

奥氏体合金的氢损伤

李秀艳 李依依 编著

2



科学出版社

www.sciencep.com

奥氏体合金的氢损伤

李秀艳 李依依 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书主要介绍奥氏体合金的氢损伤。本书共分四章,主要内容包括:氢在奥氏体合金中的行为,奥氏体合金的氢损伤现象,奥氏体合金氢损伤产生的机理,影响奥氏体合金氢损伤的诸多因素,金属中氢行为的试验方法与评价。

本书可供从事金属、物理、材料、冶金等研究的科技人员及高等院校相关专业本科生及研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

奥氏体合金的氢损伤/李秀艳,李依依编著. —北京:科学出版社, 2003

ISBN 7-03-011234-2

I. 奥… II. ①李…②李… III. 奥氏体合金—金属氢—损伤
N. TG14

中国版本图书馆CIP数据核字(2003)第015325号

责任编辑:童安齐/ 责任校对:包志虹

责任印制:刘士平/ 封面设计:张 放

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003年7月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2003年7月第一次印刷 印张:13

印数:1—2 000 字数:200 000

定价:25.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

序 言

氢是地表分布最广的元素之一。在各元素中,氢的直径最小、密度最低,因而它无孔不入。金属材料经常发生氢损伤现象,主要表现为塑性明显降低,诱发裂纹,最后导致断裂,造成严重的后果。因而弄清氢在金属中的作用机理,进而找出防止氢损伤的途径,对金属材料的合理使用有十分重要的意义。

氢在金属材料中无处不在,在材料的生产过程中可能从大气中吸氢;在化工产品生产过程中,往往以含氢物质为原料产生氢,特别由于其热值高,无污染而被视为未来最理想的能源之一。如果不能解决氢在工程合金中的应用,氢作为主要能源是难以实现的。如此种种,因而对氢在合金中行为的研究将是本世纪热点之一。

中国科学院金属研究所一向重视氢在钢或其他合金中作用的研究。该所的创始人李薰院士是国际知名学者,其主要贡献就是对钢中氢的研究。本书的作者也是在这种研究环境中成长起来的。20多年来,其不但承担了难度很大的国家任务,还开发出一系列在氢环境中应用的高强度奥氏体钢与合金,而且在开发应用材料过程中还建立了一整套测试材料氢性能的试验装置,开展了有关的研究工作。

在上述工作的基础上,作者完成了这本专著。本书的特点:

坚持理论研究、科学实验与工程应用密切结合;通过任务的完成,不论在基础理论方面,还是在实验技术或工程应用方面都有新的进展或创新;在开发抗氢钢的基础上,结合国内外的研究成果,对合金氢损伤的研究方法做了详尽介绍,这对从事有关氢研究的科技人员和工程技术人员都有重要的参考价值。

总之,本书是一本理论与实践,合金开发与氢的行为、材料研究与实验技术相结合的专著,对我国抗氢材料的发展将会产生重要的影响。

师昌绪
2002.11

前 言

氢对不同结构金属材料性能的影响存在很大差异。目前在工程材料中运用最多的是体心立方结构的铁素体钢,但是,随着新能源的开发利用、化工与石油的生产、宇航与海洋的探索等,许多重要的结构材料却不得不使用奥氏体合金或用奥氏体合金内衬。早期人们认为奥氏体合金的性能不受氢的影响,但 20 世纪中越来越多的研究结果表明奥氏体合金中也存在不同程度的氢损伤,尤其是随着高强度奥氏体合金的使用,这个问题日益突出。但有关奥氏体合金氢损伤的专著却为数很少,许多涉及氢脆的论述仅限于当时的研究情况,对奥氏体合金的氢损伤也较少涉及。

本书以奥氏体合金的氢损伤为主,论述了氢在奥氏体合金中的行为,以及奥氏体合金(包括奥氏体不锈钢、沉淀强化奥氏体合金、由奥氏体衍生的金属间化合物等)的氢损伤现象,并对奥氏体合金氢损伤产生的机制进行了分析;针对影响奥氏体合金氢损伤的诸多因素,以及如何提高奥氏体合金抗氢损伤的性能进行了全面系统的剖析;此外,书中还详尽地介绍了国内外在研究材料氢损伤问题的过程中发展出的一些试验方法和手段,包括充氢方法、氢扩散行为、氢脆和氢致滞后断裂等各方面的试验方法,以期对从事本专业的科研、技术人员有所借鉴。

本书在内容上力求客观、新颖,但由于有关氢损伤的理论种类繁多,观点不一,各种研究结果更是千差万别,所以部分内容只是反映了作者的观点,难免以偏概全,错误或不妥之处,恳请读者指正。

作者特别感谢师昌绪先生、陈能宽先生对我们工作的支持与帮助;并对中国工程物理研究院、中国科学院金属研究所、长城钢厂与课题相关的研究人员一并表示感谢。

作 者

2002 年 11 月

目 录

序言

前言

第一章 合金与氢系统	1
1. 1 氢吸附	2
1. 1. 1 氢在金属表面的吸附	2
1. 1. 2 氢气体吸附的分子动力学理论	5
1. 2 氢的溶解	9
1. 2. 1 氢在金属中的溶解度	9
1. 2. 2 氢在金属中的状态	12
1. 3 氢陷阱	13
1. 3. 1 氢陷阱的分类	14
1. 3. 2 金属中的氢陷阱	16
1. 3. 3 氢与陷阱的交互作用	23
1. 4 氢扩散与渗透	25
1. 4. 1 氢扩散的小极化子理论	25
1. 4. 2 扩散方程	27
1. 4. 3 氢在合金中的扩散与渗透	28
1. 5 氢化物	30
参考文献	33
第二章 奥氏体合金的氢损伤	35
2. 1 奥氏体合金的氢损伤现象	35
2. 1. 1 氢致塑性损减	35
2. 1. 2 氢诱发裂纹	38
2. 1. 3 氢致滞后断裂	40
2. 2 奥氏体钢的氢损伤机理	44
2. 2. 1 氢聚集	45
2. 2. 2 氢损伤机理	49
2. 2. 3 氢致马氏体相变	51
2. 2. 4 氢致断裂方式	62
2. 3 沉淀强化奥氏体合金的氢损伤	68
2. 4 金属间化合物的环境脆化	75

参考文献 78

第三章 金属中氢行为的试验方法与评价 83

3. 1 充氢方法 83

3. 1. 1 电解充氢 83

3. 1. 2 熔融盐充氢 86

3. 1. 3 高压气相热充氢 87

3. 2 氢扩散行为的测定 94

3. 2. 1 内耗法 97

3. 2. 2 氢渗透与氢扩散率测定方法 100

3. 2. 3 正电子湮没测定合金中的氢行为 112

3. 3 氢含量与分布的测定 118

3. 3. 1 氢含量的测定 118

3. 3. 2 高压气相充氢-离子探针法测定合金中的氢分布 119

3. 4 合金氢脆的试验方法与评价 123

3. 4. 1 拉伸试验 123

3. 4. 2 断裂韧性 with 裂纹扩展试验 126

3. 4. 3 圆盘压力试验 128

参考文献 137

第四章 影响奥氏体合金氢损伤的因素 140

4. 1 合金中显微组织的影响 140

4. 1. 1 单相奥氏体合金 140

4. 1. 2 沉淀强化合金 160

4. 1. 3 L1₂ 型金属间化合物 174

4. 2 试验条件的影响 178

4. 2. 1 形变速率的影响 178

4. 2. 2 试验温度的影响 179

4. 2. 3 氢含量的影响 186

4. 2. 4 环境氢压的影响 189

4. 2. 5 同位素的影响 191

参考文献 195

第一章 合金与氢系统

金属在熔化及加工,或在含氢环境的使用过程中,常会有氢进入其中。虽然在一些特殊的系统中氢是有益的,但在大多数情况下,氢会引起金属性能的退化。在石油化工及石油天然气、核能、航空、航天等工程系统中,氢致断裂、氢脆一直是引起工程部件及设备早期断裂的一个主要因素,因此氢及其同位素成为被研究最多的元素之一。

Thompson 和 Bernstein^[1]总结出氢在材料中的运输、形成断裂源导致材料断裂的形成过程(图1.1)如下:氢源中的氢(气态的,溶液中的,化合物分解的)通过吸附、渗透进入材料后,再通过扩散或随位错运动,在金属中的某一局部区聚集,形成断裂源导致材料的断裂。因此,了解氢在金属中的状态及氢与金属的交互作用,以及氢的行为等对进一步理解金属的氢性能具有重要的意义。

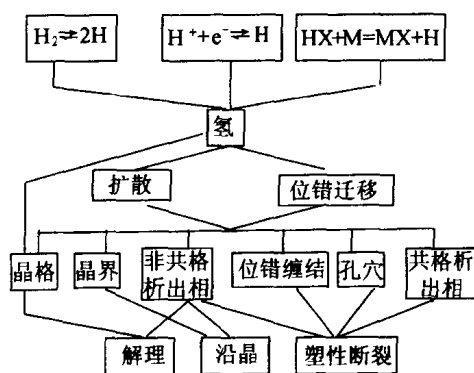
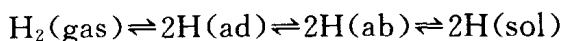


图 1.1 氢在材料中的运输过程^[1]

金属通常对常温常压的气体氢显示出惰性。但在一定的温度或压力条件下,金属会显著吸氢。分子氢进入到金属中需要经历以下几个过程:气体扩散到表面—气体吸附在表面—化学吸附形成原子氢—通过表面渗透—扩散进入金属内,即



1.1 氢 吸 附

1.1.1 氢在金属表面的吸附

1. 物理吸附与化学吸附

在金属内部,原子间的相互作用力处于平衡状态。但在金属的表面,原子的配位数发生改变,原子之间的相互作用力不平衡,从而使金属具有较大的表面能。这种不平衡作用力能把异类原子吸引到其表面,使系统能量降低。根据表面吸附力的不同,吸附可以分为两类:物理吸附和化学吸附。

物理吸附是金属表面层的分子通过分子间吸引力(范德瓦耳斯力)将气体分子吸附在其周围。物理吸附一般没有选择性,金属表面可以吸附任何气体,但越容易液化的气体越容易被吸附,与CO、O₂、N₂等相比,氢气被吸附的能力最小,如式(1.1)所示。



化学吸附是通过热激活能将吸附在金属表面的氢气分子分解成氢原子,氢原子通过共价力吸附在表面。



化学吸附具有很强的选择性,不是所有的金属都对氢有强的化学吸附作用。

2. 氢在纯金属表面的吸附

氢气和金属表面接触,分子氢被吸附到金属表面(物理吸附),然后进一步在表面上分解成原子氢(化学吸附)。氢有强烈吸附于Fe、Cr、Ni、Mo等金属表面的倾向。氢在这些金属表面的吸附区别不大,都是分解吸附,并且不存在活化势垒。吸附能与氢的1s电子及金属的s层电子作用有关,其次,金属的d层电子也有一定作用。实际上,正是由于与金属的d层电子相互作用不同导致了氢在不同金属表面吸附的差异。

氢在几种金属表面吸附的主要特征如下:

H/Fe:

1) 分解吸附,其表达式: $H_2(\text{gas}) + 2M \rightarrow 2H(\text{ad}) + 2M \rightarrow 2(M-H(\text{ad}))$ 。

2) 非活性吸附。

3) 吸附的氢与Fe表面形成强的H-金属键。

- 4) 随金属表面氢的附着率增加, 吸附能 E_{ad} 减小。
- 5) 吸附在 Fe 表面的氢原子间存在相互排斥的作用。
- 6) 形成有序相。
- 7) 化学吸附在局部形式共价性键, H 的 $1s$ 电子与 Fe 的 s 及 d 层电子相互作用。
- 8) 氢在纯铁表面的吸附能随晶面及多晶形态而异, 见表 1. 1。

表 1. 1 氢在 Fe 中的吸附能(E_{ad})和脱吸能(E_d)

Fe 基底	$E_{ad}, E_d / (\text{kJ/mol})$	文献
(110)	109	[2]
(100)	100	[2]
(111)	88	[2]
(100)	86. 2	[3]
多晶(线)	88	[4]
多晶(膜)	96	[5]

H/Ni:

在 Ni 表面吸附的氢层产生有序结构; 氢引起 Ni 金属表面重组, H/Ni(110)、H/Mo(100)、H/W(100)表面均发生重组, 可能成为氢由表面传输至亚表面的重要原因, 从而引起氢向内渗透, 引发氢脆。氢在 Ni 表面的吸附能见表 1. 2。

表 1. 2 氢在 Ni 中的吸附能^[6]

Ni 基底	$E_{ad} / (\text{kJ/mol})$	功函变化 $\Delta\phi/\text{eV}$
(100)	96	0. 170
(110)	90	0. 530
(111)	96	0. 195

H/Cr:

H 在 Cr 表面为无序层; 随着进一步暴露在氢中, 表面吸附的作用减小; 阴极充氢时, 吸附的 H 原子位于 Cr 暴露端面的第一原子层; 氢在 Cr 中的吸附能为 188kJ/mol ^[7]。

H/Mo:

Mo(100)表面吸附氢引起重组; 进一步暴露于氢中, 表面吸附的作用增加; Mo(100)表面吸附能在低附着率时为 113kJ/mol , 饱和时为 67kJ/mol ^[8]; Mo(110) 表面吸附能为 142kJ/mol ^[9]。

H/Cu:

在Cu表面,氢吸附伴随需要12kJ/mol活化能,故在同样条件下,Fe、Ni等可以吸附H,而Cu却不能,化学吸附键键能差别不大。

综上所述,在周期表中的同一行里从左向右,金属的吸附能有少量减少。化学吸附键由强到弱:Mo~Cr>Fe≥Ni。同时吸附能也与氢化物形成所需能量有关。

此外,对于合金来说,金属表面与内部吸附能也有所不同。以下几种因素可降低系统自由能的因素而影响合金表面的氢吸附:因为表面富集建立在键断开的概念上,预示表面易偏聚弱键元素;具有最低升华热的元素易富集在表面;与环境气体最具亲和力的元素将偏聚于表面(即其化合物形成的自由能最负);同时错配固溶原子由晶格扩散到表面,引起晶格应变能的减小,也是表面偏聚的另一驱动力,这可以通过计算固溶及溶剂原子的半径差来估计(但对有序合金,只适合于有序、无序转变温度以上)。表面有序化也可成为偏聚驱动力,等等。这些元素在金属表面的偏聚将会影响氢在合金表面的吸附。

3. 表面预吸附的其他元素对氢进一步吸附的影响

金属表面已预先存在的其他元素将影响氢的吸附和重组,从而影响氢进入金属的整个进程。

一些负电性元素如C、N、O、S、P、卤素等与过渡金属的结合比氢强,所以在它们不与氢反应的温度、压力下,会占据氢溶解的位置,阻碍氢吸附。对氢吸附的影响随其负电性的增大而增加 $P<S<Cl$ 。这些元素均降低氢与金属的结合能。

C及碳化物:C对氢吸附的影响很小,可以忽略,而CO阻碍氢吸附的作用较明显。

O:一般地讲,金属表面的氧对氢吸附有阻碍作用。室温下10~50μm厚的氧化膜可以完全阻碍氢的吸附。在一定温度下氢可逐渐减薄氧化膜,这需要氧化膜存在缺陷以提供氢溶解和吸附的场所。

S:H₂S比H₂的吸附速率更快,所以在金属的脆化中,H₂S的危害比纯H₂更大。S阻碍氢反应,但吸附的S自身也降低晶界的结合力。

NH₃:在低温下NH₃直接被吸附,随温度升至室温以上,吸附NH₃分解为N₂和H₂,进一步升温,在Fe(111)上,H₂在500K时发生解吸,N₂在900K发生解吸。在NH₃的分解过程中,还会产生中间产物NH₂和NH的吸附。预先存在的氢气对NH₃的进一步吸附没有影响,而预先存在的氮气会抑制NH₃的进一步吸附。

正电性元素(K):在Fe(100)和Fe(111)表面的研究发现,预先在表面存在的K增加氢的吸附能。这主要是由于与K的电子效应有关(电子从K向Fe迁移)有关。此外,K影响氢原子间的相互作用。

综上所述,其他元素对氢吸附的影响主要通过提供氢陷阱位置,加速氢溶解吸附,改变电子结构,减弱M—M键,引起表面重组,减少氢渗透的势垒,以及减弱其他更有害元素的作用来进行。

总的说来,氢的化学吸附受金属表面的实际成分、表面组元的性质、氢分解和吸附地点的性质等因素的控制。

1.1.2 氢气体吸附的分子动力学理论^[6]

气体吸附的先决条件是气体分子碰撞到金属表面。 P 压力下,分子量为 m 的 N 个分子在单位时间 t 内碰撞到单位表面上,有

$$dN/dt = P/(2\pi m K_B T)^{1/2} \quad (1.3)$$

式(1.3)给出最大可能的吸附速率,但不是每个碰撞的分子都会被吸附,碰撞到金属表面的分子被吸附的几率称黏附几率。

设黏附几率为 S ,则吸附速率为

$$r_a = S dN/dt = SP/(2\pi m K_B T)^{1/2} \quad (1.4)$$

黏附几率与以下因素有关:

1) 到达表面的分子有合适的位置,尤其对化学吸附,分子只能在那些未被预先吸附的分子占据的位置上吸附,而物理吸附则可以多层进行。

2) 吸附是一个激活过程,只有那些具有激活能 E_a 的分子可以吸附,因此需考虑一个 $e^{-E_a/RT}$ 项。 E_a 与有效系数 θ 有关, $\theta = N_{ads}/N_s$ (式中 N_{ads} 为吸附粒子的个数, N_s 为金属表面可提供的吸附位置数)。

3) 根据1)和2),每个碰撞到空位上的粒子可能被吸附,也可能返回到气相中,这叫做直接吸附。另外,分子还可能以过渡态吸附,然后形成最终化学吸附态。

4) 到达表面的分子吸附后将释放分子能量、吸附热。只有这些能量很快消散时,吸附才是有效的,否则分子会很快脱吸,因此吸附地点也很重要。

5) 非均匀表面吸附的黏附几率在不同位置,如纯净材料的不同晶面,合金不同成分处、偏析处,甚至表面污染处,氧化物表面等有不同值。

6) 表面粗糙度对黏附几率也有影响。理想光滑表面上碰撞分子的返回率较粗糙表面大。

对活性直接吸附:

$$S = K(\theta)f(\theta)\exp[-E_a/RT] \quad (1.5)$$

式中, $K(\theta)$ 可视为会聚系数, 包括了所有难以清楚表述的影响因素。

将式(1.5)代入式(1.4)中得

$$r_a = \frac{P}{(2\pi m K_B T)^{1/2}} K(\theta)f(\theta)\exp[-E_a/RT] \quad (1.6)$$

我们对以上影响黏附着率的因素进行如下分析:

1) 如果吸附的分子只占据一个吸附位置, 未占据的表面为 $1-\theta$, 分子碰撞到未被占据的表面概率为 $f(\theta)=1-\theta$ 。若分解吸附要在两个位置上进行, 一般的过渡金属吸附属此类, 考虑平方项, 具体形式取决于吸附层是可动的还是不可动的。当吸附层可动时, $f(\theta)=1-\theta$; 当吸附层不可动时, 由于未占据位置周围须有未占据近邻分解吸附才能发生, 设 z 为最近邻数, 故 $f(\theta)=(1-\theta)^2 z/(z-\theta)$ 。

2) θ 对激活能 E_a 有影响。 E_a 随 θ 的变化, 其受吸附物的化学特性及表面的晶体学取向、缺陷和杂质的浓度的影响。对均匀表面, $E_a = E_a^0 + a\theta$; 而对能量不均匀表面, 还需考虑能量分布, 这里我们只讨论均匀表面, 代入式(1.6)得

$$r_a = \frac{P}{(2\pi m K_B T)^{1/2}} K(\theta)f(\theta)\exp[-(E_a^0 + a\theta)/RT] \quad (1.7)$$

假定 $K(\theta)$ 随 θ 变化不大, 当 θ 不接近于 1 时, 即 $f(\theta) \neq 0$, 上式可近似为

$$r_a \propto \exp[-a\theta/RT]$$

θ 随时间变化

$$d\theta/dt = b\exp[-a\theta/RT]$$

$$\theta = RT/a \ln[(t + t_0)/t_0] \quad t_0 = \frac{RT}{ab} \text{ (Elovich 型方程)} \quad (1.8)$$

3) 在不考虑激活能随有效系数 θ 变化的情况下, 黏附几率随 θ 升高而下降, $s = s_0 f(\theta)$ 。但若存在初级态, 黏附几率与 θ 关系将会发生大的变化。

气体分子 A_g 碰撞到表面形成初级态 A_p , 这时结合力很弱, 可能脱吸, 也可能最终吸附为 A_t 。

形成初级态分子的速率为

$$\frac{dN(A_p)}{dt} = S_p J - K_d N(A_p) - K_c f(\theta) N(A_p) \quad (1.9)$$

式中, S_p 为黏附几率, J 为气体到表面的扩散通量, K_d 、 K_c 分别为脱吸和变为吸附最终态的速率。

到达稳态时

$$\frac{dN(A_p)}{dt} = 0$$

$$N(A_p) = \frac{S_p J}{K_d + K_c f(\theta)} \quad (1.10)$$

故形成最终态的速率为

$$\frac{dN(A_f)}{dt} = K_c f(\theta) \frac{S_p J}{K_d + K_c f(\theta)} \quad (1.11)$$

为便于与总反应比较

$$\frac{dN(A_f)}{dt} = S(\theta) J \quad (1.12)$$

$$S(\theta) = \frac{S_p}{1 + \frac{K_d}{K_c f(\theta)}} \quad (1.13)$$

通常认为初级态为分子, 稳态时 S_p 为一常数。由于脱吸激活能 E_d 远大于转变为最终态的激活能 E_c , K_d/K_c 正比于 $\exp[(E_c - E_d)/RT]$, 故其值很小, $K_d/K_c \ll 1$ 。

随 θ 从 1 到 0, $f(\theta)$ 变化, 只要 $\frac{K_d}{K_c f(\theta)} \ll 1$, $S \approx S_p$ 。但当 $\theta \rightarrow 1$, $f(\theta) \rightarrow \theta$, $S(\theta)_{\theta \rightarrow 1} = S_p \frac{K_c}{K_d} f(\theta)$ 。

4) 无论直接吸附, 还是通过初级态吸附, 碰撞分子的动能向吸附物的转移起主要的作用。而且, 物理吸附或化学吸附需转移到金属上的能量若不能在结合的初级物相振荡时间量级内释放, 则分子就会脱吸。

5) 当吸附金属表面覆盖一层氧化物、硫化物、碳化物或其他化合物时, 可引起氢吸附速率或黏附几率下降。氧气、硫或一氧化碳是强烈阻碍氢吸附的毒化剂。这些杂质不仅占据可能吸附氢的位置, 并且占据如边界、凸缘、位错等对吸附分解来说很重要的位置。并且, 这些气体还可通过改变吸附金属的表面电子特征而影响氢吸附, 使激活能或分解所需能量增加。

6) 当分子碰撞到理想光滑表面, 有 S 被吸附, $(1-S)$ 被反射回气相, 若表面粗糙, 有 ζ 部分被反射的分子又进行第二次反射, 依此类推……

$$S_e = S + (1 - S)\zeta S + (1 - S)^2\zeta^2 S + \dots \rightarrow S_e \\ = S_s[1 - (1 - S_s)\zeta]^{-1}$$

ζ 解析式与表面的几何形状有关。通常定义粗糙度因子 R 为实际吸附表面面积与几何平面面积之比, 即 $\zeta = 1 - 1/R$ 。

就纯铁而言, 实验结果表明, 以下几个因素影响了氢气的吸附:

1) 表面结构的影响。 $\text{Fe}(110)$ 面与 (100) 面的黏附几率不同。粗糙表面黏附几率大于光滑表面。均匀纯铁黏附几率值较小。

2) 其他气体的影响。金属预吸附一些其他气体与其吸附氢的混合气体本质一样, 预吸附过程更容易, 故一般都存在预吸附。文献[59]中研究O、C、S对H在 $\text{Fe}(100)$ 面吸附的影响, 发现这些元素在金属表层均减小氢吸附率, 当表面形成 $\text{Fe}(100) - \text{C}(2 \times 2)\text{S}$ 时, 几乎不发生氢吸附, 当表面形成 $\text{Fe}(100) - \text{P}(1 \times 1)\text{O}$ 时, $S_p \propto 10^{-4}$, 与纯铁0.03比大大减小, 形成 $\text{Fe}(100) - \text{C}(2 \times 2)\text{C}$ 时约为 10^{-3} 。

加入合金元素后, 合金元素也会对铁表面氢吸附产生影响。首先了解一下几种铁中常见的合金元素本身的氢吸附。在金属镍中: $\text{Ni}(111)$ 、 $\text{Ni}(100)$ 面在300K下, $S_0 \leq 10^{-2}$, 吸附随附着率增加而下降, 当 $\theta = 0.5$ 时 $S \rightarrow 0$ 。而O对Ni吸附的影响: $\text{Ni}(110)$ 面上随O上升, 吸附率 S 下降, 而 $\text{Ni}(111)$ 面上, 洁净表面 $S_0 = 0.05$, 而预充氧 S_0 上升至0.11, 直到 $N_{\text{O}}/N_{\text{Ni}} = 0.10$, 然后 S_0 下降直至 $N_{\text{O}}/N_{\text{Ni}} = 0.25$ 时, $S_0 \rightarrow 0$ 。Mo: 吸附率与温度无关, 在相当大的范围内 θ 保持为0.35; 当在78K、Mo薄膜上吸附时, 初值为0.73, 随 θ 上升, 吸附率下降, 但当关闭气源时, 吸附率 S 上升很高之后又落回到初始的测量值。这可能与在化学吸附层的上端保留有一薄层氢有关, 薄膜内表面只是慢慢地才被来自这一薄层的氢分子占据。Co: 实验较少, 吸附方程为Elovich型。Ti: 确定Ti的氢吸附时, 表面及体积效应难以区分。外推法确定时间 $t = 0$ 时, $S = 0.17$ 。H/Ti < 0.3时, 吸附率 S 单调下降, $0.3 \leq \text{H/Ti} \leq 1.8$ 时, 吸附率几乎不变。

有实验观察到铁中的合金元素对其氢吸附的影响。例如文献[10]中用软X光能谱仪和Auger电子谱仪对含Ti的Fe中的氢吸附进行研究, 发现在约1100K时, 氢与合金表面作用引起Ti偏析, 而Fe则被迁走, 最终形成约100个原子厚的无Fe层, 因此在所给条件下, Fe-Ti系中氢的吸入只受Ti的催化激活作用。

总的来说:当纯过渡金属与吸附物的化学性质相近时,其对吸附率 S_0 的影响较结构的影响小;吸附率 S_0 随金属的分散度和粗糙度增加而增加;O、S、C 杂质明显降低吸附率 S_0 ;当表面情况不明确时,一般遵守 Elovich 型方程。

1.2 氢的溶解

1.2.1 氢在金属中的溶解度

氢溶解平衡时方程为



式中, H 为溶解的氢,根据上式可得在 P 压力下与氢气平衡的原子百分比氢浓度 C_H 。氢在金属中的溶解度取决于它所处的温度和压力,符合 Sievert 方程:

$$C_H = \alpha e^{-\Delta H/RT} \sqrt{P_H} \quad (1.15)$$

例如,氢在几种金属中的溶解度方程如下:

$$C_H = 33.1 \sqrt{P} \exp(-3440/T) \quad (\alpha\text{-Fe})$$

$$C_H = 3.72 \times 10^2 \sqrt{P} \exp(-6240/T) \quad (\text{Al})$$

$$C_H = 20 \sqrt{P} \exp(-825/T) \quad (\text{奥氏体不锈钢})$$

该表达式与以下的化学平衡方程相一致:

$$K = \frac{a_H}{P^{1/2}}$$

式中, a_H 为溶解氢的活度,在氢浓度足够低的情况下, a_H 正比于氢浓度 C_H 。上两式的统一说明金属中的氢是以原子态存在的。

目前,大多数文献都把氢在不同金属中的溶解度分为以下两类考虑:

1) 氢在形成氢化物的金属中的溶解度。这类金属包括周期表中的第Ⅳ,Ⅴ副族元素及稀土元素,如Nb、V、Ti、Pd、Ta等。氢在此类金属中的溶解度很大,金属原子数和氢原子数相当。氢与此类金属形成的氢化物相是脆性相,是导致此类金属氢脆及氢致断裂的主要原因。代表性的相图见图1.2和图1.3,其中一个明显的特征就是氢在此类金属中室温下的溶解度很大,但随温度升高,氢的溶解度下降。

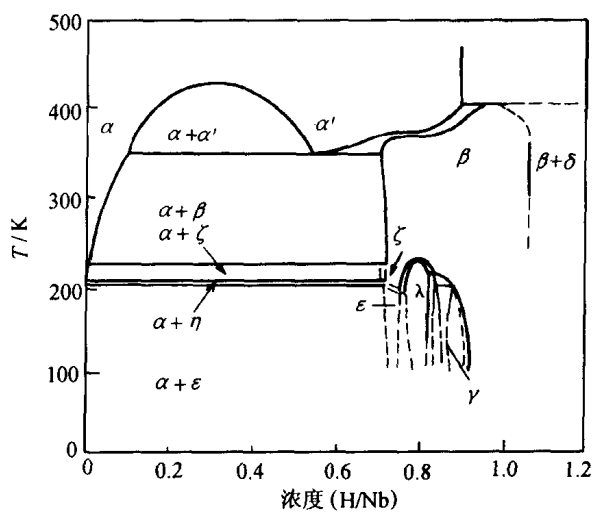


图 1.2 Nb-H 相图^[11]

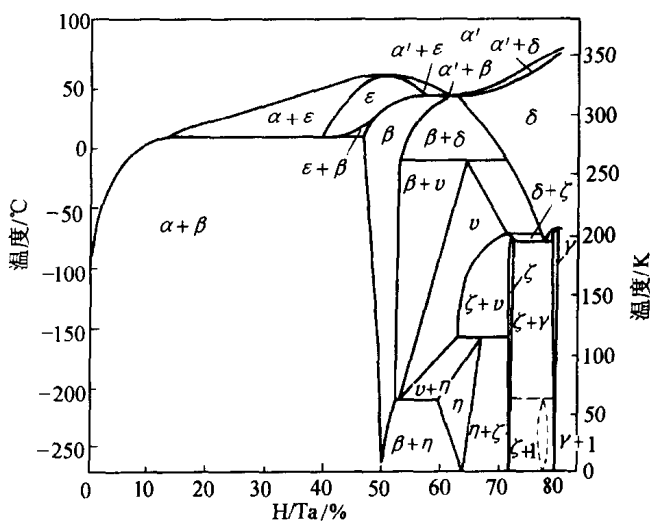


图 1.3 Ta-H 相图^[11]