ATOM TRAPPING IN STEELS BY FERRITE / CEMENTITE INTERFACES. 2. ADSORPTION THEORY

D.A. Mirzaev, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, mirzayev@physmet.susu.ac.ru,

I.L. Yakovleva, Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russian Federation, labmet@imp.uran.ru,

N.A. Tereshchenko, Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russian Federation, labmet@imp.uran.ru,

T.I. Tabatchikova, Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russian Federation, tabatchikova@imp.uran.ru,

K.Yu. Okishev, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, k.okishev@inbox.ru,

A.A. Mirzoev, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, mirzoev@physics.susu.ac.ru,

A.V. Verkhovykh, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, ursaeva@physics.susu.ac.ru

Ferrite / carbide interfaces in steels are known to be possible trapping sites for hydrogen atoms. The present work deals with hydrogen adsorption at ferrite / cementite interfaces in carbon steels. Experiments on hydrogenation of 1.0 pct C steel specimens having coarse and thin-plate lamellar pearlite structure (interlamellar spacing $S \approx 0,36$ and $0,085 \mu\text{m}$) were carried out in H_2S -containing solution according to NACE Standard TM 0177-2005. After hydrogenation the specimens were held in air for 4 months, and then hydrogen concentration was evaluated using LECO RH402 hydrogen analyzer. It was found to increase from 6.85 to 8.4 and from 8.45 to 13.5 wt. ppm (related to specimens not subjected to hydrogenising treatment) for the coarse and thin-plate pearlite specimens correspondingly. TEM study showed that hydrogenation changes the state of cementite lamellae in pearlite colonies: they look thicker due to visual blurring of interfaces, and a non-uniform contrast appears along them. These changes are to be ascribed to hydrogen pickup by the interphase interfaces.

Hydrogen adsorption at ferrite / cementite interfaces is treated theoretically in terms of Langmuir theory. Accepting the estimate of trapping site density at interphase interfaces of $6.627 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ made in the first part of the work from crystal geometry considerations and comparing it with experimentally observed amounts of absorbed hydrogen one can find that the fraction of occupied trapping sites is much less than unity (0.15–0.20). Binding energy of hydrogen at the interface is 12.66 kJ/mole according to existing data, so from experimental results the pre-exponential factor in the adsorption equation may be evaluated to $2.2 \cdot 10^{-4} / S$. This means that effective solubility of hydrogen in disperse lamellar pearlite may increase 1.5–2 times. The same analysis can be applied to hydrogen trapping at different types of interfaces. It lies in the framework of Oriani's approach and can be combined with it to evaluate the total amount of bound hydrogen in steel with the account of all kinds of traps.

Keywords: pearlite, ferrite, cementite, interface, hydrogen, hydrogen trapping, hydrogen pickup, adsorption.

References

1. Okishev K.Yu., Mirzaev D.A., Verkhovykh A.V. Possibilities of Hydrogen Atom Trapping in Steels by Ferrite / Cementite Interfaces. 1. Crystal Geometry Analysis. // *Bull. South Ural St. Univ. Ser. Metallurgy*, 2013, vol. 13, no. 2, pp. 95–102. (in Russ.)
2. Tushinskii L.I., Bataev A.A., Tikhomirova L.B. *Struktura perlita i konstruktivnaya prochnost' stali* [Pearlite Structure and Structural Strength of Steel]. Novosibirsk, VO "Nauka" Publ., 1993. 280 p.
3. Shapovalov V.I., Trofimenko V.V. *Flokeny i kontrol' vodoroda v stali* [Flakes and Hydrogen Control in Steel]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987. 161 p.
4. Shtremel' M.A. *Prochnost' splavov. Ch. II. Deformatsiya* [Strength of Alloys. Part II. Deformation]. Moscow, MISiS Publ., 1997. 528 p.
5. Grabke H.J., Riecke E. Absorption and Diffusion of Hydrogen in Steels. *Materiali in Tehnologije*, 2000, vol. 34, no. 6, pp. 331–343.

6. Riecke E., Johnen B., Liesgang H., Thoms A., Reynders B., Grabke H.J. Einflüsse von Mo, V, Nb, Ti, Zr und deren Karbiden auf die Korrosion und Wasserstoffaufnahme des Eisens in Schwefelsäure. *Werkstoffe und Korrosion*, 1988, vol. 39, no. 11, pp. 525–533. doi: 10.1002/maco.19880391108.
7. Wei F.G., Hara T., Tsuzaki K. Precise Determination of the Activation Energy for Desorption of Hydrogen in Two Ti-Added Steels by a Single Thermal-Desorption Spectrum. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2004, vol. 35, no. 3, pp. 587–597. doi: 10.1007/s11663-004-0057-x.
8. Lee J.L., Lee J.Y. Hydrogen Trapping in AISI 4340 Steel. *Metal Science*, 1983, vol. 17, no. 9, pp. 426–432. doi: 10.1179/030634583790420619.
9. Pickering F.B. *Physical Metallurgy and the Design of Steels* (Materials Science Series). Applied Science Publ., 1978.
10. Schastlivtsev V.M., Mirzaev D.A., Yakovleva I.L., Okishev K.Yu., Tabatchikova T.I., Khlebnikova Yu.V. *Perlit v uglerodistykh stalyakh* [Pearlite in Carbon Steels]. Yekaterinburg, Ural Branch of the Russian Academy of Science Publ., 2006. 312 p.
11. Oriani R.A. The Diffusion and Trapping of Hydrogen in Steel. *Acta Metallurgica*, 1970, vol. 18, no. 1, pp. 147–157. doi: 10.1016/0001-6160(70)90078-7.
12. Lopatkin A.A. *Teoreticheskie osnovy fizicheskoy adsorbtsii* [Theoretical Basics of Physical Adsorption]. Moscow, Moscow State University Publ., 1983. 319 p.
13. Adamson A.W. *Physical Chemistry of Surfaces*. — N.Y. et al., Wiley-Interscience Publ., 1976.
14. Kel'tsev N.V. *Osnovy adsorbtsionnoy tekhniki* [Adsorption Technics Basics]. Moscow, Khimiya Publ., 1984. 591 p.
15. McNabb A., Foster P.K. A New Analysis of the Diffusion of Hydrogen in Iron and Steel. *Trans. AIME*, 1963, vol. 227, no. 6, pp. 618–627.
16. Fukai Y. Formation of Superabundant Vacancies in M–H Alloys and Some of Its Consequences: A Review. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, vol. 356–357, pp. 263–269. doi: 10.1016/S0925-8388(02)01269-0.
17. Tateyama Y., Ohno T. Stability and Clusterization of Hydrogen-Vacancy Complexes in α -Fe: An *Ab Initio* Study. *Phys. Rev. B*, 2003, vol. 67, 174105. doi: 10.1103/PhysRevB.67.174105.
18. Mirzaev D.A., Mirzoev A.A., Okishev K.Yu., Verkhovyykh A.V. Hydrogen-Vacancy Interaction in Bcc Iron: *Ab Initio* Calculations and Thermodynamics. *Molecular Physics*, 2014, vol. 112, no. 13, pp. 1745–1754. doi: 10.1080/00268976.2013.861087.
19. Choo W.Y., Lee J.Y. Hydrogen Trapping Phenomena in Carbon Steel. *Journal of Materials Science*, 1982, vol. 17, no. 7, pp. 1930–1938. doi: 10.1007/BF00540409.
20. Kiuchi K., McLellan R.B. The Solubility and Diffusivity of Hydrogen in Well-Annealed and Deformed Iron. *Acta Metallurgica*, 1983, vol. 31, no. 7, pp. 961–984. doi: 10.1016/0001-6160(83)90192-X.
21. Chuchmarev S.K., Starchak V.G., Barg L.G., Ezikov V.I., Kuslitskiy A.B. [Effect of Non-Metallic Inclusions on Hydrogen Occlusion by Steel in Stressed State]. *Izvestiya AN SSSR. Metall*, 1972, no. 1, pp. 42–44. (in Russ.)
22. Lumsden J.B., Wilde B.E., Stocker P.J. Effect of Palladium Additions to AISI 4130 Steel on Its Sulphide Cracking Susceptibility. *Scripta Metallurgica*, 1983, vol. 17, no. 8, pp. 971–974. doi: 10.1016/0036-9748(83)90432-5.

Received 1 October 2014