УДК 669,721 :669.017.3

ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ СТАЛИ 40ХГМ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Е.А. Фоминых, О.К. Токовой, Д.А. Мирзаев, Н.И. Воробьев, Д.В. Шабуров, В.И. Хяккинен

Общеизвестно, что водород обладает аномально высокой диффузионной подвижностью по сравнению с другими элементами. Имеющиеся литературные данные [1, 2] свидетельствуют о том, что водород, растворенный в стали, выделяется из нее даже при комнатной температуре, а также при эксплуатации готовых изделий. В заготовках большого сечения диффузионный выход водорода из центральных зон, в силу кинетических затруднений, практически невозможен. Накапливаясь в различных несплошностях структуры в молекулярном виде, он создает избыточное давление, которое, суммируясь с внутренними напряжениями любого происхождения (термические, структурные, деформационные), может превысить предел прочности стали и вызвать внутренние хрупкие трещины - флокены. Ввиду того, что в крупных изделиях структура по сечению может быть различной (в т. ч. дефектной), ее водородопроницаемость будет разной. Таким образом, возможны разные скорости транспорта водорода по сечению, что может увеличивать неравномерность распределения водорода по сечению изделия из металла.

Целью данной работы явилось изучение в лабораторных условиях кинетики выделение водорода из образцов стали 40ХГМ с различной структурой при комнатной температуре.

Методика эксперимента

Исследование[1] проводили на стали 40ХГМ имеющей следующий химический состав: %C 0,41; %Mn 0,63; %Cr 1,05; %Mo 0,18; %Si 0,32; %S 0,023; %P 0,013.

Для исследования были отобраны пробы после двух способов деформации: от крупной поковки сечением 550 мм и от катаной заготовки диаметром 180 мм. Место, а также схема отбора проб показаны на рис. 1. Исследуемые образцы диаметром 24 мм и длиной 90 мм насыщали водородом при температуре 1000 °С в течение 3 часов. Схема установки показана на рис. 2. Концентрация водорода в образце после насыщения так же, как и в работе [3] составляла около 4...5 см^3/100 г металла. Затем образцы извлекали из печи и охлаждали водой из спреера. Свидетельством того, что в ходе такой обработки происходит поступление водорода в металл, является его последующее выделение в виде газовых пузырьков с поверхности образца металла. На фотографии (рис. 3) сопоставлены два образца, помещенные в стакан с дистиллированной водой. Видно, что на поверхности наводороженного образца (слева) появляются пузырьки газа, в то время как на образце, не обработанном в среде водорода, они отсутствуют.

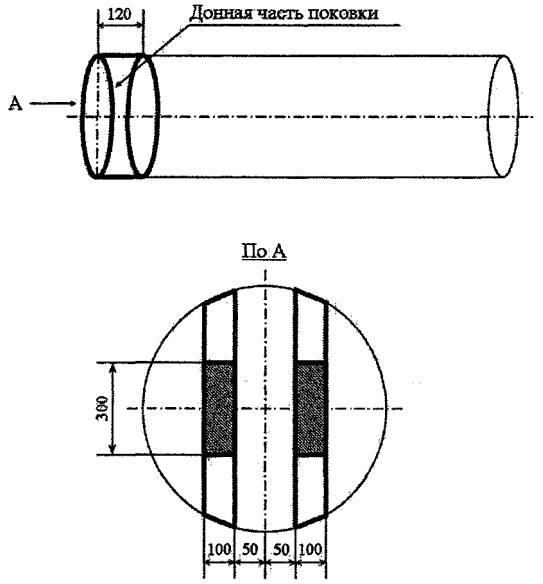


Рис. 1. Схема вырезки образцов из поковок

Кинетику выделения водорода из образцов стали при комнатной температуре (30 °С) изучали в установке, показанной на рис. 4. После полного охлаждения образца его помещали в емкость с водой для нагрева до температуры исследования. Предварительно все элементы установки термостатировали. Затем образец помещали в стеклянный реактор 7, уравновешивали давление в измерительной системе, приближая его к атмосферному, соединяли систему с датчиком давления 3 и включали самописец. Одновременно с записью давления в системе по барометру фиксировали изменение атмосферного давления для последующей корректировки данных. Опыты продолжались до тех пор, пока не прекращалось увеличение давления в системе.

Решение уравнения Фика

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right) \qquad (1)$$

для диффузионного выделения водорода из цилиндрического образца длиной l и радиусом r

[1] В работе принимал участие Д.С. Зуев.

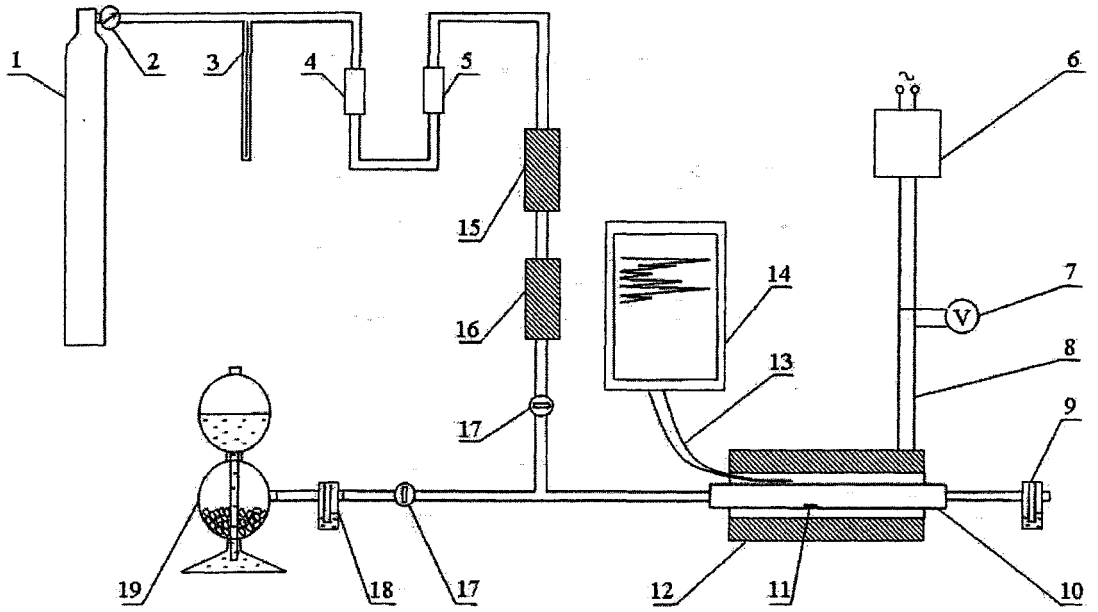


Рис. 2. Схема установки для насыщения образцов водородом:
1 - баллон с аргоном; 2 - редуктор; 3 - маностат; 4 - силикагель; 5 - ангидрон; 6 - тиристорный блок управления; 7 - вольтметр; 8 - токоподвод; 9 - склянка Тищенко с маслом; 10 - реакционная трубка; 11 - образец; 12 - трубчатая печь; 13 - термопара; 14 - потенциометр; 15 - печь с железной стружкой; 16 - печь с медной проволокой; 17 - краны; 18 - склянка Тищенко с концентрированной серной кислотой; 19 - аппарат Кила

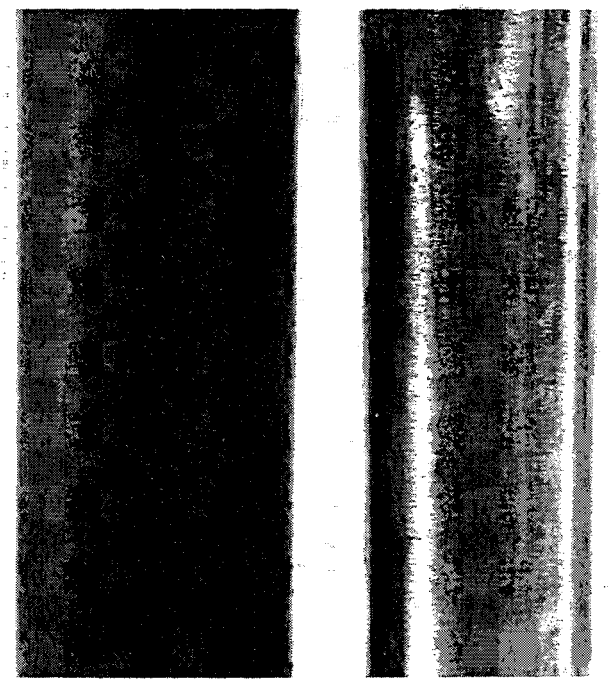


Рис. 3. Выделение водорода из образца поковки (пояснения в тексте)

представляли в виде бесконечного ряда функций, зависящих от переменных r и τ [4]. Однако вскоре после начала выделения все члены ряда, кроме первого, резко уменьшаются. Наступает основной «регулярный» режим диффузии. В этом режиме средняя по объему концентрация водорода $C(m)$ зависит только от времени

$$C_{\text{Н}} - C(\tau) = C_{\text{Н}}\left[1 - \frac{32}{\pi^2\mu_1^2}\exp\left(-\frac{\pi^2}{l^2} - \frac{\mu_1^2}{r_0^2}\right)D\tau\right], \quad (2)$$

где $C_н$ - начальная концентрация водорода. Разность $C_н$-C представляет количество водорода, вышедшего из образца. Она пропорциональна Р - давлению водорода в системе. После выделения

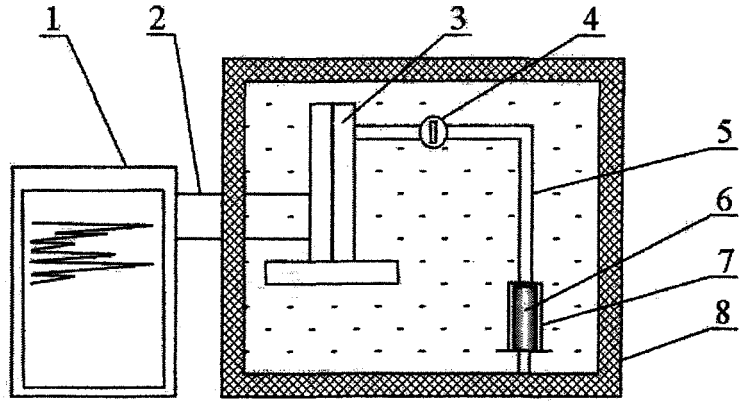


Рис. 4. Схема установки для определения давления выделившегося водорода:. 1 – самописец (диск – 250); 2 – токоподвод; 3 – датчик давления «Метран»; 4 – кран; 5 – резиновый шланг; 6 – образец металла; 7 – стеклянный реактор; 8 – термостат

всего водорода давление достигнет предельного значения $P^{пред}$. Из уравнения (2) следует

$$-\ln\left(1-\frac{P}{P^{пред}}\right)=-\ln\frac{32}{\pi^2\mu_1^2}+\left(\frac{\pi^2}{l^2}+\frac{\mu_1^2}{r_0^2}\right)D\tau, \qquad (3)$$

где μ_1 =2,405 – первый корень функции Бесселя нулевого порядка: $J_0(\mu_n)=0$.

Уравнение (3) позволяет вычислить коэффициент диффузии водорода в металле при комнатной температуре, так как в координатах $-\ln\left(1-\frac{P}{P^{пред}}\right)$ и τ величина $\left(\frac{\pi^2}{l^2}+\frac{\mu_1^2}{r_0^2}\right)D$ представляет собой тангенс угла β наклона прямой к оси абсцисс.

Тогда

$$D_H=\frac{\mathrm{tg}\beta}{\left(\frac{\pi^2}{l^2}+\frac{\mu_1^2}{r_0^2}\right)}. \qquad (4)$$

Результаты опытов и их обсуждение

Результаты опытов представлены на рис. 5 в обычных координатах. Всего было изучено 6 образцов, из них три образца кованного и три образца катаного металла. Экспериментальные данные представляли в координатах $-\ln\left(1-\frac{P}{P^{пред}}\right)$ – τ (рис. 6), после чего методом наименьших квадратов рассчитывали тангенс угла наклона прямой, а затем по уравнению (4) - коэффициент диффузии водорода. На рис. 6 для примера показана экспериментальная прямая, полученная при исследовании кованой заготовки (коэффициент корреляции r = 0,99), расчетная величина коэффициента диффузии водорода по которой составила $5{,}85*10^{-5}$ см^2/с.

В табл. 1 сведены результаты всех опытов. Полученные значения превышают результаты, полученные экстраполяцией высокотемпературной зависимости на комнатную температуру. Так, например по Сайксу [5] это значение составляет

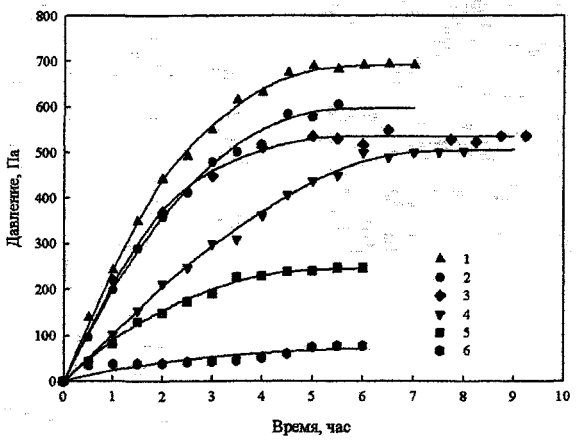


Рис. S. Кинетические кривые выделения водорода:. 1-3 - кованый металл; 4-6 - катаный металл

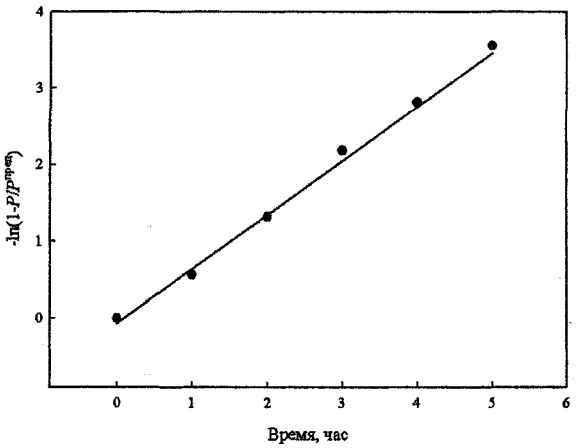


Рис. 6. К расчету коэффициента диффузии водорода $D_н$

Таблица 1

Результаты расчета коэффициента диффузии водорода (см²/с) в стали 40ХГМ при температуре 30 °С

Способ деформации металла	Номер образца			Средние данные
	1	2	3	
ковка	$5{,}85\cdot10^{-5}$	$5{,}77\cdot10^{-5}$	$5{,}98\cdot10^{-5}$	$5{,}87\cdot10^{-5}$
прокатка	$3{,}48\cdot10^{-5}$	$3{,}76\cdot10^{-5}$	$1{,}81\cdot10^{-5}$	$3{,}02\cdot10^{-5}$

$1{,}71\cdot10^{-5}$ см²/с, а по Гельду – Рябову [6] – $1{,}06\cdot10^{-5}$ см /с. Наряду с этим имеются данные [7], что эффективный (то есть измеренный) коэффициент диффузии водорода в железе при комнатной температуре имел значение около $2\cdot10^{-7}$ см²/с.

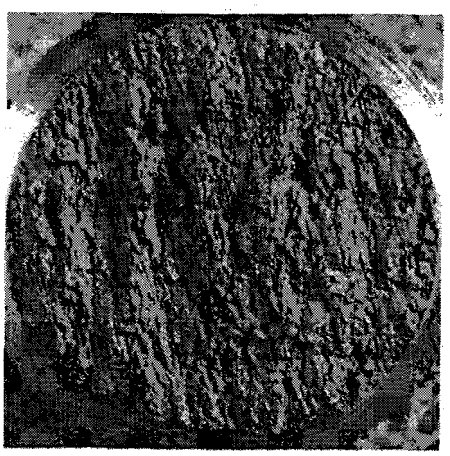
Различие в подвижности водорода в кованном и катаном металле и более высокие значения по сравнению с литературными данными [5… 7] может быть связано со структурой образцов промышленного металла.

Более рыхлая структура кованого металла и ее явная направленность (рис. 7) по сравнению с катаной заготовкой, облегчает выделение водорода. Как видно (см. рис. 7) в строении излома имеется определенная направленность, что видимо, облегчает удаление водорода. Это предположение подтверждает и макрокартина выделения пузырьков водорода из образцов заготовки. Если на поверхности образцов из катаного металла они расположены достаточно равномерно, то выделение пузырьков водорода из кованых образцов стали 40ХГМ происходило неравномерно и соответствовало направленности излома.

Другим направлением исследования выделения водорода из образцов поковок при комнатной температуре является определение инкубационного периода роста флокенов.

Полагая, что вырезанные образцы (диаметр 24 мм, длина 90 мм) являются моделью поковки диаметром 550 мм в масштабе 1:22,9 с целью обеспечения условий подобия модели оригиналу использовали следующий подход [8].

Для определения времени выделения водорода из поковки совокупность величин, характери-



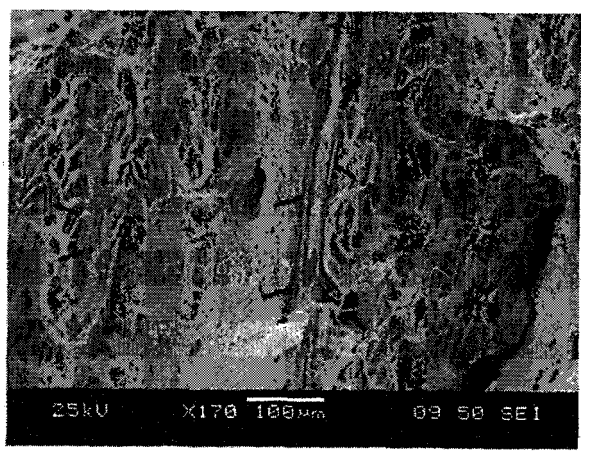


Рис. 7. Излом образца поковки: а – общий вид излома; б – фрагмент излома, ×170; стрелками показаны сульфиды марганца

Таблица 2

Приведение величин к безразмерному виду

Величина	Единица измерения	Масштаб	Представляемая единица	Безразмерная величина	Операция с единицами
τ	с	–	–	$T=\tau D/l^2$	$с\cdot\frac{м^2}{с}\cdot\frac{1}{м^2}$
ρ	кг/м³	ρ	кг	$\Phi=\rho/\rho$	$\frac{кг}{м^3}\cdot\frac{м^3}{кг}$
l_1	м	l_1	м	$L_1=l_1/l_1=1$	$м\cdot\frac{1}{м}$
l_i	м	–	–	$L_i=l_i/l_1$	$м\cdot\frac{1}{м}$
D	м²/с	D	с	$Д=D/D$	$\frac{м^2}{с}\cdot\frac{с}{м^2}$

зующих физическую систему оригинала и модели представляли в виде

$$\tau = \psi\left(D, \rho, l_1, \ldots, l_i\right), \qquad (5)$$

где D – коэффициент диффузии водорода; ρ – плотность поковки; $l_1, \ldots, l_i$ – геометрические размеры. Для приведения совокупности (5) к безразмерному виду (табл. 2) выделили три параметра (ρ, l, D), содержащие независимые основные единицы (кг, м, с), которые использовали в качестве масштабов. Согласно π-теореме [9] получили 2 безразмерных комплекса

$$m = n - k = 5 - 3 = 2,$$

где $n = 5$ – число размерных величин; $k = 3$ – число независимых единиц.

Представленный в табл. 2 безразмерный комплекс T является аналогом общеизвестного критерия подобия Фурье ($Fo = D\tau/l^2$).

Запишем совокупность (5) в безразмерном виде

$$\frac{\tau D}{l^2} = F\left(\frac{l_i}{l}\right). \qquad (6)$$

Приняв константу геометрического подобия l'/l = 1/22,9, вычислим значение основных параметров модели

$$\frac{\tau D}{l^2} = \frac{\tau' D'}{(l')^2}, \qquad (7)$$

тогда

$$\tau = \tau' \frac{D'}{D}\left(\frac{l}{l'}\right)^2 = \tau'\left(\frac{l}{l'}\right)^2 = \tau\left(\frac{22{,}9}{1}\right)^2 = 524{,}4\tau'. \qquad (8)$$

В уравнениях (7) и (8) штрихами помечены параметры, относящиеся к модели. Уравнение (8) позволяет произвести пересчет времени выделения водорода из поковки, с модели на оригинал.

Если согласно опытам, среднее время выделения водорода из образца поковки составляет 5–6 часов, то для оригинала эта величина составит $\tau = 524{,}4 \cdot (5 \ldots 6)$ часов = 2612…3134 часов или ~108…130 суток.

Следует заметить, что в течение первых 0,5...1,0 часа проведенных опытов (рис. 5) нарастание давления происходило с максимальной скоростью, то есть линейно, а затем постепенно уменьшалось и через 5...6 часов стабилизировалось на постоянном уровне. Можно предположить, что в это время происходило максимальное увеличение давления и в микропустотах внутри заготовки, вызывающее при определенных условиях растрескивание металла и образование флокенов.

Расчет по уравнению (8) $\tau = 524{,}4 \cdot (0{,}5 \ldots 1) =$ $= 262{,}2 \ldots 524{,}4$ часа $\cong 11 \ldots 22$ суток позволяет оценить этот период для больших промышленных поковок в 11...22 суток. Таким образом, можно предполагать, что инкубационный период роста флокенов в поковках диаметром 500...600 мм составляет от 11 до 22 суток.

Выводы

Методом десорбции газа с поверхности образца из стали 40ХГМ определили коэффициент диффузии водорода в кованом и катаном металле при комнатной температуре. Средняя величина коэффициента диффузии водорода в кованой и катаной заготовке составляет, соответственно, $5{,}87 \cdot 10^{-5}$ и $3{,}02 \cdot 10^{-5}$ см^2/с. Установлена зависимость этой величины от неоднородности структуры образца. Расчеты показали, что инкубационный период роста флокенов в поковках диаметром 500.. .600 мм составляет от 11 до 22 суток.

Литература

1. *Морозов АН. Водород и азот в стали. -М.: Металлургия, 1968. - 281 с.*
2. *Клячко Ю.А., Атласов А.Г., Шапиро М.М. Анализ газов, неметаллических включений и карбидов в стали. — М: Металлургиздат, 1953. — 595 с.*
3. *Мороз Л.С., Чечулин Б.Б. Водородная хрупкость металлов.* - М; *Металлургия, 1967. -255 с.*
4. *Шьюмон П. Диффузия в твердых телах. — М.: Металлургия, 1966.*
5. *Гельд П.В., Рябов Р.А. Водород в металлах и сплавах. -М.: Металлургия, 1974. — 272 с.*
6. *Рябов Р.А. Поведение водорода в сплавах на основе железа. - Автореф. докт. дис. - Свердловск: УПИ, 1974. - 46 с.*
7. *Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. Водород и несовершенства структуры металла. - М.: Металлургия, 1979. — 221 с.*
8. *Марков Б.Л., Кирсанов А.А. Физическое моделирование в металлургии. - М.: Металлургия, 1984.-117 с.*
9. *Гухман А.А. Введение в теорию подобия. — М.: Высшая школа, 1973. - 295 с.*