

МИКРОТВЕРДОСТЬ И ОХРУПЧИВАНИЕ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В РЕЗУЛЬТАТЕ КАТОДНОГО НАВОДОРОЖИВАНИЯ В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ САХАРИНА

В.А. Слежкин, Н.П.Нефедова

ФГБОУ ВПО «Калининградский государственный технический университет»,
236022, Россия, г. Калининград, Советский проспект, 1
E-mail: vslezhkin@mail.ru

Исследовано изменение хрупкости стали У10А и микротвердости поверхности стали 65Г вследствие катодной поляризации в 0,1 н растворе H_2SO_4 в присутствии сахарина в диапазоне плотностей тока от 5 до 60 мА/см². Установлено, что при плотностях тока 5 и 10 мА/см² и концентрациях до 0,1 г/л сахарин действует как ингибитор наводороживания стали. Показано, что в растворе H_2SO_4 при концентрациях более 0,1 г/л и всех исследуемых плотностях тока сахарин действует как стимулятор наводороживания стали У10А. В присутствии сахарина наводороживание стали 65Г при катодной поляризации в 0,1 н H_2SO_4 , как правило, приводит к существенному уменьшению микротвердости.

катодная поляризация, углеродистая сталь, микротвердость, водород, хрупкость

ВВЕДЕНИЕ

Различные аспекты взаимодействия водорода с металлами уже более 150 лет привлекают внимание широкого круга теоретиков и экспериментаторов. Не ослабевает интерес к этим исследованиям и в настоящее время, о чем свидетельствуют не только международные симпозиумы и конференции, но и все возрастающее число журнальных публикаций, периодически появляющиеся (как у нас, так и за рубежом) обзоры и монографии по "водородной" тематике [1-3]. В них затрагиваются как фундаментальные вопросы состояния водорода в металлах, природы аномально высокой диффузионной подвижности водорода в железе, палладии и других металлах, так и вопросы часто технологически неизбежного и во многих случаях нежелательного присутствия водорода в конструкционных материалах. В той или иной степени изучение реакции металлов на введение водорода связано с решением ряда проблем атомной, ядерной и водородной энергетики. Водород оказывает существенное влияние на физико-механические свойства металлов [3], в частности, на усталостную прочность [3-5]. Исключить его проникновение в металлы полностью не удастся из-за большого содержания водорода в атмосфере и при их работе в агрессивных средах, содержащих водород.

Например, для предотвращения проникновения водорода в стенки баллонов высокого давления, а также повышения коррозионной стойкости в качестве материалов применяют высокопрочные стали и сплавы, поверхность которых дополнительно подвергают химической или электрохимической обработке [1-6]. В процессе электролиза происходит наводороживание стенок баллона, приводящее к

водородному охрупчиванию. Для защиты от наводороживания в электролиты вводят ингибиторы наводороживания [2]. Подбор ингибиторов – задача, представляющая большой практический интерес. В частности, электроосаждение металлов из водных растворов сопровождается выделением водорода, который, проникая вглубь стальной основы, вызывает ее охрупчивание. Для защиты от наводороживания в электролиты вводят различные органические соединения [3]. В частности, при никелировании широко используется сахарин. В литературе [7] имеются сведения, что сахарин проявляет ингибирующее наводороживание действие. Нами было показано, сахарин может вести себя и как стимулятор наводороживания [8].

В настоящей работе исследовано действие сахараина в широком интервале концентраций на наводороживание углеродистой стали при катодной поляризации в 0,1 н растворе H_2SO_4 , т. е. в отсутствие формирования на катоде новой металлической фазы (без электроосаждения металла) и микротвердость поверхности стали 65Г. Электролитическое насыщение создает сверхравновесную концентрацию водорода в металле, приводящего прямо или косвенно к потере устойчивости кристаллической решетки перед началом фазовых превращений.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

О наводороживании судили по охрупчиванию образцов, представляющих собой отрезки стальной углеродистой проволоки марки У10А состава, %: С - (0,95-1,04); Mn - (0,15-0,35); Cr < 0,15; Si ≤ (0,30-0,35); Ni ≤ 0,2; S и P ≤ 0,02. Образцы подвергали перегибу на 180° до разрушения на приборе НГ-2. Затем вычисляли коэффициент охрупчивания: $\delta = [(N_0 - N) / N_0] \cdot 100\%$, где N_0 - число перегибов до разрушения исходных образцов, N – число перегибов до разрушения наводороженных образцов. Микротвердость термообработанных (HRC 45-47) плоских образцов толщиной 0,5 мм из стали 65Г следующего состава, %: С - 0,66; Mn - 0,86; Si - 0,22; Cr - 0,12 - определяли на приборе ПМТ-3 с нагрузкой на индентор 490 Н. Наводороживание образцов осуществляли в 0,1 н растворе H_2SO_4 катодной поляризацией с платиновым анодом в течение 30 мин при температуре 20 °С.

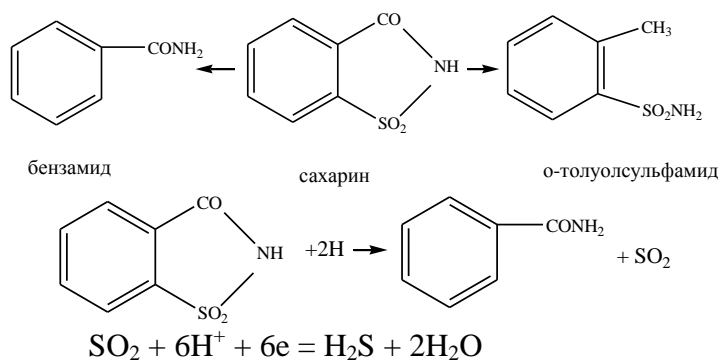
РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Результаты исследования наводороживания стали при концентрациях сахараина в интервале 0,05 – 1,2 г/л представлены на рис. 1. Как видно из приведенных данных, катодная поляризация в растворе серной кислоты приводит к сильному наводороживанию стальных образцов, коэффициент охрупчивания меняется от 41 до 51 % при плотностях тока поляризации 5-60 mA/cm^2 . Причем с увеличением плотности тока от 5 до 20 mA/cm^2 охрупчивание меняется незначительно.

Введение в раствор кислоты сахараина в концентрации от 0,05 г/л приводит к уменьшению наводороживания образцов при плотностях тока 5 и 10 mA/cm^2 . С увеличением плотности тока вплоть до 60 mA/cm^2 сахарин начинает действовать как стимулятор наводороживания, коэффициент охрупчивания возрастает с 51 до 69 % при плотности тока 60 mA/cm^2 . Дальнейшее увеличение концентрации сахараина приводит к еще большему увеличению наводороживания. Так, при 60

мА/см² и концентрации сахарина 1,2 г/л коэффициент охрупчивания увеличивается примерно в 1,4 раза.

Механизм действия сахарина можно раскрыть, учитывая, что сахарин, как показали Моцкуте и Бодневас [7], может в процессе электролиза при pH=4 разлагаться на бензамид и о-толуолсульфамид. Кроме того, как полагают Дубский и Козак [9], на катоде происходит гидрогенолиз сахарина с выделением SO₂ и последующим образованием сероводорода.



Таким образом, образующиеся продукты электролиза могут играть различную роль. О-толуолсульфамид известен как ингибитор наводороживания, а сероводород должен играть роль стимулятора наводороживания. В сильноокислой среде, какой и является раствор кислоты, видимо, будет интенсивно образовываться сероводород, что и приводит к наводороживанию стали.

Наиболее стабильные результаты наблюдаются при концентрации сахарина, начиная с 0,6 г/л, где рост коэффициента охрупчивания близок к

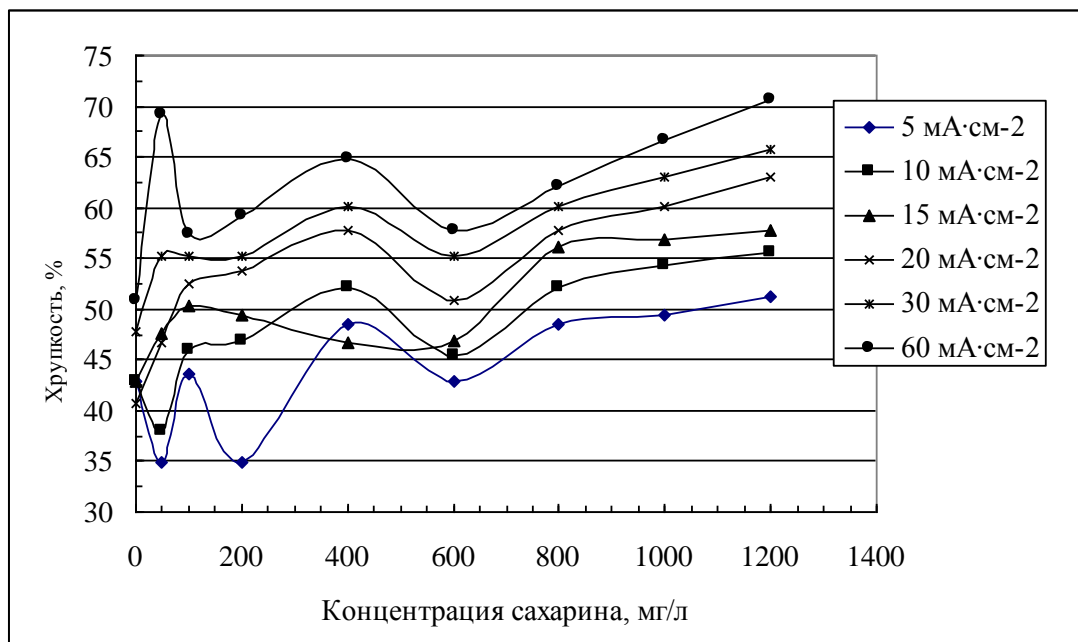


Рис. 1. Влияние концентрации сахарина на охрупчивание стали У10А в результате катодной поляризации в 0,1 н растворе H₂SO₄

Fig. 1. Concentration influence of saccharin on the embrittlement of the steel U10A as a result of cathodic polarization in 0.1 N H₂SO₄ solution

линейной зависимости. Видимо, при этих концентрациях не столь существенно проявляется уменьшение концентрации сахараина вследствие его расходования при электролизе, причем, чем больше плотность тока, тем выше наводороживание.

На рис. 2 представлены результаты изменения микротвердости поверхности образцов из стали 65Г в результате катодной поляризации. Как видно из хода графиков, микротвердость поверхности поляризованной стали увеличивается до плотности тока примерно 30 мА/см^2 , а затем она незначительно уменьшается. Известно, что водород может растворяться в кристаллической решетке железа, а также заполнять микропустоты, создавая в них достаточно высокое давление, что приводит к упругой и пластической деформации окружающих областей металла. Соотношением этих факторов можно объяснить изменение микротвердости. В частности, происходит ее увеличение.

Положительная ионизация водородного атома обращает его в протон. Взаимодействие этой частицы с кристаллической решеткой металла и с дефектами этой решетки будет уже иным, чем взаимодействие атома. Это существенно затрудняет исследование природы процессов, которые лежат в основе формирования тех или иных свойств металла во время его пластического деформирования.

В присутствии сахараина катодная поляризация стали приводит к резкому уменьшению микротвердости, что можно объяснить сильным наводороживанием и сильной пластической деформацией областей металла вблизи микрополостей, заполненных водородом, а также накоплением водорода вблизи дислокаций – линейных дефектов кристаллической решетки. При высоких плотностях поляризации твердость увеличивается, достигая примерно исходного уровня. По-видимому, в этот момент начинает сказываться действие водорода, находящегося в кристаллической решетке.

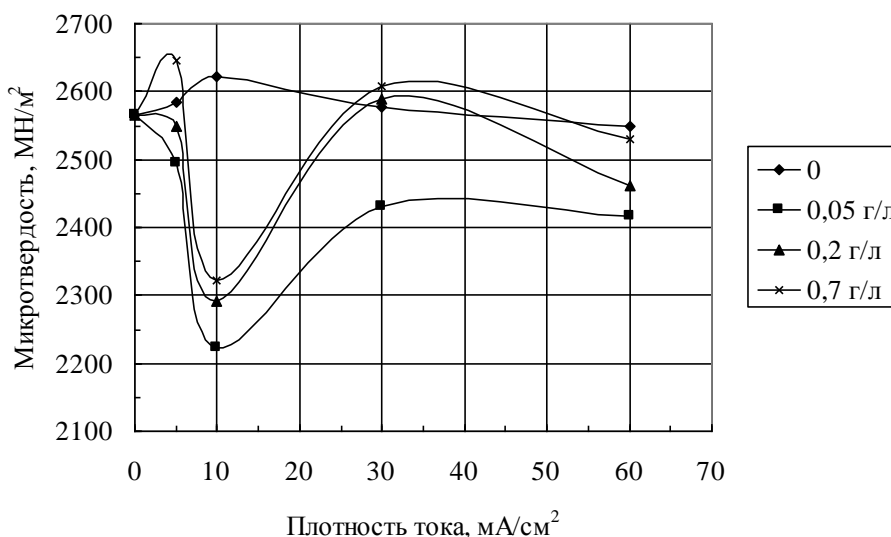


Рис. 2. Влияние концентрации сахараина и плотности тока катодной поляризации в 0,1 N растворе H_2SO_4 на микротвердость поверхности стали 65Г

Fig. 2. The influence of concentration of saccharin and current density cathodic polarization in 0.1 N of H_2SO_4 solution on microhardness the 65G steel surface

ВЫВОДЫ

Таким образом, установлено, что при катодной поляризации в 0,1 н растворе H_2SO_4 при плотностях тока 5 и 10 mA/cm^2 и концентрациях до 0,1 г/л сахарин действует как ингибитор наводороживания стали. При концентрациях более 0,1 г/л при всех исследуемых плотностях тока сахарин действует как стимулятор наводороживания стали 65Г. В присутствии сахарина наводороживание стали 65Г путем катодной поляризации в 0,1 н растворе H_2SO_4 , как правило, приводит к существенному уменьшению микротвердости вследствие упругой и пластической деформации окружающих областей металла.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Спивак, Л.В. Синергические эффекты деформационного отклика в термодинамически открытых системах металл – водород / Л.В. Спивак // **Успехи физ. наук . - 2008.- т. 178, №9. - С.897-922.**
2. Спивак, Л.В. Водород и механическое последствие в металлах и сплавах /Л.В.Спивак, Н.Е.Скрябина, М.Я. Кац.- Пермь: Изд-во ПГУ, 1993.- 343 с.
3. Белоглазов, С.М. Электрохимический водород и металлы. Поведение, борьба с охрупчиванием / С.М.Белоглазов.- Калининград: Изд-во КГУ.-2004.-320 с.
4. Slezhkin, V.A. Influence of structural changes in carbon steel surface layer while cycle deforming on hydrogen absorption / V.A. Slezhkin, S.M. Beloglazov // J.of Alloys and Compounds. - 2003.-№ 356-357.-P.310-313.
5. Slezhkin, V.A. Absorption of hydrogen by high-strength steel at chemical and electrochemical nickel plating and variations of its fatigue strength/ V.A. Slezhkin, S.M. Beloglazov // Proceeding of the 11th International Conference on Fracture (20-25 March).- Turin, 2005.- Vol. 3.- P. 1640-1644.
6. Спиридонов, Б.А. Влияние импульсного тока на наводороживание покрытий из никеля и его сплавов / Б.А. Спиридонов // **Альтернативная энергетика и экология.- 2006.- № 5.- С. 94-95.**
7. Моцкуте, Д.В. Исследование продуктов разложения сахарина в электролите блестящего никелирования / Д.В.Моцкуте, А.И. Бодневас// **Исследования в области электроосаждения металлов.- Вильнюс, 1966.- С.30-35.**
- 8.Слежкин, В.А. **Наводороживание пружинной стали при катодной поляризации в растворе серной кислоты в присутствии сахарина / В.А.Слежкин, Е.О.Дудина // **Инновации в науке и образовании -2007: IV Международная научная конференции (23-25 окт.): труды в 2 ч./КГТУ.- Калининград, ч. 1-2007.-С.307-310.****
9. Dubsy J. Katodische Reaktionen von Glanzzusätzen der ersten Klasse im Nickellang/ J., Dubsy, P.Kozak // **Metalloberfläche.-1970.-Bd.24.- S. 423-430.**

MICROHARDNESS AND EMBRITTLEMENT OF THE CARBON STEEL IN CONSEQUENCE OF ITS CATHODE HYDROGEN CHARGE IN SULFURIC ACID SOLUTION IN THE PRESENCE OF SACCHARIN

V.A.Slezhkin, N.P.Nefedova

The change of embrittlement of U10A steel and microhardness of 65G steel due to the cathodic polarization in 0.1N H₂SO₄ solution in the presence of saccharin has been investigated at current densities within the range from 5 to 60 mA/cm². It is established that at the densities of current 5 and 10 mA/cm² and concentration up to 0,1 g / l saccharin acts as an inhibitor of steel hydrogen charge. It is shown that saccharin at concentrations more than 0.1 g / L H₂SO₄ in the solution acts as a stimulant steel hydrogen charge U10A for all investigated current densities. Hydrogen charge of the 65G steel due to cathodic polarization in 0.1N H₂SO₄ in the presence of saccharin will causes as a rule to essential reduction of microhardness.

cathodic polarization; carbon steel; hydrogen, microhardness, embrittlement