

Влияние деформации и термообработки на концентрацию водорода в сталях

Мерсон Д.Л., Полянский А.М., Полянский В.А., Черняева Е.В.

Водород, содержащийся внутри металла (растворенный водород) существенно влияет на его механические свойства. Для сталей существует несколько основных каналов накопления растворенного водорода. Первый канал – «металлургический» связан с химическими реакциями и термической диссоциацией воды в процессе производства сталей. А так как естественная концентрация паров воды в атмосфере может составлять единицы объемных процентов, то в расплавленном металле, а затем и в отливке уже имеется начальная концентрация растворенного водорода. Второй канал – связан с обработкой стальных деталей: закалка в масле или воде и гальваническая обработка поверхности приводят к увеличению концентрации растворенного водорода за счет поступления его извне при электрохимическом разложении воды. Третий канал – поступление водорода из внешней среды в процессе эксплуатации стальных изделий, либо из природного газа или органического топлива, либо в процессе коррозии сталей – из воды либо из других источников.

Известно, что растворенный водород может находиться внутри сталей в ловушках различной природы. Эти ловушки можно разделить по энергии связи водорода в них. Энергия связи определяет величину коэффициента диффузии водорода внутри металла. Эмпирическим путем установлено, что водород с маленькой энергией связи («диффузно-подвижный водород») влияет на прочность и коррозионную стойкость сталей, а водород с большой энергией связи («сильно связанный водород») влияет на их пластические свойства.

Концентрация растворенного водорода относительно не велика. «Металлургический» водород контролируется при производстве. Для сталей общая концентрация водорода должна быть не более $10 \text{ [млн}^{-1}\text{]}$ по массе, что соответствует одному атому водорода на сотни тысяч атомов металлической матрицы. Концентрация диффузно-подвижной компоненты растворенного водорода в десять раз меньше. Измерение столь малых концентраций водорода при массе исследуемого образца 1-3 г представляет собой научно-техническую проблему, поэтому вся информация о связи концентрации водорода и механического состояния металлов получена, как правило, после предварительного насыщения образцов водородом. Насыщение извне приводит к тому, что естественная картина распределения водорода по ловушкам различной природы нарушается и установленные опытным путем закономерности не работают при отсутствии такого насыщения.

НПК «Электронные и пучковые технологии» разработан анализатор водорода АВ-1, позволяющий точно измерять естественные концентрации водорода. Чувствительность анализатора такова, что можно измерить количество водорода в ловушках, объем которых в тысячи раз меньше, чем суммарный объем растворенного водорода в образце.

Метод высокотемпературной вакуум экстракции водорода с анализатором АВ-1 применен для исследования дефектной структуры сталей, подвергшихся разрушению при одноосном растяжении. При использовании этого метода образец не нагревается до температуры плавления, следовательно, «естественный» водород должен нести информацию о состоянии кристаллической решетки металла после его изготовления и эксплуатации.

Описанный в докладе подход позволяет по-новому взглянуть на проблемы пластичности и прочности, выявить закономерности накопления дефектов.

1. Экспериментальная техника

1.1. Методика определения концентрации водорода

Прецизионный анализатор водорода АВ-1 разработан для определения содержания водорода в металлах и сплавах в условиях заводской лаборатории при выходном контроле отливок из различных сплавов. Анализатор в течение шести лет работает в ЦЗЛ АО «Каменск-Уральский металлургический завод» и в газовой лаборатории ОА «Самарский металлургический завода». Прибор включен в государственный реестр средств измерений. Конструкция прибора позволяет обеспечить высокую чувствительность и стабильность метрологических характеристик. Внешний вид прибора представлен на рис.1.



Рис.1. Анализатор водорода АВ-1

Принцип действия анализатора – масс-спектрометрический. Пробоподготовка состоит из вакуумного экстрактора и печи. В процессе анализа происходит постепенное нагревание металлического образца внутри экстрактора до температуры экстракции 400-800 °С. Температура анализа ниже температуры плавления образца. Выделившиеся при нагревании в вакууме газы анализируются масс-спектрометром. Временная зависимость потока водорода $q(t)$ фиксируется системой цифровой регистрации в виде экстракционной кривой. Экстракционная кривая для чистого алюминия марки А8 изображена на рис.2..

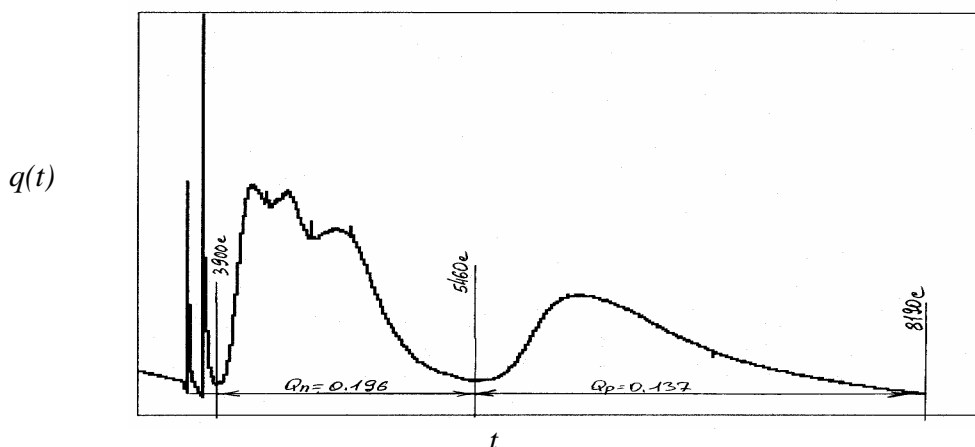


Рис.2. Экстракционная кривая для чистого алюминия марки А8

Разделение растворенного водорода на диффузно-подвижный и сильно-связанный при экстракции можно выполнить на основании анализа экстракционных кривых [5]. Можно выполнить это разделение, установив сначала температуру экстракции 550°C , а затем для тех же образцов $800-900^{\circ}\text{C}$. (методика ВНИИ ЧЕРМЕТ).

В первом случае диффузно подвижному водороду соответствует первый пик (или группа пиков) экстракционной кривой, во втором – диффузно подвижный водород экстрагируется при температуре 550⁰С, затем, при высокой температуре экстрагируется сильно-связанный водород.

1.2. Методика исследования акустической эмиссии

Исследование энергетических и спектральных характеристик акустической эмиссии (АЭ) было проведено при одноосном растяжении образцов (с размерами рабочей части 50×10×6 мм) трубной стали 35Г2, изготовленных из горячекатаной трубы Ø89×6мм, термообработанной по заводским режимам. Образцы были закалены от 850 °С в воду и отпущены в течение 1 часа при температурах: 200, 250, 300, 350, 400, 500, 600 и 700 °С.

Растяжение со скоростью $1,33 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ проводили на универсальной испытательной машине 1231У-10 (опытный завод НИКИМП, г. Москва). Преобразование механических сигналов АЭ осуществлялось при помощи широкополосного пьезодатчика П-113 (НПО "Волна" г. Кишинев). Для выделения интегральных характеристик АЭ использовался прибор АВН-3 производства Хабаровского ПО «Дальстандарт» [1]. При этом регистрировали мощность АЭ и огибающую сигналов АЭ со временем осреднения 0,5 с.

Параллельно проводили запись параметров нагружения и быструю оцифровку сигналов АЭ с частотой дискретизации 5 МГц [2]. Для каждого зарегистрированного сигнала АЭ осуществляли дискретное преобразование Фурье (по алгоритму БПФ Кули-Тьюки) и вычисляли спектр мощности, сглаживаемый скользящим окном.

По специальной методике цифрового распознавания спектральных образов [3] все сигналы были рассортированы на группы, исходя из принципа подобия формы кривых спектральной плотности. При этом предполагалось, что природа происхождения сигналов АЭ в разных группах различна, но внутри группы едина. По окончании обработки были созданы спектральные образы каждой группы (см. пример на рис.3), описываемый тремя кривыми: математическое ожидание нормированной спектральной плотности и ее размах для всей группы сигналов.



Рис.3. Пример усредненного спектрального образа для группы сигналов.

2. Экспериментальные результаты

2.1. Результаты исследования акустической эмиссии

Результаты испытаний по исследованию энергетических и спектральных характеристик акустической эмиссии (АЭ) при одноосном растяжении образцов трубной стали 35Г2 приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-механические характеристики образцов стали 35Г2

Температура закалки	Температура отпуска	Предел текучести	Предел прочности	Относительное удлинение	Высота пика огибающей сигналов АЭ	Число АЭ-сигналов в 1-й группе
°С	°С	МПа	МПа	%	Усл.ед.	%
Исходное состояние.	-	450	720	21	0,18	33
850	200	1520	-	-	0,18	68
	250	1480	-	-	0,15	77
	300	1390	1600	9	0,88	71
	350	1300	1380	8	0,98	80
	400	1360	1430	8,8	0,65	86
	500	880	1010	15	0,27	68
	600	700	770	17,5	0,20	48
	700	610	710	26,5	0,11	36

Анализ энергетических и спектральных характеристик АЭ показал, что в процессе нагружения во всех экспериментах в области предела текучести наблюдается пик на огибающей АЭ (высота этого пика максимальна для отпуска при температурах 300-350 °С); наиболее представительную первую группу составляют широкополосные сигналы, форма кривых спектральной плотности которых также зависит от температуры отпуска [4], причем количество таких сигналов коррелирует с пластичностью материала.

Рис.4 иллюстрирует изменение формы кривой спектральной плотности и количества сигналов в группе (общее число сигналов в группе и их процентное содержание относительно общего количества зарегистрированных сигналов АЭ приведено в правом верхнем углу каждого графика) в зависимости от температуры отпуска (цифра в левом верхнем углу)

В [4] было высказано предположение, что сигналы с двугорбой кривой спектральной плотности соответствуют охрупченному состоянию металла и, наоборот, сигналы с наличием "плато" соответствуют металлу в вязком состоянии, причем увеличение вязкости приводит к снижению количества (в %) этого типа сигналов.

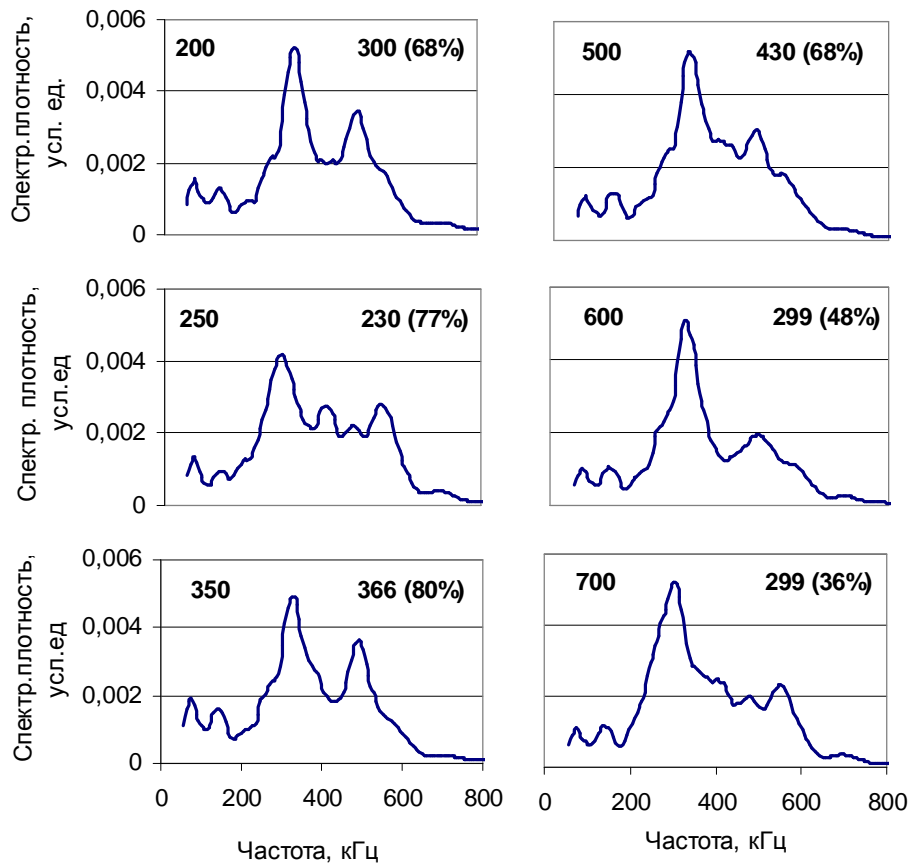


Рис.4. Эволюция спектра сигналов наиболее представительной группы в зависимости от температуры отпуска для образцов стали 35Г2. Закалка от 850 °С.

2.2. Результаты измерений концентрации водорода

Полученные при разрушении фрагменты образцов трубной стали 35Г2 разрезались на образцы массой от 0,5 до 2г. Фотография фрагмента со схемой нарезки образцов показана на рис.5.

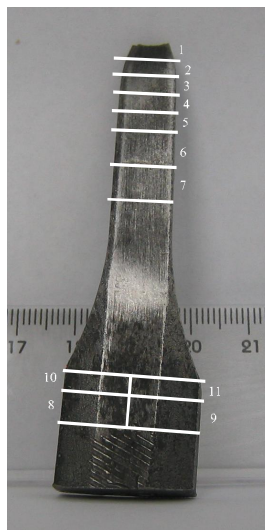


Рис.5. Разрушившийся при продольном растяжении образец стали 35Г2С со схемой нарезки образцов для испытаний. Верхняя часть - зона разрушения, нижняя часть зона закрепления образца в разрывной машине.

Установлено резкое (до 4-5 раз) увеличение концентрации диффузно-подвижного водорода в зоне разрушения. Диаграмма распределения диффузно подвижного водорода в образце показана на рис. 6.



Рис.6. Распределение диффузно-подвижного водорода. Слева – точка разрушения, справа – образцы, врезанные из недеформированного участка пробы образцы

Сильно-связанный водород практически полностью удаляется при отжиге. Его концентрация с ростом температуры отжига падает в несколько раз и становится значительно меньше, чем концентрация диффузно-подвижной компоненты растворенного водорода.. На рис.7 показана диаграмма распределения растворенного водорода в образце с температурой отжига и 700⁰С.

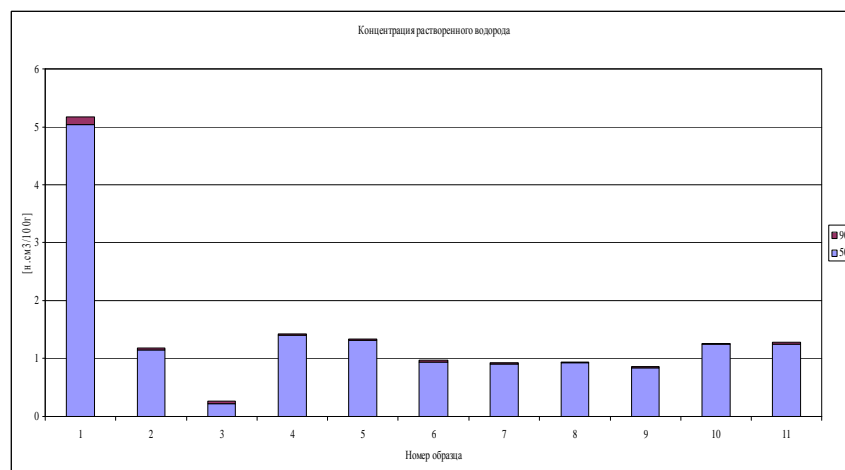


Рис.7. Распределение концентраций диффузно-подвижного (500) и сильно-связанного (900) водорода вдоль образца. Верхний уровень столбиков изображает суммарную концентрацию водорода в образце. Слева – точка разрушения, справа – образец, выточенный из недеформированного участка пробы.

Распределение диффузно-подвижного и сильно-связанного водорода по объему образцов в зависимости от температуры отпуска приведено в таблице 2. и на рис.8.

Таблица 2. Распределение диффузно-подвижного и сильно-связанного водорода по объему образцов в зависимости от температуры отпуска

Температура отпуска °С	Зона А [н.см ³ /100г]		Зона В [н.см ³ /100г]		Зона С [н.см ³ /100г]	
	Диффузно-подвижный водород	Сильно-связанный водород	Диффузно-подвижный водород	Сильно-связанный водород	Диффузно-подвижный водород	Сильно-связанный водород
350	1,902	1,452	0,857	0,511	0,884	0,620
400	3,104	0,688	1,056	0,528	2,096	0,768
500	2,887	0,537	1,00	0,2	1,2	0,4
600	3,209	1,187	1,468	0,544	1,106	0,642
700	5,028	0,151	1,2	0,03	1,1	0,02

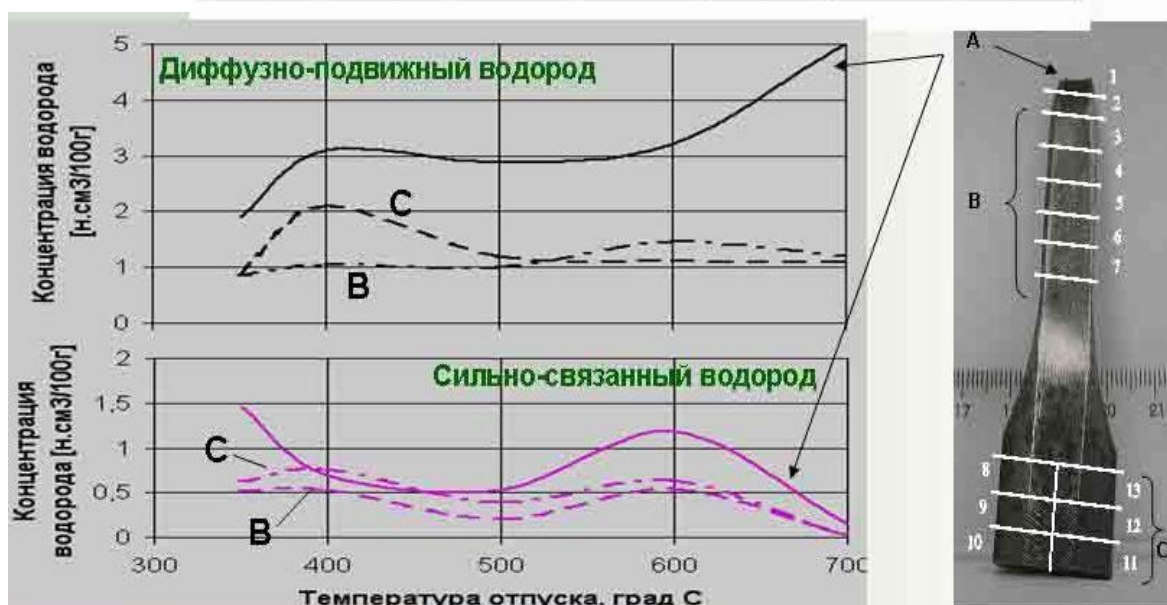


Рис.8. Распределение диффузно-подвижного и сильно-связанного водорода по объему образцов в зависимости от температуры отпуска

3. Обсуждение результатов

Сопоставление механических и акустических параметров с изменением концентрации водорода в исследованных образцах выявило корреляцию между пластичностью материала, высотой пика АЭ, количеством (в %) сигналов в наиболее представительной группе и концентрацией диффузионно-подвижного водорода в недеформированной части образцов при изменении температуры отпуска (рис.9.). Это позволяет сделать вывод о том, что диффузно-подвижный водород сконцентрирован в объемных ловушках по границам зерен и его объем коррелирует с объемом механических дефектов на межзеренных границах и внутри монокристаллов. Аналогичные результаты для чистого алюминия были получены в [5].

В наших экспериментах удалось изучить тонкую структуру связей водорода в металле. Мы исследовали естественные концентрации и обнаружили, что простое разрушение при одноосном растяжении сопровождается накоплением слабо-связанного водорода. Само накопление может быть объяснено процессами переноса водорода при образовании новых микродефектов структуры в зоне разрушения. Наиболее вероятно, что при приложении напряжений водород связывается со свободными поверхностями, вызывая ослабление материала за счет уменьшения свободной энергии и закрепления

дефектов. После разрыва растягивающие напряжения исчезают и водород выдавливается в слабо-связанное состояние.

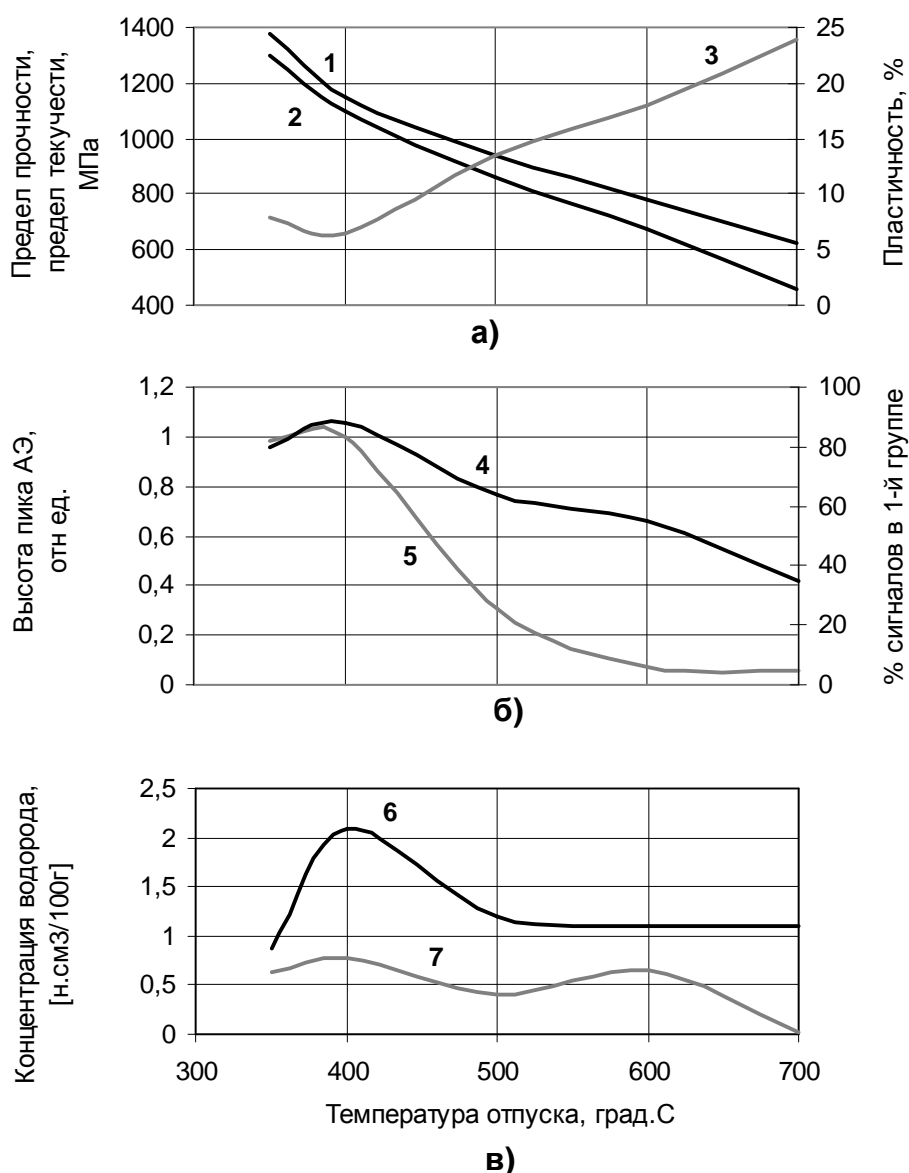


Рис.9. Зависимость от температуры отпуска механических (а) и акустических (б) параметров, а также концентрации водорода (в) в образцах стали 35Г2, предварительно закаленных от 850 °С в воду. 1 – предел прочности, МПа; 2 – предел текучести, МПа; 3 – пластичность, %; 4 – количество сигналов в первой группе, %; 5 – высота пика АЭ, отн.ед.; 6 – концентрация диффузно-подвижного водорода, н.см³/100г; 7 - концентрация сильно связанного водорода, н.см³/100г.

Если наши гипотезы верны, то предотвращение диффузии водорода внутри материала существенно повышает его усталостную прочность и увеличивает максимальные деформации. Такой же эффект можно получить при уменьшении газовой проницаемости поверхности материала, например с помощью конструирования деталей с увеличенным поверхностным натяжением или с помощью специальных покрытий. Отсутствие притока водорода извне увеличит ресурс работы детали.

Этот факт позволяет использовать результаты измерений распределения концентраций водорода по энергиям связи не только для анализа причин разрушения и контроля качества материалов, но и для разработки новых материалов с повышенными механическими характеристиками.

Выводы

- Разработанное оборудование, позволяет получить информацию о структуре связей водорода внутри материала по кривой экстракции водорода при нагревании образца в вакууме. Точность определения экстракционной кривой позволяет получить информацию как об энергии связи водорода в металле, так и о концентрации механических дефектов.
- Проведенные эксперименты подтвердили, что разрушение сталей сопровождаются увеличением концентрации легко связанного водорода в зоне разрушения.
- Обнаруженная экспериментально корреляция с данными акустической эмиссии позволяет не только указать места расположения ловушек диффузно-подвижного водорода но и прогнозировать механические свойства материала на основании данных полученных при измерениях концентрации растворенного водорода

Список литературы

1. Вожаев В.Г., Ерминсон А.Л., Перевалов Н.И., Шрейбер С.Н. Универсальный анализатор сигналов акустической эмиссии типа АВН-3 // В кн.: Акустическая эмиссия в материалах и конструкциях. Тезисы докл. 1-й Всесоюз. конференции. - Ростов-на-Дону, 1984. - Т.1. - с. 196-197.
2. Vinogradov A., Nadtochiy M., Hashimoto S., Miura S. Correlation between spectral parameters of acoustic emission during plastic deformation of Cu and Cu-Al single and polycrystals // Mater. Transactions, JIM. - 1995. - 36. - № 3. - P. 426-431.
3. Мерсон Д. Л., Разуваев А. А., Виноградов А. Ю. Применение методики анализа спектральных образов сигналов акустической эмиссии для исследования повреждаемости покрытий TiN на стальной подложке // Дефектоскопия.- 2002. - №7. - С. 37-46.
4. Мерсон Д. Л., Черняева Е. В. Спектральные характеристики акустической эмиссии и механические свойства трубной стали в зависимости от температуры отпуска // Деформация и разрушение материалов. - 2005. - №5. - С. 24-27.
5. A.M. Polyanskiy, V.A. Polyanskiy, D.B. Popov-Diumin, Determination of Hydrogen Binding Energy in Various Materials by Means of Absolute Measurements of its Concentration in Solid Probe // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials Editor: T. Nejat Veziroglu, S.Yu. Zaginaichenko, D.V. Schur, B. Baranowski, V.V. Skorokhod, A.P. Shpak, A. Kale SPRINGER SCIENCE + BUSINESS MEDIA B.V. 2006 p.641-652