

С. А. БАЛЕЗИН и Д. Я. СОЛОВЕИ

О ДИФфуЗИИ ВОДОРОДА В СТАЛИ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ УГЛЕРОДА ПРИ ИХ КИСЛОТНОМ ТРАВЛЕНИИ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 27 X 1950)

Травление металлов кислотами, как необходимый технологический процесс для удаления с поверхности окисных пленок — ржавчины и окалины, применяется во многих областях промышленности (химической, металлообрабатывающей, машиностроительной и др.). При этом процессе крайне нежелательно растворение металла, так как это приводит к непроизводительному расходованию кислоты и металла.

Вместе с тем при взаимодействии кислоты и металла выделяющийся водород частично поглощается поверхностью металла, вызывая так называемую водородную или травильную хрупкость; последняя резко ухудшает свойства металлических изделий.

Основным методом замедления скорости растворения металлов в кислотах является применение замедлителей (присадок), действие которых заключается в том, что они уменьшают скорость растворения сталей, не замедляя при этом скорости растворения окалины и ржавчины.

Влияние замедлителей кислотной коррозии изучалось многими советскими и иностранными исследователями, но влияние замедлителей на процесс диффузии водорода через сталь при химическом травлении ее кислотами почти не исследовалось.

В данной работе выясняется влияние замедлителей на скорость диффузии водорода через стали с различным содержанием углерода. Исследованию подвергались промышленные марки сталей с содержанием углерода от 0,14% до 1,20% и с относительно одинаковым содержанием других компонентов (Si 0,25—0,28%, Mn 0,35—0,45%, S 0,020—0,022%, P 0,022—0,025%, Cu 0,10—0,14%, Cr следы). Листы сталей отжигались и имели структуру мелкозернистого перлита.

Сталь в процессе коррозионных испытаний подвергалась воздействию серной и соляной (х. ч.) кислот в концентрациях, наиболее часто употребляемых в промышленности, т. е. от 1 до 5 N.

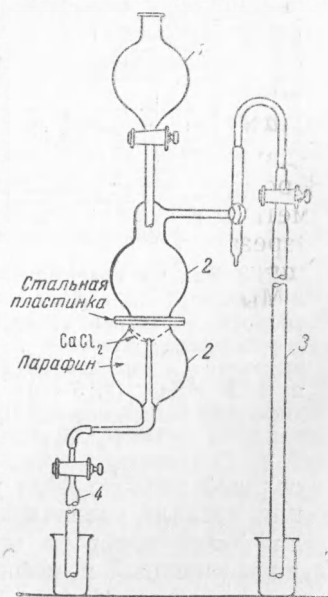


Рис. 1. Прибор для количественного определения скорости растворения и диффузии водорода через сталь

Опыты проводились при $T = +23 \pm 0,5^\circ$ в приборе, позволявшем измерять количество выделившегося и продиффундировавшего через сталь водорода (см. рис. 1) (водород диффундировал через пластинки площадью 20 см^2 при толщине $0,25 \text{ мм}$).

Прибор, как видно из рис. 1, состоит из двух сосудов, которые разделяются пластинкой, подвергающейся испытанию. Через воронку 1 вливается кислота в сосуд 2, покрывая поверхность стальной пластинки и воздействуя на нее. В результате растворения металлической пластинки выделяется водород, часть которого, молизуясь, выделяется из раствора и измеряется при помощи бюретки 3. Некоторая часть образовавшегося атомарного водорода поглощается металлом и через некоторый промежуток времени проникает через металл, выделяясь по другую сторону пластинки. Эта часть водорода (диффузионный водород) измеряется с помощью бюретки 4.

Отношение диффузионного водорода к образовавшемуся в процессе растворения металла в кислоте названо нами диффузионным коэффициентом водорода Q . Диффузионный коэффициент, следовательно, является показателем зависимости диффузии водорода от скорости растворения стали в кислотах. На рис. 2, где кривые 1 и 2 показывают скорость диффузии водорода, а 3 и 4 — скорость выделения молекулярного водорода, видно, что оба процесса ускоряются с увеличением концентрации кислоты и процентного содержания углерода до 0,9%, а затем при дальнейшем увеличении углерода в стали эти процессы замедляются, коэффициент Q в данном случае равен 8—10%.

Найденные закономерности — рост скорости диффузии водорода с увеличением содержания углерода у доэвтектоидных сталей и понижением диффузии водорода у заэвтектоидных сталей — являются результатом различия структур сталей.

При растворении сталей в серной кислоте с увеличением концентрации скорость диффузии водорода возрастает линейно для всех марок сталей, причем наблюдается прямая связь между скоростью растворения сталей и скоростью диффузии через них водорода.

Совсем иная закономерность наблюдается при растворении стали в

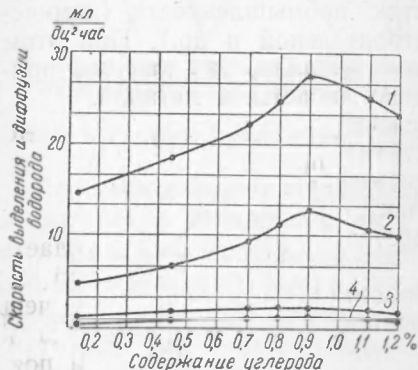


Рис. 2. Влияние содержания углерода и концентрации серной кислоты на скорость растворения и диффузии водорода через сталь. 1—2—скорость выделения водорода в $5N \text{ H}_2\text{SO}_4$ (1) и $1N \text{ H}_2\text{SO}_4$ (2); 3—4—скорость диффузии водорода в $5N \text{ H}_2\text{SO}_4$ (3) и $1N \text{ H}_2\text{SO}_4$ (4)

соляной кислоте. При увеличении концентрации HCl скорость растворения металла увеличивается почти так же, как в серной кислоте. Однако диффузия водорода через сталь уменьшается (см. рис. 3). При этом диффузионный коэффициент Q снижается с 20 до 2% при увеличении концентрации HCl от 1 до $5N$.

Наличие различных скоростей диффузии водорода через стали при растворении их в серной и соляной кислотах можно объяснить тем, что анионы SO_4^{2-} и Cl^- на поверхности протравливаемого металла ведут себя неодинаково.

В присутствии замедлителей скорость растворения сталей и скорость диффузии через них водорода уменьшаются по сравнению с этими процессами в чистых кислотах.

Так например, замедлитель тиодигликоль тормозит приблизительно в одинаковой степени как скорость растворения стали, так и скорость диффузии водорода через сталь.

Довольно слабый замедлитель диэтиланилин более эффективно, чем тиодигликоль, защищает металл от проникающего в сталь водорода (см. рис. 4). Диэтиланилин незначительно (примерно в 3 раза) снижает скорость растворения стали, но активно, в 10—12 раз, тормозит диффузию водорода через сталь.

При растворении сталей в 5 N H_2SO_4 с добавкой 100 ммол/л диэтиланилина появление первых количеств водорода на диффузионной стороне образца наблюдается спустя 4 часа от начала коррозионного процесса (для более слабых растворов кислоты этот период равен 6—10 час.). Начавшийся процесс диффузии протекает с незначительной скоростью в течение последующих 5—6 час., а затем совершенно затухает. Коэффициент Q при этом равен 2—3%.

Это указывает на то, что диэтиланилин препятствует в значительной степени проникновению водорода в сталь, мало влияя на общую скорость растворения сталей. Эти наблюдения позволяют сделать очень важный вывод, а именно: диэтиланилин преимущественно адсорбируется катодными участками поверхности металла, препятствуя этим адсорбции и дальнейшей диффузии водорода через сталь.

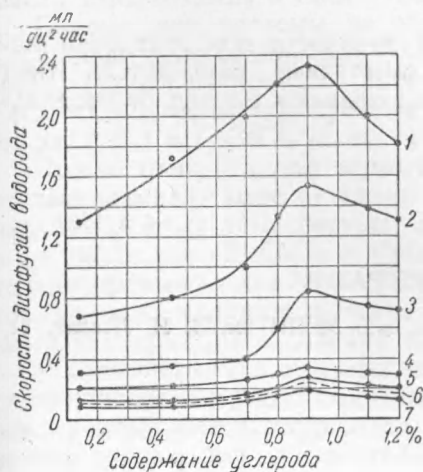


Рис. 4. Влияние различных замедлителей на процесс диффузии водорода через стали при растворении их в 5 N H_2SO_4 . 1 — кислота х. ч., 2 — тиомочевина, 3 — тиодигликоль, 4 — акрихин, 5 — „ЧМ“, 6 — хинолин, 7 — диэтиланилин

коэффициент Q резко возрастает с увеличением концентрации кислоты и содержания углерода в стали. Для высокоуглеродистых сталей до 40% образовавшегося водорода диффундирует через сталь.

Тиомочевина в 10—12 раз уменьшает скорость растворения сталей и только в 1,5—1,7 раза замедляет скорость диффузии водорода.

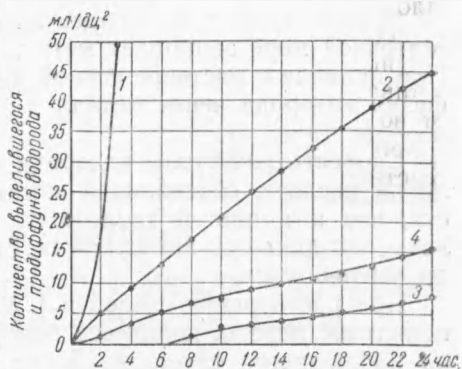


Рис. 3. Влияние концентрации HCl (х. ч.) на количество выделившегося и продиффундировавшего водорода через сталь (0,14% C) в зависимости от времени травления: 1—2 — количество выделившегося водорода в 5 N HCl (1) и 1 N HCl (2); 3—4 — количество продиффундировавшего водорода в 5 N HCl (3) и 1 N HCl (4)

Своеобразная картина наблюдается при растворении сталей в серной кислоте с добавкой 0,1 ммол/л тиомочевины. Первые количества водорода на диффузионной стороне образца появляются в этом случае через 1 час — 1 час 30 мин., т. е. намного раньше, чем при растворении стали в чистой кислоте, причем с уменьшением количества выделяющегося водорода количество водорода, прошедшего через металл, возрастает. Такое поведение тиомочевины, как указывают С. А. Балезин и С. К. Новиков (1), объясняется тем фактом, что этот ингибитор в кислой среде подвергается частичному распаду с образованием сероводорода.

Присутствие в травильном растворе минимальных количеств сероводорода вызывает усиленную диффузию водорода через сталь. В связи с этим

Следовательно, судить об эффективности замедлителя только по степени замедления скорости растворения нельзя, так как замедлители кислотной коррозии уменьшают диффузию водорода и растворения сталей не в одинаковой степени.

Применяемая в настоящее время травильная присадка «ЧМ» * в достаточной мере защищает металл от растворения и диффузии водорода. При наличии в растворе серной кислоты 0,2 вес. % присадки «ЧМ» диффузия водорода через металл в 11,9 раза меньше, чем в чистой серной кислоте (рис. 4).

Скорость диффузии водорода через стали при растворении их в соляной кислоте, содержащей замедлители, следует той же закономерности, что и в чистой кислоте, т. е. при увеличении концентрации кислоты, содержащей замедлители, скорость диффузии водорода через стали уменьшается.

При растворении сталей в 1 N HCl с добавкой 4 ммол/л уротропина появление первых количеств водорода на диффузионной стороне образца наблюдается спустя 4—5 час. от начала травления. При этом процесс диффузии водорода происходит с незначительной скоростью на протяжении последующих 3—4 час., а затем совершенно прекращается. Появление же водорода на диффузионной стороне образца при растворении его в 5 N HCl в присутствии уротропина соответствует 12—14 час. от начала процесса травления. Диффузия водорода через сталь и в данном случае продолжается не до конца опыта.

Коэффициент замедления скорости диффузии водорода при этом в несколько раз меньше, чем коэффициент замедления скорости растворения сталей. Это указывает на то, что уротропин адсорбируется в большей степени анодными участками поверхности металла.

Наши исследования показывают, что, во избежание водородной хрупкости, химическое травление сталей выгоднее производить в соляной, а не в серной кислоте.

В целях предупреждения водородной хрупкости при травлении металлов следует применить не один, а смешанные замедлители типа «ЧМ» и «ПБ», которые практически предохраняют металл от травильной хрупкости.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
4 X 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. А. Балезин и С. К. Новиков, Уч. зап. МГПИ им. В. И. Ленина, 44, 66 (1947).

* Эта присадка разработана коллективом в составе: Путилова, Бараник, Балезин, Соловей.