

УДК 620.193.46:546.11

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТОДНОГО НАВОДОРОЖИВАНИЯ ОБРАЗЦОВ И СОСТАВА ПРОБ ВЫДЕЛЯЮЩЕГОСЯ ГАЗА

© Г. И. Суранов, А. А. Латышев, О. М. Карманова, В. В. Васильев¹

Статья поступила 18 февраля 2014 г.

Приведены экспериментальные данные о составе газа, выделяющегося в процессе электролитического наводороживания чугунных, цинковых и железных образцов. При взаимодействии водорода с углеродом образцов образуются метан и другие углеводороды (этан-гексан). В образцах наводороженного трансформаторного железа значительно снижается содержание кремния, который выделяется в налете, осадке и электролите.

Ключевые слова: электролитическое наводороживание; пробы газа; образцы; чугун; цинк; железо; водород; метан; углеводороды; кремний.

Увеличение содержания водорода в металлах изменяет их физико-механические свойства: снижается пластичность, повышается хрупкость, что довольно часто вызывает их разрушение. Особенно опасно наводороживание высокопрочных легированных сталей [1 – 3].

¹ Ухтинский государственный технический университет, г. Ухта, Россия; e-mail: gsuranov@ugtu.net

В процессе длительного электролитического наводороживания (в течение десятков часов) в электролите (дистиллированная вода, подкисленная серной кислотой) на нижних концах стальных, чугунных, медных и цинковых образцов-катодов вырастают ветви-дендриты (рис. 1). При этом разрушается (изнашивается) нижняя часть катода: цилиндрический образец принимает коническую форму, пластинчатый — ножевую.

При исследовании влияния водорода на свойства и разрушение металлов в их структуре установлено присутствие газовых примесей.

В пробах газа, выделяющегося в процессе длительного электролитического наводороживания чугуновых образцов, обнаружено, кроме метана, присутствие других углеводородов от этана до гексана [4–6].

Цель проведенного исследования — показать взаимодействие водорода с легирующими элементами образца-катада и влияние режимов наводороживания на состав выделяющегося газа, а также подтвердить достоверность полученных ранее данных. Легирующие элементы — углерод чугуна и кремний трансформаторного железа.

Наводороживание образцов, вырезанных из чугуновой гильзы цилиндра дизеля, цинка и трансформаторного железа проводили в U-образной пробирке в подкисленном серной кислотой электролите. Отбор газа выполняли на установке, схема которой показана на рис. 2 [4]. В качестве гидрозатвора применяли насыщенный раствор поваренной соли или дистиллированную воду. Напряжение выпрямленного постоянного тока составляло 12 и 24 В с учетом напряжения электрооборудования транспортных машин. Сила тока в процессе длительного наводороживания изменялась (уменьшалась) от 80 – 100 до 3 – 6 мА и ниже, вследствие чего продолжительность отбора пробы газа объемом примерно 400 мл достигала десятков (более 80) часов. Состав газа определяли на хроматографе «КристалЛюкс» методом нормализации по стандартной методике (ГОСТ 31371–08). Анализ образцов трансформаторного железа выполняли на дифракционном спектрометре ДФС-8, оснащенный анализатором атомных спектров ЦС-1 с компьютерной регистрацией эмиссионного спектра (ГОСТ 27809–95), что позволило проводить количественный микроэлементный анализ.

Результаты анализа проб, собранных на первом этапе исследований, приведены в табл. 1. При наводороживании первого чугунового образца собраны пробы газа (1–3), выделяющегося из пробирки в различные периоды обработки катада: 1 — в процессе наводороживания и после выключения тока (смесь газов); 2 — после прекращения наводороживания и выключения тока; 3 — только в процессе наводороживания.

Эти пробы содержат заметное количество углекислого газа и метана, что подтверждает обоснованность «метанной» гипотезы разрушения материала катада, содержащего углерод. Наибольшее количество всех углеводородов (С-Н) (0,550 %, из них 19,3 % — метан) выделяется после выключения тока и прекращения наводороживания в результате выделения газа из наводороженного материала образца (проба 2). Очевидно, это объясняется более длительным взаимодействием с углеродом медленно выделяющегося из структуры металла «накачанного» водорода. Наименьшее содержание С-Н (0,252 %, 7,6 % метана) от-



Рис. 1. Дендриты, вырастающие на катоде в процессе длительного наводороживания

мечено в пробе 3 при быстром (частом) выделении пузырьков газа и малом времени взаимодействия водорода с углеродом металла. При этом содержание метана уменьшилось в 5,5 – 6,5 раза и составляло всего 7,6 % общего количества С-Н в пробе. В пробе 1 доля метана составила 37,8 % от общего содержания углеводородов (0,335 %).

В пробах газа оказалось значительное количество других углеводородов (этан — пентан, гексан), что указывает на интенсивное взаимодействие активного водорода и углерода в процессе электролитического наводороживания.

Влияние дистиллированной воды, применяемой в качестве гидравлического затвора при сборе газа, показывают результаты анализа пробы 4, собранной, как и проба 3, только в процессе наводороживания второго образца. Прежде всего, отмечается значительное увеличение общего содержания С-Н (0,685 %) и некоторых компонентов пробы в 5,6 раза (см. табл. 1). При этом содержание пропана и *n*-бутана соответственно в 1,45 и 1,36 раза больше, чем метана, содержание которого в пробе 4 остается на уровне проб 1 и 2. Вероятно, изменение состава проб объясняется взаимодействием поднимающихся вверх пузырьков газа с соевым гидрозатвором NaCl в бутылке (следует отметить, что растворимость в воде при 20 °С метана — 3,3 %, этана — 4,7 %, пропана — 6,5 %, бутана — 2,0 %, водорода — 1,8 % [7]).

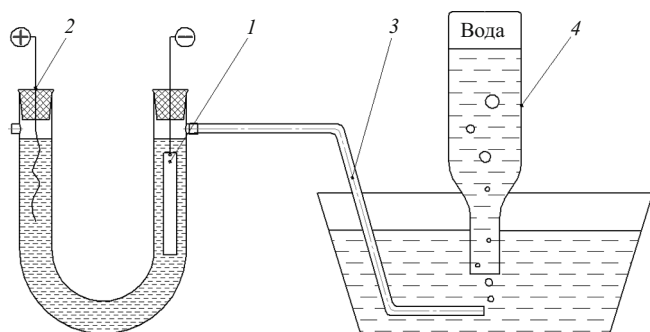


Рис. 2. Схема установки для электролитического наводороживания образцов и отбора газа: 1 — образец — катод; 2 — анод (платиновая проволока); 3 — капилляр отвода газа; 4 — емкость (бутылка) для собираемого газа, заполненная гидрозатвором

Поскольку углеводороды в пробах выделяющегося газа образуются в результате реакции диффузионно-активного водорода с углеродом чугуновых образцов, очевидно, что при наводороживании цинкового образца (проба 5), в котором углерод отсутствует, углеводородов в пробе не будет.

Однако в пробе 5 оказалось неожиданно высокое суммарное содержание углеводородов (0,571 %), сопоставимое с результатами анализа проб 1–4, полученных при наводороживании чугуновых образцов. При этом доля метана в пробе снизилась до 5,4 % вследствие увеличения содержания других С-Н компонентов. Столь неожиданный результат обусловлен взаимодействием активного водорода с материалом полиэтиленовой трубки 3 (см. рис. 2) при движении его из катодной зоны пробирки до бутылки.

После замены полиэтиленовой трубки 3 системы отвода газа стеклянным капилляром при наводороживании цинковой пластинки получена проба 6, в которой по сравнению с пробой 5 содержание углеводородов значительно уменьшилось: метана — в 1,5 раза, пропана — в 12,8 раза (см. табл. 1). Остаточный «фон» углеводородов, источник которого требуется дополнительно уточнить, возможно, вызван влиянием короткого отрезка пластмассовой трубки, соединяющей отросток пробирки со стеклянным капилляром.

При наводороживании третьего и четвертого чугуновых образцов (пробы газа 7 и 8, собранные по стеклянной трубке отвода) содержание С-Н вновь увеличилось (до 0,839 % в пробе 8), что достоверно подтверждает взаимодействие водорода с углеродом материала катода (табл. 2).

Несколько пониженное содержание углеводородов в пробе 7, собранной за меньшее время наводороживания (35 ч), объясняется меньшей продолжительностью взаимодействия водорода с углеродом при более высоком токе и интенсивном выделении пузырьков газа (периодичность выделения пузырьков газа пробы 7 составляла от 8–10 с в начале наводороживания до 18–25 с в конце). Следует отметить также малое количество образовавшихся дендритов. Износ чугунового катода в 6 раз меньше по сравнению с первым и вторым образцами.

Увеличение содержания углеводородов (особенно метана, пропана и бутана) в пробе 8 объясняется низким значением тока при наводороживании ($I_{cp} = 6,18$ мА), а также длительным взаимодействием выделяющегося водорода с углеродом материала катода:

Таблица 1. Состав проб газа, выделяющегося при электролитическом наводороживании образцов, % об.

Состав пробы	Проба					
	1 смесь	2 после Н	3 при Н	4 при Н, Н ₂ O	5 Zn	6 Zn
Метан	0,126	0,106	0,019	0,108	0,028	0,018
Этан	0,032	0,033	0,012	0,061	0,058	0,007
Пропан	0,040	0,100	0,043	0,156	0,141	0,011
Σбутаны	0,041	0,153	0,077	0,195	0,153	0,016
Σпентаны	0,038	0,100	0,057	0,108	0,075	0,016
Гексаны + высшие С-Н	0,058	0,059	0,044	0,058	0,056	0,017
Азот	2,416	4,884	4,144	3,390	4,037	0,989
Кислород	0,720	1,059	1,087	1,090	1,518	0,810
Углекислый газ	2,979	2,876	2,615	0,656	3,797	1,475
Водород	93,550	90,631	91,902	94,179	90,137	96,641
ΣС-Н	0,335	0,550	0,252	0,685	0,571	0,085
CH ₄ /ΣС-Н	37,8	19,3	7,6	15,7	5,4	21,6
Условия отбора пробы						
τ, ч	8,7	17,75	8,5	5,9	17,5	16,3
Q, мА · ч	438,9	—	343,8	261,9	539,4	538,0
I _{cp} , мА	50,44	—	40,44	44,0	30,8	35,2

Примечание. Пробы 1–4 собраны при наводороживании чугуновых образцов: 1 — в процессе наводороживания и после выключения тока; 2 — после выключения тока; 3 — только в процессе наводороживания; 4 — только в процессе наводороживания (гидравлический затвор — дистиллированная вода). Пробы 5, 6 собраны при наводороживании образцов из цинка. При отборе проб 1–5 выделяющийся газ отводили по полиэтиленовой трубке; в случае пробы 6 — по стеклянному капилляру.

периодичность выделения пузырьков газа возрастала от 17 – 35 с в начале наводороживания до 60 – 100 с и более в конце, вследствие чего продолжительность отбора пробы составила 88 ч (37 ч — при напряжении 24 В, 51 ч — при 12 В). Количество образовавшихся дендритов в этой пробе возросло.

Интенсивное взаимодействие водорода с углеродом и другими примесями и легирующими элементами в материале катода весьма убедительно подтверждается результатами анализа проб 12 и 13, собранных при наводороживании образцов трансформаторного железа, в котором практически отсутствует углерод, а содержание кремния составляет 3 – 6 %. В этих пробах отмечено значительное снижение общего содержания углеводородов (в 10 – 26 раз) и других компонентов (метана, пропана, бутана, пентана — в 12 – 46 раз) (см. табл. 2). Повышенное (в 2 раза) содержание С-Н в пробе 13 по сравнению с пробой 12 обусловлено меньшей частотой поступления в бутылку собираемых пузырьков газа, более длительным наводороживанием (37 ч) и взаимодействием водорода с образцом.

Содержание С-Н снова многократно увеличилось (в 11 – 14 раз и более) в пробе 14, полученной при наводороживании образцов кремнистого трансформаторного железа, на которых закрепляли таблетки активированного угля, в результате взаимодействия водорода с углеродом. Таблетки практически мгновенно разрушались в электролите и в виде порошка выпадали в осадок на дно пробирки.

Следует отметить значительный износ образцов трансформаторного железа (до 37,7 %) (проба 13), удаление из них значительного количества легирующего элемента (кремния) и изменение их механических свойств: хрупкие образцы железа становятся

гибкими и пластичными. Исходные образцы обычно разрушаются после 3 – 4 изгибов, тогда как наводороженные образцы — после нескольких десятков изгибов, что связано с удалением кремния. Очевидно, по изменению содержания кремния и других легирующих элементов [4 – 6] можно оценивать физико-механические свойства металла. Содержание кремния в образцах трансформаторного железа (контрольных и наводороженных), в налете, собранном с поверхности наводороженных образцов, в осадке, отфильтрованном из электролита, и в электролите определяли атомно-эмиссионным методом на спектрометре ДФС-8 (табл. 3). Для определения присутствующих в электролите элементов их извлекали электролитическим способом на угольный катод в течение 6 и 9 ч.

Результаты спектрального анализа показали высокую химическую активность водорода, выделяющегося в процессе электролитической обработки, под влиянием которого снижается содержание кремния в наводороженных образцах (от 3,09 до 1,60 % масс.); значительное количество кремния выделяется в налете (1,39 %), в осадке — 0,44 %. Присутствие кремния отмечается в электролите (0,37 %). Возможно, при этом образуются также газообразные соединения кремния (силаны).

Следует отметить заметное уменьшение содержания кремния при последовательных анализах одной пары образцов: от 3,57 при первом до 1,99 при втором и 1,2 % при третьем измерениях. Вероятно, в процессе анализа содержание кремния снижается в результате его диффузии в образцах и выгорания в дуге.

Рассмотренные выше пробы газа собирали в процессе электролитического наводороживания образцов в подкисленном электролите (H₂SO₄). Наводороживание таких же чугунных образцов в щелочном элек-

Таблица 2. Состав проб газа при наводороживании различных катодов в различных электролитах, % об.

Состав пробы	Проба						
	6 Zn	7 Чугун	8 Чугун	9 KOH	12 FeSi (быстрое выделение газа)	13 FeSi (медленное выделение газа)	14 FeSi + C
Метан	0,018	0,044	0,235	0,017	0,005	0,012	0,032
Этан	0,007	0,028	0,087	0,003	0,005	0,006	0,038
Пропан	0,011	0,069	0,155	0,007	0,004	0,011	0,053
Бутаны	0,016	0,102	0,196	0,013	0,008	0,020	0,089
Пентаны	0,016	0,055	0,113	0,014	0,006	0,014	0,077
Гексаны + высшие С-Н	0,017	0,032	0,054	0,018	0,004	0,007	0,091
Азот	0,989	8,194	12,129	1,505	1,076	2,108	2,890
Кислород	0,810	2,052	6,306	1,099	0,158	0,200	0,191
Углекислый газ	1,475	2,899	3,129	0,004	1,794	2,179	1,154
Водород	96,641	86,526	77,597	97,319	96,940	95,443	95,385
ΣС-Н	0,085	0,329	0,839	0,073	0,032	0,070	0,380
CH ₄ /ΣС-Н	21,6	13,36	27,95	23,7	15,6	17,1	8,4
Условия отбора пробы							
τ, ч	16,3	35	88	44,6	17	34	66,6
Q, мА · ч	538,0	478	549,6	1761	459	985	291,7
I _{ср} , мА	35,2	13,66	6,18	39,1	26,6	29,0	7,2

Таблица 3. Содержание кремния в образцах, % масс. ($P = 0,95$)

Показатель	Образец				
	исходный ($n = 7$)	наводороженный ($n = 3$)	налет на образцах ($n = 4$)	осадок в электролите ($n = 3$)	отложения на катоде ($n = 3$)
$\bar{x} \pm \delta$	$3,09 \pm 0,32$	$1,60 \pm 0,44$	$1,39 \pm 0,42$	$0,44 \pm 0,18$	$0,37 \pm 0,05$
Среднеквадратическое отклонение	0,395	0,177	0,265	0,071	0,020

тролите (3 %-ный раствор КОН) отличается более интенсивным выделением и циркуляцией в объеме электролита пузырьков газа меньших размеров, которые не соприкасаются, не адсорбируются на поверхности образцов и не увеличиваются в размерах. В пробе 9, полученной за 9,6 ч наводороживания при более высокой плотности тока (которая также постепенно снижается), содержание С-Н снизилось (0,073 %) до уровня пробы 13 (0,070 %, трансформаторное железо), однако доля метана возросла до 23,7 %. Особенно значительно (на 4 порядка!) снизилось содержание углекислого газа.

Несомненный интерес вызывает причина постепенного снижения силы тока в процессе наводороживания от 80 – 100 до 3 мА и менее, что сопровождается увеличением сопротивления электрической цепи «катод – электролит – анод» от 240 Ом до 8 кОм. Удельное сопротивление свежего щелочного электролита составляет 580 Ом · см, в катодной зоне пробирки — 260 – 980 (440) Ом · см, тогда как в анодной зоне — намного больше (18,4 – 28 кОм · см). Колебания результатов в процессе измерений сопротивления электролита вызываются движением выделяющихся пузырьков газа. Сила тока в процессе наводороживания также снижается, вероятно, вследствие пассивации поверхности образцов. В электролите катодной зоны появляются и при выключении тока исчезают различного цвета мицеллы. В процессе наводороживания изменяется рН подкисленного электролита (оцениваемый по индикаторной бумаге): в катодной зоне $\text{pH}_k = 7$, в анодной зоне $\text{pH}_a = 3$. В случае щелочного электролита в катодной зоне $\text{pH}_k = 10 - 12$, в анодной зоне $\text{pH}_a = 5 - 6$. Еще больше изменение рН при электролитическом извлечении легирующих элементов из электролита на угольный электрод: в катодной зоне $\text{pH}_k = 11 - 12$, в анодной зоне $\text{pH}_a = 0 - 1$.

Таким образом, в процессе электролитического наводороживания чугуновых образцов в результате

взаимодействия активного водорода с углеродом материала катода образуется не только метан, но и другие углеводороды (от этана до гексана). Углеводороды образуются также при взаимодействии водорода с углеродом в электролите. Доля метана в пробах составляет 8 – 28 %.

Химически активный водород изменяет (уменьшает) содержание легирующих элементов в материале наводороживаемого катода. Так, содержание кремния в образцах трансформаторного железа уменьшается в два раза вследствие выделения кремния в виде налета на поверхности катода и осадка на дне пробирки. Часть кремния растворяется и находится в составе электролита. Изменение содержания легирующих элементов может служить диагностическим параметром оценки физико-механических свойств работавших металлов.

В процессе электролитического наводороживания сопротивление электролита в катодной и анодной зонах изменяется: его увеличение приводит к снижению плотности тока. В этих зонах изменяются также состав и рН электролита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арчаков Ю. И. Водородоустойчивость стали. — М.: Металлургия, 1978. — 152 с.
2. Колачев Б. А. Водородная хрупкость металлов. — М.: Металлургия, 1985. — 216 с.
3. Шаповалов В. И., Трофименко В. В. Флокены и контроль водорода в стали. — М.: Металлургия, 1987. — 160 с.
4. Латышев А. А., Суранов Г. И. Водородное разрушение металлов катода при электролитической обработке / Практика противокоррозионной защиты. 2013. № 3(69). С. 57 – 67.
5. Гаркунов Д. Н., Суранов Г. И., Хрусталева Ю. А. Триботехника. Водородное изнашивание деталей машин. — Ухта: УГТУ, 2007. — 260 с.
6. Суранов Г. И. Триботехника. Повышение долговечности транспортных двигателей. — Ухта: УГТУ, 2011. — 335 с.
7. Белянин Б. В., Эрлих В. Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа. — Л.: Химия, 1975. — 335 с.