

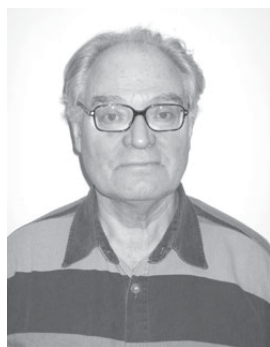
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВАКУУМ-ЭКСТРАКЦИИ ВОДОРОДА ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ И ЭНЕРГИИ СВЯЗИ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛАХ

УДК 669.7(03)

А. М. Полянский, В. А. Полянский, Д. Б. Попов-Дюмин*

ООО «НПК «Электронные и пучковые технологии»
ст. Броневая, 6, С.-Петербург, 198188, Россия
Тел.: (812) 247-99-44; факс: (812) 555-63-41; e-mail: info@electronbeamtech.com

* С.-Петербургский политехнический университет
ул. Политехническая, 29, С.-Петербург, 195259, Россия



Полянский Анатолий
Митрофанович



Полянский Владимир
Анатольевич

Полянский А. М.

Сведения об авторе: доцент, кандидат физ.-мат. наук, директор ООО «НПК ЭПТ».

Образование: физико-механический факультет Ленинградского политехнического института им. М. И. Калинина (1965 г.).

Область научных интересов: физика электронных и атомных столкновений, экология, вакуумная техника, масс-спектрометрия, материаловедение, методика преподавания физики.

Публикации: более 100 научных работ.



Попов-Дюмин
Дмитрий Борисович

Попов-Дюмин Д. Б.

Сведения об авторе: зам. директора ООО «НПК ЭПТ».

Образование: факультет технической кибернетики Ленинградского политехнического института им. М. И. Калинина (1983 г.).

Область научных интересов: электротехника, высоковольтная техника, системы автоматики и связи, экология.

Публикации: более 100 научных работ, 5 изобретений.

Полянский В. А.

Сведения об авторе: кандидат техн. наук, доцент С.-Петербургского государственного политехнического университета.

Образование: физико-механический факультет Ленинградского политехнического института им. М. И. Калинина (1986 г.).

Область научных интересов: механика сплошной среды, моделирование динамических систем, управление в технических системах, экология.

Публикации: 35 научных работ.

In paper we propose methods for calculating of the hydrogen binding energy and concentration of defects of structure in metal based on high-temperature extraction of hydrogen. The methods are exemplified on the aluminum and aluminum alloys.

Введение

Известна связь между концентрацией растворенного в металле водорода и хрупкостью материалов. Она неоднозначна и может приводить как к охрупчиванию, так и к повышенной пластичности металла.

Повышенные концентрации водорода в алюминии и его сплавах, магнии и его сплавах сви-

детельствуют о наличии пор по граням зерен. Это приводит к охрупчиванию металла. Готовые изделия могут разрушаться при небольшом механическом нагружении. Большие концентрации водорода в расплаве приводят к растрескиванию слитков при кристаллизации. ГОСТ устанавливает методику проведения измерений концентрации водорода [1]. Критические значения

концентрации устанавливаются для каждого сплава опытным путем и могут значительно различаться даже у сплавов с одной матрицей (например, у алюминиевых — в 2 раза).

У титановых сплавов большие концентрации водорода приводят к увеличению пластичности при экструзии и прокатке, но предел прочности материала понижается.

У сплавов железа различают диффузно-подвижный и растворенный водород. Диффузно-подвижный влияет на хрупкость металла в готовых изделиях. Растворенный водород может мешать прокатке, так как при нагревании он диффундирует и образует несплошности металла (флоки).

Критические массовые концентрации водорода в алюминиевых сплавах составляют $0,4\text{--}1\text{ млн}^{-1}$ или $6\text{--}14\text{ млн}^{-1}$ по объему сплава. В сталях для диффузно-подвижного водорода критические концентрации по массе те же, по объему — в два раза выше. Такое сильное влияние относительно малых количеств водорода на снижение прочности материала невозможно объяснить, исходя из гипотезы равномерного растворения водорода. Тем более, что общее количество растворенного водорода в сталях в десять раз выше, чем диффузно-подвижного.

Для всех перечисленных сплавов обязателен количественный анализ на содержание растворенного водорода при их производстве. Его проводят методом плавления в потоке газа-носителя, либо методом вакуум-плавления или методом высокотемпературной вакуум-экстракции.

Выяснение причин влияния малых концентраций водорода на прочность металлов, количественной связи структуры экстракционной кривой с дефектной структурой материала и его предысторией позволит понять механизм водородного разрушения материала.

Описание экспериментальных методик

При вакуум-плавлении и плавлении в потоке газа-носителя водород диффундирует из расплавленного металлического образца либо в ва-

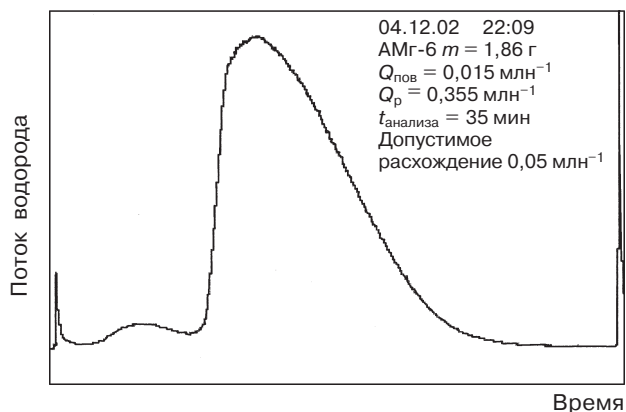


Рис. 1. Экстракционная кривая для образца из сплава АМГ-6

куум, либо в спектрально чистый газ-носитель. Количество водорода определяется либо по объему, либо по концентрации в газе-носителе. Методика построена так, чтобы нагревание образца до температуры плавления происходило максимально быстро. В результате сам анализ занимает 3–4 мин, водород при этом диффундирует из жидкой фазы и определить структуру его связей в твердом теле невозможно.

При высокотемпературной вакуум-экстракции с нагревом образца в вакууме до температуры ниже точки плавления анализ проходит за 15–60 мин. В результате измерений получают экстракционные кривые. Типичная кривая для алюминиевого сплава показана на рис. 1.

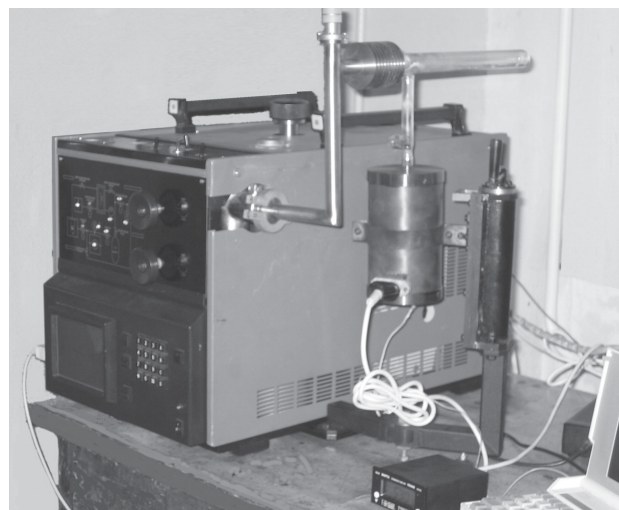


Рис. 2. Анализатор водорода АВ-1

По ГОСТу [1] общая структура экстракционной кривой может иметь только два максимума: первый относится к поверхностному водороду, второй — к растворенному. При интегрировании экстракционной кривой учитывается только второй максимум.

Для определения содержания водорода нами разработан прецизионный масс-спектрометрический анализатор водорода АВ-1 (рис. 2).

Анализатор включен в государственный реестр средств измерений РФ и выпускается серийно. Первый из созданных приборов работает в условиях заводской лаборатории металлургического производства уже 4 года. Применение АВ-1 к анализу содержания водорода в алюминиевых и магниевых сплавах показывает, что структура экстракционной кривой сложнее, чем описано в ГОСТе. Для металлов одной марки из одной и той же плавки характерна совершенно одинаковая структура экстракционных кривых (рис. 3). Во время плавки металла применяется технология SNIF, которая позволяет получать низкие концентрации растворенного водорода в слитках. Хорошо видно, что кривые различаются только повышенным содержанием раство-

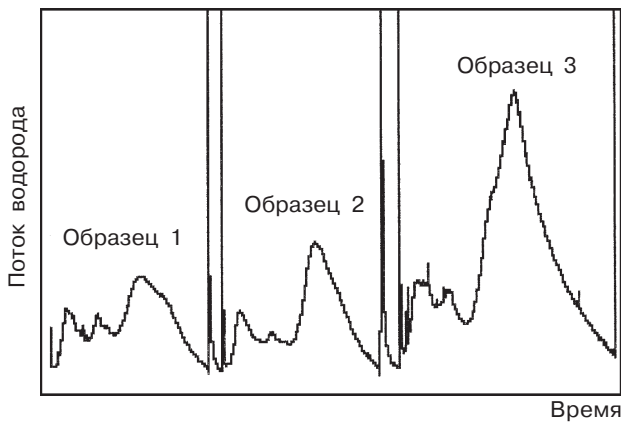


Рис. 3. Экстракционные кривые для образцов из сплава АВ

ренного водорода в третьем образце (см. рис. 3), который не обработан по технологии SNIF.

Для моделирования процесса экстракции водорода рассмотрим подробно экспериментальную технику (рис. 4). Цилиндрические образцы 2

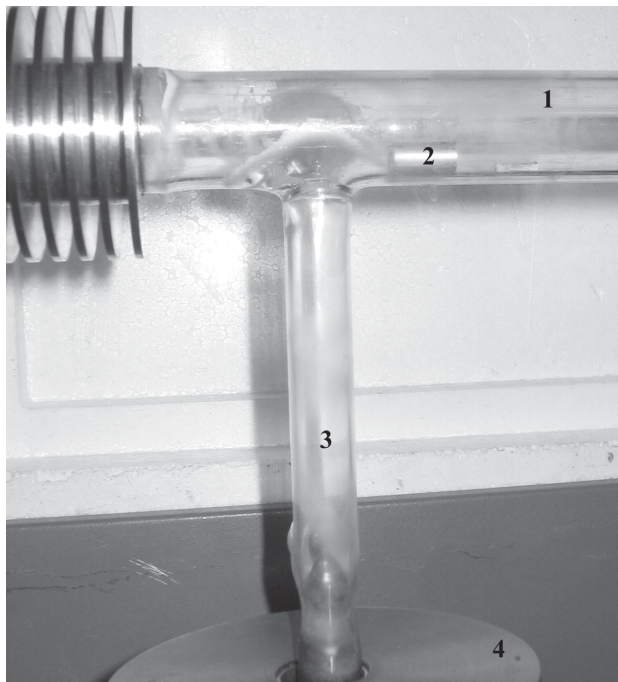


Рис. 4. Экстракционная система анализатора

помещаются в холодный отросток 1 экстрактора из тонкого кварцевого стекла. Аналитический отросток 3 находится при постоянной температуре экстракции, которая автоматически поддерживается одетой на отросток печкой 4. Для большинства сплавов температура экстракции лежит в диапазоне 400–800 °С. Объем экстрактора непрерывно откачивается вакуумной откачкой анализатора до рабочего давления 100 мкПа. В прогреваемый аналитический отросток 3 с помощью толкателя сбрасывается образец, где он медленно прогревается до температуры экстракции. Выделяющийся из образца поток водорода измеряется масс-спектрометри-

ческим анализатором, предварительно прокалброванным по стандартным образцам концентрации водорода. Интегрирование по времени экстракционной кривой дает как общее количество водорода в образце, так и количество водорода в каждом из максимумов.

Моделирование процесса диффузии водорода в образце

Рассмотрим процесс нагревания образца в вакууме на примере образцов из алюминия (рис. 5). Согласно ГОСТу 21132.1-98 для алюминиевых сплавов рекомендованы образцы с размерами $2a = 8$ мм, $l = 20$ мм или $2a = 10$ мм, $l = 10$ мм.

Образец помещали в аналитический отросток экстрактора (рис. 6). Стенки экстрактора выполнены из кварцевого стекла, их темпера-

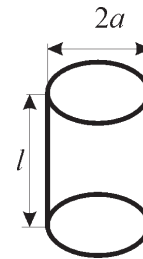


Рис. 5. Образец для анализа

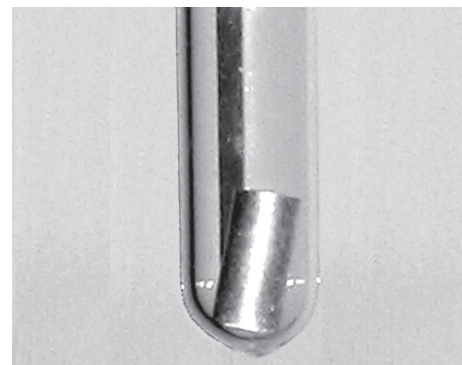


Рис. 6. Образец в аналитическом отростке экстрактора

тура T_0 поддерживается на постоянном уровне. Кварцевое стекло обладает практически нулевой теплопроводностью, контакт образца и стенок экстрактора точечный, следовательно, теплопередача происходит за счет излучения.

Кварцевое стекло не пропускает инфракрасное излучение, поэтому образец нагревается только от излучения стенок экстрактора. Тепловой поток, поглощаемый образцом, составляет

$$\frac{dQ}{dt} = \sigma S \epsilon_t (T_0^4 - T^4), \quad (1)$$

где $\sigma = 5,6687 \cdot 10^{-8}$ Вт/м²К⁴ — постоянная Стефана – Больцмана; S — площадь поверхности образца; T — температура образца; ϵ_t — коэффициент поглощения, для алюминия он может быть представлен в виде

$$\varepsilon_t = 7 \cdot 10^{-5} (T + 64,3). \quad (2)$$

Дебаевская температура для алюминия составляет 160 °С, следовательно, в интересующем нас диапазоне от 200 до 600 °С теплоемкость от температуры зависит слабо и составляет $C = 1,15$ кДж/кгК. Поглощенное образцом тепло dQ увеличивает его температуру на dT :

$$dQ = C\rho VdT, \quad (3)$$

где ρ — плотность образца; V — объем образца.

Из формул (1)–(3) следует уравнение нагрева образца:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\sigma S}{C\rho V} (T + 64,3)(T^4 - T_0^4) \cdot 7 \cdot 10^{-5}. \quad (4)$$

Интегрирование уравнения (4) с начальным условием $T_0 = 293$ °С дает зависимость температуры образца от времени (рис. 7).

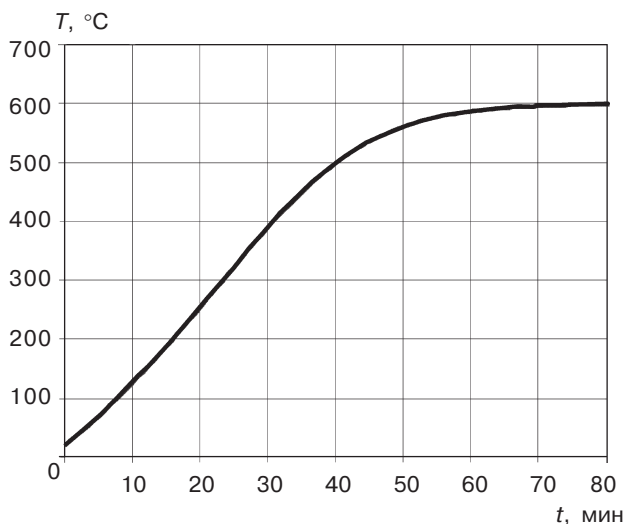


Рис. 7. Зависимость температуры образца от времени прогрева в экстракторе

Хорошо видно, что температура образца повышается в течение 1 ч, причем практически линейно. Следовательно, отдельным максимумам экстракционной кривой соответствует определенная температура образца. Практически анализатором измеряется зависимость потока водорода от температуры образца.

Уравнение нестационарной диффузии водорода в образце имеет вид:

$$\Delta C = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (5)$$

при следующих граничных условиях:

$$C|_S = 0, \quad C|_{t=0} = C_0,$$

где C — концентрация водорода в образце; $D = D_0 \exp\left(-\frac{u}{kT}\right)$ — коэффициент диффузии водорода в металле (u — энергия активации; D_0 — константа диффузии; k — постоянная Больцмана).

С учетом цилиндрической формы образца, при заданных граничных условиях первый член ряда Фурье решения уравнения (5) имеет вид:

$$C(r, z, t) = \frac{C_0 \pi}{0,836} \sin \frac{\pi z}{l} J_0 \left(\gamma_1 \frac{r}{a} \right) f_1(t, u, D_0), \quad (6)$$

где l — высота цилиндра; a — радиус цилиндра; γ_1 — первый корень уравнения $J_0(\gamma_1) = 0$; функция $f_1(t, u, D_0)$ является решением уравнения

$$\begin{aligned} \dot{f}_1 + D_0 \exp\left(-\frac{u}{kT}\right) \left(\frac{\pi^2}{l^2} + \frac{\gamma_1^2}{a^2} \right) f_1 &= 0, \\ f_1(0, u, D_0) &= 1. \end{aligned} \quad (7)$$

При анализе прибор регистрирует полный поток водорода $Q(t)$ через поверхность образца. Согласно закону Фика он равен

$$Q(t) = - \int_S D \frac{dC}{dn} dS, \quad (8)$$

где S — поверхность образца.

После интегрирования по формуле (8) с использованием выражения (6) для C , получим

$$\begin{aligned} Q(t) &= 14,56 \gamma_1 J_1(\gamma_1) C_0 l \left(\frac{\pi^2 a^2}{2 \gamma_1^2 l^2} + 1 \right) \times \\ &\times D_0 \exp\left(-\frac{u}{kT}\right) f_1(t, u, D_0). \end{aligned} \quad (9)$$

Если предположить, что водород в образце находится в ловушках с различными энергиями связи u_i , которым соответствуют константы диффузии D_{0i} и концентрации водорода C_{0i} , то вследствие линейности уравнения диффузии (5) можно воспользоваться принципом суперпозиции. Тогда полный поток водорода из образца:

$$\begin{aligned} Q(t) &= 14,56 \gamma_1 J_1(\gamma_1) l \left(\frac{\pi^2 a^2}{2 \gamma_1^2 l^2} + 1 \right) \sum_i C_{0i} \times \\ &\times D_{0i} \exp\left(-\frac{u_i}{kT}\right) f_1(t, u_i, D_{0i}), \end{aligned} \quad (10)$$

где $f_1(t, u_i, D_{0i})$ — решения уравнения (7) при заданных значениях констант u_i, D_{0i}, C_{0i} .

Проведя аппроксимацию экспериментальной экстракционной кривой расчетной кривой, выбрав начальные концентрации C_{0i} и констант диффузии u_i, D_{0i} , получим энергию активации и константы диффузии для водорода, растворен-

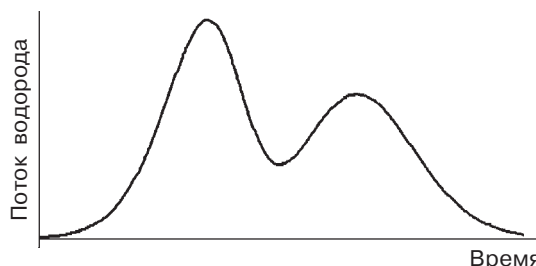


Рис. 8. Расчетная экстракционная кривая с двумя максимумами

ного в металле. Аппроксимирующая кривая для случая двух максимумов показана на рис. 8.

Таким образом, можно определить количество водорода с разными энергиями связи и оценить значения энергии связи по экстракционной кривой.

Эксперименты с технически чистым алюминием показали, что максимумов может быть гораздо больше (рис. 9).

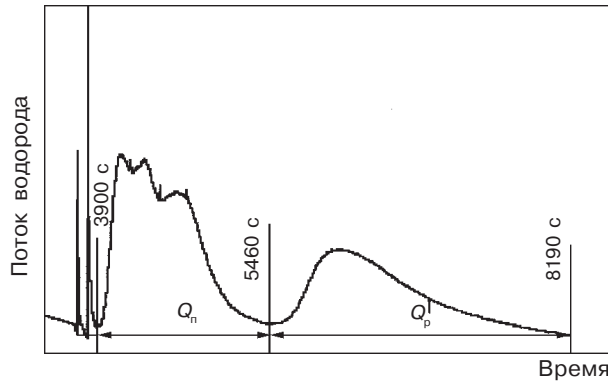


Рис. 9. Экстракционная кривая для чистого алюминия: температура анализа 530 °С; $Q_n = 0,196$ н.см³/100 г — содержание водорода в первых трех максимумах (поверхностный водород по ГОСТу 21132.1-98), $Q_p = 0,137$ н.см³/100 г — содержание водорода в четвертом максимуме (растворенный водород по ГОСТу 21132.1-98)

Оценка плотности и объема дефектов по экстракционной кривой

Согласно данным [3] средний размер зерен в технически чистом неотожженном алюминии составляет $d = 90$ мкм. Представим полости в виде трубок: длина трубки равна размерам зерна; поперечный размер для образцов, не подвергавшихся нагружению, составляет $\gamma = 10\%$ длины.

Для оценки длины полости предположим, что зерно имеет форму куба с ребром b , тогда из условия равенства объемов зерна при представлении его сферой [3] и кубом получим

$$b = \sqrt[3]{\frac{\pi d^3}{6}}. \quad (11)$$

В таких предположениях объем одной полости $b^3 \gamma^2 = 3,8 \cdot 10^{-9}$ см³. Количество водорода в каждом из максимумов (рис. 9) определяется интегралом от этого максимума и составляет $Q_1 = 1,18$ н.мм³, $Q_2 = 0,82$ н.мм³, $Q_3 = 1,8$ н.мм³, $Q_4 = 2,7$ н.мм³. Разделив объемное количество водорода на объем одной полости и объем анализируемого образца, получим концентрацию дефектов соответствующую каждому максимуму: $Z_1 = 4,2 \cdot 10^5$ см⁻³, $Z_2 = 3,2 \cdot 10^5$ см⁻³, $Z_3 = 6,4 \cdot 10^5$ см⁻³, $Z_4 = 9,6 \cdot 10^5$ см⁻³.

В сделанных предположениях суммарное число ловушек в одном кубическом сантиметре образца, вычисленное по количеству водорода, составляет $Z = \sum Z_i = 2,34 \cdot 10^6$ см⁻³, концентрация зерен $2,58 \cdot 10^6$ см⁻³.

Концентрации совпадают с погрешностью 10%. Следовательно, можно сделать вывод о том, что водород заполняет при атмосферном давлении все полости вдоль границ зерен.

Выводы

Исследования, выполненные с помощью разработанного нами анализатора водорода АВ-1, показали новые возможности метода высокотемпературной вакуум-экстракции. Представительная статистика (не менее 30000 точек в каждом анализе) и высокая чувствительность прибора (уверенно регистрируются концентрации водорода на уровне 10^{-5} млн⁻¹) позволяют надежно измерять и интерпретировать максимумы экстракционных кривых.

По положению максимума и его форме определены энергии связи водорода в дефектах структуры образца и постоянные диффузии. Содержание водорода в дефектах пропорционально площади под максимумом кривой. Вычислив площадь, можно определить плотность дефектов структуры с различной энергией связи.

Сопоставление результатов анализов с данными других исследователей позволяет предположить, что водород в алюминиевых сплавах находится в виде молекул H₂ и заполняет дефекты структуры при атмосферном давлении.

Разработана математическая модель, основанная на решении уравнения нестационарной диффузии водорода в металлах. Аппроксимация кривых экстракции для алюминия и алюминиевых сплавов позволила оценить диапазон значений энергии связи (0,2–0,8 эВ) и константы диффузии (0,006–0,012 см²/с) молекулярного водорода в металлах. Полученные в работе энергии связи примерно на порядок ниже энергии химической связи водорода.

Выявлена устойчивая корреляция между типом сплава и формой экстракционной кривой.

Выполнены измерения для образцов массой от 3 г до 65 мг. Во всех случаях форма кривой оставалась неизменной.

Предложенный метод исследования дефектной структуры естественен, так как все материалы содержат водород. Он проще в реализации по сравнению с известными методами исследования дефектов, в которых нагруженный образец насыщается инертными газами при сверхнизких температурах [2]. Метод позволяет получить информацию обо всей предыстории материала.

Список литературы

- ГОСТ 21132.1-98. Алюминий и сплавы алюминиевые. Методы определения водорода в твердом металле вакуум-нагревом.
- Клявин О. В. Дислокационно-динамическая диффузия в кристаллических телах // Физика твердого тела. 1993. Т. 35, № 3. С. 513–541.
- Клявин О. В. Физика пластичности кристаллов при гелиевых температурах. М.: Наука, 1987.