

# ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИОННОГО ПОТОКА ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ СТАЛЬНЫЕ МЕМБРАНЫ

Бурнышев И.Н., Калужный Д.Г., Лыс В.Ф.

Институт механики УрО РАН, Ижевск, Россия  
[inburn@mail.ru](mailto:inburn@mail.ru)

Проблеме взаимодействия водорода с металлами посвящено много работ. Однако результаты, полученные разными авторами, очень часто противоречивы. Это связано с большим количеством факторов, влияющих на поведение систем «металл–водород». При оценке влияния водорода на механические свойства металлов важную роль играет скорость диффузии водорода в металле. В конечном счете, от подвижности водорода в металле и его количества зависит надежность многих технических систем, эксплуатирующихся в водородсодержащих средах.

В данной работе исследована кинетика прохождения водорода через стальные мембраны. Выбор этого металла обусловлен тем, что стали являются основным конструкционным материалом. В качестве объектов исследования выбраны стали 10, 20 и ШХ15. Химический состав приведен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав сталей

Сталь	Содержание, % по массе							
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	S	P
10	0,12	0,45	0,1	0,05	0,1	0,08	0,035	0,03
20	0,22	0,56	0,23	0,03	0,06	0,04	0,03	0,03
ШХ15	0,95	0,28	0,25	1,43	0,05	0,04	0,02	0,02

Наводороживание проводили электрохимическим методом в электролите на основе серной кислоты в специально изготовленной ячейке. Анализ прошедшего водорода осуществляли с помощью анализатора водорода «Galileo G8» фирмы «Brüker».

На первом этапе работы были выполнены исследования влияния плотности катодного тока на кинетику выделения водорода на обратной стороне мембраны (сталь 10). Полученные кинетические кривые приведены на рис.1, где по оси абсцисс приведено количество водорода, выделившегося за три минуты наводороживания, т.е. это скорость потока водорода в определенный момент наводороживания. Установлено, что водород наиболее интенсивно выделяется в первый час наводороживания. При дальнейшем наводороживании количество прошедшего через мембрану водорода стремится к постоянной величине, зависящей от плотности тока. Начало выделения водорода также зависит от плотности тока: чем выше плотность тока, тем быстрее водород начинает выделяться на обратной стороне мембраны. Этот факт свидетельствует о том, что при катодном наводороживании большой вклад в диффузионные характеристики водорода вносит ток.

Зависимость скорости выделения водорода от плотности тока может быть описана законом, близким к параболическому (рис.2):

$$Q^2 = kj,$$

где  $Q$  – скорость выделения водорода в относительных единицах;  $k$  – коэффициент;  $j$  – плотность тока в  $\text{a/cm}^2$

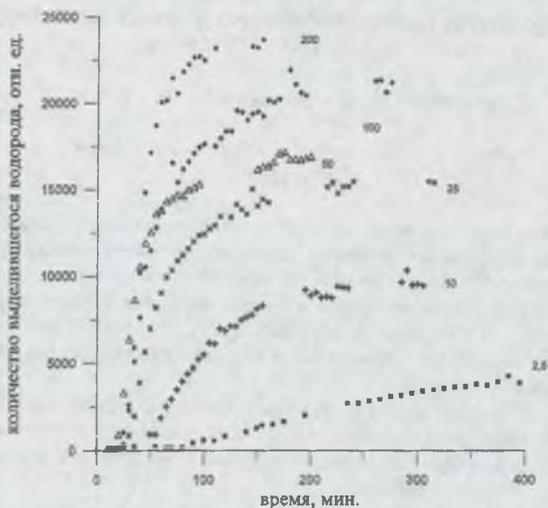


Рис.1 Кинетика выделения водорода при различных плотностях катодного тока (цифрами обозначена плотность тока в мА/см<sup>2</sup>).

Для проверки справедливости параболического закона была построена графическая зависимость в координатах  $Q$  и  $j^{0,5}$ . Оказалось, что при плотности тока  $j = 50$  мА/см<sup>2</sup> прямая претерпевает излом, т.е. меняется ее наклон. По нашему мнению это связано с изменениями, происходящими в структуре металла под действием водорода, в частности заполнением пор и дефектов металла и предельным насыщением твердого кристаллической решетки железа водородом, а также возможными процессами гидридообразования.

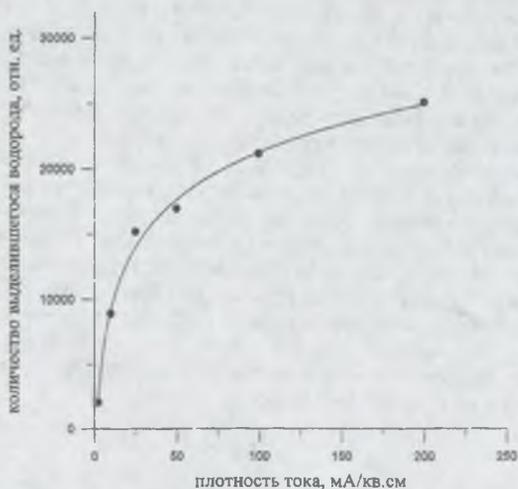


Рис. 2. Зависимость количества выделившегося водорода от плотности тока.

Исследования влияния толщины мембраны на скорость выделения водорода выполнены на образцах из сталей 20 и ШХ15. На рис. 3 приведены кинстические кривые для разных толщин мембран из стали ШХ15. Полученные закономерности по своему виду идентичны зависимостям скорости выделения водорода от плотности тока. Максимальная скорость выделения водорода и соответственно суммарное количество водорода, выделившегося за 6 часов испытаний, получены на мембранах толщиной 1,5 мм. По мере увеличения толщины мембраны количество выделившегося водорода уменьшается.

Исследования влияния структурного состояния сталей на скорость прохождения водорода через мембраны показали, что закалка стали ШХ15 почти в 30 раз уменьшает поток водорода через мембрану (время наводороживания 4 часа). С повышением температуры отпуска скорость прохождения водорода возрастала.

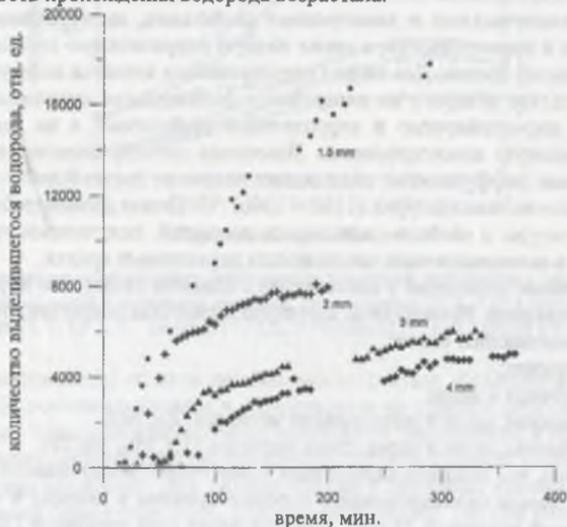


Рис. 3. Кинетика выделения водорода при различных толщинах мембраны ( $j = 50 \text{ мА/см}^2$ )

Исследована возможность управления диффузионным потоком водорода с помощью нанесения защитных покрытий. С этой целью на образцы из стали 10 толщиной 1 мм были нанесены покрытия двумя методами: химико-термической обработкой и электроискровым легированием. Электроискровые покрытия медью и алюминием уменьшили скорость потока водорода после трехчасового наводороживания в 1,4 раза. Диффузионные покрытия более эффективно тормозили перенос водорода через мембрану. После цементации скорость потока водорода, прошедшего через мембрану, уменьшилось в 19 раз; после алитирования в 60 раз, после борирования в 100 раз. Следует отметить очень интенсивное растворение алитированного слоя в электролите. Хромирование в первые три часа наводороживания практически мало влияло на перенос водорода, затем наблюдалось снижение скорости его выделения. Так, после 5 часов наводороживания скорость выделения уменьшилась в 1,5 раза, а после 24 часов в 2 раза по сравнению со скоростью выделения водорода на обратной стороне мембраны без покрытия.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (госконтракт 14.740.11.0062).