

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА В ОБРАЗЦАХ ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT1-0 ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ НАСЫЩЕНИИ И ПРИ НАСЫЩЕНИИ ИЗ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ ПО МЕТОДУ СИВЕРТСА

В. Н. Кудияров, А. А. Тырышкина, Н. С. Пушилина, А. М. Лидер

Томский политехнический университет, г. Томск
victor31479@mail.ru

В статье описаны методы насыщения водородом (электролитическое насыщение и насыщение из газовой атмосферы) и приведены результаты по исследованию распределения водорода по поверхности пластин титанового сплава VT1-0.

Титан и его сплавы широко используются как конструкционные материалы благодаря наличию таких свойств как коррозионная стойкость и высокая прочность.

Водород, накапливаясь в твердых телах, может изменять упругие, прочностные и другие эксплуатационные и физико-химические свойства металлов и сплавов. Локализуясь, и образуя гидридные фазы в местах с повышенной дефектностью, водород вызывает охрупчивание материала [1].

Особо остро стоит проблема водородного охрупчивания для ответственных конструкций и изделий, работающих в агрессивных средах. Такими, к примеру, являются лопатки самолетных двигателей. Так, при прокатке титановых листов на заводах, изготавливающих элементы самолетных двигателей, водород проникает в них и снижает качество готовых изделий. Подготовка образцов является важным этапом при исследовании влияния водорода на свойства металлов и при разработке методов по защите конструкционных материалов от вредного воздействия водорода. При подготовке образцов важно знать, как водород распределяется в образцах, так как это влияет на точность экспериментов.

Целью исследования было изучение распределения водорода в титановом сплаве VT1-0 при электролитическом насыщении и при насыщении из газовой атмосферы при высоких давлениях и температурах.

Методика экспериментов

Для изучения распределения водорода по поверхности образцов использовались прямоугольные пластины титанового сплава VT1-0 (табл. 1) размером $24 \times 80 \times 1$ мм. Пластины были предварительно подготовлены, отшлифованы шлифовальной шкуркой и отполированы алмазной пастой.

Таблица 1

Химический состав титана BT1-0 в % (по массе)

Fe	C	Si	N	Ti	O	H	Примесей
до 0,18	до 0,07	до 0,1	до 0,04	98,61–99,7	до 0,18	до 0,12	Прочих 0,3

Насыщение первой пластины осуществлялось электролитическим методом в течение 72 ч при плотности тока $J = 0,05 \text{ A/cm}^2$, при электролизе использовался водный раствор кислоты $\text{H}_2\text{SO}_4 - 1 \text{ M}$. Пластина была помещена по центру химического стакана вертикально и являлась катодом, анод был закреплен по окружности в верхней части стакана.

В процессе электролиза водород поступает в металл в атомарном виде, затем частично моляризуется в порах, на дефектах структур, превращаясь из свободного подвижного водорода в связанный молекулярный. Водород вступает также в химические реакции с титаном, неметаллическими включениями и примесями, образуя гидриды и химические соединения. Часть водорода в пределах растворимости остается в свободном состоянии [1]. Результатом насыщения является формирование гидридного слоя на поверхности пластины [2–3].

Насыщение второй пластины осуществлялось в автоматизированном комплексе «Gas Reaction Controller», фирмы «Advanced Materials Corporation» принцип действия которого основан на методе Сивертса, при котором насыщение водородом идет из газовой среды [4]. Комплекс состоит из компьютера с программным обеспечением, контроллера для управления экспериментом, горизонтальной печи для нагрева образцов и камер для образцов. Для предотвращения повреждений соединительных проводов вследствие нагрева между печью и контроллером установлена система охлаждения.

Схема автоматизированного комплекса «Gas Reaction Controller» представлена на рис. 1.

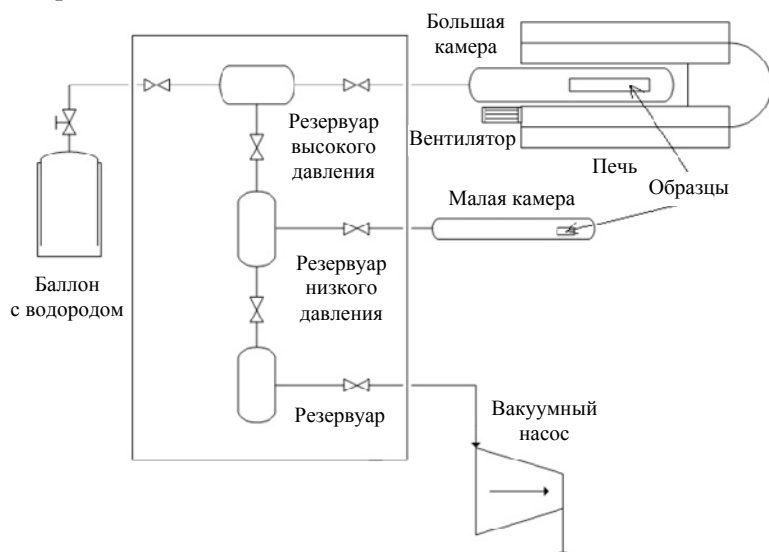


Рис. 1. Схема установки «Gas Reaction Controller»

Принцип работы установки состоит в следующем: в резервуар напускается газ и по его давлению и температуре определяют его молярный объем N_0 . Затем открывают клапаны между резервуаром и реакционной камерой и подают необходимое количество газа из резервуара в реакционную камеру. После поглощения газа твердым телом реакция завершается и автоматически вычисляется общий молярный объем газа N_g в камере с образцом и в резервуаре. Молярный объем газа поглощенного твердым телом N_s находится по формуле:

$$N_s = N_0 - N_g.$$

В процессе эксперимента пластины помещались в реакционную камеру, которая вакуумировалась до давления 10^{-6} атм. Затем проводился нагрев образца до температуры 650°C . После откачки газов, которые десорбируются из образца во время нагрева, в реакционную камеру быстро напускался водород до заданного давления. Начальное давление водорода составляло 0,7 атм., время выдержки образца в среде водорода – 30 мин. Зависимости давления в реакционной камере от времени и температуры автоматически записывались на компьютер.

Измерение концентрации водорода было выполнено через час после прекращения наводороживания на газоанализаторе водорода RHEN602 фирмы LECO. Анализатор RHEN602 применяется для измерения водорода в металлах и неорганических материалах и работает по принципу плавления образца в инертной атмосфере. Предварительно взвешенный образец помещается в шлюз и после дегазации графитового тигля сбрасывается в него. Образец плавится в графитовом тигле в потоке инертного газа. Водород, присутствующий в образце, выделяется в виде молекулярного водорода и его количество измеряется в ячейке теплопроводности [5].

После насыщения водородом из разных частей пластин гильотиной были вырезаны прямоугольные образцы размером 2×3 мм (рис. 2). Результаты измерения концентрации водорода представлены в табл. 2 и 3.

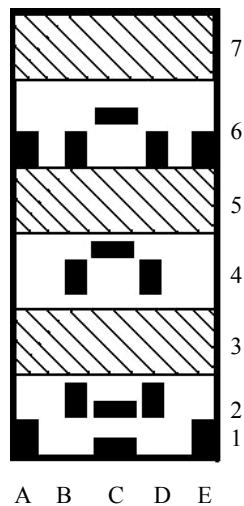


Рис. 2. Исследуемые области пластин

Таблица 2

Содержание водорода в пластине после электролитического насыщения (10^{-4} массового процента)

A1	C1	E1	B2	C2	D2	B4
137	127	172	107	113	133	87,5
C4	D4	A6	B6	C6	D6	E6
94,9	94,2	84,1	70,9	60,5	76,4	134

Таблица 3

Содержание водорода в пластине после насыщения из газовой среды
(10^{-4} массового процента)

A1	C1	E1	B2	C2	D2	B4
918	859	926	853	810	823	776
C4	D4	A6	B6	C6	D6	E6
742	771	699	671	609	667	707

Профили распределения водорода по глубине образцов получены на спектрометре плазмы тлеющего заряда GD-Profilер 2 фирмы Horiba [6].

Глубина кратеров измерялась на профилемере Hommel-Etamic фирмы Jenoptik Germany.

Обсуждение результатов

На рис. 3 показана диаграмма распределения концентрации водорода по поверхности пластины после электролитического насыщения. С увеличением глубины погружения в электролит концентрация водорода в пластине растет. Это обусловлено тем, что нижние углы пластины не были изолированы и, следовательно, площадь взаимодействия электролита и пластины была большей в нижней части, чем в верхней части. Верхние углы пластины не внесли вклад в насыщение, так как уровень электролита был ниже их расположения.

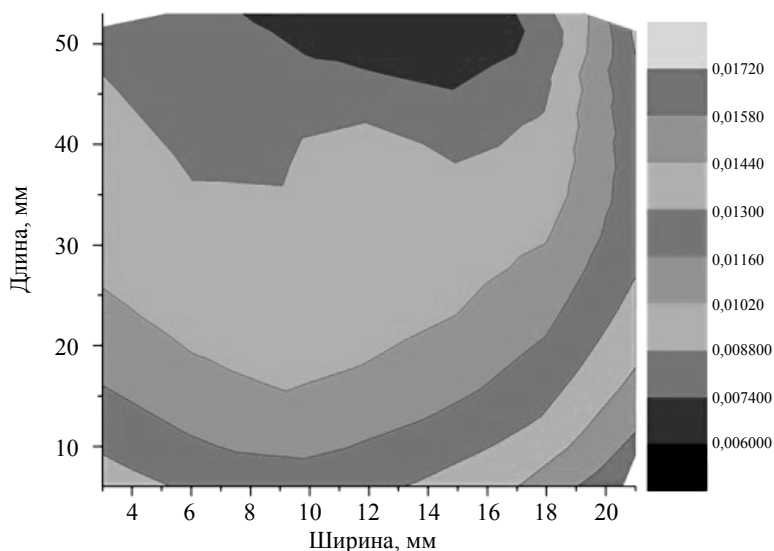


Рис. 3. Распределение водорода по поверхности пластины после электролитического насыщения

Распределение водорода по ширине пластины произошло неравномерно, по краям водорода больше чем по центру, это связано с проникновением водорода через боковые грани пластины.

Большее количество водорода сконцентрировано в правой части пластины, так как при электролизе происходило неравномерное распределение плотности тока по всему объему электролитического стакана, связанное с геометрической формой анода.

Таким образом, при электролитическом насыщении по поверхности прямоугольной пластины водород распределяется неравномерно, концентрация водорода зависит от геометрических характеристик образца (наличия граней и углов), расположения пластины при электролизе, а так же от геометрических размеров и расположения анода.

На рис. 4 показана диаграмма распределения концентрации водорода по поверхности пластины после насыщения из газовой среды. При насыщении пластины из газовой среды концентрация водорода на порядок больше, чем концентрация водорода, в образцах достигаемая при электролитическом насыщении.

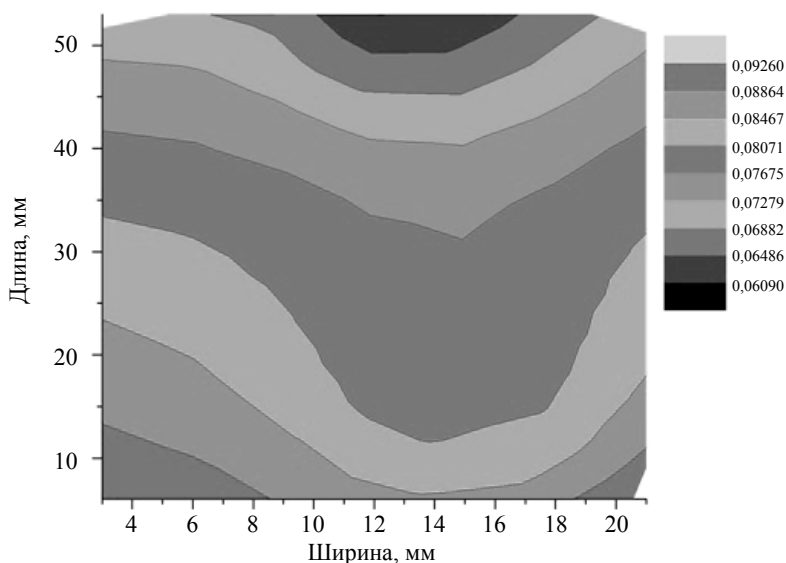


Рис. 4. Распределение водорода по поверхности пластины после насыщения из газовой среды

Распределение водорода по длине пластины произошло неравномерно, наибольшая концентрация водорода внизу пластины, наименьшая – вверху. Это связано с расположением реакционной камеры при эксперименте.

Так же как и при электролитическом насыщении, распределение водорода по ширине пластины произошло неравномерно: края пластины насытились больше, чем середина.

Таким образом, при насыщении из газовой среды по поверхности прямоугольной пластины водород распределяется неравномерно, концентрация, так же как и при электролитическом насыщении, зависит от геометрических характеристик (наличия граней и углов) и от расположения пластины в камере при насыщении. Наибольшая концентрация водорода достигается в той части пластины, которая расположена в камере дальше от системы охлаждения. Так же имеет место влияние большее насыщение граней по сравнению с центром пластины.

На рис. 5 представлены профили концентрации водорода при электролитическом насыщении и при насыщении из газовой среды методом Сивертса.

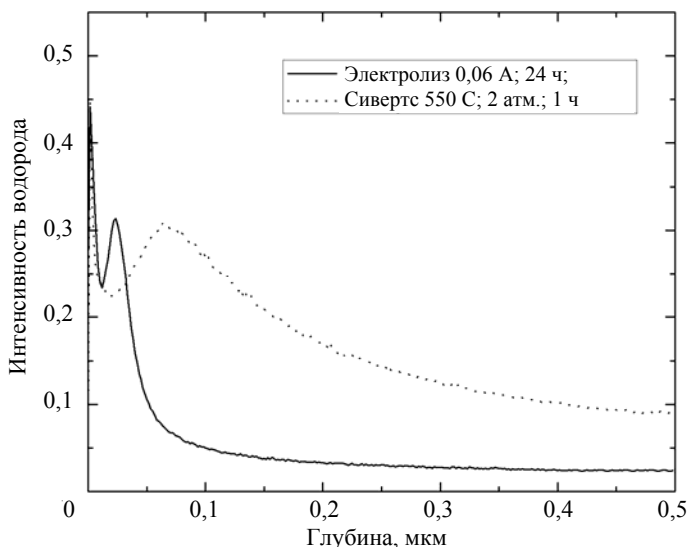


Рис. 5. Профили распределения водорода в образцах насыщенных электролитически и из газовой среды

При электролитическом насыщении водородом, водород, проникая, скапливается на поверхности металла. Из-за низкого коэффициента диффузии водорода при комнатной температуре он не проникает вглубь образца. Как следствие, водород образует гидридные фазы с титаном в приповерхностном слое [7]. Этот гидридный слой препятствует дальнейшему проникновению атомов водорода в металл. Этим объясняется низкая концентрация водорода в электролитически насыщенных образцах. На графике распределения водорода по глубине образца гидридный слой проявляется как пик интенсивности. Далее идет равномерный спад концентрации водорода вглубь образца.

При насыщении образцов из газовой среды методом Сивертса при повышенных температурах водород проникает в металл в атомарном виде и диффундирует вглубь него на глубины, превышающие глубины проникновения водорода при электролитическом насыщении. Как следствие, абсолютное содержание водорода в этих образцах больше чем, в электролитически насыщенных

образцах. Пик интенсивности водорода при насыщении из газовой среды, принадлежащий гидридному слою, выражен не так отчетливо как при электролитическом насыщении. Это связано с тем, что температура, при которой происходило насыщение водородом (550 °С) способствует быстрой диффузии водорода вглубь образцов без образования гидридных фаз в приповерхностном слое. При охлаждении образцов после наводороживания образуется гидридный слой ($\alpha + \gamma$ -фаза) [8], но выраженный слабее, чем при электролитическом насыщении.

Заключение

В результате выполненной работе по изучению распределения водорода в титановом сплаве ВТ1-0 при электролитическом насыщении и при насыщении из газовой атмосферы по методу Сивертса были сделаны следующие выводы:

1. Распределение водорода по ширине пластин произошло неравномерно, по краям водорода больше чем по центру, это связано с проникновением водорода через боковые грани пластин. При электролитическом насыщении большее количество водорода сконцентрировано в правой части пластины, так как при электролизе происходило неравномерное распределение плотности тока по всему объему электролитического стакана, связанное с формой анода. При насыщении пластины из газовой среды концентрация водорода на порядок больше, чем концентрация водорода, в образцах достигаемая при электролитическом насыщении. Распределение водорода по длине пластины произошло неравномерно, наибольшая концентрация водорода внизу пластины, наименьшая – вверху. Это вызвано неравномерным распределением температуры по длине камеры.

2. При электролитическом насыщении водородом, водород, проникая, скапливается на поверхности металла. Из-за низкого коэффициента диффузии водорода при комнатной температуре он не проникает вглубь образца. Как следствие, водород образует гидридные фазы с титаном в приповерхностном слое, и дальнейшее проникновение водорода в образец затруднено из-за необходимости атомам водорода преодолевать гидридный слой. При насыщении образцов из газовой среды методом Сивертса водород проникает в металл в атомарном виде и диффундирует вглубь него на глубины превышающие глубины проникновения водорода при электролитическом насыщении. Как следствие, абсолютное содержание водорода в этих образцах больше чем, в электролитически насыщенных образцах.

Таким образом, при насыщении титана ВТ1-0 водород распределяется неравномерно, концентрация зависит от геометрических характеристик (наличия граней и углов) и от расположения образцов при насыщении. Наибольшая концентрация водорода достигается в нижней части образцов и с той стороны, с которой расположен анод при электролитическом насыщении и в той части образцов, которая расположена в камере дальше от системы охлаждения. Так же

имеет место большее насыщение водородом граней по сравнению с центром пластин. Абсолютное содержание водорода на порядок больше в образцах насыщенных из газовой среды при данных условиях чем, в электролитически насыщенных образцах.

Полученные результаты используются при подготовке образцов для разработки способов защиты конструкционных материалов от деструктивного воздействия водорода и при изучении влияния водорода на свойства металлов и сплавов.

Список литературы

1. Чернов И. П., Черданцев Ю. П., Тюрин Ю. И. Методы исследования систем металл-водород. М.: Энергоатомиздат; Томск: STT, 2004. С. 270.
2. Okamoto H., Mizuno K., Kobayashi T. et al. Evaluation of hydrogen diffusion in alpha-titanium by diffraction-enhanced X-ray imaging technique // Proc. 8th Int. Conf. X-ray Microscopy IPAP Conf. Ser. 7. P. 297–299.
3. Lunarska Ellina, Chernyayeva O., Lisovytskiy D., Zachariasz R. Softening of α -Ti by electrochemically introduced hydrogen // Materials Science and Engineering C 30. 2010. P. 181–189.
4. Robert A. Varin, Tomasz Czujko, Zbigniew S. Wronsky. Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage. ISBN 978-0-387-77711-5, 2009.
5. Чернов И. П., Черданцев Ю. П., Лидер А. М., Гаранин Г. В. Специализированный физический практикум: физические свойства насыщенных водородом металлов и сплавов // Методы исследования систем металл-водород: Методические указания. Изд. ТПУ, 2008. С. 250.
6. Thomas Nelis, Jozsef Pallosi. Glow Discharge as a Tool for Surface and Interface Analysis. Applied Spectroscopy Reviews, 41: 2006. С. 227–258,
7. Elias R. J., Corso H. L., Gervasoni J. L. Fundamental aspects of the Ti-H system: theoretical and experimental behavior. International Journal of Hydrogen Energy 27. 2002. P. 91–97.
8. Akito Takasaki, Yoshio Furuya, Kozo Ojima, Youji Taneda. Hydride dissociation and hydrogen evolution behavior of electrochemically charged pure titanium. Journal of Alloys and Compounds 224. 1995. P. 269–273.