

УДК 66.017

*Д.М. Давыдов¹, В.И. Титов¹, А.Ф. Летов¹, А.Н. Луценко¹***СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА МЕТОДОВ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРОДА
В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-75-84

Проведена оценка трех методов определения содержания водорода в металлических материалах: оптико-эмиссионного, нагрева в токе инертного газа-носителя с кондуктометрическим окончанием и вакуум-нагрева с масс-спектрометрическим окончанием. Рассматривается оптимальная область применения каждого из рассмотренных методов при решении конкретных задач, направленных на определение содержания водорода с различными энергиями связи (водород общий, диффузионно-подвижный, сильно связанный) в металлических материалах.

Ключевые слова: водород, методы анализа, определение содержания водорода, металлические материалы, оптико-эмиссионный метод, нагрев в токе инертного газа-носителя, вакуум-нагрев.

*D.M. Davydov¹, V.I. Titov¹, A.F. Letov¹, A.N. Lutsenko¹***COMPARATIVE EVALUATION OF METHODS
FOR DETERMINING THE CONTENT OF HYDROGEN
IN METAL MATERIALS**

Assesses three methods for determining the hydrogen content in metallic materials: optical emission, heating in a carrier inert gas with a conductometric termination, and vacuum heating with a mass spectrometric end. Also considers the optimal scope of each of the considered methods for solving specific problems aimed at determining the hydrogen content with different binding energies (common, diffusion-mobile, strongly bonded) in metallic materials.

Keywords: hydrogen, analysis methods, determination of hydrogen content, metallic materials, optical emission method, heating in a current of inert carrier gas, vacuum heating.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Металлические материалы на основе никеля, титана, алюминия и магния являются базовыми материалами для создания авиационной техники. Требования авиационных правил диктуют всестороннюю оценку свойств материалов и соблюдение паспортных характеристик в течение всего жизненного цикла изделий из сплавов на основе этих материалов – в процессе отливки, хранения, изготовления и эксплуатации детали [1–4].

Среди всех химических элементов, входящих в составы металлических материалов авиационного назначения, водород является одной из наиболее вредных примесей. Повышенное содержание водорода приводит к возникновению флокенов в сталях (рис. 1), а также дефектов в виде пузырей в алюминиевых сплавах. Водород в относительно небольших количествах вызывает появление газовой пористости в отливках, а при внедрении водорода в кристаллическую решетку происходит интенсивное охрупчивание и, как следствие, снижение механических характеристик материалов [5].

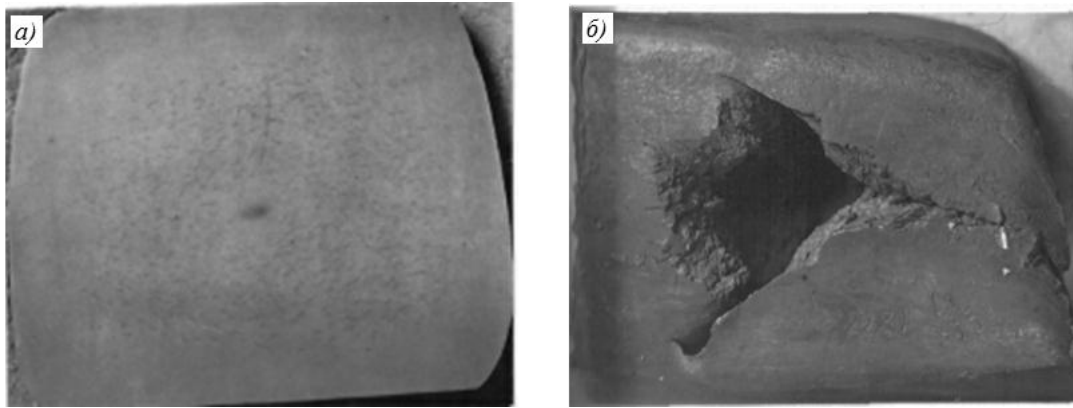


Рис. 1. Флокен в стали, вызванный повышенным содержанием водорода (а), и его раскрытие («скворечник») после горячей деформации (б)

Водород может диффундировать в места зарождения трещин в деталях и способствовать их более быстрому росту и, как следствие, разрушению детали (рис. 2).



Рис. 2. Хрупкое разрушение стального трубопровода (а) и расслаивающая коррозия алюминиевого сплава (б) [6]

Повышенное содержание водорода способствует значительному снижению продолжительности эксплуатации деталей из алюминиевых сплавов. Как видно на рис. 2, б, коррозия под напряжением алюминиевого сплава приводит к его самопроизвольному разрушению под действием не столько поверхностных коррозионных процессов, сколько из-за интенсивного наводороживания, увеличения внутренних напряжений, и появлению расслаивающей коррозии [7, 8]. Поэтому своевременное, точное и достоверное определение концентрации водорода в сплавах и изделиях из них является важной с точки зрения обеспечения безопасности эксплуатации воздушных судов, но в то же время достаточно сложной и трудоемкой задачей.

В данной статье рассмотрены основные методы количественного определения содержания водорода в металлических материалах и основные задачи, которые могут быть решены с их использованием.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 2. «Фундаментально-ориентированные исследования, квалификация материалов, неразрушающий контроль» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [9].

Материалы и методы

Для проведения исследований использовали следующие металлические материалы:

- сплавы на основе титана – ВТ6, ВТ8 и ВТ20;
- интерметаллидные титановые сплавы – ВТИ-4 и ВИТ1;
- сплавы на основе алюминия – Д16 и В96; технический алюминий марки А99.

Определение содержания водорода проводили различными методами: спектральным оптико-эмиссионным (с фотоэлектронным окончанием), нагрева в токе инертного газа-носителя (с кондуктометрическим окончанием), вакуум-нагрева и вакуум-плавления (с масс-спектрометрическим окончанием).

Результаты и обсуждения

В данной статье рассмотрены три наиболее распространенных инструментальных метода определения содержания водорода в металлических материалах (рис. 3).



Рис. 3. Инструментальные методы определения содержания водорода в металлических материалах

Каждый метод имеет свои особенности, ограничения в использовании и применяется для решения определенных аналитических задач.

Оптико-эмиссионный метод анализа (в соответствии с ОСТ1 90034–81 «Сплавы титановые. Метод спектрального определения содержания водорода») применяется для определения содержания водорода в титановых сплавах с содержанием матричного элемента не менее 80% (по массе). Рассмотрим данный метод на примере спектрометрического комплекса на основе спектрографа ИСП-51, модернизированного встроенным дополнительным модулем – фотоэлектронной кассетой (рис. 4), являющейся системой регистрации спектра.



Рис. 4. Спектральный комплекс на основе спектрографа ИСП-51, модернизированного ФЭК

Сущность метода заключается в воздействии высокочастотного импульсного разряда на небольшую площадь поверхности исследуемого образца, в результате чего материал образца в месте разряда переходит в возбужденное состояние и испускает характеристическое излучение, которое, проходя через оптическую систему спектрографа, разлагается на спектр трехгранной призмой и поступает в регистрирующее устройство. По интенсивности спектральной линии водорода $\lambda_H=656,7$ нм в полученном спектре (рис. 5) определяют содержание водорода в исследуемом образце.

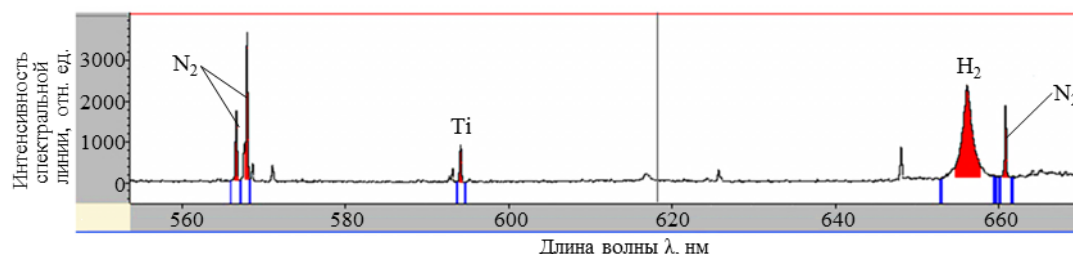


Рис. 5. Вид получаемого спектра для определения содержания водорода

Благодаря возможности изменения настроек параметров разрядного контура данный метод позволяет определять содержание водорода в титановых сплавах в широком диапазоне концентраций – от 0,001 до 0,5% (по массе).

Отличительной особенностью данного метода также является возможность определения водорода в локальных объемах с поверхности образца, что делает его незаменимым для решения определенных аналитических задач. Этот метод используется для определения содержания водорода в образцах титановых сплавов после технологических операций травления, а также в случае необходимости определения содержания водорода в локальных местах образца – например, в сварных швах и околошовных зонах.

Одной из интересных работ с применением данного метода являлась разработка нового раствора для технологической операции травления листовых образцов титановых сплавов. Результаты определения содержания водорода в таких образцах оптико-эмиссионным методом после обработки их различными экспериментальными растворами представлены в табл. 1.

Таблица 1

Содержание водорода в образцах (α+β)-титановых сплавов после технологической операции травления

Сплав	Условный номер раствора	Содержание водорода, % (по массе)	
		на поверхности образца	на глубине 30 мкм
BT8	Без обработки	–	0,0039
BT20		–	0,0030
BT6		–	0,0045
BT8	1	0,0085	0,0042
BT20		0,0076	0,0031
BT6		0,0088	0,0046
BT8	2	0,0132	0,0053
BT20		0,0120	0,0039
BT6		0,0130	0,0059
BT8	3	0,0181	0,0063
BT20		0,0155	0,0052
BT6		0,0193	0,0069

Как видно из результатов, представленных в табл. 1, различные растворы кислот наводороживают поверхность образцов на величину, практически не зависящую от марки сплава – содержание водорода в них находится на уровне допустимой погрешности измерения. После механической зачистки образцов на глубину 30 мкм остается следовое влияние растворов, при этом количество водорода зависит от первоначальной степени наводороживания поверхности применяемым раствором. Проведенное исследование позволило подобрать оптимальный состав раствора, обеспечивающий минимальное наводороживание образцов титановых сплавов – раствор 1.

Метод нагрева в токе инертного газа-носителя с кондуктометрическим окончанием применяется для определения содержания преимущественно общего водорода в сталях, а также в титановых, циркониевых и алюминиевых сплавах, не содержащих легколетучих легирующих элементов, таких как магний и литий, которые могут осесть на внутренних поверхностях газовой системы прибора и вывести из строя чувствительные детекторы. Данный метод крайне популярен у зарубежных исследователей. Во ФГУП «ВИАМ» этот метод реализован на анализаторе водорода в черных и цветных металлах RHEN-602 фирмы Leco (США) (рис. 6).



Рис. 6. Газоанализатор RHEN-602

Сущность метода заключается в нагреве образца (как правило, его плавлении или растворении в расплаве олова) в электродной импульсной печи прибора, в результате которого происходит выделение всех газовых и легколетучих примесей из образца в среду инертного газа-носителя. Полученная газовая смесь проходит систему абсорбентов и катализаторов, где задерживаются примеси, способные повлиять на результат анализа. Содержание водорода определяется по разнице теплопроводности рабочей и эталонной кондуктометрических ячеек.

Данный метод отличается высокой производительностью и применяется преимущественно для анализа общего водорода в больших партиях образцов, изготовленных из сталей и различных титановых сплавов.

В институте на RHEN-602 разработана методика измерений содержания водорода в интерметаллидных титановых сплавах ВТИ-4 и ВИТ1 методом нагрева в токе инертного газа аргона (МИ1.2.056–2014). Методика внесена в Федеральный реестр под № ФР.1.31.2014.18471.

Содержание титана в указанных интерметаллидных сплавах [10, 11] составляет ~50% (по массе), в связи с чем для них невозможно применение оптико-эмиссионного метода. Содержание водорода, согласно паспортным данным на сплавы, не должно

превышать 30 ppm, что является низким показателем для титановых сплавов [12, 13]. В результате проведенных исследований осуществлен подбор оптимального режима работы прибора в процессе анализа и набраны статистические данные, обобщающие несколько сотен измерений. Содержание водорода в исследуемых интерметаллидных титановых сплавах ВТИ-4 и ВИТ1 находилось в пределах 2–4 ppm и сопоставлялось на удовлетворительном уровне с результатами параллельных испытаний тех же проб, проведенных методом вакуум-нагрева (~3 ppm).

Третьим рассматриваемым методом определения содержания водорода в металлах и сплавах является *метод вакуум-нагрева и вакуум-плавения с масс-спектрометрическим окончанием*. Данный метод анализа применяется для определения содержания общего, растворенного и диффузионно-подвижного водорода в сталях и сплавах на любых основах (в том числе магниевых). Метод отличается высокой чувствительностью и точностью измерений при низкой производительности, а также позволяет разделять водород с различными энергиями связи.

Метод вакуум-нагрева и вакуум-плавения рассмотрен на примере анализатора водорода АВ-1 (рис. 7), разработанного фирмой ООО «НПК ЭПТ» (Россия).



Рис. 7. Анализатор водорода АВ-1

Принцип действия прибора заключается в нагреве исследуемого образца в высоковакуумной среде до температур, близких к температуре солидус сплава (в случае метода вакуум-нагрева), при которых из образца выделяются все газообразные примеси и пары легколетучих компонентов. Пары оседают на стенках механических ловушек и вымораживаются в азотной ловушке, температура в которой составляет 77 К. Легкие газообразные примеси ионизируются и разделяются в сильном электромагнитном поле по отношению заряда к массе. Детектор, настроенный на максимум ионов водорода, улавливает их и преобразует в электрический ток, многократно усиливающийся и поступающий в систему цифровой регистрации.

Во ФГУП «ВИАМ» данный метод применяется преимущественно для определения содержания растворенного водорода в алюминии и алюминиевых сплавах (в том числе магниевых- и литийсодержащих) и диффузионно-подвижного водорода в сталях с преобладающей мартенситной структурой. На анализаторе водорода АВ-1 также проводятся исследования по определению содержания общего и растворенного водорода

в сплавах на основе Nb, Cu, W, Zr, Pb, Mo, Cr и других элементов. Следует отметить, что для определения содержания водорода методом вакуум-нагрева в сплавах с высоким содержанием магния и лития, а также в высокодисперсных порошках на различных основах необходимо применять специальные тигли, изготавливаемые, как правило, из железа марки «Армко».

Одной из наиболее интересных работ, выполненных на анализаторе водорода АВ-1, является определение содержания поверхностного и растворенного водорода в пластинах из алюминия и алюминиевых сплавов, которые находились на натурной экспозиции на климатических площадках, расположенных в штатах Флорида и Аризона (США), в течение одного года и двух лет соответственно. Процесс коррозии алюминиевых сплавов, как и многих металлов, образующих защитную пассивную пленку на поверхности, сопровождается наряду с растворением металла интенсивным наводороживанием поверхностных слоев. Методика проведения экспериментов по определению количества выделенного водорода и анализа результатов приведена в работе [14]. Пластины из технического алюминия марки А99 и алюминиевых сплавов Д16 и В96 анализировали на содержание водорода с предварительным обезжириванием, но без удаления поверхностного коррозионного слоя. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Содержание водорода в образцах алюминия и алюминиевых сплавов
после экспозиции на климатических площадках во Флориде и Аризоне**

Сплав	Условный номер образца	Место и продолжительность экспозиции	Содержание водорода, % (по массе)		
			поверхностного	растворенного	общего
Д16	1	Аризона 1 год	0,48	0,66	1,14
	2	Флорида 1 год	0,59	0,64	1,23
В96	3	Аризона 1 год	0,90	0,81	1,71
	4	Флорида 1 год	1,71	1,64	3,35
	5	Флорида 2 года	1,88	1,03	2,91
Д16	6	Флорида 2 года	0,45	1,79	2,24
А99	7	Флорида 1 год	0,27	1,57	1,84
	8	Аризона 1 год	0,43	1,62	2,05

Для каждого образца проведено по четыре параллельных измерения. В табл. 2 представлены средние значения полученных измерений по каждому образцу. Как видно из результатов анализа, образцы 1–3, продолжительность экспозиции которых составила 1 год, имеют приблизительно равное количество поверхностного и растворенного водорода. В образцах, продолжительность экспозиции которых составила 2 года, в случае сплава Д16 (образец 6) наблюдается значительное повышение растворенного водорода, а в случае сплава В96 (образец 5) – значительное увеличение количества поверхностного водорода и незначительное – растворенного, по сравнению с образцом 3. Образец 4 имел сильно развитую коррозию и трещины, в результате чего содержание водорода в нем значительно больше и не сопоставимо с другими образцами [15–17]. Образцы алюминия марки А99 имеют относительно небольшую долю поверхностного водорода при высокой доле растворенного.

На основании полученных результатов исследований можно сделать выводы о том, что при экспозиции образцов в агрессивных климатических условиях в результате коррозии происходит перераспределение содержания водорода с различными энергиями связи, сильно зависящее от марки сплава (системы легирования), типа преобладающей коррозии и от продолжительности экспозиции образцов. В результате принято решение о дальнейшем продолжении работы, результаты которой помогут оценить влияние типа и скорости распространения коррозионного повреждения образцов из алюминия и алюминиевых сплавов на перераспределение водорода с различными энергиями связи, а также оценить изменение механических характеристик (предела прочности, относительной деформации) в зависимости от содержания водорода.

Каждый из представленных в данной статье методов имеет свои особенности использования, преимущества и недостатки (табл. 3).

Таблица 3

Сравнение характеристик рассматриваемых методов определения содержания водорода в металлических материалах

Характеристика	Значение характеристики, определяемой методом		
	поверхностным оптико-эмиссионным	объемным	
		нагрева в токе инертного газа-носителя	вакуум-нагрева или вакуум-плавления
Порядок чувствительности, % (по массе)	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
Погрешность результатов измерений*, % (отн.)	10–15	5–10	3
Среднее время параллельного измерения, мин	2	8	80
Среднее время подготовки прибора к анализу, ч	1,5	3–4	3–4
Продолжительность калибровки, ч	3	1	1–4**
Производительность, образцов***/день	5	10	1

* При определении содержания водорода в титановых сплавах.

** При загрузке образцов и/или включении прибора: 3–4 ч; при начале работы на приборе из режима ожидания: 1 ч.

*** Имеются ввиду исходные образцы для анализа – из каждого образца изготавливают пробы для проведения четырех параллельных измерений.

Данные, представленные в табл. 3, получены эмпирически при проведении большого количества исследований рассматриваемыми методами анализа и могут не совпадать с данными, приведенными в нормативно-технической документации на оборудование.

Заключения

По результатам проведенного сравнительного анализа трех методов определения водорода в металлических материалах можно сделать следующие выводы.

1. Установлено, что оптико-эмиссионный метод определения содержания водорода с фотоэлектронной регистрацией спектра обладает средней производительностью, но является наименее точным из рассмотренных методов и применим только для анализа титановых сплавов. Однако, благодаря возможности анализировать исследуемый образец послойно, этот метод является незаменимым при решении ряда специфических задач – например, при определении степени наводороживания поверхности после технологической операции травления.

2. Показано, что метод определения содержания водорода в токе инертного газ-носителя с кондуктометрическим окончанием является наиболее производительным по количеству проб, исследуемых в течение рабочего дня; обладает удовлетворительной точностью, но является очень затратным по расходным материалам. Подходит для анализа большого числа образцов сплавов на одной основе с содержанием водорода >1 ppm и не содержащих легколетучих элементов, таких как Mg и Li.

3. Установлено, что метод вакуум-нагрева или вакуум-плавления является наиболее сложным в освоении по сравнению с предыдущими двумя, обладает наиболее высокой точностью, но крайне низкой производительностью. Является незаменимым при анализе прецизионных материалов и при проведении исследований, характеризующих негативное влияние водорода на свойства материала. Позволяет анализировать любые материалы и разделять водород с различными энергиями связи, что открывает большие возможности для исследований – например, установление зависимостей влияния разных содержаний водорода с различными энергиями связи на структуру исследуемого материала и его механические свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антипов В.В. Стратегия развития титановых, магниевых, бериллиевых и алюминиевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 157–167.
2. Луценко А.Н., Перов Н.С., Чабина Е.Б. Новые этапы развития Испытательного центра // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 460–468. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-460-468.
3. Базылева О.А., Оспенникова О.Г., Аргинбаева Э.Г., Летникова Е.Ю., Шестаков А.В. Тенденции развития интерметаллидных сплавов на основе никеля // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 104–115. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-104-115.
4. Фридляндер И.Н., Добромислов А.В., Ткаченко Е.А., Сенаторова О.Г. Перспективные высокопрочные материалы на алюминиевой основе // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2005. №7. С. 17–23.
5. Yoshioka M., Ueno A., Kishimoto H. Analysis of hydrogen behaviour in crack growth tests of γ -TiAl by means of the hydrogen microprint technique // *Journal of Intermetallics*. 2004. Vol. 12. P. 23–31.
6. Курс М.Г., Лаптев А.Б., Кутырев А.Е., Морозова Л.В. Исследование коррозионного разрушения деформируемых алюминиевых сплавов при натурно-ускоренных испытаниях. Часть 1 // *Вопросы материаловедения*. 2016. №1 (85). С. 116–126.
7. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №2 (35). С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
8. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М., Панин С.В. Коррозионная агрессивность при морской атмосфере. Ч. 1. Факторы влияния (обзор) // *Коррозия: материалы, защита*. 2013. №12. С. 6–18.
9. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
10. Ночовная Н.А., Базылева О.А., Каблов Д.Е., Панин П.В. Интерметаллидные сплавы на основе титана и никеля. М.: ВИАМ, 2018. 308 с.
11. Kablov E.N., Nochovnaya N.A., Panin P.V., Alekseev E.B., Novak A.V. Study of the structure and properties of heat-resistant alloys based on titanium aluminides with gadolinium microadditives // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2017. Vol. 8. No. 4. P. 634–641.

12. Zhanga L.T., Itoa K., Vasudevanb V.K., Yamaguchi M. Beneficial effects of O-phase on the hydrogen absorption of Ti–Al–Nb alloys // *Journal of Intermetallics*. 2001. Vol. 9. P. 1045–1052.
13. Хаджиева О.Г., Гриб С.В., Малевич Ю.А., Илларионов А.Г. Влияние водорода на превращения в сплаве на основе интерметаллида Ti_2AlNb // Сб. докл. VIII Всерос. школы-конф. молодых ученых «КоМУ-2010». Ижевск, 2010. С. 108–109.
14. Laptev A., Kurs M., Lonskaya N., Davydov D., Averina A. Investigation of corrosion damage of hydration aluminum alloys at full-scale accelerated tests // *International Journal of Engineering and Technology*. 2018. Vol. 7. No. 4. P. 5061–5066.
15. Knight S.P., Salsgaras M., Trueman A.R. The study of intergranular corrosion in aircraft aluminum alloys using X-ray tomography // *Corrosion science*. 2011. No. 53. P. 727–734.
16. Soltis J. Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials // *Corrosion Science*. 2015. No. 90. P. 5–22.
17. Жиликов В.П., Каримова С.А., Лешко С.С., Чесноков Д.В. Исследование динамики коррозии алюминиевых сплавов при испытании в камере солевого тумана (КСТ) // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №4. С. 18–22.