

На правах рукопису

КЛЕШНЯ Валерій Борисович

**ДОСЛІДЖЕННЯ АБСОРБЦІЇ  
ВОДНЮ МЕТАЛАМИ ТА СПЛАВАМИ  
НЕСТАЦІОНАРНИМИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИМИ  
МЕТОДАМИ**

**02.00.05 — електрохімія**

**А в т о р е ф е р а т**

**дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук**

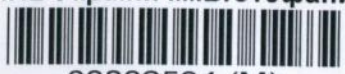
AB 28.685

Дисертацією є рукопис  
Робота виконана в Українському державному хіміко-технологічному  
університеті

Науковий керівник - доктор хімічних наук  
Кропивний Микола Григорович

Офіційні опоненти - доктор хімічних наук,  
професор Пшеничніков  
Олександр Георгійович

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00802534 (M)

- кандидат хімічних наук,  
доцент Тисячний  
Владислав Петрович

Провідна організація - Фізико-механічний інститут  
АН України

Захист відбудеться " 8 " грудня 1993 р. о " 10 " го-  
дині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.068.13.01 в Укра-  
їнському державному хіміко-технологічному університеті за адре-  
сою: 320840 ГСП, м. Дніпропетровськ-5, пр.Ю.Гагаріна, 8.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці університету

Автореферат розісланий " 4 " листопада 1993 р.

Вчений секретар спеціалізова-  
ної вченої ради, кандидат хі-  
мічних наук, доцент

Н.Р.Молчанова

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Надзвичайне значення водню в металах у теперішній час не потребує пояснень і не вимагає обґрунтування. Кількість теоретичних та експериментальних робіт, які розглядають питання поведінки водню в металах у самих різноманітних аспектах, з кожним роком збільшується. Абсорбція водню металами є однією з найважливіших причин погіршення їх експлуатаційних характеристик. Це пов'язано з виникненням так званого явища водневої крихкості, причиною якої є розвиток під дією водню раковин, пупирів, тріщин та інших макроскопічних недосконалостей структури. Природа взаємодії атомів розчиненого водню з різними мікроскопічними дефектами твердої фази здебільшого ще неясна. Однак, є всі підстави гадувати, що саме ця взаємодія веде до втрати механічних властивостей конструкційних матеріалів. Таким чином, питання взаємодії водню з недосконалостями структури металів та сплавів є актуальним, має важливе практичне та теоретичне значення.

Абсорбція водню металами у багатьох випадках має відверто електрохімічну природу. Це пов'язано головним чином з тим, що всі низькотемпературні процеси наводнювання металів відбуваються у водневих розчинах електролітів. До їх числа необхідно перш за все віднести корозію металів та сплавів в агресивних середовищах з водневою деполаризацією, а також увесь комплекс гальванотехнічної поверхневої обробки матеріалів. Отже, електрохімічні явища про абсорбцію водню, масопереносу з урахуванням поверхневих реакцій мають рішуче значення для розуміння механізмів його проникнення у метали.

Мета роботи полягала у наступному:

1. Розробити узагальнену модель взаємодії водню з дефектами структури твердої фази, яка б адекватно відображала поведінку реальних об'єктів з урахуванням основних елементарних процесів, які супроводжують транспорт водню.

2. На базі узагальненої моделі проаналізувати все різноманіття кінетичних залежностей, розробити заходи та способи їх обробки з метою визначення кінетичних параметрів елементарних стадій.

3. Порівняти теоретичні розрахунки узагальненої моделі з літературними експериментальними даними та перевірити адекватність моделі у різних умовах.

4. Дослідити із застосуванням розробленого теоретичного підходу наводнювання ряду сталей вітчизняного виробництва, які використовуються для виготовлення відповідального обладнання, що експлуатується у наводнених середовищах.

Наукова новина. В дисертації роботи:

- розроблені узагальнені математичні моделі взаємодії водню з дефектами структури твердої фази, які відображають кінетику захвату та звільнення атомів водню з пастками структури металів та сплавів;
- встановлено, що запропоновані математичні моделі описують більшість кінетичних кривих водневого проникнення, які спостерігаються в експерименті;
- теоретично досліджено зміну вхідної концентрації водню в присутності процесу взаємодії водню з пастками. Виявлено, що ця зміна суттєво впливає на форму кінетичних кривих при використанні електрохімічного методу водневого проникнення;
- запропоновані способи обробки експериментальних залежностей струму проникнення водню від часу з метою визначення кінетичних констант, які характеризують процеси взаємодії водню з мікродефектами структури металів та сплавів.

Практична цінність. Розроблені в дисертації математичні моделі та їх аналітичні описи можуть служити основою для будування обчислювальних алгоритмів систем збору та обробки інформації, для коректного вибору інгібіторів корозії, для постановки цілеспрямованих експериментів з метою розв'язання деяких задач проблем водневої крихкості матеріалів.

На захист виносяться:

1. Утворення узагальнених моделей взаємодії водню з дефектами структури твердої фази, які припускають оборотний захват та поєднання оборотного та необоротного захвату водню пастками.
2. Теоретична трактовка природи максимумів на кривих проникнення водню та аналіз причин появи екстремумів на вказаних залежностях.
3. Способи обробки експериментальних залежностей струмів проникнення водню від часу з метою визначення кінетичних констант взаємодії водню з пастками металів та сплавів.
4. Кількісне виявлення коефіцієнтів дифузії, водневої абсорбції, а також констант взаємодії водню з дефектами структури

для ряду сталей вітчизняного виробництва.

Апробація роботи. Основні положення дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на XII конференції по захисту металів від корозії (м.Пермь, 1990 р.), I Міжнародному семінарі "Метал-водень" (м.Донецьк, 1992 р.), VIII Міжнародній конференції з механіки руйнування матеріалів (м.Київ, 1993 р.), 44 конференції Міжнародної Електрохімічної Спільноти (м. Берлін, 1993 р.).

Публікації. По темі дисертації опубліковано 5 статей та 5 тез доповідей на наукових конференціях.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається з вступу, чотирьох глав, закінчення, загальних висновків та додатка. Загальний об'єм становить 139 сторінок, в тому числі 2 таблиці та 39 рисунків. Список літератури включає 118 робіт вітчизняних та зарубіжних авторів.

### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

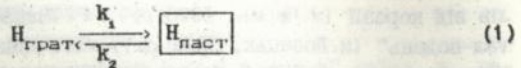
У вступі приведена загальна оцінка стану проблеми водневої крихкості матеріалів, яка обумовлена абсорбцією водню металами та сплавами, обґрунтовується актуальність дослідження взаємодії водню з об'ємними недосконалостями твердої фази, відзначається її практична цінність.

У другому розділі викладений огляд літературних даних по вивченню впливу взаємодії водню з дефектами структури металів на його перенос у твердій фазі. Розглядені достоїнства та недоліки існуючих моделей транспорту, які враховують процеси взаємодії. Відзначено, що цілий ряд експериментальних результатів не має теоретичної трактовки і не описується відомими теоріями дифузії водню через метали.

У третьому розділі описана методика проведення експериментів з використанням дифузійного електрохімічного методу водневого проникнення та досліджень по методу електрохімічної екстракції. Наведені відповідні схеми вимірювань. Показана конструкція принципово нової електрохімічної ячейки, відмічається її багатofункціональність. Обґрунтовується використання в анодній частині електрохімічної ячейки електроліта, який вміщав додатки відновника. Описані способи обробки експериментальних результатів за допомогою спеціально розроблених програм на персональному комп'ютері.

Четвертий розділ присвячен розробці узагальненої моделі вза-

емодії водню з дефектами структури твердої фази. За уявленнями МакНабба-Фостера, припускали, що водень оборотно захоплюється пастками і має місце стадія



де  $k_1$  і  $k_2$ , відповідно, формальні константи швидкості захвату та звільнення. Стан водню, позначений знаком  $H_{\text{паст}}$  відповідає оборотно зв'язаному з дефектом структури твердої фази. Також припускали, що поверхневі ефекти на межі розділу фаз не впливають на кінетику взаємодії в об'ємі мембрани. Ймовірність знаходження атому водню в пастці або в ґратках вважалась однаковою. Задача дифузії з урахуванням прийнятих була сформульована у виді

$$\begin{aligned} \frac{\partial g}{\partial \tau} + \frac{\partial V}{\partial \tau} &= \frac{\partial^2 g}{\partial z^2} \\ \frac{\partial V}{\partial \tau} &= \lambda g - \mu V \\ g(z, 0) &= 0 \quad \tau = 0 \quad 0 \leq z \leq 1 \\ g(0, \tau) &= 0 \quad \tau \geq 0 \quad z = 0 \\ g(1, \tau) &= 1 + (\lambda/\mu) \exp[-(\lambda + \mu)\tau] \quad \tau > 0 \quad z = 1 \end{aligned} \quad (2)$$

Тут  $\lambda = Nk_1L^2/D_H$ ;  $\mu = k_2L^2/D_H$ ;  $N$  - кількість пасток.  $\tau = D_H t/L^2$ .  $V = N\theta/C_H^0$ , де  $\theta$  - ступінь заповнення пасток воднем.  $C_H^0, D_H$  - відповідно, концентрація та коефіцієнт дифузії водню,  $L$  - товщина мембрани,  $k_1, k_2$  - відповідно, формальні константи швидкості захвату та звільнення. Безрозмірні параметри  $\lambda$  і  $\mu$  уявляють собою, відповідно, відношення констант швидкостей захвату і дифузії та звільнення і дифузії. Координата  $z=1$  відповідає поверхні входу водню в метал, а  $z=0$  - виходу. Принципово нова гранична умова на вхідній поверхні мембрани є функцією часу і описує вплив процесу взаємодії на зміну концентрації водню на вході мембрани. Іншими словами, враховується та обставина, що під час розвитку процесу взаємодії водню з пастками його концентрація в ґратках знижується на величину, що дорівнює величині концентрації захопленого водню.

Сформульовану задачу дифузії (2) розв'язували операційним методом за допомогою перетворення Лапласа-Карсона. У підсумку одержали вираз для струму проникнення водню

$$I(\tau) = (\mu/(\mu + \lambda)) \left\{ 1 + S_{1,2} + (\lambda/\mu) \left[ \exp[-(\lambda + \mu)\tau] + S_{3,4} - S_{5,6} \right] \right\} \quad (3)$$

де суми  $S_i$  визначенні як

$$S_{1,2} = \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k a_k^{\pm} \exp(-S_k^{\pm} \tau) \quad (4)$$

$$S_{3,4} = \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k [S_k^{\pm} (\lambda + \mu)] \exp[-(\lambda + \mu) \tau] / (\lambda + \mu - S_k^{\pm}) \quad (5)$$

$$S_{5,6} = \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k (a_k^{\pm} S_k^{\pm}) \exp[-S_k^{\pm} \tau] / (\lambda + \mu - S_k^{\pm}) \quad (6)$$

де

$$a_k^{\pm} = 2\pi^2 k^2 / S_k^{\pm} [1 + \lambda\mu / (S_k^{\pm} - \mu)^2], \quad (7)$$

а  $S_k^{\pm}$  визначається співвідношенням

$$S_k^{\pm} = (1/2) [\lambda + \mu + \pi^2 k^2 \pm \sqrt{(\lambda + \mu + \pi^2 k^2)^2 - 4\mu\pi^2 k^2}] \quad (8)$$

Одержане рівняння (3) для струму проникнення водню є надто громіздким для аналізу. Тому за допомогою компютера були виконані чисельні розрахунки за формулою (3) (програма обчислення  $I(\tau)$  передбачала контроль за збіжністю рядів при заданій точності обчислення  $\Delta=0,001$  кінетичних залежностей струмів проникнення водню від часу). Вони показані на рис.1 при різних співвідношеннях параметрів  $\lambda$  і  $\mu$ . Як видно з рисунків, криві проникнення характеризуються наявністю максимуму струму проникнення, величина та час досягнення якого визначається здебільшого величиною параметру  $\lambda$  і не залежить від параметру  $\mu$ . Величина плато при великому часі спостереження залежить від співвідношення констант захвату та звільнення, тому що при  $\tau \rightarrow \infty I(\tau) = \mu/\mu + \lambda$  у відносних одиницях. Відзначим також, що наведені на рис.1 теоретичні залежності

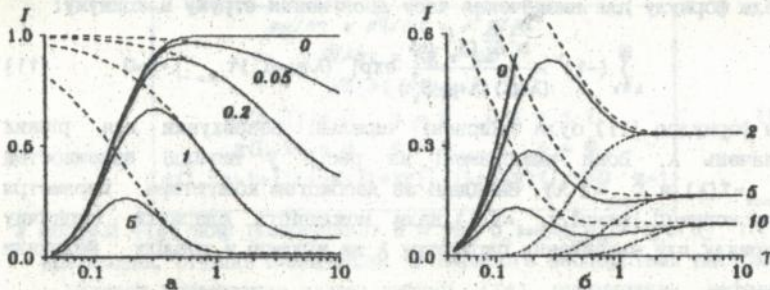


Рис. 1. Залежності струмів проникнення водню від часу у відносних одиницях. Величина  $\lambda$  показана на кривих, а  $\mu$  дорівнює, відповідно,  $\alpha - 0,1$ ;  $\beta - 1$

струмів проникнення водню для узагальненої моделі якісно збігаються з численними експериментальними даними.

Формула (3) непридатна для обробки дослідних результатів. Тому у дисертації були розглянуті апроксимації рівняння (3) для струму проникнення водню узагальненої моделі, які дають можливість визначити параметри взаємодії водню з пастками.

Випадок малих  $\mu$ . При великому часі спостереження, коли  $\tau \rightarrow \infty$ , внесок сум (4)-(7) при обчислюванні за рівнянням (3) є незначним. Тому формула (3) після перетворень приймає вид

$$\ln [ I(\tau) - I(\infty) ] = \ln [ \lambda / (\lambda + \mu) ] - (\lambda + \mu) \tau \quad (9)$$

Видно, що побудова графіку у координатах  $\ln [ I(\tau) / I(\infty) - 1 ]$  проти  $\tau$  дає спосіб визначення параметрів  $\lambda$  і  $\mu$ .

Випадок великих  $\mu$ . При  $\tau \rightarrow \infty$  у рівнянні (3) можна обмежитись одним додатком суми. Це дає

$$\ln [ 1 - i(t) / i(\infty) ] = \ln 2 - \pi^2 D_{\text{оф}} t / L^2 \quad (10)$$

де  $i(\infty) = nFD_{\text{оф}} C_N^0 / L$ ;  $D_{\text{оф}} = D_N \mu / (\lambda + \mu)$ . Отже, побудова графіку  $\ln [ 1 - i(t) / i(\infty) ]$  проти  $t$  дає змогу визначити параметри  $\lambda$  та  $\mu$  з експериментальних досліджень.

При  $\tau \rightarrow 0$ , користуючись побудовою графіку у координатах  $\ln [ (t) i^{1/2} ] = f(1/t)$ , можна визначити величини коефіцієнту дифузії водню  $D_N$  та концентрації водню на вході мембрани  $C_N^0$ .

Вивчені умови з'явлення максимумів на кривих проникнення. Диференціюючи рівняння (3) по  $\tau$  і зрівняв результат до нуля, одержали формулу для визначення часу досягнення струму максимуму:

$$\sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \frac{a_k^+ S_k^+ (S_k^+ - \mu)}{(\lambda + \mu) (\lambda + \mu - S_k^+)} \exp [ (\lambda + \mu - S_k^+) \tau_{\text{max}} ] - 1 = 0 \quad (11)$$

За формулою (11) були здійснені чисельні розрахунки для різних значень  $\lambda$ . Вони відображені на рис.2 у вигляді залежностей  $\tau_{\text{max}} = f(\lambda)$  і  $I_{\text{max}} = f(\lambda)$ . Знайдені за допомогою компютера параметри апроксимації прямої  $\tau_{\text{max}} = f(\lambda)$  дали можливість одержати емпіричну формулу для визначення параметру  $\lambda$  за відомою з дослідів величиною  $t_{\text{max}}$ :

$$\lambda = 22,23 \exp [ \pi^2 t_{\text{max}} D_N / L^2 ] \quad (12)$$

В дисертації розглянуто випадок, коли поряд з процесом об'ємного захвату водню дефектами структури твердої фази, існує також його взаємодія з пастками іншої природи. Кінетична схема для

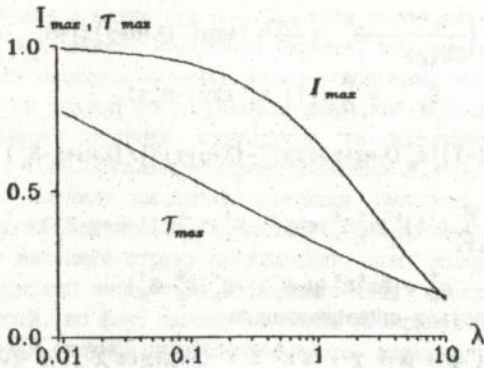


Рис. 2. Залежність часу досягнення максимальної величини струму проникнення водню  $\tau_{max}$  та його значення  $I_{max}$  від параметру  $\lambda$ , який характеризує швидкість захвату

такого випадку послідує два паралельних шляхи

$$\begin{aligned}
 N_{\text{грат}} \xrightarrow[k_2]{k_1} N_{\text{паст}} \\
 N_{\text{грат}} \xrightarrow{k_3} N_{\text{паст}}
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

де  $k_3$  - константа швидкості необоротного захвату. Дифузійна задача для (13) приймає вид

$$\begin{aligned}
 \partial g / \partial \tau + \partial V / \partial \tau &= \sigma^2 g / \partial z^2 \\
 \partial V / \partial \tau &= \lambda g - \mu V \\
 \partial W / \partial \tau &= \chi g \\
 g(z, 0) &= 0 \quad \tau = 0 \quad 0 \leq z \leq 1 \\
 g(0, \tau) &= 0 \quad \tau \geq 0 \quad z = 0 \\
 g(1, \tau) &= 1 + [(\lambda + \chi / \mu)] \exp[-(\lambda + \mu + \chi)\tau] \quad \tau > 0 \quad z = 1
 \end{aligned}
 \tag{14}$$

У формулі (14) нові позначення:  $W = \theta N_n / C_n^0$ ;  $\chi = k_3 N_n I^2 / D_n$ ,  $\theta_n$  і  $N_n$  - відповідно, ступінь заповнення та кількість необоротних пасток.

Шляхом розв'язання задачі дифузії (14) операційним методом, було одержано рівняння для струму проникнення водню в розгляненому випадку виду

$$I(\tau) = \frac{\mu}{\mu + \lambda + \chi} \left\{ \frac{\chi^{1/2}}{\text{Sh}(\chi)^{1/2}} S_{1,2} + \frac{\lambda + \chi}{\mu} [\exp[-(\lambda + \mu + \chi)\tau] + S_{3,4} - S_{5,6}] \right\}, \quad (15)$$

$$S_{1,2} = \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k a_k^{\pm} \exp(-S_k^{\pm} \tau) \quad (16)$$

$$S_{3,4} = \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k a_k^{\pm} (\lambda + \mu + \chi) \exp[-(\lambda + \mu + \chi)\tau] / (\lambda + \mu + \chi - S_k^{\pm}) \quad (17)$$

$$S_{5,6} = \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k (a_k^{\pm} S_k^{\pm}) \exp[-S_k^{\pm} \tau] / (\lambda + \mu + \chi - S_k^{\pm}) \quad (18)$$

Тут

$$a_k^{\pm} = [2\pi^2 k^2 (\mu - S_k^{\pm})] / S_k^{\pm} (S_k^{\mp} - S_k^{\pm}) \quad (19)$$

де  $S_k^{\pm}$  визначається співвідношенням

$$S_k^{\pm} = (1/2) [\lambda + \mu + \chi + \pi^2 k^2 \pm \sqrt{(\lambda + \mu + \chi + \pi^2 k^2)^2 + 4\mu\lambda}] \quad (20)$$

Формула (15) також надто громіздка для аналізу, тому обмежились лише обговоренням чисельних розрахунків струмів проникнення. На рис. 3 наведені розрахунки за формулою (15) для постійних ве-

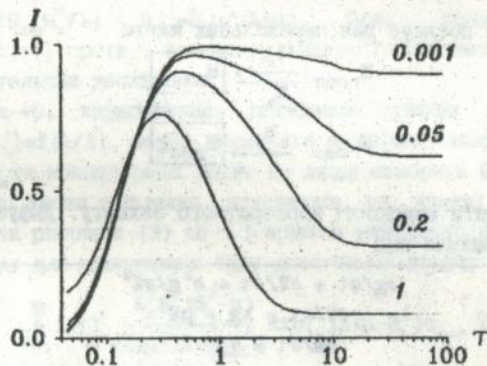


Рис. 3. Залежності струмів проникнення водню від часу у відносних одиницях. Випадок накладення оборотного і необоротного захвату водню дефектами структури твердої фази. Обчислено за формулою (15) для  $\mu=0,1$ ;  $\lambda=0,1$ . Параметр  $\chi$  вказан на рисунку

личин параметрів  $\lambda$  і  $\mu$ , які характеризують оборотний захват водню, та при варіюванні величини  $\chi$ , яка визначає швидкість необоротної взаємодії. З рисунка видно, що величина константи швидкості необоротного захвату суттєвим чином впливає на стаціонарний

струм проникнення водню при  $t \rightarrow \infty$ . Крім того, змінюється величина струму максимуму кінетичної кривої, однак його положення відносно часу свого досягнення залишається практично незмінним.

У п'ятому розділі обговорюються дані по дослідженню абсорбції водню різними за своєю структурою та властивостями сталями марок 85ГХ і ІОСП. Сталеві мембрани товщиною 0,4-0,5 мм і робочою площею 1 см<sup>2</sup> служили дослідними зразками. Виявлено, що часові залежності струмів проникнення водню мають екстремум (рис. 4). Відзначено, що максимум струму проникнення при збільшенні густини струму поляризації зміщується до меншого часу спостереження. Наляжить вказати, що факт впливу величини поляризуючого струму на час досягнення струмом проникнення свого максимального значення раніше експериментально не відзначався. Цей результат вказує на зміну механізму абсорбції водню при варюванні густини поляризуючого струму.

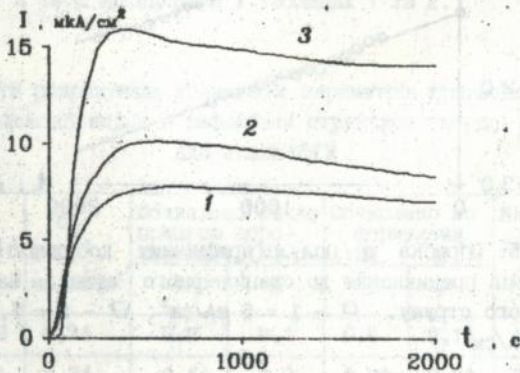


Рис. 4. Залежності струмів проникнення водню від часу для сталі 85ГХ при малих величинах густини поляризуючого струму. 1,2,3 - відповідно для 5; 7,5; 18 мА/см<sup>2</sup>

При дослідженні кінетики взаємодії водню з дефектами структури твердої фази пастки, які присутні в об'ємі металу, класифікуються на оборотні та необоротні. За допомогою методик першого та другого проникнень показано, що для сталі ІОСП при першому проникненні відбувається заповнення необоротних пасток воднем і

крива проникнення має S-подібну залежність. При другому проникненні характер залежності струм-час набуває екстремальний характер, який не змінюється при наступних циклах проникнення. Отже, при другому проникненні надходить інформація відносно кінетики захвату та звільнення водню з оборотних пасток. У випадку використання мембран із сталі 65ГХ заповнення необоротних пасток відбувається лише при другому проникненні. Експериментальна крива водневого проникнення при першому циклі виявляє максимум, який свідчить про наявність процесів захвату та звільнення водню з оборотних пасток.

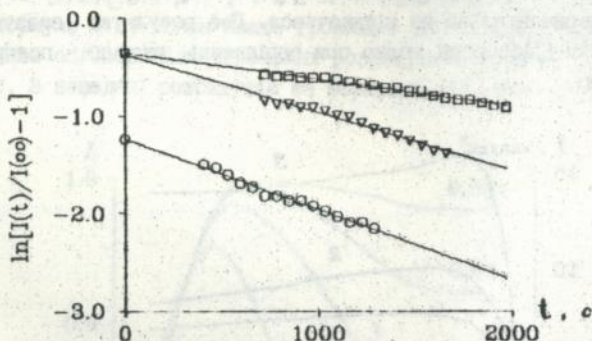


Рис. 5. Обробка в напівлогарифмічних координатах відрізків спаду струмів проникнення до стаціонарного стану. Малі величини поляризувального струму.  $\square$  -  $i = 5 \text{ mA/cm}^2$ ;  $\nabla$  -  $i = 7,5 \text{ mA/cm}^2$ ;  $\circ$  -  $i = 18 \text{ mA/cm}^2$

При малому часі спостереження, коли процеси взаємодії водню з дефектами структури ще не виявляються, кінетичні криві струмів проникнення не відрізняються від класичних. Це дає можливість розраховувати коефіцієнт дифузії водню  $D_H$  та концентрацію водню на вході мембрани  $C_H^0$  із графіку  $\ln[i(t)t^{1/2}]$  проти  $1/t$ . Дослідні дані обробляли у цих координатах. Із кута нахилення прямих визначали  $D_H$ , а із відрізків, які відскакуються ними на осі ординат -  $C_H^0$ .

Слід відзначити якісний збіг форми експериментальних кривих

рис. 4 та форми теоритичної кривої узагальненої моделі для малих величин константи звільнення водню із пасток -  $\mu$  (рис. 1а). Отже, для обробки дослідних даних користувались апроксимацією (9) загального рівняння струму проникнення для малих  $\mu$ . Експериментальні криві обробляли у координатах  $\ln[i(t)/i(\infty)-1]$  проти  $t$ . За  $i(\infty)$  приймали значення струму проникнення водню при великому часі спостереження коли він стає незмінним. Результати цієї обробки відображені на рис. 5. Із рисунка видно, що в достатньо широкому інтервалі часу графіки мають прямолінійний характер. Параметри захвату та звільнення водню пастками визначали з одержаних прямих. Із кута нахилення знаходили  $(\lambda+\mu)$ , а із відрізка, який відсікається на осі ординат -  $\lambda/(\lambda+\mu)$ . Отже, обробка однієї експериментальної кривої таким способом дозволяє визначити параметри  $\lambda$  та  $\mu$ , які характеризують швидкість захвату та звільнення водню дефектами структури твердої фази. Результати чисельних розрахунків констант  $\lambda$  та  $\mu$  відображені у таблицях 1 та 2.

Таблиця 1

Результати розрахунків кінетичних параметрів процесів дифузії та взаємодії водню з дефектами структури твердої фази для сталі 65ГХ

Густина струму поляризації, $\text{mA}/\text{cm}^2$	$D_H \cdot 10^6$ , $\text{cm}^2/\text{с}$	$C_H^0$ , $\text{моль}/\text{cm}^3$	Обчислено за допомогою апроксимації (9)		Обчислено за формулами (12) (22)		$Nk_1$ , $\text{с}^{-1}$	$k_2$ , $\text{с}^{-1}$
			$\lambda$	$\mu$	$\lambda$	$\mu$		
5	2,38	1,74	0,2	0,1	0,2	0,15	1,9	0,95
7,5	2,31	2,34	0,44	0,2	0,22	0,22	2,77	1,85
18	2,82	3,08	0,19	0,45	0,25	0,48	2,82	5,08

Константа швидкості звільнення водню із пасток  $\mu$  може бути визначена при відомому значенні  $\lambda$  з величини стаціонарного струму проникнення

$$i(\infty) = \frac{nFD_H C_H^0}{L} \frac{\mu}{\lambda + \mu} = i_{к.л}(\infty) \frac{\mu}{\lambda + \mu} \quad (21)$$

де  $i_{к.л}(\infty) = nFD_H C_H^0 / L$  - стаціонарний струм проникнення без урахування процесу взаємодії. Розрахункова формула для  $\mu$  слідує з (21) і

має вид

$$\mu = \frac{\lambda}{1_{\text{кл}}(\omega)/1(\omega)-1} \quad (22)$$

Результати розрахунків за формулами (12) и (22) відображені в таблицях 1 та 2. Відзначимо, що значення параметрів  $\lambda$  та  $\mu$ , визначені різними способами, мало відрізняються. Це доказує працездатність апроксимації для розглядаемого випадку.

Таблиця 2

Результати розрахунків кінетичних параметрів процесів дифузії та взаємодії водню з дефектами структури твердої фази для сталі ІОСП

Густина струму поляризації $i_p$ , МА/СМ	$D_H \cdot 10^4$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$C_H^0 \cdot 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>	Обчислено за допомогою апроксимації (9)		Обчислено за формулами (12) (22)		$Nk_1 \cdot 10^{+4}$ , $\text{с}^{-1}$	$K_2 \cdot 10^{+4}$ , $\text{с}^{-1}$
			$\lambda$	$\mu$	$\lambda$	$\mu$		
5	5,33	1,58	0,12	0,05	0,08	0,12	3,33	2,33
5*	4,40	2,01	0,20	0,04	0,15	0,08	5,50	1,65
15	8,28	1,22	0,01	0,05	0,01	0,05	0,52	2,59

\* - для підвищеної концентрації активатора наводнювання

Одержані різними способами параметри  $\lambda$  та  $\mu$  дозволяють шляхом розрахунків за загальним рівнянням для струму проникнення водню через металеву мембрану порівнювати форму теоретичної залежності  $I(\tau)$  із спостережаною в експерименті. Таке порівняння показано на рис. 6 та 7, де наведені у відносних величинах експериментальні залежності струмів проникнення водню для сталей 65ГХ та ІОСП, відповідно, а також теоретична залежність  $I(\tau)$ , обчислена за загальним рівнянням. Для перерахування дослідних результатів у безрозмірну форму використовувались значення  $D_H$  і  $C_H^0$ , які були одержані з апроксимації для малого часу спостереження. З рисунка видно, що більшість експериментальних даних добре узгоджується з теоретичною залежністю. Цей результат може розглядатись як один з доказів працездатності узагальненої моделі взаємодії водню з оборотними пастками у металах.

Таким чином, наведені у цьому розділі результати показують, що розроблений метод обробки дослідних даних, який базується на

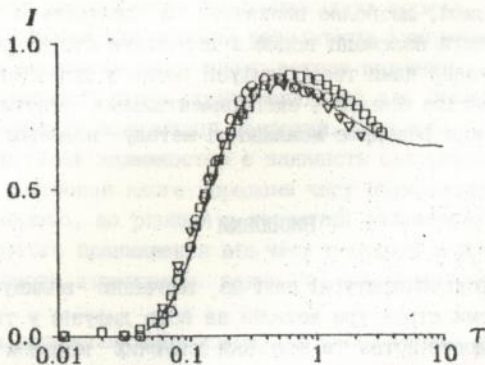


Рис. 6. Експериментальні та теоретична залежності струмів проникнення водню від часу для сталі 65ГХ у відносних координатах. Суцільна лінія відображає теоретичну криву для  $\lambda = 0,25$  і  $\mu = 0,45$ . Позначення відповідають рис. 5

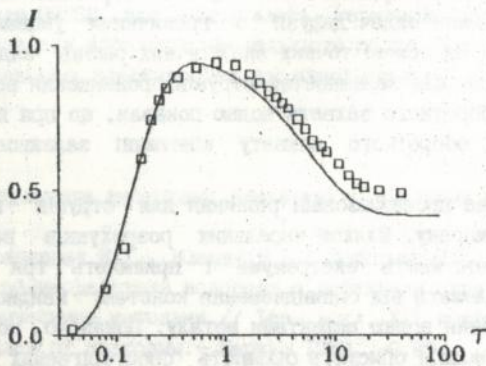


Рис. 7. Експериментальна ( $\square$ ) і теоретична (суцільна лінія) залежності струмів проникнення водню від часу для сталі ІОСП у відносних координатах.  $I_{\text{пол}} = 5 \text{ MA/CM}^2$ .  $\lambda = 0,1$ ,  $\mu = 0,07$

узагальненні моделі, дозволяє визначити з достатньою надійністю кінетичні константи взаємодії водню з дефектами структури твердої фази. Запропонована нами теорія дифузії водню у дефектних середовищах якісно пояснює більшість експериментальних кінетичних кривих, у значній мірі розширює можливості методу водневого проникнення.

## ВИСНОВКИ

1. Обговорені літературні дані по вивченню впливу взаємодії водню з дефектами структури металів на його дифузю у твердій фазі. Розглядені достоїнства та недоліки існуючих моделей транспорту, які враховують процеси взаємодії. Відзначено, що цілий ряд експериментальних результатів не мають теоретичного обґрунтування і не описуються відомими теоріями дифузії водню через металеві мембрани.

2. Розроблені дві математичні моделі взаємодії водню з мікроредфектами структури металу, які ураховують оборотний захват водню та поєднання оборотного захвату з необоротним. Моделі збудовані на розв'язанні задач дифузії з граничними умовами, які є функціями часу. На основі точних аналітичних рішень задач дифузії одержані рівняння для залежностей струмів проникнення водню. Аналіз впливу необоротного захвату водню показав, що при його накладенні на процес оборотного захвату кінетичні залежності значно ускладнюються.

3. Детально проаналізовані рівняння для струмів проникнення водню через мембрану. Шляхом чисельних розрахунків встановлено, що кінетичні криві мають екстремуми і приймають три характерні форми. Вони залежать від співвідношення констант швидкостей захвату та звільнення водню дефектами металу. Показано, що розроблені узагальнені моделі описують більшість спостережуваних в експерименті кінетичних кривих і дають коректне пояснення появи на них екстремумів струму іонізації водню.

4. Запропоновані способи обробки дослідних кривих з метою визначення основних кінетичних констант, які характеризують процеси взаємодії водню з пастками металів та сплавів. Способи збудовані на дослідженні апроксимації для струму проникнення водню і на аналізу умов появи екстремумів на експериментальних кривих.

Знайдено меж застосування апроксимаційних формул, обговорено діагностичні графіки для обробки результатів вимірювань.

5. За допомогою дифузійного методу водневого проникнення досліджені залежності струм проникнення-час для сталей 65ГХ та ІОСП при різних умовах поляризації мембрани. Виявлено, що характерною особливістю таких залежностей є наявність екстремуму струму проникнення, положення якого упродовж часу обумовлено рядом факторів. Встановлено, що різниця у характері залежностей струмів першого та другого проникнення від часу пов'язані з процесами необоротної взаємодії атомарного водню з об'ємними недосконалотами металу.

6. За допомогою запропонованих математичних моделей та апроксимацій загального рівняння для струму проникнення визначені кінетичні параметри взаємодії водню з дефектами структури металів, коефіцієнт дифузії водню у ґратках. Проведено порівняння дослідних та теоретичних кривих струмів проникнення для сталей 65ГХ та ІОСП. Їх добрий збіг свідчить про адекватність розроблених моделей взаємодії водню з дефектами структури твердої фази.

7. Методом електрохімічної екстракції досліджена абсорбція водню сталлю 09Г2С, яка підлягала термічній обробці у різних умовах. Знайдена кореляція між кількістю водню у металі та зниженням механічних властивостей дослідної сталі.

Основні результати дисертації викладені у наступних публікаціях:

1. Крапивный Н.Г., Клешня В.Б., Соборницкий В.И. Изучение процессов взаимодействия водорода с дефектами структуры металлов электрохимическими методами // Тез. докл. XII конференции по защите металлов от коррозии. - Пермь, 1990, -С.60.

2. Крапивный Н.Г., Клешня В.Б., Соборницкий В.И. Учет конечной скорости распространения концентрационной волны водорода при его диффузии в металлах // Электрохимия. - 1992, Т.28, №3. - С.451-455.

3. Ахметов Т.З., Муқанов Д.С., Бейсембаева Г.А., Клешня В.Б., Крапивный Н.Г. Изучение абсорбции водорода при коррозии стали в сероводородсодержащих средах // Физ. хим. механика матер. - 1992.

Т.28, №3.- С.44-50.

4. Клешня В.Б., Крапивный Н.Г. Изучение кинетики взаимодействия водорода с дефектами структуры металлов // Физ. хим. механика матер.- 1992. Т.28, №5.- С.23-27.

5. Ахметов Т.З., Бейсембаева Г.А., Соборницкий В.И., Клешня В.Б., Минагуреева Н.Н., Крапивный Н.Г. Многофункциональная электрохимическая ячейка для изучения поведения водорода в металлах // Рук. деп. в УкраинТЭИ N II26-УК92 от 23.07.92., 8с.

6. Крапивный Н.Г., Ахметов Т.З., Бейсембаева Г.А., Клешня В.Б. Абсорбция водорода при коррозии сталей в сероводородсодержащих средах // Тез. докл. I-го Международного семинара "Металл-водород".- Донецк, 1992,- С.108-109.

7. Большаков В.И., Дейнеко Л.Н., Рычагов В.Н., Крапивный Н.Г., Минагуреева Н.Н., Клешня В.Б. Кинетика взаимодействия водорода с дефектами структуры сталей // Тез. докл. I-го Международного семинара "Металл-водород".- Донецк, 1992,- С.59-60.

8. The new approach to description of the interaction between hydrogen atoms and defects of structure in metals / Krapiwnyi N.G., Kleshnja V.B., Minagureeva N.N., Sobornitski V.I. // Fract. Mechanics: Success. and Probl. Abstr. 8-th Conf. Fract. ICF-8, Kiev, June 8-14, 1993.- Kiev,- 1993.- P.305-306.

9. Клешня В.Б., Крапивный Н.Г. Анализ обобщенной модели взаимодействия водорода с дефектами структуры твердой фазы // Физ. хим. механика матер.- 1993. Т.29, №5.- С.18-22.

10. The modern theories of the hydrogen transport through the metals during surface electrochemical treatment / N. Krapiwnyi, V. Kleshnja // Abstr. 44-th Meeting Intern. Soc. Electroch., Berlin, September 5-10, 1993.- Berlin,- 1993.- P.347.

ДОСЛІДЖЕННЯ АБСОРБЦІЇ ВОДНЮ МЕТАЛАМИ ТА СПЛАВАМИ НЕСТАЦІОНАРНИМИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИМИ МЕТОДАМИ.

Відповідальний за випуск Молчанова Н.Р.  
Підписано до друку 12.10.93. Формат 60x84 1/16. Папір друкарський.  
Офсетний друк. Умовн. друк. арк. 0,93. Умовн. фарб. відб. 0,93. Тираж 70.  
Замовлення № 6820. Замовлене.  
Видавничо-поліграфічне орендне підприємство "Дніпро".  
ВПОП "Дніпро" 320070, м. Дніпропетровськ, вул. Серова, 7.

462997

AB 28.585

**AB 28.585**