



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2022-3-53-57>
УДК 621.745.35

Поступила 08.06.2022
Received 08.06.2022

РАСТВОРЕНИЕ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛАХ И ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВАХ

Е. И. МАРУКОВИЧ, В. Ю. СТЕЦЕНКО, Институт технологии металлов НАН Беларуси, г. Могилев, Беларусь, ул. Бялыницкого-Бирули, 11. E-mail: stetsenko.52@bk.ru
А. В. СТЕЦЕНКО, МОУВО «Белорусско-Российский университет», г. Могилев, Беларусь, пр. Мира, 43

С помощью термодинамических расчетов показано, что водород из атмосферных паров воды может проникать в алюминий, железо и медь, особенно в их расплавы. При этом атомы водорода в этих металлах находятся в свободном и адсорбированном состояниях. Прочные и плотные оксидные пленки на поверхностях алюминия, железа и меди существенно снижают растворимость водорода в этих металлах. Нанокристаллы меди и железа более активно адсорбируют атомарный водород, чем нанокристаллы алюминия. Это одна из основных причин слабой растворимости водорода в алюминии и большой десорбции атомов водорода при кристаллизации алюминия по сравнению с железом и медью.

Ключевые слова. Алюминий, железо, медь, нанокристаллы, кристаллизация, адсорбция, растворимость водорода, энергия Гиббса.

Для цитирования. Марукович, Е. И. Растворение водорода в металлах и литейных сплавах / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, А. В. Стеценко // *Литье и металлургия*. 2022. № 3. С. 53–57. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2022-3-53-57>

DISSOLUTION OF HYDROGEN IN METALS AND CASTING ALLOYS

E. I. MARUKOVICH, V. Yu. STETSENKO, Institute of Technology of Metals of National Academy of Sciences of Belarus, Mogilev, Belarus, 11, Bialynitskogo-Biruli str. E-mail: stetsenko.52@bk.ru
A. V. STETSENKO, Belarusian-Russian University, Mogilev, Belarus, 43, Mira ave.

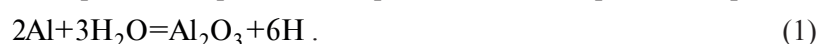
Thermodynamic calculations have shown that hydrogen from atmospheric water vapors can penetrate aluminum, iron and copper, especially into their melts. Hydrogen atoms in these metals are in free and adsorbed states. Strong and dense oxide films on the surfaces of aluminum, iron and copper significantly reduce the solubility of hydrogen in these metals. Copper and iron nanocrystals more actively adsorb atomic hydrogen than aluminum nanocrystals. This is one of the main reasons for the weak solubility of hydrogen in aluminum and the large desorption of hydrogen atoms in the crystallization of aluminum compared to iron and copper.

Keywords. Aluminum, iron, copper, nanocrystals, crystallization, adsorption, hydrogen solubility, Gibbs energy.

For citation. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. Dissolution of hydrogen in metals and casting alloys. *Foundry production and metallurgy*, 2022, no. 3, pp. 53–57. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2022-3-53-57>

Алюминий, железо и медь служат основными металлами для большинства литейных сплавов. Наиболее распространенным браком отливок из этих материалов является газоусадочная пористость. Она во многом зависит от растворения водорода в алюминии, железе, меди и сплавах на их основе.

Основными поставщиками водорода в эти металлы и литейные сплавы служат пары (молекулы) воды. При их взаимодействии с алюминием происходит реакция с образованием атомарного водорода:



Энергия Гиббса этой реакции (G_1) выражается уравнением:

$$G_1 = 6G(\text{H}) + G(\text{Al}_2\text{O}_3) - 2G(\text{Al}) - 3G(\text{H}_2\text{O}), \quad (2)$$

где $G(\text{H})$, $G(\text{Al}_2\text{O}_3)$, $G(\text{Al})$, $G(\text{H}_2\text{O})$ – энергии Гиббса H , Al_2O_3 , Al , H_2O .

При 1000 К: $G(\text{H}) = -125$ кДж/моль; $G(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1362$ кДж/моль; $G(\text{Al}) = -43$ кДж/моль; $G(\text{H}_2\text{O}) = -192$ кДж/моль [1, 2]. Подставляя эти величины в уравнение (2), получаем значение G_1 при 1000 К: $G_1(1000) = -1450$ кДж/моль.

При 298 К: $G(\text{H}) = -34$ кДж/моль; $G(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1583$ кДж/моль; $G(\text{Al}) = -9$ кДж/моль; $G(\text{H}_2\text{O}) = -238$ кДж/моль [1, 2]. Подставляя эти величины в уравнение (2), получаем значение G_1 при 298 К: $G_1(298) = -1055$ кДж/моль.

Очень низкие значения G_1 свидетельствуют о том, что атомы водорода образуются при контакте паров воды с поверхностью алюминия как при 1000 К, так и при 298 К. При этом атомарный водород может диффундировать в металл. Наиболее активно этот процесс происходит для жидкого алюминия и сплавов на его основе.

При взаимодействии молекул H_2O с железом происходит следующая реакция:



Энергия Гиббса этой реакции (G_2) выражается уравнением:

$$G_2 = 8G(\text{H}) + G(\text{Fe}_3\text{O}_4) - 3G(\text{Fe}) - 4G(\text{H}_2\text{O}), \quad (4)$$

где $G(\text{Fe}_3\text{O}_4)$, $G(\text{Fe})$ – энергии Гиббса Fe_3O_4 и Fe .

При 2000 К: $G(\text{H}) = -273$ кДж/моль; $G(\text{Fe}_3\text{O}_4) = -497$ кДж/моль; $G(\text{Fe}) = -128$ кДж/моль; $G(\text{H}_2\text{O}) = -133$ кДж/моль [1, 2]. Подставляя эти величины в уравнение (4), получаем значение G_2 при 2000 К: $G_2(2000) = -1765$ кДж/моль.

При 298 К: $G(\text{H}) = -34$ кДж/моль; $G(\text{Fe}_3\text{O}_4) = -1018$ кДж/моль; $G(\text{Fe}) = -8$ кДж/моль; $G(\text{H}_2\text{O}) = -237$ кДж/моль [1, 2]. Подставляя эти величины в уравнение (4), получаем значение G_2 при 298 К: $G_2(298) = -308$ кДж/моль.

Низкие значения G_2 свидетельствуют о том, что атомы водорода образуются при контакте паров воды с поверхностью железа как при 2000 К, так и при 298 К. При этом атомарный водород может диффундировать в металл. Наиболее активно этот процесс происходит для жидкого железа и сплавов на его основе.

При взаимодействии молекул H_2O с медью происходит реакция:



Энергия Гиббса этой реакции (G_3) выражается уравнением:

$$G_3 = 2G(\text{H}) + G(\text{Cu}_2\text{O}) - 2G(\text{Cu}) - G(\text{H}_2\text{O}), \quad (6)$$

где $G(\text{Cu}_2\text{O})$, $G(\text{Cu})$ – энергии Гиббса Cu_2O и Cu .

При 1400 К: $G(\text{H}) = -182$ кДж/моль; $G(\text{Cu}_2\text{O}) = -73$ кДж/моль; $G(\text{Cu}) = -76$ кДж/моль; $G(\text{H}_2\text{O}) = -168$ кДж/моль [1, 2]. Подставляя эти величины в уравнение (6), получаем значение G_3 при 1400 К: $G_3(1400) = -117$ кДж/моль.

При 500 К: $G(\text{H}) = -59$ кДж/моль; $G(\text{Cu}_2\text{O}) = -134$ кДж/моль; $G(\text{Cu}) = -18$ кДж/моль; $G(\text{H}_2\text{O}) = -218$ кДж/моль [1, 2]. Подставляя эти величины в уравнение (6), получаем значение G_3 при 500 К: $G_3(500) = 2$ кДж/моль.

Расчетные значения G_3 свидетельствуют о том, что атомы водорода образуются при контакте паров воды с поверхностью меди при ее температуре свыше 500 К. При этом атомарный водород может диффундировать в металл. Наиболее активно этот процесс происходит для жидкой меди и сплавов на ее основе.

Растворимости водорода в алюминии $S(\text{Al})$, железе $S(\text{Fe})$ и меди $S(\text{Cu})$ представлены в табл. 1–3.

При плавлении металлов их удельный объем, как правило, увеличивается: алюминия – на 6%; железа – на 3%; меди – на 4,5% [7]. При этом связь между изменениями растворимостей водорода и объемами металлов отсутствует. При плавлении алюминия, железа и меди изменения растворимостей водорода намного превышают изменения их объемов. По сравнению с железом и медью алюминий имеет аномальное изменение растворимости водорода при плавлении и затвердевании:

$\frac{S(\text{Al})_{\text{ж}}}{S(\text{Al})_{\text{т}}} = 19$; $\frac{S(\text{Fe})_{\text{ж}}}{S(\text{Fe})_{\text{т}}} = 2$;
 $\frac{S(\text{Cu})_{\text{ж}}}{S(\text{Cu})_{\text{т}}} = 3$ [7]. Кроме того, у жидкого алюминия при температуре плавления очень низкая концентрация водорода, равная $16,6 \cdot 10^{-4}$ ат.%. У железа при таких условиях – 0,12 ат.%, у меди – 0,03% (табл. 1–3).

Принято считать, что водород в металлах и сплавах образует твердый раствор внедрения [8]. Алюминий, железо, медь и сплавы на их основе имеют при высоких температурах элементарные гранцентрированные кубические (ГЦК) решетки [1, 4, 5]. В них на один атом приходится одна октаэдрическая пора, в которой может находиться атом водорода [8]. Если бы атомы водорода занимали эти поры, то его максимальная растворимость в алюминии, железе и меди составляла 50%. Реально эти значения значительно ниже (табл. 1–3).

Т а б л и ц а 1. Растворимость водорода в алюминии в зависимости от температуры [3]

Концентрация водорода в алюминии	T, К						
	673	773	873	933 (тврд.)	933 (жидк.)	977	1073
$S(\text{Al})$, см ³ /100 г	0,005	0,0125	0,026	0,036	0,69	0,92	1,67
$S(\text{Al})$, см ³ /моль	0,0014	0,0034	0,007	0,01	0,19	0,25	0,45
$S(\text{Al})$, ат. %	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$8,7 \cdot 10^{-5}$	$16,6 \cdot 10^{-4}$	$22 \cdot 10^{-4}$	$40 \cdot 10^{-4}$

Т а б л и ц а 2. Растворимость водорода в железе в зависимости от температуры [4, 5]

Концентрация водорода в железе	T, К						
	873	1073	1183	1473	1665	1811 (тврд.)	1811 (жидк.)
$S(\text{Fe})$, см ³ /100 г	1,2	2,6	4,4	7,6	9,6	12	24
$S(\text{Fe})$, см ³ /моль	0,67	1,4	2,4	4,2	5,3	6,6	13,3
$S(\text{Fe})$, ат. %	0,006	0,013	0,022	0,038	0,048	0,064	0,13

Т а б л и ц а 3. Растворимость водорода в меди в зависимости от температуры [6]

Концентрация водорода в меди	T, К						
	873	1073	1273	1357 (тврд.)	1357 (жидк.)	1473	1673
$S(\text{Cu})$, см ³ /100 г	0,3	0,9	1,8	2	6	8	11
$S(\text{Cu})$, см ³ /моль	0,2	0,6	1,1	1,3	3,8	5,0	6,9
$S(\text{Cu})$, ат. %	0,0015	0,0045	0,009	0,01	0,03	0,04	0,055

Установлено, что октаэдрическая пора элементарной ГЦК решетки является изолированной, а диаметр сферы, вписанной в открытую пору этой решетки ($d_{\text{п}}$), выражается следующим уравнением [9]:

$$d_{\text{п}} = 0,156 d_{\text{а}}, \quad (7)$$

где $d_{\text{а}}$ – диаметр атома.

Диаметры атомов алюминия, железа и меди составляют соответственно 0,286 нм; 0,254; 0,256 нм [1]. Тогда диаметры открытых пор элементарных ГЦК решеток алюминия, железа и меди будут равны соответственно: 0,045 нм; 0,040; 0,040 нм. Диаметр атома водорода в металлах составляет 0,092 нм [1]. Поэтому атомарный водород не может проникать в кристаллические решетки алюминия, железа, меди и сплавов на их основе, т. е. не будет образовывать с ними растворы внедрения.

Объяснить процессы растворения водорода в алюминии, железе, меди и сплавах на их основе можно с позиции наноструктурной теории металлических расплавов [10]. Жидкие металлы в основном (на 96%) состоят из элементарных нанокристаллов. В одном моле расплава при температуре плавления содержится n элементарных нанокристаллов,:

$$n = \frac{N_A}{m}, \quad (8)$$

где N_A – постоянная Авогадро, равная $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹; m – число атомов в элементарном нанокристалле радиусом r . Поскольку площадь поверхности такого нанокристалла равна $4\pi r^2$, то молярная площадь поверхностей элементарных нанокристаллов жидкого металла (S) будет выражаться следующим уравнением:

$$S = \frac{4\pi r^2 N_A}{m}. \quad (9)$$

Обозначим параметры S , r , m : для жидкого алюминия индексом 1; для жидкого железа – индексом 2; для жидкой меди – индексом 3. Тогда, используя (9), получаем:

$$\frac{S_2}{S_1} = \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^2 \frac{m_1}{m_2}. \quad (10)$$

Известно, что $r_1 = 11,6$ нм; $m_1 = 97320$; $r_2 = 3,3$ нм; $m_2 = 5940$ [11]. Подставляя эти значения в уравнение (10), получаем: $\frac{S_2}{S_1} = 1,31$.

Используя (9), получаем расчетное уравнение:

$$\frac{S_3}{S_1} = \left(\frac{r_3}{r_1} \right)^2 \frac{m_1}{m_3}. \quad (11)$$

Известно, что $r_3 = 6,2$ нм; $m_3 = 20440$; $r_1 = 11,6$ нм; $m_1 = 97320$ [11]. Подставляя эти значения в уравнение (11), получаем: $\frac{S_3}{S_1} = 1,38$.

Таким образом, молярные площади поверхностей элементарных нанокристаллов расплавов алюминия, железа и меди отличаются друг от друга не более чем на 40%. Подставляя величины N_A , r_1 , m_1 , r_2 , m_2 , r_3 , m_3 в уравнение (9), получаем следующие значения S : $S_1 = 10\,000$ м²; $S_2 = 13\,100$ м²; $S_3 = 13\,800$ м². Такие стабильные площади поверхностей содержатся в 27 г жидкого алюминия; в 56 г жидкого железа; в 64 г жидкой меди при их температурах плавления.

На поверхностях элементарных нанокристаллов будут адсорбироваться атомы водорода, проникающие в металлы. Поэтому растворимость в них водорода должна зависеть от количества, интенсивности поступления его атомов и адсорбирующей способности металла. Известно, что медь и железо активно адсорбируют водород, а алюминий – слабо [12]. Это одна из основных причин малой растворимости водорода в алюминии и большой десорбции атомов водорода при кристаллизации алюминия по сравнению с железом и медью.

При взаимодействии паров воды с алюминием, железом и медью на их поверхностях образуются плотные оксидные пленки. Они существенно затрудняют проникновение молекул воды к этим металлам, особенно пленка оксида алюминия. Поэтому растворимости водорода в твердых алюминии, железе и меди небольшие, особенно в алюминии. Например, при 873 К концентрации водорода в алюминии, железе и меди соответственно составляют: $6,5 \cdot 10^{-5}$ ат.%, 0,006 и 0,0015 ат.% (табл. 1–3). При этом атомы водорода присутствуют в этих металлах как в адсорбированном состоянии, так и в свободном, находясь в несплошностях дендритной микроструктуры. По ним в основном осуществляется диффузия водорода в твердых металлах.

Оксидные пленки на поверхностях жидких алюминия, железа и меди достаточно прочны. Это также объясняет малую растворимость водорода в расплавах этих металлов. Например, при температуре плавления концентрация водорода в жидких алюминии, железе и меди соответственно составляет: $16,6 \cdot 10^{-4}$ ат.%, 0,12 и 0,03 ат.%(табл. 1–3). При этом атомы водорода присутствуют в расплавах как в адсорбированном состоянии, так и в свободном, находясь в их бесструктурных атомизированных зонах.

Если в литейных сплавах присутствуют элементы, которые разрыхляют оксидные пленки на их поверхностях, то растворимость водорода увеличивается. Примером может служить магний в алюминиевых сплавах. Тоже относится к элементам, которые лучше адсорбируют водород, чем основа сплава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свойства элементов: справ. Ч. 1 / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976. 660 с.
2. Физико-химические свойства окислов: справ. / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
3. **Добаткин В. И., Габидуллин Р. М., Колачев Б. А., Макаров Г. С.** Газы и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах. М.: Металлургия, 1976. 264 с.
4. **Курдюмов А. В., Пикунов М. В., Чурсин В. М. и др.** Производство отливок из сплавов цветных металлов. М.: Металлургия, 1986. 416 с.
5. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: справ. / Под ред. О.А. Банных и М.Е. Дрица. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
6. **Чурсин В. М.** Плавка медных сплавов. М.: Металлургия, 1982. 152 с.
7. **Чернега Д. Ф., Бялик О. М., Иванчук Д. Ф., Ремизов Г. А.** Газы в цветных металлах и сплавах. М.: Металлургия, 1982. 176 с.
8. **Лившиц Б. Г.** Металлография: учеб. для вузов. М.: Металлургия, 1990. 336 с.
9. **Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Стеценко А. В.** О распределении углерода в аустените Fe-C сплавов // Литейное производство. 2022. № 2. С. 23–25.
10. **Марукович Е. И., Стеценко В. Ю.** Наноструктурная теория металлических расплавов // Литье и металлургия. 2020. № 3. С. 7–9.
11. **Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Стеценко А. В.** Расчет параметров элементарных нанокристаллов жидких металлов при температуре плавления // Литье и металлургия. 2021. № 4. С. 16–18.
12. Константы взаимодействия металлов с газами: справ. / Под ред. Б.А. Колачева и Ю.В. Левинского. М.: Металлургия, 1987. 368 с.

REFERENCES

1. *Svojstva elementov: spravochnik*. CH. 1 [Item Properties: Reference. Part 1]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976. 660 p.
2. *Fiziko-himicheskie svojstva okislov: spravochnik* [Physicochemical properties of oxides: Reference]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978. 472 p.
3. **Dobatkin V.I., Gabidullin R.M., Kolachev B.A., Makarov G.S.** *Gazy i okisly v alyuminiyevykh deformiruemyykh splavakh* [Gases and oxides in aluminum deformable alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976. 264 p.
4. **Kurdyumov A.V., Pikunov M.V., Chursin V.M. i dr.** *Proizvodstvo otlivok iz splavov cvetnykh metallov. Uchebnik dlya vuzov* [Production of castings from non-ferrous metal alloys. Textbook for universities]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986. 416 p.
5. *Diagrammy sostoyaniya dvoynnykh i mnogokomponentnykh sistem na osnove zheleza: spravochnik* [Status diagrams of dual and multi-component iron-based systems: Reference]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986. 440 p.
6. **Chursin V.M.** *Plavka mednykh splavov* [Smelting copper alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1982. 152 p.
7. **Chernega D.F., Byalik O.M., Ivanchuk D.F., Remizov G.A.** *Gazy v cvetnykh metallakh i splavakh* [Gases in non-ferrous metals and alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1982. 176 p.
8. **Livshic B.G.** *Metallografiya* [Metallography]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1990. 336 p.
9. **Marukovich E.I., Stetsenko V.Yu., Stetsenko A.V.** O raspredelenii ugleroda v austenite Fe-C splavov [On carbon distribution in Fe-C alloy austenite]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry*, 2022, no. 2. pp. 23–25.
10. **Marukovich E.I., Stetsenko V.Yu.** Nanostrukturnaya teoriya metallicheskih rasplavov [Nanostructural theory of metal melts]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 3. pp. 7–9.
11. **Marukovich E.I., Stetsenko V.Yu., Stetsenko A.V.** Raschet parametrov elementarnykh nanokristallov zhidkiy metallov pri temperature plavleniya [Calculation of parameters of elementary nanocrystals of liquid metals at melting temperature]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2021, no. 4, pp. 16–18.
12. *Konstanty vzaimodejstviya metallov s gazami* [Metal-Gas Interaction Constants]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987. 368 p.