

А.В. Ветчинов /к.ф.-м.н./, Т.А. Щеголева, В.А. Гольцов /д.т.н./
 ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет» (Донецк)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ВОДОРОДНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМОИЗМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Рассмотрена созданная экспериментальная установка и методика изучения формоизменения металлических пластин при их одностороннем электролитическом насыщении водородом. Данная установка позволит изучать физические особенности проникновения водорода в стали и выработать практические рекомендации эксплуатации оборудования водородосодержащих производств.

Ключевые слова: водородные напряжения, формоизменение пластины, водородоупругость.

Постановка проблемы

В настоящее время интенсивно развивается новая область материаловедения – водородная обработка материалов, целью которой является улучшение структуры и свойств материалов путем применения водорода для их обработки.

Внедренные атомы водорода вызывают расширение кристаллической решетки металла. Поэтому любые концентрационные неоднородности водорода, независимо от причин их появления, приводят к возникновению в твердом теле внутренних водородных напряжений. Также, как и термические [1], водородные напряжения должны учитываться во всех технологиях, когда материалы эксплуатируются в контакте с водородом или водородосодержащими средами. Например, стенки любых аппаратов химического и нефтехимического производства, термоядерных реакторов, газопроводов, мембранных палладиевых фильтров из-за наличия градиентов концентрации водорода подвергаются действию внутренних водородных напряжений, которые являются важным фактором, влияющих на их эксплуатационное поведение. Наглядным макроскопическим проявлением действия водородных напряжений является формоизменение металлических образцов во время проникновения в них водорода. Поэтому задача по изучению формоизменения металлических пластин актуальна как с научной, так и с практической точек зрения.

Анализ последних исследований и публикаций

В целом по взаимодействию водорода с металлами опубликовано много научных работ [2]. Внутренние водородные напряжения, обусловленные градиентами концентрации водорода, принято называть водородными концентрационными напряжениями. В зависимости от соотно-

шения между водородными концентрационными напряжениями и пределами пропорциональности или прочности металла в неравновесных условиях в системах металл-водород развиваются явления водородоупругости, водородопластичности или происходит водородное разрушение материала. Если водородные концентрационные напряжения не превосходят предел пропорциональности металла и, соответственно, не развивается водородофазовый наклеп [3], то в этом случае в системах металл-водород имеет место явление водородоупругости, при котором все изменения в металлической и водородной подсистемах самосогласованны. Такая взаимообусловленность реагирования системы на изменение внешних и внутренних факторов вызывает в металлах целый ряд водородоупругих эффектов, которые лежат в основе многих видов водородной обработки материалов. Это такие явления как эффект Горского, диффузионно-упругий эффект (эффект Стони), эффект Льюиса. Современные представления о водородоупругих эффектах обобщены в работе [4].

Водородоупругие эффекты широко используются для определения коэффициентов диффузии водорода в металле, для исследования термодинамических характеристик, определяющих фазовые переходы и условия равновесия в системах металл-водород.

Формоизменение упругонапряженной палладиевой пластины под воздействием проникающего в металл из газовой фазы водорода исследовано в работе [5]. Опыты проводились в области относительно низких температур (100-150 °С) и невысоком давлении водорода вблизи критической точки начала гидридного превращения. Авторами экспериментально установлено, что на величину формоизменения оказывают влияние такие факторы как температура, давление водо-

рода и число циклов водородного воздействия.

В работах [6-9] изучено водородоупругое формоизменение палладия (в виде пластины) при температурах от 110 до 350 °С и давлениях газообразного водорода до 0,43 МПа. В частности установлено [6-9], что скорость роста давления газообразного водорода, контактирующего с пластиной, является весьма сильным экспериментальным параметром, определяющим закономерности индуцированного водородом формоизменения пластины. При уменьшении скорости роста давления водорода максимальный изгиб пластины сильно уменьшается.

Показано, что масштабы и кинетика формоизменения односторонне насыщаемой водородом палладиевой пластины регламентируется, с одной стороны, фундаментальными свойствами системы Pd-H, а с другой – особенностями внешних и внутренних условий, определяющих развитие процесса проникновения водорода в пластину [6-9]. В целом, при заданных внешних условиях взаимодействия водорода с палладиевой пластиной, именно работа этих внутренних физических процессов определяет особенности кинетики и масштабы изгиба пластины, а также развитие её последующего распрямления.

Цель (задачи) исследования

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы получить новую информацию о физических закономерностях проникновения водорода в металл вызывающих формоизменение стальных конструкций водородосодержащих производств. В связи с этим возникла задача создания новой экспериментальной установки, позволяющей изучать проникновение в сталь электрохимического водорода.

Основной материал исследования

Сталь – основной конструкционный материал, который часто подвергается насыщению водородом при его эксплуатации. Поэтому систематические исследования формоизменения стали под воздействием водорода, установление основных закономерностей этого явления в зависимости от параметров воздействия водорода является актуальной научной задачей.

Сталь – эндотермический окклюзер водорода и, соответственно, легко и много поглощает водород при высоких температурах. Однако, при низких температурах, стали можно легко насыщать водородом электролитическим методом, даже при относительно небольших плотностях катодного тока (0,01-1) А/см², что эквивалентно насыщению металла из газовой фазы при давлениях в сотни и тысячи атмосфер [10].

В соответствии с формулированной задачей была спроектирована и изготовлена электрохимическая водородная установка (ЭВУ-5) для систематического экспериментального исследования при комнатной температуре индуцированного водородом формоизменения металлических объектов в виде пластины из нержавеющей стали, никеля и др. металлов и сплавов (рис. 1 и 2).

В последующем установлена закономерность индуцированного водородом изменения формы металлических пластин при комнатной температуре и различных плотностях тока. Далее предполагается разработать исходные физические данные для технологических режимов безопасной работы и эксплуатации аустенитных сталей

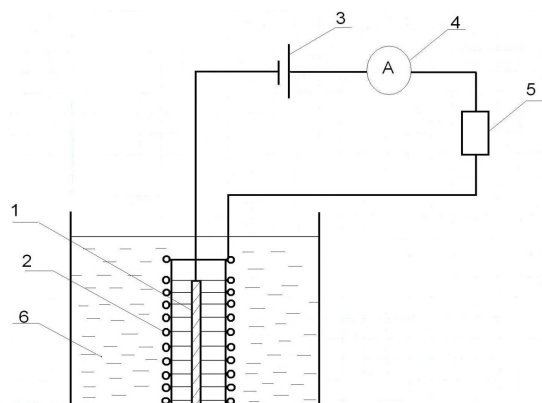


Рис. 1. Электрическая схема установки ЭВУ-5:
 1 – катод (образец); 2 – анод (платиновая проволока); 3 – источник питания;
 4 – амперметр; 5 – стабилизатор тока;
 6 – электролит



Рис. 2. Блок электрохимического насыщения образцов

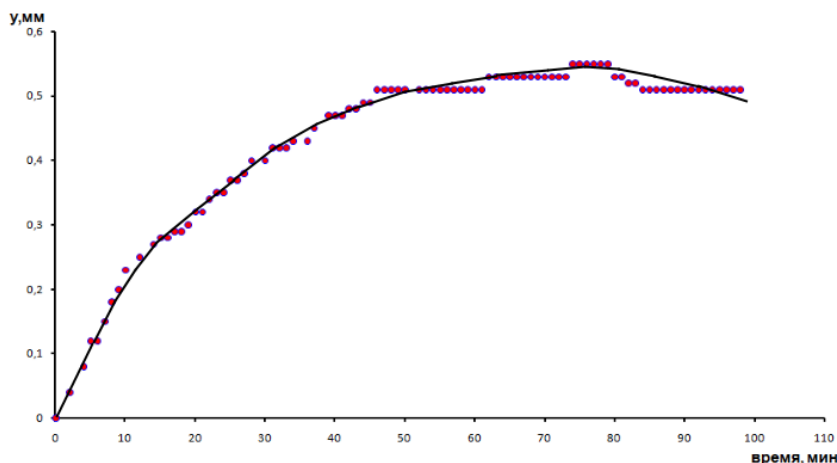


Рис. 3. Временная зависимость стрелы прогиба никелевой пластинки при ее одностороннем насыщении водородом при плотности тока $0,05 \text{ А/см}^2$

электрохимических и химических производств, а также мембранных сплавов для получения особо чистого водорода и его изотопов для атомной, водородной и термоядерной энергетики. Установленные экспериментально закономерности позволяют понять «физику работы» внутренних водородных напряжений, отвечающих за надежность и работоспособность металла при его эксплуатации в контакте с водородом, его изотопами и водородосодержащими средами.

ЭВУ-5 состоит из ванны из органического стекла, катода и анода (рис. 1 и 2). Катод (исследуемый образец) в виде тонкой пластинки, изолированной с одной стороны, крепится нижним концом в зажиме. Другой конец образца – свободный, на него крепится удлинитель, который возвышается над уровнем электролита. Анод представляет собой платиновую проволоку, намотанную на держатели из керамических трубок, которые располагаются вокруг образца.

Для первых экспериментов использовали никелевые пластины толщиной 0,2 мм и длиной 50 мм. Образцы первоначально отжигали в вакууме при температуре $700 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение одного часа и охлаждали с печью до комнатной температуры. После отжига одну сторону пластинки защищали от электрохимического воздействия, покрывая цапон-лаком. Вторую сторону обезжировали сначала ацетоном, а затем спиртом.

Эксперименты по изучению формоизменения никелевой пластины были проведены по следующей схеме. Исследуемый образец нижним концом закрепляли вертикально в держателе электрохимического блока установки. После монтажа рабочая длина образца составляла 45 мм. К верхнему концу образца закрепляли пластинку-удлинитель, для регистрации стрелы прогиба. После этого смонтированный блок электрохимического насыщения помещали в установку – в ванну из органического стекла, ко-

торую заполняли электролитом: 4 %-ным раствором серной кислоты. Плотность тока составляла $0,05 \text{ А/см}^2$. Регистрацию изменений стрелы прогиба свободного конца образца вели с помощью видеокамеры. Полученную запись расшифровывали кадр за кадром и посекундно в компьютерных программах Sony Vegas и Pinnacle Studio. Построенная по результатам временная зависимость стрелы прогиба образца в процессе его одностороннего насыщения водородом представлена на рис. 3. Как видно из зависимости при одностороннем насыщении водородом никелевая пластинка претерпела закономерный изгиб. Стрела прогиба достигла своего максимального значения ($y_{\text{max}}=0,55 \text{ мм}$) за 74 мин. Через 6 мин. после прекращения насыщения пластинка начала распрямляться, что связано с перераспределением водорода и уменьшением напряженного состояния пластины.

Выводы

Проведенные экспериментальные исследования показывают, что разработанная ЭВУ-5 позволяет проводить систематическое изучение формоизменения металлических пластин под действием водорода при различных режимах наводороживания.

Список литературы

1. Згоденко Р.А. Обеспечения высокого качества термической обработки изделий в периодических печах с выкатным и стационарным подом / *Металлургические процессы и оборудование*. – 2006. – №3(5). – С. 12-15.
2. Goltsov V.A. Fundamentals of Hydrogen Treatment of Materials / *Progress in Hydrogen Treatment of Materials*. – Donetsk-Coral Gables: Kassiopeya Ltd., 2001. – P. 3-37.
3. Goltsov V.A., Glukhova Zh.L., Redko A.L. Hydrogen elasticity effect and its importance in

- diffusion of concentration inhomogeneities in metals / Int. J Hydrogen Energy. – 1997. – Vol.22. – P. 179-183.
4. Goltsov V.A. Progress in Hydrogen Treatment of Materials. – Donetsk-Coral Gables: Kassiopeya Ltd., 2001 – P. 543.
 5. Формоизменение палладиевой пластины под воздействием водорода / В.А. Гольцов [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 1990. – Т.10. – С.135-141.
 6. Глухова Ж.Л., Любименко Е.Н., Гольцов В.А. Экспериментальное исследование индуцированного водородом формоизменения пластины из палладия и сплавов α -PdH_x / Физика и техника высоких давлений. – 2011. – Т.21, №3. – С.110-118.
 7. Любименко Е.Н., Гольцова М.В. Закономерности формоизменения палладиевой пластины при ее одностороннем насыщении водородом / Вопросы атомной науки и техники (ВАНТ). – 2011. – С. 100-107.
 8. Гольцова М.В., Любименко Е.Н. Особенности формирования градиентного сплава палладий – водород и формоизменение палладиевой пластины в процессе одностороннего насыщения водородом / Физика металлов и металловедение. – 2011. – Т.112, №4. – С. 393-403.
 9. Гольцова М.В., Любименко Е.Н. Формоизменение палладиевой пластины при ее одностороннем насыщении водородом: влияние скорости роста давления газообразного водорода / Физика металлов и металловедение. – 2012. – Т.113, №11. – С. 1173-1179.
 10. Наводороживание металла при электрохимических процессах / Под ред. С.М. Белоглазова. – Ленинград: Изд-во Ленинградского ун-та, 1974. – 200 с.

A.V. Vetchinov /Cand. Sci. (Phys. and Math.), T.A. Shchegoleva,
 V.A. Goltsov /Dr. Sci. (Eng.)/
 Donetsk National Technical University (Donetsk)

ELECTROCHEMICAL HYDROGEN PLANT FOR DEFORMATION STUDY OF METALS AND ALLOYS

Background. *The embedded hydrogen atoms cause an expansion of the crystal lattice of metal. Therefore, any concentration inhomogeneity of hydrogen, regardless of its cause, entails internal hydrogen stresses in solids. The macroscopic manifestation of the action of hydrogen stress is the deformation of metal samples during the hydrogen penetration. This should be considered when using the materials in contact with hydrogen.*

Materials and/or methods. *Steel is the main construction material, which is often subjected to saturation with hydrogen in its use (nuclear power and technology, petrochemical production, etc.). Steel readily absorbs hydrogen at high temperatures. However, at low temperatures, steel can be saturated with hydrogen by electrolytic method even at the relatively low cathode current densities of 0.01-1 A/cm², which is equivalent to saturation of metal from the gas phase at pressures of hundreds or thousands of atmospheres. The paper describes the designed and manufactured electrochemical hydrogen plant for a systematic experimental study at room temperature of the deformation of metal plates of stainless steel, nickel and other metals and alloys, induced by hydrogen. A nickel plate with a thickness of 0.2 mm and a length of 50 mm was used for the first experiments. The 4-percent solution of sulfuric acid was used as an electrolyte. The current density was 0.05 A/cm². One side of the sample was protected by varnish coating from the electrochemical effects that allowed for one-sided saturation with hydrogen.*

Results. *In the process of electrolytic saturation, the nickel plate has undergone a natural bend. The deflection has reached its maximum value of 0.55 mm in 74 min (time of saturation). 6 min after the saturation had stopped the plate began to straighten up, that was connected with redistribution of hydrogen and reduction of the stress state of the plate.*

Conclusion. *The obtained results show that the developed device allows the systematic studying of the deformation of metal plates in different modes of hydrogen saturation by the electrolytic method.*

Keywords: *hydrogen stress, deformation of plates, hydrogen elasticity.*

*Статья поступила 05.05.2016 г.
 © А.В. Ветчинов, Т.А. Щеголева, В.А. Гольцов, 2016
 Рецензент д.т.н., проф. А.Б. Бирюков*