



УКРАЇНА

(19) UA (11) 71821 (13) A

(51) 7 G01N17/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту**(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ВОДНЮ В МАЛОВУГЛЕЦЕВИХ СТАЛЯХ ЗА ПАРАМЕТРАМИ МАГНІТНОЇ ПІСЛЯДІЇ**

1

2

(21) 20031212829

(22) 29.12.2003

(24) 15.12.2004

(46) 15.12.2004, Бюл. № 12, 2004 р.

(72) Андрейків Олександр Євгенович, Іваницький Ярослав Лаврентійович, Чекурін Василь Феодосієвич, Гембара Оксана Володимирівна

(73) ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. Г.В.КАРПЕНКА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(57) Спосіб визначення концентрації водню в маловуглецевих сталях за параметрами магнітної післядії, який включає вимірювання часу релаксаційних процесів у матеріалі, який **відрізняється** тим, що вихідний та наводнений зразки намагнічують зовнішнім магнітним полем, вимірюють час залишкової намагніченості кожного зразка і визначають концентрацію водню за формулою:

$$C_H = \frac{1}{3AB} \left[\alpha - \alpha_0 - A \left(\frac{1+4\nu}{E} \delta_{kl} \sigma_{kl} + 3\alpha_T \Delta T \right) \right],$$

де А - характеристика матеріалу, яка визначає вплив деформації на магнітну післядію; В - характеристика матеріалу, яка визначає зміну деформації ґратки при зміні концентрації водню; $\alpha = \frac{1}{\tau}$,

$\alpha_0 = \frac{1}{\tau_0}$ - відповідно час релаксації залишкової намагніченості матеріалу наводненого та ненаводненого зразків; Е і ν - модуль Юнга і коефіцієнт Пуассона відповідно; δ_{kl} - символ Кронекера; σ_{kl} - напруження; α_T - коефіцієнт температурного розширення; ΔT - приріст температури.

Спосіб застосовується в хімічній, енергетичній, нафтопереробній промисловості та інших галузях техніки і відноситься до спрощення методів визначення концентрації водню в маловуглецевих сталях при дії зовнішнього магнітного поля.

Відомі [1] способи визначення концентрації водню в сталях, пов'язані з руйнуванням зразків. До них відносяться група методів високотемпературної екстракції водню з розплавленого металу, а також методи електрохімічного контролю водню. Принцип методів високотемпературної екстракції водню з розплавленого металу полягає у переведенні розчиненого у металі водню в газову фазу під час плавлення зразка у вакуумі. Ці методи вимагають дорогої вакуумної системи, дуже зростають вимоги до герметичності устаткування. Електрохімічні методи полягають у розчиненні зразка при анодній поляризації в спеціальному електроліті. При цьому розчинений в об'ємі металу водень виділяється і вимірюється мас-спектрометром. Недоліками цих методів є: необхідність підбору для кожної марки сталі своїх режимів електролізу, а інколи і своїх електролітів; обмеженість форми зразків (круті); залежність результатів від складу розчину; неоднозначність ідентифікації газу, що виділився при електролізі, а також неможливість

визначення концентрації водню в пластично-деформованому металі без руйнування та в елементі конструкції.

Відомі [1] також неруйнівні методи визначення концентрації водню в металах: метод авторадіографії, методи мас-спектрометрії, методи електронно-променевого зондування. Найближчим технічним рішенням є визначення концентрації водню на основі вимірювання внутрішнього тертя в металі [2, 3], зумовленого релаксаційними процесами, які можуть бути викликані наявністю атомів втілення, електронів провідності, фононів, вакансій, атомів заміщення, дислокацій, границь зерен і стінок доменів. При низьких концентраціях втілених атомів (водню) висота релаксаційного піку прямо пропорційна їх концентрації.

Недоліком такого способу є те, що коефіцієнт пропорційності сильно залежить від текстури зразків і розмірів зерна. Отже необхідно використовувати нетекстуровані зразки з дуже малою густиною дислокацій і відносно великим зерном. Але розмір зерен не повинен бути настільки великий, щоб його можна було порівняти з діаметром зразків. Тому для використання методу необхідно проводити металографічні дослідження.

В основу винаходу поставлена задача створи-

(13) A

(11) 71821

(19) UA

ти ефективний, доступний в інженерній практиці спосіб визначення концентрації водню для встановлення ступеня водневої деградації металу.

Поставлена задача вирішується тим, що в спосіб визначення концентрації водню у маловуглецевих сталях, який полягає у намагнічуванні наводнених і ненаводнених зразків, згідно винаходу вимірюють електрорушійну силу електромагнітної індукції, що виникає в електричному контурі довкола циліндричного зразка з маловуглецевої сталі при заданих умовах навантаження та час магнітної післядії (залишкової намагніченості) матеріалу. Концентрацію водню знаходять за формулою:

$$C_H = \frac{1}{3AB} \left[\alpha - \alpha_0 - A \left(\frac{1+4\nu}{E} \delta_{kl} \sigma_{kl} + 3\alpha_T \Delta T \right) \right], \quad (1)$$

де $\alpha = 1/\tau$ і $\alpha_0 = 1/\tau_0$ - відповідно час релаксації залишкової намагніченості матеріалу наводненого та ненаводненого зразків; E і ν - модуль Юнга і коефіцієнт Пуассона; α_T - коефіцієнт температурного розширення; ΔT - приріст температури; A - характеристика матеріалу, яка визначає вплив деформації на магнітну післядію; B - характеристика матеріалу, яка визначає зміну деформації ґратки при зміні концентрації водню; σ_{ij} - напруження.

Ступінь водневої деградації встановлюють як відношення характеристики тріщиностійкості наводненого і вихідного металу.

Причинно-наслідковий зв'язок між запропонованими ознаками та технічним результатом полягає у наступному.

Явище магнітної післядії у феромагнетиках полягає у відставанні його намагніченості від зміни зовнішнього магнітного поля. Якщо раптово змінити зовнішнє магнітне поле H на величину ΔH , то приріст намагніченості $\Delta M = M - M_{eq}$, ($M_{eq} = kH$ - рівноважна намагніченість, що відповідає миттєвому значенню магнітного поля, а k - рівноважна магнітна сприйнятливості матеріалу) можна подати у вигляді суми

$$\Delta M = \Delta M_i + \Delta M_n \quad (2)$$

складової ΔM_i пропорційної до ΔH (миттєвої) та доданка ΔM_n (залишкова намагніченість), що змінюється в часі: $\Delta M_n = \Delta M_n(t)$ [4]. Залежність $\Delta M_n(t)$ релаксаційна, оскільки спінова підсистема феромагнетика зі зміною зовнішнього магнітного поля перебудовується немиттєво. Післядія при низьких напруженостях магнітного поля обумовлена, в основному, зміщенням доменних стінок, а в сильних магнітних полях домінують є обертання вектора намагніченості доменів. Обидва ці процеси змінюють макроскопічну намагніченість і можуть відбуватись і за дифузійним, і термофлуктуаційним механізми [5]. Розглянемо феромагнетик, який поміщено у зовнішнє змінне магнітне поле, вектор напруженості H якого має фіксований напрям. Щоб урахувати немиттєвий характер процесу перемагнічування феромагнетика приймемо,

що швидкість зміни залишкової намагніченості $(M - M_i)$ пропорційна відхиленню намагнічування від рівноважного значення

$$\frac{\partial(M - M_i)}{\partial t} = -\alpha(M - M_{eq}) \quad (3)$$

де $M_i = k_i H$ - миттєва складова намагніченості;

k_i - миттєва магнітна сприйнятливості матеріалу.

Деформація ґратки може істотно впливати на дифузійні процеси, а відтак - на кінетику перебудови магнітної підсистеми феромагнетика. Внаслідок цього процес магнітної релаксації стає залежним від деформації. Визначаючи параметр α на основі даних вимірювань магнітної післядії та відповідних теоретично встановлених залежностей, отримуємо деяку інформацію щодо деформації, а відтак - і про параметри інших процесів, які її викликають. У лінійному наближенні залежність параметра α від деформації зобразиться у вигляді

$$\alpha = \alpha_0 + A_{ij} \varepsilon_{ij} \quad (4)$$

де A_{ij} - компоненти матеріального тензора другого рангу, який визначає вплив деформації на магнітну післядію. Для тіл із кубічною симетрією кристалічної ґратки та ізотропних металів матеріальні тензори другого рангу є кульовими. Для таких випадків зміна параметра α з деформацією визначається скалярним параметром $A_{ij} = A \delta_{ij}$.

В сталях при наводнюванні виникає макроскопічна деформація, яка зростає зі зростанням концентрації атомів водню [1]. У деякому наближенні залежність компонент деформації ε_{ij} від концентрації водню C_H можна вважати лінійною [6]. Повну деформацію ε_{ij} подамо у вигляді суми двох складових: деформації ε_{ij} , обумовленої зовнішніми полями (наприклад, силовим навантаженням), та складової, яка враховує наявність атомів водню в ґратці:

$$\varepsilon_{ij} = e_{ij} + BC_H \delta_{ij} \quad (5)$$

Якщо деформації e_{ij} обумовлені зовнішнім силовим навантаженням та нагрівом, то вони пов'язані з напруженнями σ_{ij} та приростом температури ΔT співвідношеннями термопружності, тоді співвідношення (5) матимуть вигляд

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} + \delta_{ij} (\alpha_T \Delta T + BC_H) \quad (6)$$

Тут S_{ijkl} - компоненти тензора пружної податливості. В ізотропному випадку

$$S_{ijkl} = \frac{\nu}{E} \delta_{ij} \delta_{kl} + \frac{1+\nu}{2E} (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \quad (7)$$

З врахуванням (6) залежність параметра α від напружень та концентрації водню у тілі набуде вигляду

$$\alpha = \alpha_0 + A \left(\frac{1+4\nu}{E} \delta_{kl} \sigma_{kl} + 3(\alpha_T \Delta T + BC_H) \right) \quad (8)$$

За відсутності зовнішніх навантажень та за однорідного розподілу концентрації водню, коли $\sigma_{kl} = 0$, зі співвідношення (8) отримаємо

$$\alpha = \alpha_0 + 3ABC_H \quad (9)$$

Для визначення невідомих констант А і В проводять аналогічні вимірювання магнітної післядії на ненаводнених зразках матеріалів без навантаження.

Таким чином, вимірюючи магнітну післядію (залишкову намагніченість) у вихідному та наводненому циліндричних зразках та використовуючи відповідні теоретично встановлені співвідношення визначаємо параметри α_0 і α . Зіставляючи значення знайденого параметру α з формулою (8) чи (9) оцінюємо ступінь наводнювання зрізця.

Під час проведення заявником патентно-інформаційного пошуку знайдено технічне рішення [2, 3], в якому є ряд суттєвих ознак, спільних із заявленим - використання залежності релаксаційних процесів в матеріалі від його термодинамічного стану. Однак наявність цих спільних з прототипом ознак не забезпечує технічного результату заявленого технічного рішення.

Технічних рішень, які б за сукупністю ознак повністю співпадали із заявленим способом, не виявлено. Це дозволяє зробити висновок про відповідність заявленого технічного рішення критерію "новизна".

У патентній та науково-технічній інформації не знайдено технічних рішень, в яких були б описані відомості про ознаки, що відрізняють заявлений спосіб від прототипу і забезпечують досягнення технічного результату - створення доступного в інженерній практиці способу визначення концентрації водню.

Заявлений спосіб належить до корозійно-механічних випробувань, а саме до випробувань на стійкість до водневої деградації сталей (яка залежить від кількості водню в матеріалі) і може використовуватись як в традиційних водневоспоживаючих (хімічній, нафтохімічній, металургійній) галузях промисловості, так і в атомній енергетиці, в нових технологіях металообробки, при створенні акумуляторів водню, проведенні технічної діагностики газотранспортних систем.

На фіг.1 зображено принципову схему досліджень.

Здійснення способу проводять наступним чином.

Циліндричний зразок 1 поміщають у катушку намагнічування 4, за допомогою вимикача 3 та джерела живлення 2 вмикають струм і створюють зовнішнє магнітне поле. Потім струм вимикають, зовнішнє магнітне поле зникає і у тілі проходить миттєва та залишкова релаксація намагніченості. За допомогою вимірювальної катушки 5 та вимірювального блоку ВБ вимірюють зміну електрору-

шійної сили електромагнітної індукції, яка виникає в контурі довкола циліндра. На комп'ютері ПК фіксують час τ_0 спаду залишкової намагніченості вихідного зразка. Аналогічно проводять дослідження для наводненого зразка і фіксують час τ спаду залишкової намагніченості наводненого зразка. Далі зі співвідношення (1) визначають концентрацію водню у зразку.

Приклад реалізації способу.

Циліндричні зразки з армо-заліза (0,02% С; 0,10% Mn; 0,14% Si; 0,05% Cr; 0,02% S; 0,006% P) насичувались воднем методом катодної поляризації їх в 4%-ному розчині H_2SO_4 (густина струму

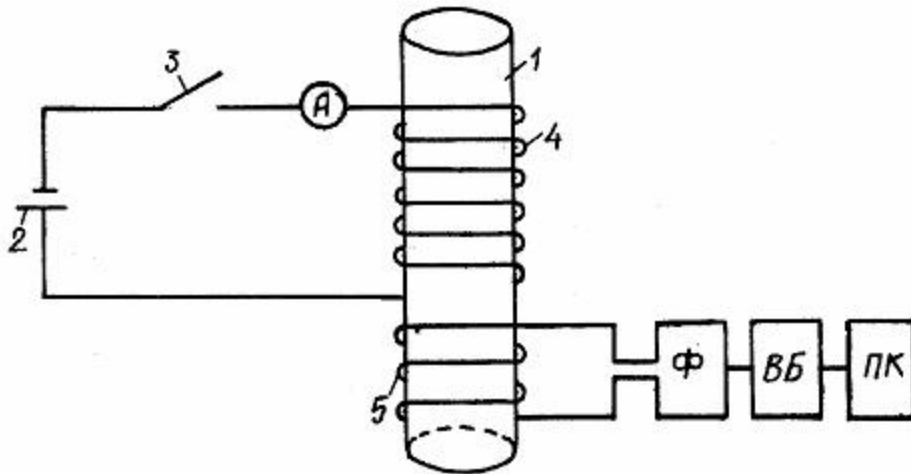
$j = 100 \frac{мкА}{мм^2}$ час наводнювання $t = 4$ год). Далі зразки намагнічували, вимикали струм і через 5с після зняття магнітного поля вимірювали час залишкового розмагнічування $\tau = 45с$ (крива 2 на Фіг.2). Аналогічно визначали час залишкового розмагнічування для зразка з того ж матеріалу без наводнювання: $\tau_0 = 20с$ (крива 1 на Фіг.2).

По формулі (1) обчислили концентрацію водню в зразку $C_H = 0,4 \frac{см^3}{100гр}$.

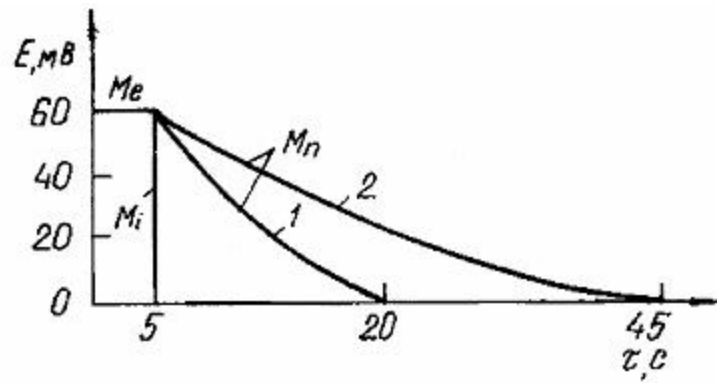
Використання запропонованого способу визначення концентрації водню в маловуглецевих сталях дозволяє спростити технологію проведення досліджень; проводити неруйнівний контроль в зразках і елементах конструкцій.

Джерела інформації:

1. Водородное охрупчивание элементов котлов высокого давления / Вайнман А. Б., Мелехов Р. К., Смиян О. Д. - Киев: Наук. думка, 1990. - 272с.
2. Взаимодействие металлов с газами. Т. 2. Кинетика и механизм реакций / Фаст Дж. Д. Пер. с англ. - М.: Металлургия, 1975. - 352с.
3. Низкотемпературное внутреннее трение в наводороженных негидрообразующих металлах / А. Э. Гольтер, А. М. Рошупкин, В. И. Саррак, В. Б. Шегилев // Воронежский политехнический институт, 1988. - 57с.
4. Водород в металлах. Т. 1. Основные свойства/ Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькла - М.: Мир, 1981. - 475с.
5. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения: Пер. с японского. - М.: Мир, 1987. - 419с.
6. Панасюк В.В., Андрейкив А.Е., Обухивский О.И. Расчетная модель роста трещины в металлах при воздействии водорода // Физ.-хим. механика материалов. - 1982. - №3. - С. 113 - 115.



Фиг. 1



Фиг. 2