

УДК: 669.02/09:669.788:669.12

**Э.В.Приходько, В.Ф.Мороз, Е.Н.Ворона, Н.Е.Ходотова****РАСТВОРИМОСТЬ ВОДОРОДА В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА.**

Изучена растворимость водорода в сплавах на основе железа. Установлена связь растворимости водорода с интегральными параметрами физико-химической модели металлических расплавов с ОЦК-подобной структурой ( $d$ ,  $Z^V$  и  $\text{tg}\alpha$ ) в виде полуэмпирических моделей. Использование полученных моделей даст возможность на численном уровне прогнозировать поведение водорода в расплавах на основе железа.

**Современное состояние вопроса.**

Как известно, растворимость водорода зависит от температуры, структурного и агрегатного состояния железа и сплавов на его основе [1–3]. Растворимость водорода в ОЦК-решетке железа ( $\alpha$ -Fe) выше  $145^\circ\text{C}$  при атмосферном давлении наиболее точно описывается уравнением:

$$\lg[\text{H},\%] = -\frac{1420}{T} - 2,370 \quad (1)$$

В  $\gamma$ -Fe с ГЦК-решеткой в интервале температур  $910$ – $1400^\circ\text{C}$  при атмосферном давлении для растворимости водорода рекомендуется уравнение:

$$\lg[\text{H},\%] = -\frac{1390}{T} - 2,226 \quad (2)$$

При температурах  $1535$  –  $2000^\circ\text{C}$ , т.е. жидком состоянии, растворимость водорода при  $P = 1$  ат. (100 кПа) в железе выражается уравнением:

$$\lg[\text{H},\%] = -\frac{1750}{T} - 1,677 \quad (3)$$

Следует отметить, что в литературе приводится множество уравнений растворимости водорода в зависимости от температуры и фазового состояния железа типа  $\lg[\text{H}] = A + B/T$ , отличающиеся коэффициентами  $A$  и  $B$ . Растворимость водорода в жидком железе при  $1600^\circ\text{C}$ , определенная различными авторами, колеблется в пределах от  $2,19 \cdot 10^{-4}$  до  $2,76 \cdot 10^{-4} \%$ , а за наиболее достоверное принимают значение растворимости, равное  $2,45 \cdot 10^{-4} \%$  ( $27,4 \text{ см}^3 \text{ H}_2/100 \text{ г}$  металла) [1].

В твердых фазах железа и стали при одинаковых условиях насыщения в зависимости от структуры последних поглощается различное количество водорода ( $\text{см}^3 \text{ H}_2/100 \text{ г}$ ) [2, 3]:

мартенсит	– 6,9
троостит	– 15,9
сорбит	– 46,5
нормализованная структура (ферритно–перлитная смесь)	– 25,0

На поведение водорода существенно влияют примеси и легирующие добавки. Так, по данным [4, 5], введение добавок Ti, V, Nb, Cr, Mn и Ni способствуют растворению водорода, а добавки Cu, Co, Mo, Sn, W, Ge, Al, S, P, Si, B и C снижают растворимость.

Обычно для расчетов растворимости водорода и его активности в металлических расплавах используют метод вагнеровских параметров взаимодействия ( $e_{\text{H}}^{\gamma}$  или  $\epsilon_{\text{H}}^{\text{i}}$ ).

В общем виде растворимость водорода в расплаве сложного состава (стали, сплавы) на основе железа описывается выражением [6]:

$$\lg[\% \text{H}] = -\frac{1900}{T} - 1,577 + \frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2} - \left( \frac{3250}{T} - 0,75 \right) \sum \left( e_{\text{H}(1873)}^{\text{Me}} \cdot [\% \text{X}] \right) \quad (4)$$

Следует отметить, что формализм Вагнера, основанный на разложении  $\lg f_i$  в ряд Тэйлора около точки, соответствующей чистому растворителю, не всегда применим для реальных неразбавленных растворов и вызывает необходимость определения новых значений параметров взаимодействия для каждой группы вновь изучаемых расплавов. Кроме того, значения этих параметров приводимые различными исследователями и авторами [7–13], имеют значительные колебания.

Для расчета активности и растворимости элементов металлоидов используется предложенный Э. Шюрманом метод эквивалентных концентраций. Влияние легирующих добавок на растворимость водорода в широком интервале концентраций этим методом хорошо описывается прямой зависимостью [4]:

$$\lg[\% \text{H}]_{\text{Fe}} = -\frac{1904}{T} + 6,41 - \left( -\frac{28,9}{T} + 0,0087 \right) \cdot [\% \text{V}]^3, \quad (5)$$

где  $[\% \text{V}]^3 = [\% \text{V}] + 0,15[\% \text{Ni}] + 0,16[\% \text{Mn}] - 0,10[\% \text{Co}] + 3,62[\% \text{Ti}] + 0,61[\% \text{Nb}] + 0,43[\% \text{Cr}] + 1,08[\% \text{Zr}] - 0,70[\% \text{Zn}] - 3,43[\% \text{Si}] - 1,97[\% \text{Al}] - 2,63[\% \text{P}] - 2,29[\% \text{S}] - 8,55[\% \text{C}] - 6,58[\% \text{B}] - 1,32[\% \text{Ge}] - 0,79[\% \text{W}] - 0,26[\% \text{Mo}] - 0,11[\% \text{Cu}] - 0,54[\% \text{Ta}]$ .

Этот метод расчета также имеет ряд допущений и ограничений.

Поиск и разработка альтернативных как теоретических, так и полуэмпирических методов расчета активностей и растворимостей элементов продолжается и является актуальным.

### **Изложение основных материалов исследования.**

С использованием интегральных параметров ( $d$ ,  $Z^{\gamma}$  и  $\text{tg} \alpha$ ) физико-химической модели металлических расплавов с ОЦК-подобной структурой изучена связь растворимости водорода в железе и сплавах на его основе с особенностями межатомного взаимодействия в расплавах.

Анализ приведенных в работе [3] данных по растворимости водорода при температуре 1600<sup>0</sup>С в бинарных расплавах на основе железа (Fe–Me, где Me–B, C, Si, Ti, Cr, Ni, Ge, Nb, Zr, Mo, Ta, W) позволяет установить ее

связь с интегральными параметрами в виде регрессионного уравнения для всех систем (табл.1):

$$[H], \text{ см}^3/100 \text{ г} = -380,866 + 95,167d + 16,059Z^Y + 1358,491\text{tg}\alpha \quad (r=0,848) \quad (6)$$

Сопоставление экспериментальных и рассчитанных по уравнению (6) значений растворимости водорода представлено на рис. 1. Следует отметить, что растворимость водорода в каждой отдельной двойной системе описывается уравнением типа:

$$[H] = a_0 + a_1d + a_2Z^Y \quad (7)$$

с высокими, как видно из табл. 2, коэффициентами корреляции.

Таблица 1. Состав некоторых сплавов Fe–Me, интегральные параметры и растворимость водорода при  $t=1600^\circ\text{C}$

Fe– Me	CMe, %	[H], см <sup>3</sup> /100 г	d· 10 <sup>-1</sup> , нм	Z <sup>Y</sup> , e	tgα	[H] <sub>p</sub> , см <sup>3</sup> /100 г
Fe–Ni	0	28,24	2,8274	1,1360	0,0880	26,00
	9,27	28,91	2,8277	1,2837	0,0898	30,84
	13,01	29,45	2,8279	1,3344	0,0905	32,63
	21,12	31,73	2,8284	1,4266	0,0921	36,33
	27,97	34,69	2,8291	1,4850	0,0934	39,10
Fe–Cr	14,18	29,45	2,8269	1,5317	0,0847	27,82
	27,04	32,13	2,8284	1,7826	0,0817	27,92
Fe– Nb	7,01	29,04	2,8660	1,2686	0,0869	30,31
	11,06	29,71	2,8851	1,3437	0,0863	32,52
	17,14	31,87	2,9116	1,4537	0,0852	35,31
	25,09	34,15	2,9417	1,5913	0,0838	38,48
Fe–Zr	4,91	29,71	2,8717	1,2166	0,0876	30,97
	9,51	32,27	2,9092	1,2904	0,0872	35,18
	12,78	36,17	2,9338	1,3417	0,0868	37,80
	20,96	47,06	2,9894	1,4650	0,0860	43,98
	24,94	59,03	3,0141	1,5218	0,0856	46,70
	32,10	75,83	3,0554	1,6172	0,0849	51,21

Зависимость, аналогичная вышеприведенной (6), установлена и для коэффициента активности водорода:

$$\text{lg}f_{\text{H}} = 1,336 - 0,819d + 0,683Z^Y + 2,04\text{tg}\alpha \quad (r=0,84) \quad (8)$$

Как и в случае с растворимостью, активность водорода для отдельных систем имеет более тесные корреляционные связи с параметрами меж-атомного взаимодействия.

Так, приведенные в работе [16] данные по активности при разной температуре водорода в системе Fe–Al (рис. 2) описывается уравнением:

$$\text{lg}f_{\text{H}} = 0,322 + 0,598Z^Y - 0,00067t \quad (r=0,98) \quad (9)$$

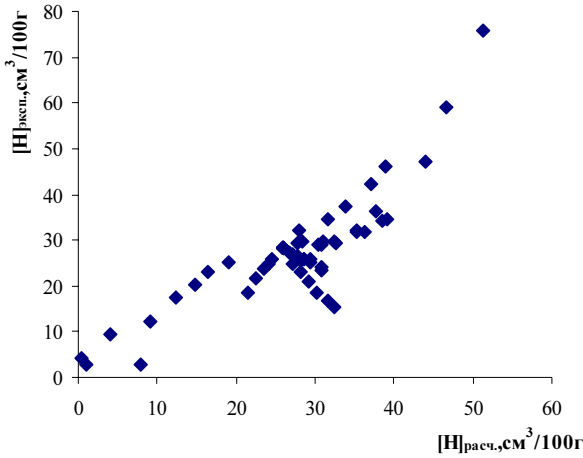


Рис.1. Сравнение экспериментальной и расчетной растворимости водорода в системах Fe–Me при  $t=1600^{\circ}\text{C}$

Таблица 2– Коэффициенты уравнения (7) для Fe–Me систем при  $1600^{\circ}\text{C}$

Система	Коэффициенты уравнения			$r$	Источник
	$a_0$	$a_1$	$a_2$		
Fe–Ni	–16840,4	5935,7	51,67	0,999	[13]
Fe–Cr	–2967,18	1057,6	4,39	1	— " —
Fe–Nb	471,41	–180,25	58,48	0,997	— " —
Fe–Zr	3220,54	–1439,79	774,41	0,993	— " —
Fe–Ti	1215,29	–505,33	212,61	0,999	— " —
Fe–Ta	2027,10	–785,787	196,16	1	— " —
Fe–C	4896,71	–884,99	–2082,99	0,996	— " —
Fe–B	–4617,97	1018,93	1553,99	0,999	— " —
Fe–Mo	673,58	–235,29	17,40	0,987	— " —
Fe–W	1900,66	–688,70	65,92	0,998	— " —
Fe–Si	23,25	16,14	–35,14	0,93	— " —
Fe–Ge	505,64	–135,52	–82,91	0,999	— " —
Fe–Al	0,0022	0,0019	–0,004	0,999	[15]
Fe–Ti	1281,25	–544,97	232,33	0,999	[16]
Fe–Nb	9,72	–5,76	9,39	1	[16]

Как отмечалось выше, значения вагнеровских параметров взаимодействия по данным разных авторов имеют значительный разброс. Анализ данных по  $e_{\text{H}}^{\text{Me}}$  для расплавов на основе железа, приведенных в работе [13] (табл.3) показал, что они тесно связаны с интегральными параметрами  $d$ ,  $Z^Y$  и  $\text{tg}\alpha$  металлов в Fe–Me корреляционным соотношением:

$$e_{\text{H}}^{\text{Me}} = 0,031 - 0,031d + 0,032Z^Y + 0,271\text{tg}\alpha \quad (r=0,958) \quad (9)$$

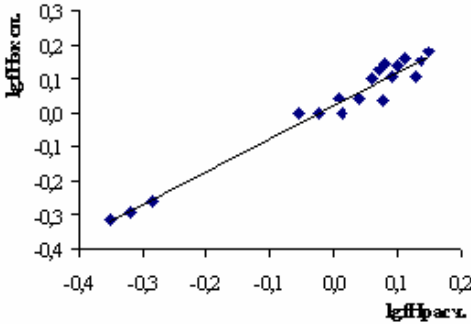


Рис.2. Сопоставление экспериментальных и расчетных значений активности водорода в системе Fe–Al

Сравнение рассчитанных по соотношению (9) значений с экспериментальными значениями  $\epsilon_{\text{H}}^{\text{Me}}$  приведены на рис.3.

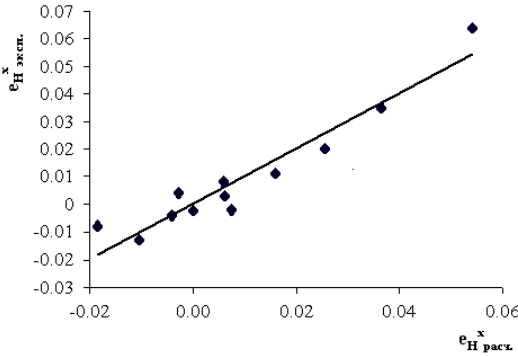


Рис.3 Связь экспериментальных и рассчитанных по уравнению (9) значений  $\epsilon_{\text{H}}^{\text{Me}}$  при 1600°C

Используя зависимость (9) нами были рассчитаны значения  $\epsilon_{\text{H}}^{\text{Me}}$  для остальных металлов [11]. Сравнение полученных значений с данными приведенными в работах [1, 11] для этих

металлов, подтвердило корректность полученных расчетом значений  $\epsilon_{\text{H}}^{\text{Me}}$ .

Таблица.3. Интегральные параметры межатомного взаимодействия металлов и значений  $\epsilon_{\text{H}}^{\text{Me}}$  в Fe–Me при 1600°C [13]

Элемент	$\epsilon_{\text{H}}^{\text{Me}}$	$d \cdot 10^{-1}$ , нм	$Z^Y$ , e	$\text{tg}\alpha$	$\epsilon_{\text{H}}^{\text{Me}}_{\text{расч.}}$
B	0,035	2,0420	0,5049	0,198	0,0366
C	0,064	1,1444	0,8472	0,118	0,0542
Si	0,02	2,0869	1,0986	0,091	0,0254
Mo	0,0029	3,1303	1,8176	0,055	0,0060
W	0,008	3,1864	1,8862	0,053	0,0059
Ge	0,011	2,4459	1,2496	0,080	0,0160
Cr	-0,002	2,8723	1,5147	0,066	0,0073
Ni	-0,0023	2,8611	0,9256	0,108	0,0000
Nb	-0,004	3,2874	1,5868	0,063	-0,0042
Ti	-0,013	3,2537	1,1761	0,085	-0,0105
Zr	-0,008	3,5903	1,3509	0,074	-0,0184
Ta	0,004	3,2964	1,6662	0,060	-0,0027

С использованием физико–химической модели металлических расплавов была исследована растворимость водорода в многокомпонентных сплавах, ферросплавах и сталях.

Так, растворимость водорода в 65 сплавах сложного состава на основе железа, содержащих Si, Cr, Ni, Co, Mo, Ta, Ti (табл.4) описывается уравнением:

$$[H] \cdot 10^4, \% = 19,805 + 29,654d - 3,345Z^Y - 720,792tg\alpha + 0,0189t \quad (r=0,81) \quad (10)$$

В железохромоникелевых сплавах [17] растворимость водорода связана с интегральными параметрами выражением:

$$[H], \text{см}^3 / 100\text{г} = 155,283 - 57,362d - 0,762Z^Y - 54,422tg\alpha + 0,0144t \quad (r=0,91) \quad (11)$$

Анализ имеющихся в научно–технической литературе данных по растворимости водорода в ферросплавах показал, что она достаточно тесно связана с интегральными параметрами межатомного взаимодействия.

Так, в феррохроме различного состава [18] растворимость водорода при давлении последнего 100 кПа описывается уравнением:

$$[H], \text{см}^3 / 100\text{г} = -276,64 + 119,36d - 19,01Z^Y - 947,55tg\alpha + 0,0533t \quad (r=0,994) \quad (12)$$

В расплавах силикомарганца разного состава [19] (Cu 18, Cu 45, Cu 65, Cu 75 и Cu 90) растворимость водорода описывается выражением:

$$[H], \text{см}^3 / 100\text{г} = 12927,81 - 572,15Z^Y - 130544,28tg\alpha \quad (r=0,97) \quad (13)$$

а в слитках, т.е. охлажденных расплавах тех же составов, выражением:

$$[H], \text{см}^3 / 100\text{г} = 752,73 - 32,22Z^Y - 7606,39tg\alpha \quad (r=0,73) \quad (14)$$

Таблица 4. Растворимость водорода в некоторых сплавах

Состав	$H \cdot 10^4, \%$	$d \cdot 10^{-1}, \text{нм}$	$Z^Y, e$	$tg\alpha$	$t, ^\circ\text{C}$
5,76Si 1,88Cr 3,77Ni 88,59Fe	20,66	2,6988	1,4508	0,0886	1600
4,62Si 1,91Cr 3,82Ni 89,65Fe	22,23	2,7176	1,4197	0,0885	1600
3,78Si 1,92Cr 3,85Ni 90,45Fe	23,18	2,7341	1,3948	0,0885	1600
2,86Si 1,94Cr 3,89Ni 91,31Fe	24,21	2,7537	1,3662	0,0884	1600
1,8Si 1,96Cr 3,93Ni 92,31Fe	25,05	2,7785	1,3309	0,0884	1600
0,8Si 1,98Cr 3,97Ni 93,25Fe	25,84	2,8043	1,2954	0,0883	1600
1,8Cr 3,6Ni 10,2Co 84,58Fe	22,57	2,8322	1,4190	0,0891	1600
1,82Cr 3,64Ni 8,9Co 85,64Fe	22,75	2,8317	1,4034	0,0890	1600
1,86Cr 3,71Ni 7,14Co 87,29Fe	23,21	2,8308	1,3785	0,0889	1600
1,64Cr 3,73Ni 18,2Co 76,43Fe	21,39	2,8355	1,5233	0,0899	1600
1,75Cr 3,5Ni 1,64Co 82,11Fe	22,93	2,8333	1,4533	0,0893	1600
1,85Cr 3,66Ni 8,5Co 85,99Fe	23,98	2,8315	1,3985	0,0890	1600

Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений растворимости приведены на рис.4.

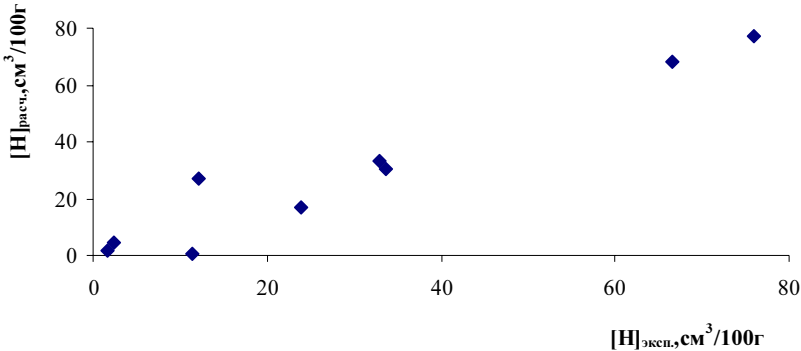


Рис.4. Зависимость экспериментальных значений растворимости водорода в расплавах силикомарганца от рассчитанных по уравнению (13)

В марганцевых ферросплавах исследованных в работе [20], содержание водорода в твердых образцах связано с интегральными параметрами соотношением:

$$[H] \text{ см}^3/100 \text{ г} = 80,23 + 38,23Z^Y - 1435,01 \text{tg}\alpha \quad (r=0,84) \quad (15)$$

#### Выводы.

Полученные в результате обработки экспериментальных данных по растворимости водорода в сплавах на основе железа и сталях физико-химические модели могут быть использованы для анализа процессов, связанных с растворением водорода как в жидких металлических расплавах, так и твердых растворах и сплавах, а также на численном уровне выполнять прогнозные оценки растворимости в них водорода.

1. *Морозов А.Н.* Водород и азот в стали. –М.: Металлургия, 1968. –283с.
2. *Поволоцкий Д.Я., Морозов А.Н.* Водород и флокены в стали. –М.: ГНТМ ЧЦМ, 1959. –С.184.
3. *Влияние легирующих элементов и структуры на сопротивление конструкционных сталей водородному охрупчиванию / С.А.Глованенко, В.Н.Зашев, Е.Б.Серебряная и др. // МиТОМ. –1978. –№1. –С.2–14.*
4. *Фромм Е., Гебхардт Е.* Газы и углерод в металлах. Пер. с немецкого. –М.: Металлургия, 1980. –712с.
5. *Лопухов Г.А., Кацов Е.З.* Дегазация металлургических расплавов // Итоги науки и техники. Теория металлургических процессов. – М.: ВИНТИ АН СССР, 1987. –Т.6. –С.3–67.
6. *Казачков Е.А.* Расчеты по теории металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1988. – 288с.

7. *Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н.* Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1986. –463с.
8. *Металлургия* дуговой сварки. Взаимодействие металла с газами. / И.К.Походня, И.Р.Явдошан, А.П.Пальцевич и др. –К.: Наукова думка, 2004. – 242с.
9. *Борнацкий И.И.* Теория металлургических процессов. –Киев – Донецк: Вища школа, 1978. –288 с.
10. *Явойский В.И., Явойский А.В.* Научные основы современных процессов производства стали. –М.: Металлургия, 1987. –184 с.
11. *Линчевский Б.И.* Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами. –М.: Металлургия, 1986. – 222с.
12. *Лопухов Г.А., Коцов Е.З.* Дегазация металлургических расплавов // Итоги науки и техники. Теория металлургических процессов. –М.: ВИНТИ АН СССР, 1987. –Т.6. –С.3–67.
13. *Растворимость* водорода в бинарных расплавах на основе железа / Нгиа Нгуен, В.И. Явойский, Л.Б.Костерев и др. // Изв. АН СССР. Металлы. –1972. –№4. –С.18–24.
14. *Соколов В.И., Ковальчук Л.А.* Расчет активности металлоидов (N, C, H, P, S) в металлических расплавах с использованием принципа эквивалентных концентраций // Изв. АН СССР. Металлы. –1990. –№6. –С.28–34.
15. *Растворимость* водорода в расплавах железа с алюминием / Е.С.Левин, Т.К.Костина, М.С.Петрушевский и др. // Изв. АН СССР. Металлы. –1974. – №2. –С.43–48.
16. *Карнаухов М.М., Морозов А.Н.* Растворение водорода в жидком железе и его сплавах с титаном, ниобием и танталом // Изв. АН СССР ОТН. –1948. –№12. – С.1845–1855.
17. *Бурyleв Б.П.* Определение растворимости водорода и азота в слитках углеродистой и легированной стали.
18. *Растворимость* водорода в жидком феррохроме / С.В.Безобразов, Ю.А.Данилович, Г.В.Чарушников и др. // Изв. АН СССР. Металлы. –1968. – №3. –С.65–69.
19. *Содержание* водорода в промышленных кремнистых ферросплавах / Б.А.Баум, Т.К.Костита, К.М.Шварев и др. // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. –1970. –№10. –С.56–59.
20. *Газы и неметаллические включения* в марганцевых ферросплавах / С.Ф.Топчий, И.А.Гаревских, В.С.Шитиков и др. // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. –1970. –№2. –С.53–57.

*Статья рекомендована к печати д.т.н., проф. Д.Н.Тогобицкой*