

Зависимость времени анализа относительного содержания водорода в алюминиевых сплавах от агрегатного состояния пробы

А.М. Полянский¹⁾, В.А. Полянский¹⁾, С.В. Иголкин²⁾, Ю.А. Яковлев²⁾

¹⁾ ООО «НПК ЭПТ», Санкт-Петербург

²⁾ СПб Государственный Политехнический Университет, Санкт-Петербург

Анализ содержания водорода в алюминиевых сплавах является обязательной процедурой контроля качества слитков. Еще в 30-х годах XX века были разработаны методики вакуум-нагрева и вакуум-плавления с абсолютной регистрацией количества водорода выделившегося из пробы.

Современная техника предлагает помимо этих классических методов метод быстрого плавления в потоке газа-носителя. Ведущие приборостроительные компании (LECO, Juve, Alscan) выпускают анализаторы водорода, работающие по этому методу. Основным достоинством метода плавления в потоке газа-носителя является короткое время анализа, которое составляет для алюминиевых сплавов 2-5 минут. Что позволяет существенно поднять производительность труда лаборантов и увеличить пропускную способность заводской лаборатории.

В условиях глобальной конкуренции этот фактор стал решающим при выборе анализаторов водорода. У специалистов преобладает мнение о том, что классические методы морально устарели и пользоваться ими в заводской лаборатории нет смысла.

Время анализа сокращается по двум причинам: за счет быстрого ВЧ прогрева тигля с образцом до температуры солидуса, и ускорения диффузии водорода при кристаллизации расплавленного металла. Чтобы не допустить ликвидуса и испарения компонентов сплава, при нагревании контролируется состояние образца. В момент достижения солидуса он течет внутри тигля под собственным весом и прижимается к стенкам тигля. Площадь контакта увеличивается. Тигель, имеющий за счет поверхностного ВЧ прогрева более высокую, чем образец температуру остывает и темнеет. В этот момент ВЧ нагрев выключается, после чего, образец сразу начинает кристаллизоваться.

Широкое применение метода плавления в потоке газа носителя при определении содержания растворенного водорода в алюминиевых сплавах показывает, что разброс измеренных значений больше, чем при использовании метода вакуум-нагрева.

Было проведено исследование ускорения диффузии водорода при кристаллизации алюминия [1]. В этой работе экспериментальным путем показано, что никакого ускорения диффузии при кристаллизации алюминия не происходит.

В целом ряде экспериментальных работ [2-4] показано, что растворенный водород имеет в алюминиевых сплавах различные энергии связи. Следовательно, диффузия компонент концентрации с различными энергиями связи не может ускоряться в равной степени.

В классическом методе вакуум-нагрева, где экстракция водорода происходит при близкой к точке плавления образца температуре 500-600 °С, длительность процесса экстракции составляет от 45 минут до 1,5 часов в зависимости от типа сплава.

Увеличение скорости диффузии водорода в 10-20 раз после плавления алюминиевых сплавов не согласуется со следующими хорошо известными фактами:

Во-первых, классический анализ содержания водорода по методу вакуум-плавления при быстром плавлении образца в тигле с расплавленным металлом и температуре анализа 700 – 750 °С длится около 40 минут.

Во-вторых, для промышленных анализов содержания водорода в отливках часто используются литники, отлитые из ванны в изложницу диаметром 12 мм. Содержание водорода в этих литниках практически равно содержанию водорода в большой оливке. Концентрация газообразного водорода в воздухе практически нулевая. Если кристаллизация существенно ускоряет диффузию водорода в образце диаметром 9-10 мм,

то в маленькой отливке диаметром 12 мм его должно быть значительно меньше, чем в большой, чего не наблюдается на практике.

Таким образом, часть растворенного водорода должна оставаться после быстрого анализа методом плавления в потоке газа носителя внутри образца.

Целью данной работы является исследование этой части водорода.

1. Описание экспериментальной техники

Для исследования диффузии водорода целесообразно анализировать как экспериментальные данные классических методик вакуум-плавления и вакуум-нагрева так и экспериментальные данные современной методики плавления в потоке газа-носителя. Технологии проведения анализов по методике плавления в потоке газа-носителя реализованы у различных фирм практически одинаково, поэтому мы будем рассматривать широко применяемый в металлургии анализатор водорода RH402 (производитель LECO).

Технология метода вакуум-нагрева гостирована [5], эта технология реализована в анализаторе водорода АВ-1 (производитель НПК ЭПТ), в настоящий момент это единственный в мире выпускаемый серийно промышленный анализатор водорода, который работает по методу вакуум-нагрева и вакуум-плавления.

1.1. Проведение анализов методами вакуум-нагрева и вакуум-плавления

Рассмотрим схему проведения анализов содержания водорода по методу вакуум-нагрева анализатором АВ-1.

Пробоподготовка прибора состоит из экстрактора и печки, устройство экстрактора стандартизовано [5]. Для прогрева используется печь с резистивным нагревателем, температура печи задается и поддерживается с помощью регулятора с точностью 1 °С.

Цилиндрические образцы 2 помещаются в холодный отросток 1 экстрактора из тонкого кварцевого стекла. Фотография экстрактора приведена на рис.1.

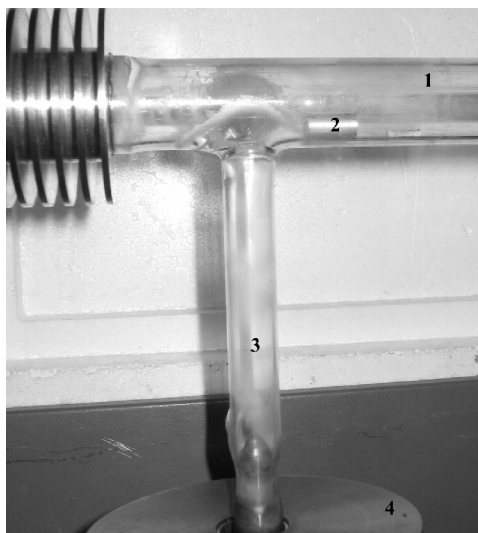


Рис.1. Экстракционная система анализатора

Аналитический отросток 3 находится при постоянной температуре экстракции, которая автоматически поддерживается одетой на отросток печкой 4. Для большинства металлов температура экстракции лежит в диапазоне 400-800°С. Объем экстрактора непрерывно откачивается вакуумной откачкой анализатора до рабочего давления 100 мкПа. Образец сбрасывается с помощью толкателя в прогреваемый аналитический отросток 3, где он медленно прогревается до температуры экстракции. Выделяющийся из

него поток водорода измеряется масс-спектрометрическим анализатором, предварительно прокалиброванным по стандартным образцам концентрации водорода. Временная зависимость потока водорода из образца называется экстракционной кривой. Характерная экстракционная кривая представлена на рис.2.

$$q(t), [10^{-6} \text{ м}^3 \text{ Па/с}]$$

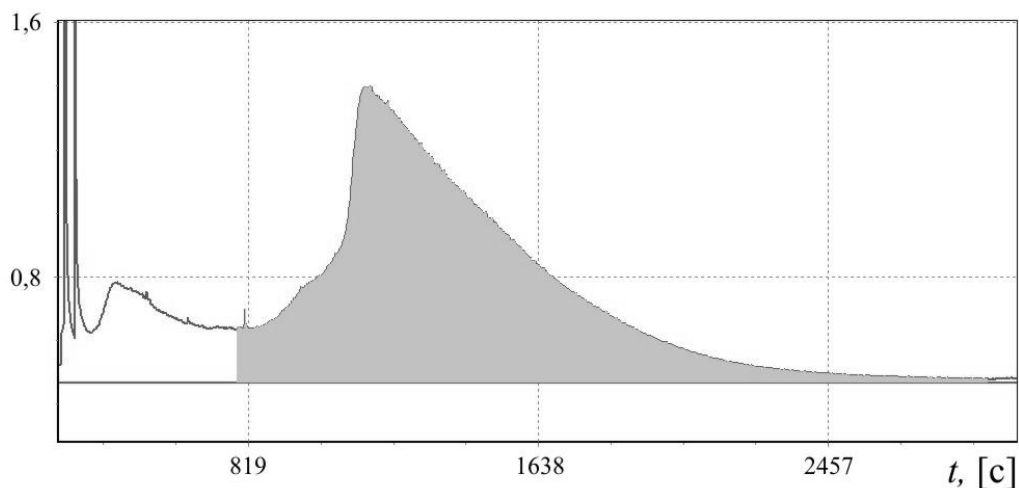


Рис.2. Экстракционная кривая для образца сплава АМг-5

Площадь под кривой пропорциональна количеству экстрагированного водорода. Первый пик нормативные документы [6] относят к поверхностному водороду – остальные – к растворенному. На рис.3. закрашена площадь, которая пропорциональна количеству растворенного водорода.

При использовании метода вакуум-плавления, разница в методе проведения анализа лишь в том, что образец либо нагревается в тигле до температуры 750 °С, либо сбрасывается в предварительно разогретый тигель с расплавом алюминия. Во втором случае плавление образца происходит за 20-40с.

Экстракционная кривая для образца из сплава D16, полученная методом вакуум-плавления, приведена на рис.3.

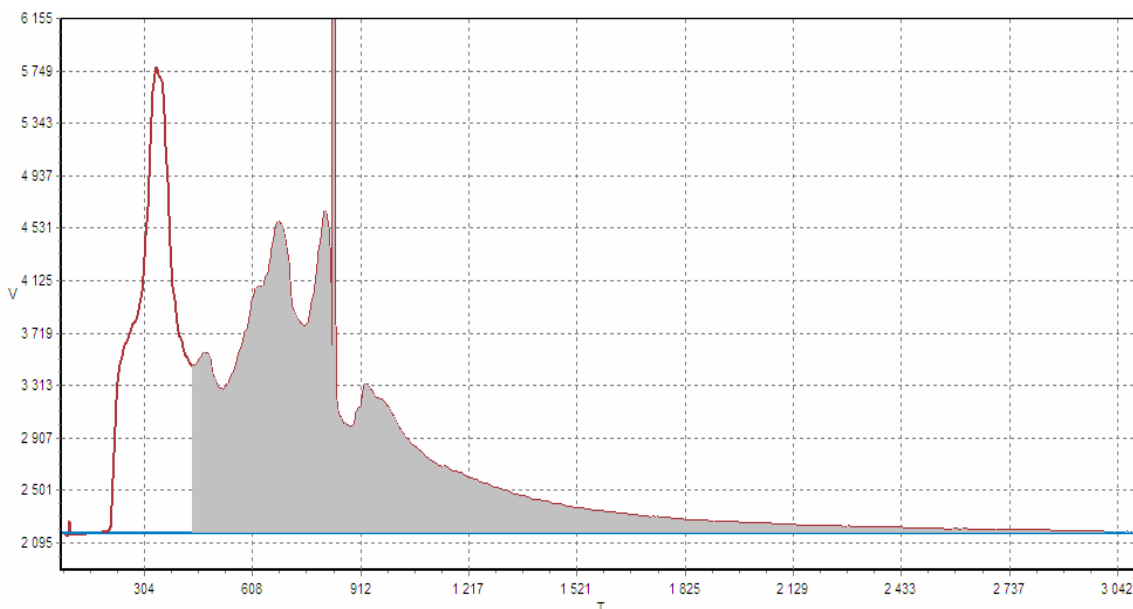


Рис.3. Экстракционная кривая метода вакуум-плавления

1.2. Проведение анализов с использованием анализатора RH402

Анализ содержания водорода с использованием анализатора RH402 состоит из трех основных операций:

1. Обезгаживание (отжиг) графитового тигля при температуре 1100-1200⁰С. Нагрев пустого тигля осуществляется ВЧ печкой.

2. Экстракции поверхностного водорода. Образец сбрасывается в остывший отожженный тигель. Нагревание производится в течение 20с ВЧ печкой. Температура образца поднимается до 240-260⁰С, что считается достаточным для полной экстракции адсорбированного на поверхности образца водорода, но не достаточным для диффузии растворенного водорода.

3. Экстракция растворенного водорода. Остывший после экстракции поверхностного водорода образец повторно нагревают в течение 40с ВЧ печкой. При этом образец, прогревается до точки плавления (560-660⁰С).

Длительность ВЧ нагрева подбирается для каждой группы сплавов опытным путем. В некоторых анализаторах реализована обратная связь по светимости тигля. В момент солидуса образца он темнеет, что является сигналом к выключению В.Ч. нагрева. Повторный анализ с уже проанализированным образцом не должен показывать более 10% от исходного содержания водорода в образце.

Осциллограммы токов питания ВЧ печи (прямоугольники) и потока водорода из образца сплава Д16 приведены на рис.4.

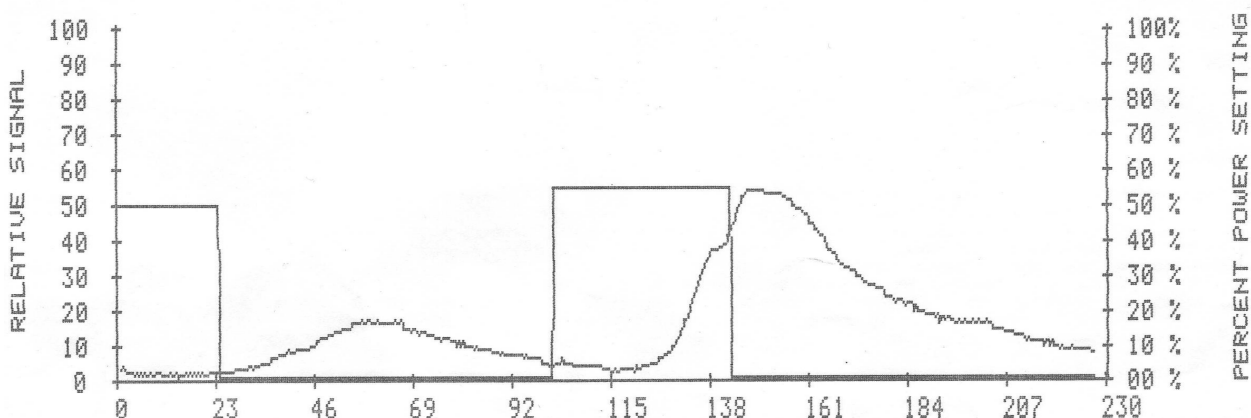


Рис.4. Запись осциллограммы потока водорода и питания ВЧ печи в анализаторе RH402

Хорошо видно, что цикл экстракции растворенного водорода длится всего около 120с, после чего поток водорода прекращается. Нагревание образца длится около 40с.

2. Результаты экспериментов

Для исследования водорода, который остается внутри образца после проведения анализа по методу плавления в потоке газа-носителя был использован, прессованный пруток из сплава Д16 диаметром 12 мм. Десятки анализов, проведенных на анализаторе АВ-1 показывали среднее содержание водорода в прутке 0,35 н.см³/100г.

Из прутка были изготовлены пятьдесят цилиндрических образцов диаметром 9 мм и высотой 35 мм, которые были проанализированы на анализаторе RH402. Анализатор проводит определение автоматически. Результаты анализов по выборке из 50 образцов – следующие (интервал указан с доверительной вероятностью 0,95):

среднее содержание растворенного водорода $0,307 \pm 0,0004$ н.см³/100г;

среднее содержание поверхностного водорода $0,105 \pm 0,028$ н.см³/100г.

Из образцов, проанализированных на RH402 были с соблюдением требований ГОСТ [5] выточены цилиндрические образцы диаметром 7мм и высотой 15 мм. Многочисленные опыты с ГСО 1201, D16, АМг-6 показали, что такое уменьшение размера по сравнению с гостированным (диаметр 8мм, высота 25 мм) не играет роли в определении содержания растворенного водорода методом вакуум-нагрева на анализаторе АВ-1.

Результаты анализов по выборке из 50 образцов – следующие (интервал указан с доверительной вероятностью 0,95):

среднее содержание растворенного водорода $0,166 \pm 0,013$ н.см³/100г;

среднее содержание поверхностного водорода $0,303 \pm 0,030$ н.см³/100г.

Таким образом, внутри образца, прошедшего анализ по методу плавления в потоке газа-носителя остается около половины исходного содержания водорода. Разброс в значениях содержания существенно больше, чем в исходных образцах. Необходимо отметить, что ширина доверительного интервала для поверхностного водорода в обеих сериях измерений совпадает.

Совершенно очевидно также, что кристаллизация образца при анализе по методу плавления в потоке газ-носителя происходит от поверхности – в глубину, поэтому при уменьшении диаметра и длины образца удаляются зоны с наименьшим содержанием водорода.

Вместе с тем, необходимо объяснить полученные данные, так как контроль остаточного водорода при проведении анализов на RH402 производится регулярно путем повторного анализа и по данным этого контроля, остаточное содержание водорода менее 10%.

3. Моделирование процессов дегазации при проведении анализа содержания водорода по методу вакуум-нагрева

Рассмотрим процесс нагревания образца в вакууме. Согласно [5], образец имеет форму цилиндра (см. рис.5.).

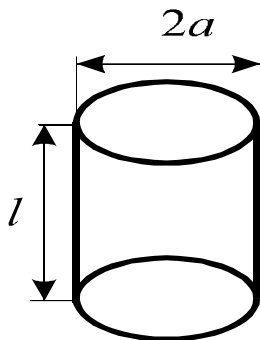


Рис.5. Образец для анализа

Стенки экстрактора выполнены из кварцевого стекла, их температура поддерживается на постоянном уровне T_0 регулятором печи. Кварц обладает практически нулевой теплопроводностью, контакт образца и стенок экстрактора точечный, следовательно, теплопередача происходит только за счет излучения. Мощность теплового излучения, поглощаемого образцом, составляет:

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

где $s = 5,6687 \cdot 10^{-8}$ Вт/м²К⁴ - постоянная Стефана-Больцмана, S - площадь поверхности образца, T - температура образца, e_i - коэффициент поглощения, его температурная зависимость для алюминия может быть представлена в виде формулы (2),

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

Дебаевская температура для алюминия составляет 160°C , следовательно, в интересующем нас диапазоне температур теплоемкость от температуры зависит слабо и составляет $C_{о\delta} = 1,15$ [кДж/кг К] [6]. Поглощенное образцом тепло dQ увеличивает его температуру на dT ,

$$dQ = C_{о\delta} rVdT, \quad (3)$$

где r - плотность, V - объем образца.

Из 1-3 следует уравнение нагрева образца

$$\frac{dT}{dt} = \frac{sS}{C_{о\delta} rV} \cdot 7 \cdot 10^{-5} \cdot (T + 64,3)(T_0^4 - T^4). \quad (4)$$

Уравнение нестационарной диффузии водорода в образце

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

$$C|_s = 0$$

$$C|_{t=0} = C_0$$

где C - концентрация водорода в образце, $D = D_0 \cdot \exp(-\frac{u}{kT})$ - 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 для решения уравнения (5) имеет вид

$$C(r, z, t) = \frac{C_0 p}{0,836} \sin \frac{pz}{l} \cdot J_0(g_1 \frac{r}{a}) \cdot f_1(t, u, D_0) \quad (6)$$

где l, a - высота и радиус цилиндра, g_1 - первый корень уравнения $J_0(g_1) = 0$, функция $f_1(t, u, D_0)$ - решение уравнения

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + D_0 \cdot \exp(-\frac{u}{kT}) (\frac{p^2}{l^2} + \frac{g_1^2}{a^2}) f_1 = 0 \quad (7)$$

$$f_1(0, u, D_0) = 1$$

При проведении анализа прибор регистрирует полный поток водорода $q(t)$ через поверхность образца. Согласно уравнению диффузии он составляет

$$q(t) = - \int_s D \frac{dC}{dn} dS \quad (8)$$

После интегрирования (6) по формуле (8) для первого члена ряда получим

$$q(t) = 14,56 \cdot g_1 J_1(g_1) \cdot C_0 \cdot l \cdot \left[\frac{p^2 a^2}{2g_1^2 l^2} + 1 \right] \cdot f_1(t, u, D_0) \quad (9)$$

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

$$q(t) = 14,56 \cdot g_1 J_1(g_1) \cdot l \cdot \left[\frac{p^2 a^2}{2g_1^2 l^2} + 1 \right] \cdot \sum_i C_{0i} \cdot D_{0i} \cdot \exp(-\frac{u_i}{kT}) \cdot f_1(t, u_i, D_{0i}), \quad (10)$$

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, за счет выбора начальных концентраций C_{0i} и констант диффузии u_i, D_{0i} , получим величину энергии активации и константы диффузии для водорода, растворенного в металле. График аппроксимирующей кривой и ее составляющих, наложенный на реальную экстракционную кривую, приведен на рис.6.

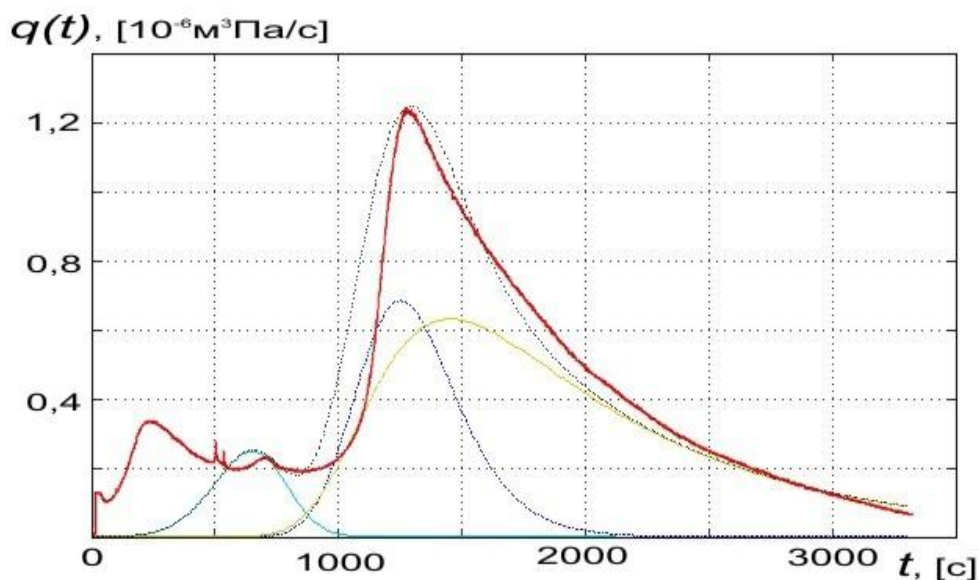


Рис.6. Экстракционная кривая для образца из сплава Д-16 и ее аппроксимация

Анализ экстракционных кривых для различных сплавов показывает, что энергии связи водорода в алюминиевых сплавах находятся в диапазоне от 0,3 до 1 эВ. Удельный вес водорода с низкой энергией связи составляет примерно 50% и зависит от состава сплава. При равномерном длительном нагревании можно ожидать отрыва и диффузии всего водорода. Увеличение температуры анализа приводит к ускорению процесса диффузии, но относительное увеличение температуры в шкале Кельвина при плавлении образца составляет от 5 до 15%. Именно этим объясняется тот факт, что при методе вакуум-плавления поток водорода из образца наблюдается в течение, как минимум, 40 минут (практически также как и в методе вакуум-нагрева).

Возникает вопрос, каким образом удастся сократить время диффузии водорода из образца в атмосфере газа-носителя?

4. Моделирование процессов дегазации при проведении анализа содержания водорода по методу плавления в потоке газа-носителя

Наблюдается явное несоответствие с временем проведения анализа в вакууме.

Разработанный аппарат моделирования диффузии водорода дает возможность рассчитать диффузию водорода из ловушек с различной энергией связи в случае быстрого ВЧ нагрева в потоке газа-носителя. Рассмотрим схему пробоподготовки анализатора RH402, изображенную на рис.7.

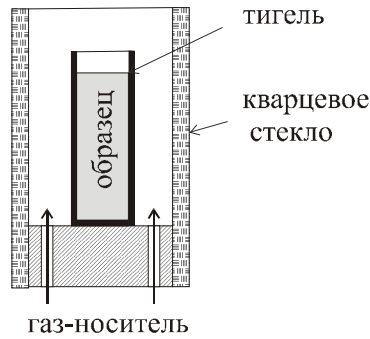


Рис.7. Схема пробоподготовки в анализаторе RH402

Газ носитель (азот или аргон) протекает через отверстия в пьедестале вокруг графитового тигля. Тигель и образец нагревается ВЧ генератором до точки плавления образца. Выделившийся в газ-носитель водород, после очистки газового потока сорбентом анализируется на ячейке теплопроводности. Нагревание образца и тигля происходит за 40-50 с.

Остывание происходит за счет теплопередачи тепла потоку газа-носителя и теплового излучения графитового тигля.

Запишем уравнение теплового баланса образца и тигля без учета теплообмена с пьедесталом.

$$(C_{об} \cdot m_{об} + C_{тиг} \cdot m_{тиг}) dT = (-q_{конвект} - q_{изл} + q_{вч}) dt, \quad (11)$$

где $C_{тиг} = 917 \frac{Дж}{кг \cdot K}$ - теплоемкость графита, $m_{тиг}$ - масса тигля, $m_{об} = rV$ - масса образца, $q_{конвект.}$ - мощность потока тепла, уносимого за счет обдувания потоком газа-носителя, $q_{изл.}$ - мощность потока тепла, отдаваемого за счет излучения, $q_{вч}$ - мощность поглощенной образцом и тиглем ВЧ энергии. В случае начал плавления образца температура его не меняется. Уравнение (11) превращается в уравнение

$$dT = 0 \quad (12)$$

Вся энергия уходит на образование расплава. Масса расплава подчиняется уравнению

$$I_{п} dm_p = (-q_{конвект.} - q_{изл.} + q_{вч}) dt, \quad (13)$$

где m_p - масса расплавленного металла, $I_{п} = 400,3 \frac{кДж}{кг}$ [6] - удельная теплота плавления алюминиевого сплава. При выключении ВЧ нагревателя температура образца не меняется, то есть действует уравнение (12) пока не будет израсходовано тепло, запасенное в расплаве. После того, как m_p станет равной 0, снова действует уравнение (11) и образец начинает остывать, не получая дополнительного тепла.

Для членов уравнений (11-13) выполняются следующие соотношения.

$$q_{конвект.} = a \cdot (T - T_{среды}) \cdot A, \quad (14)$$

где a - коэффициент теплопередачи от стенок тигля к газу носителю, $T_{\text{среды}}$ - температура газа – носителя, T - температура тигля и образца (из-за высокой теплопроводности алюминия и графита будем считать, распределение температуры однородным). A - площадь обдуваемой свободной поверхности образца и тигля

$$q_{\text{изл.}} = sA e_{\text{тиг}} (T_{\text{среды}}^4 - T^4), \quad (15)$$

где $s = 5,6687 \cdot 10^{-8}$ [Вт/м²К⁴]- постоянная Стефана-Больцмана, $e_{\text{тиг}}$ - коэффициент излучения (для графита примерно равен 1).

С учетом того, что поток газа вдоль стенок тигля ламинарный, запишем

$$a = m \cdot (T - T_{\text{среды}})^{0,25}, \quad (16)$$

где

$$m = \frac{l_{\text{гн}}}{2D} \cdot \left(\frac{r_{\text{гн}}^2 g D^3 C_{\text{гн}}}{a_{\text{гн}} T_{\text{среды}} l_{\text{гн}}} \right)^{0,25}, \quad (17)$$

коэффициент, зависящий от свойств газа-носителя и геометрических размеров поверхностей теплопередачи. D - определяющий размер канала, $l_{\text{гн}}$ - коэффициент теплопроводности газа-носителя, $a_{\text{гн}}$ - вязкость газа-носителя, $C_{\text{гн}}$ - удельная теплоемкость газа-носителя, $r_{\text{гн}}$ - плотность газа-носителя.

Окончательно получим уравнение для температуры образца в виде

$$\frac{dT}{dt} = -A \cdot \frac{m}{C_c} \cdot (T - T_{\text{среды}})^{1,25} - \frac{sA e_{\text{тиг}}}{C_c} (T^4 - T_{\text{среды}}^4) + q_{\text{вч}}(t) / C_c, \quad (18)$$

где $C_c = C_{\text{об}} \cdot m_{\text{об}} + C_{\text{тиг}} \cdot m_{\text{тиг}}$ - теплоемкость системы тигель- образец

В качестве начальных условий примем температуру после дегазации поверхности образца, $T(0) = 100^\circ\text{C}$.

Результаты интегрирования уравнений (12), (13), (18) представлены на графике Рис.8.

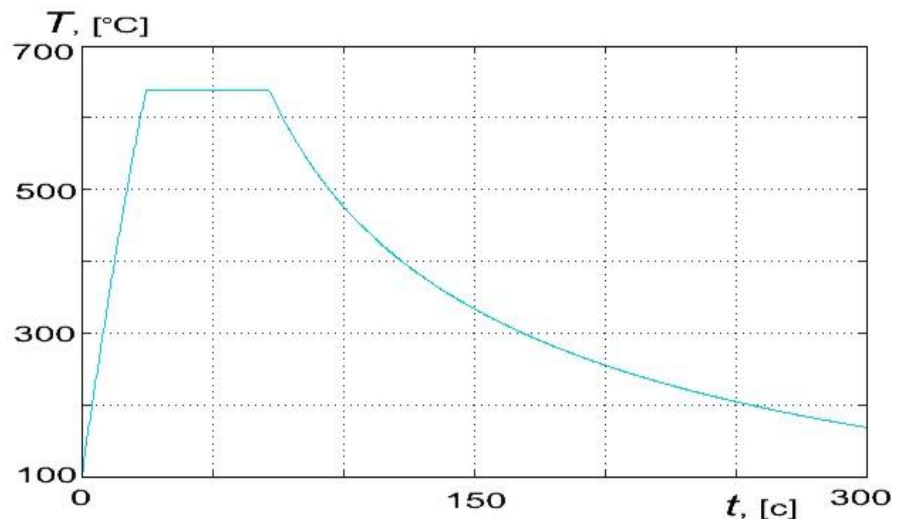


Рис. 8. Зависимость от времени температуры системы тигель-образец при остывании

На графике хорошо видно, что за 200с, которые проходят после окончания работы ВЧ нагревателя температура падает до 200⁰С, то есть до температуры дегазации поверхности при которой, как известно диффузия растворенного водорода из алюминиевых сплавов практически не происходит.

Именно этим обусловлен спад потока водорода из образца, который наблюдается на рис.4. В расчете не учтен теплообмен с пьедесталом, но этот теплообмен только ускорит процесс охлаждения.

По полученному закону изменения температуры можно, пользуясь уравнениями (7) и подобранными по данным вакуум-экстракции параметрами начальных концентраций C_{0i} и констант диффузии u_i, D_{0i} , построить временные зависимости этих концентраций. Такие зависимости представлены для сплава D-16 на рис. 9.

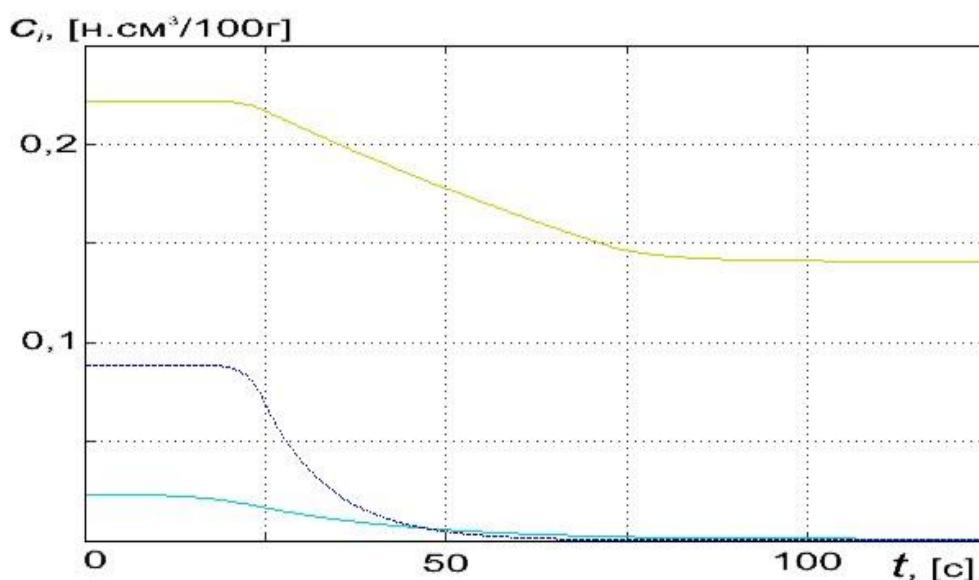


Рис.9. Зависимости концентраций водорода с различными энергиями связи от времени

Как следует из расчетов, при использовании быстрых методов анализа относительного содержания водорода полностью экстрагируются только некоторые компоненты водорода с высокой диффузионной подвижностью. Водород, обладающий низкой диффузионной подвижностью, полностью не экстрагируется.

В рассматриваемом примере внутри образца остается, согласно расчетам 0,14 [н.см³/100г], что согласуется с экспериментальной цифрой 0,166 [н.см³/100г], которая при измерениях колебалась от 0,06 до 0,22 [н.см³/100г]. Повторный анализ проходит при более низком содержании водорода, скорость диффузии пропорциональна градиенту концентраций. Если при первом анализе экстрагируется 36% водорода с низкой диффузионной подвижностью и это составляет 30% от исходной концентрации, то с учетом полной экстракции высоко подвижных компонент при повторном анализе выделиться только 14% от исходной концентрации.

Необходимо учитывать, что при реальном анализе остывание образца сопровождается рекристаллизацией. Каналы диффузии, сужаются из-за уменьшения пор, что приведет к дополнительному уменьшению доли водорода, извлеченного при повторном анализе.

Обсуждение результатов

Полученные результаты позволяют объяснить различие во времени анализа между «быстрыми» и «классическими» методами. Полного извлечения водорода при использовании быстрых методов не происходит.

Контроль полноты извлечения производится с помощью повторного быстрого анализа. Этот анализ дает результат ниже 10% из-за того, что в быстрых методах полностью извлекается только водород с высокой диффузионной подвижностью, а водород с низкой диффузионной подвижностью полностью не извлекается ни при первом, ни при повторном анализе.

Очевидно, что диффузионная подвижность зависит от типа ловушек, в которых находится водород. Физическая природа этих ловушек определяет влияние водорода на механические и коррозионные свойства материалов. Ограничения на полное содержание водорода гарантирует, что его содержание в любом типе ловушек менее заданного значения. То, что при быстром плавлении в газе-носителе происходит экстракция только водорода с высокой диффузионной подвижностью, лишает нас такой уверенности и делает результаты анализа качественными.

Известно, что быстрые методы дают больший разброс в измерениях, чем метод вакуум-нагрева. Этот факт объясняется сильной зависимостью скорости нагревания и скорости остывания образца, а следовательно, и измеренного содержания водорода, от таких трудно контролируемых условий, как качество контакта тигля с пьедесталом, скорость потока газа носителя внутри кварцевой трубки, качество контакта боковой поверхности образца с тиглем и т.д., которые при анализе определяют скорость теплопередачи и теплообмена.

Процесс кристаллизации связан с величиной содержания водорода. После быстрого анализа происходит модификация кристаллической структуры образца, которая может еще более замедлить диффузию оставшегося в образце водорода.

Имеющиеся в нашей стране нормативы содержания водорода в алюминиевых сплавах рассчитаны на метод вакуум-нагрева. При применении для аналитического контроля быстрых методов они должны быть пересмотрены, так как результаты анализа могут сильно занижать реальное содержание водорода.

Полученные данные свидетельствуют о том, что метод вакуум-нагрева позволяет получать дополнительную информацию об энергиях связи водорода. Эту информацию можно было бы использовать для определения корреляций между типами ловушек водорода и свойствами материалов. Этот подход открывает новое направление исследований, так как наличие такой связи очевидно, и имеется методика определения энергий связи и констант диффузии водорода.

Исключение метода вакуум-нагрева из промышленной практики без разработки специальных нормативов на содержание водорода применимых к быстрым методам может приводить к некачественному контролю в заводских лабораториях.

Выводы

Проведенные исследования позволили определить причины, по которым происходит кажущееся сокращение времени анализа при использовании метода плавления в потоке газа носителя:

*Полностью экстрагируется водород только из ловушек с высокой диффузионной подвижностью;

*Повторный анализ экстрагированного образца не позволяет извлечь оставшуюся в нем часть водорода, что создает иллюзию полного извлечения.

Полученные экспериментальные данные говорят о том, что после плавления в потоке газа-носителя внутри образца остается до 50% от первоначального содержания водорода.

Прогрев до точки плавления не приводит к существенному ускорению экстракции водорода из образцов.

Существующие нормативы содержания водорода необходимо пересматривать при использовании быстрых методов для контроля содержания водорода в заводской лаборатории.

Применение метода вакуум-нагрева позволяет контролировать полноту извлечения водорода естественным путем, по наличию потока водорода при постоянной температуре анализа и получить дополнительную информацию о связях водорода внутри материала.

Литература

1. C.Dupuis, Z.Wang, J.-P.Martin, C.Allard An analysis of factors affecting the response of hydrogen determination techniques for aluminum alloys//Light metals A.I.M.E. (1992) p.1055.

2. P. N. Anyalebechi, Hydrogen diffusion in Al-Li alloys//Metallurgical and Materials Transactions B, V 21, N 4, (1990) p.649-655.

3. E Hashimoto, T Kino, Hydrogen diffusion in aluminium at high temperatures//J. Phys. F: Met. Phys. N13 (1983) p.1157-1165

4. C. Wolverton, V. Ozoliņš, M. Asta, Hydrogen in aluminum: First-principles calculations of structure and thermodynamics//Phys. Rev. B N69, 144109 (2004)

5. ГОСТ 21132.1-98 АЛЮМИНИЙ И СПЛАВЫ АЛЮМИНИЕВЫЕ. Методы определения водорода в твердом металле вакуум-нагревом.

6. Физические величины: Справочник/ А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мелихова.-М.; Энергоатомиздат, 1991.-1332с.