

УДК 621.791.052:539.4

ВЛИЯНИЕ ИТТРИЯ НА КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛЕ СВАРНЫХ ШВОВ (С ОЦК И ГЦК РЕШЕТКОЙ)

Н.Г. Ефименко, профессор, д.т.н., Украинская инженерно-педагогическая академия, г. Харьков, И.В. Дошечкина, доцент, к.т.н., ХНАДУ

Аннотация. Исследовалось влияние иттрия на диффузионную подвижность водорода в сварных швах сталей. Определены коэффициенты диффузии водорода, установлены причины их уменьшения под воздействием иттрия.

Ключевые слова: сварной шов, сталь, диффузионная подвижность водорода, иттрий, модифицирование, границы зерен, коэффициент диффузии.

ВПЛИВ ІТРИЮ НА КОЕФІЦІЄНТ ДИФУЗІЇ ВОДНЮ В МЕТАЛІ ЗВАРНИХ ШВІВ (З ОЦК ТА ГЦК ГРАТНИЦЕЮ)

М.Г. Єфименко, професор, д.т.н., Українська інженерно-педагогічна академія, м. Харків, І.В. Дошечкіна, доцент, к.т.н., ХНАДУ

Анотація. Досліджено вплив ітрію на дифузійну рухливість водню у зварних швах сталей. Визначено коефіцієнти дифузії водню, встановлено причини їх зниження під дією ітрію.

Ключові слова: зварний шов, сталь, дифузійна рухливість водню, ітрій, модифікування, границі зерен, коефіцієнт дифузії.

THE EFFECT OF YTTRIUM UPON HYDROGEN DIFFUSION COEFFICIENT IN WELD METAL (WITH BCC AND FCC)

N. Yefimenko, Professor, Doctor of Technical Science,
Ukrainian Engineering and Pedagogical Academy, Kharkov,
I. Doshchekina, Associate Professor, Candidate of Technical Science, KhNAHU

Abstract. The effect of yttrium upon the diffusive mobility of hydrogen in the welds of steels was investigated. The coefficients of hydrogen diffusion were determined and the reasons for their decrease under the influence of yttrium were determined.

Key words: weld, steel, diffusive mobility of hydrogen, yttrium, modification, grain boundary, diffusion coefficient.

Введение

Диффузионно-подвижный водород $H_{\text{диф}}$ приводит к образованию холодных трещин в зоне термического влияния при сварке закаливаемых сталей [1, 2, 3]. Одним из актуальных вопросов является разработка способов уменьшения диффузионной подвижности водорода путем соединения эффективных необратимых ловушек, способных задерживать потоки водорода в околошовную зону сварных соединений.

Анализ публикаций

Изучению диффузии водорода в металле посвящено много работ. Различают 2 вида диффузионной проницаемости водорода в металле: пограничную и решеточную. Диффузионная подвижность водорода в α -решетке больше, чем в γ -решетке (энергия активации соответственно 13400 и 41500 Дж/моль), что связано с разной плотностью упаковки атомов. В поликристалли-

ческих металлах перемещение водорода происходит как в решетке (решеточная диффузия), так и по границам зерен и блоков. При встрече с внутренними пустотами, которые чаще всего наблюдаются в пограничных областях, происходит его задержка [4]. По общепринятому мнению несовершенства границ зерен, субзерен, неметаллических включений задерживают диффузионные потоки водорода, являясь для него коллекторами и ловушками [1, 4]. Вопросы диффузии водорода в сварных швах освещены в литературе меньше, и данные исследователей противоречивы. Имеются различные взгляды на формы существования водорода в металле, схемы его перемещения [1, 4]. Отсутствие единого мнения по этим положениям связано с трудностью экспериментального подтверждения многих выдвигаемых гипотез [2, 5].

Исследуя металл сварного шва высокопрочной стали, модифицированный редкоземельными элементами, авторы [6] выявили изменение в балансе между диффузионным ($H_{\text{диф}}$) и остаточным ($H_{\text{ост}}$) водородом в сторону последнего при практически неизменном общем его содержании. По предположению авторов, это явилось результатом диспергирования неметаллических включений (НВ), образования многофазных «рыхлых» соединений редкоземельных металлов (РЗМ) – оксисульфидов, способных аккумулировать атомарный водород, а также увеличения суммарной протяженности границ зерен. Однако эти положения требуют дополнительных экспериментальных подтверждений.

Цель и постановка задачи

Целью данной работы явилось изучение диффузионной подвижности водорода и определение эффективных коэффициентов диффузии (D_n) в металле сварных швов низкоуглеродистых нелегированных и высоколегированных хромоникелевых сталей, модифицированных иттрием.

Материал и методика исследований

Исследованию подвергали металл 5 вариантов химсостава (табл. 1), наплавленный в медный водоохлаждаемый кокиль послойным способом электродами основного вида диаметром 4 мм. Технология ввода иттрия приведена в работе [7].

Для определения D_n из металла наплавки вырезались пластины (мембраны) толщиной 0,2–0,3 мм, как вдоль, так и перпендикулярно к оси столчатых кристаллов. Перед вырезкой пластин верхний слой мелкозернистого металла удалялся механическим способом.

Для выяснения влияния роли границ на водородную проницаемость пластины изготавливались таким образом, чтобы плоскость реза находилась вдоль (образец А) и поперек (образец Б) оси сформировавшихся столчатых кристаллов в сварном шве (рис. 1). Соответственно диффузия водорода в первом случае преимущественно будет осуществляться вдоль вертикальных границ, а во втором случае – перпендикулярно к границам.

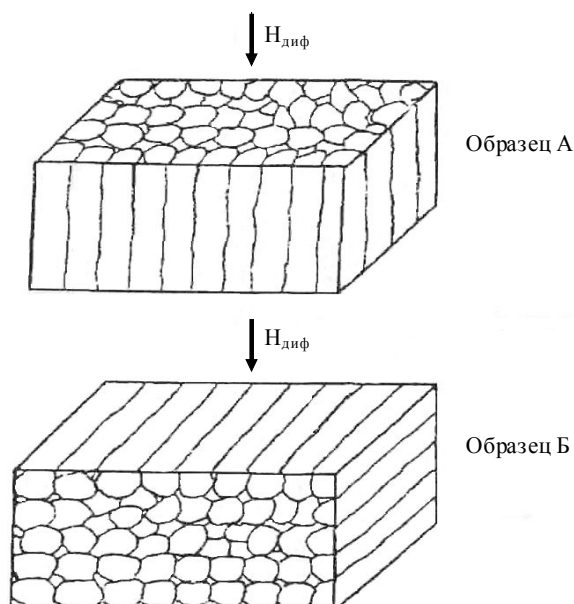


Рис. 1. Схема вырезки образцов и насыщения металла сварного шва диффузионным водородом

Определение остаточного водорода в металле производили методом вакуумплавления. Распределение НВ, их размер, химический состав, форма определялись с помощью электронных микроскопов «Camebax» и РЭМ «Camskan-4» с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа Link Sistem-860. Микрохимическую неоднородность (МХН) по Y, S, Si исследовали путем получения концентрационных карт распределения этих элементов по поверхности образца с использованием стандартной программы DIGIMAP. Диффузионную подвижность водорода изучали электрохимическим диффузионным ме-

тодом в соответствии с [8, 9], суть которого состоит в использовании мембранного рабочего электрода, разделяющего электрохимическую ячейку на две секции. На входной стороне мембранного электрода моделируются условия, при которых изучается процесс внедрения водорода – свободная коррозия или реализуется катодная поляризация. Выходная сторона потенциостатируется при потенциале ионизации водорода (+250 мВ по стандартному водородному электроду сравнения), что позволяет количественно оценить поток проникающего водорода по току его окисления на выходной стороне мембраны в 0,1 М растворе NaOH, в соответствии с реакцией $H_{ads}^0 + OH \rightarrow H_2O + e^-$.

Таким образом, атомы водорода, которые внедряются на входной стороне мембраны, диффундируя через нее, окисляются на выходной стороне. Плотность тока, требующаяся для поддержания постоянного потенциала выходной стороны, пропорциональна скорости проникновения водорода через мембрану.

Исследования водородопроницаемости мембран в растворах варьированного состава проводили в электрохимической ячейке с горизонтальным расположением рабочего электрода. Электродом служила мембрана исследуемого металла, закрепленная между входными и выходными отделениями ячейки. Параметры водородопроницаемости определяли с использованием характеристиче-

ских времен [8, 9], отвечающих дискретным участкам хроноамперограммы водородопроницаемости. D_H вычисляли по времени задержки τ_3 , отвечающему запаздыванию установления стационарного потока водорода через мембрану, по уравнению

$$D_H = \frac{L}{6\tau_3},$$

где L – толщина мембраны.

Величину τ_3 определяли из хроноамперограммы тока, равного 0,63 от его стационарного значения j_∞ (рис. 2). Приповерхностную концентрацию водорода в исследуемой мембране C_H рассчитывали с использованием уравнения

$$C_H = K \frac{j_\infty \cdot L}{S \cdot D_H},$$

где K – коэффициент перевода единиц измерения; S – рабочая площадь мембраны.

Поляризационные измерения (потенциостатические, потенциодинамические) выполняли с использованием известных методик на потенциостате П-5827. Механизм растворения исследуемых металлов, выделения водорода на них определяли путем анализа потенциодинамических поляризационных кривых в координатах $\Delta E - \lg(i)$.

Таблица 1 Варианты исследуемого металла шва

Варианты	Химический состав наплавленного металла, % масс								Содержание водорода $H_{ост}$, см ³ /100г	Средний размер НВ, $d_{ср}$, мкм	Степень загрязненности, $I_{общ} \times 10^3$
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Y	S	P			
1 (исх)	0,095	0,9	0,63	–	–		0,019	0,021	3,8	3,9	12,6
2 (0,3% Y)	0,1	0,9	0,6	–	–	0,0045	0,017	0,02	2,48	2,0	9,85
3 (0,5% Y)	0,1	0,95	0,65	–	–	0,007	0,016	0,02	2,29	1,8	9,36
4 (исх)	0,05	1,05	0,8	18,7	8,9		0,015	0,019	–	2,4	8,96
5 (1% Y)	0,05	1,0	0,8	18,7	8,9	0,0025	0,013	0,02	–	1,7	8,13

Примечание. Цифры в скобках – содержание Y в покрытии электрода

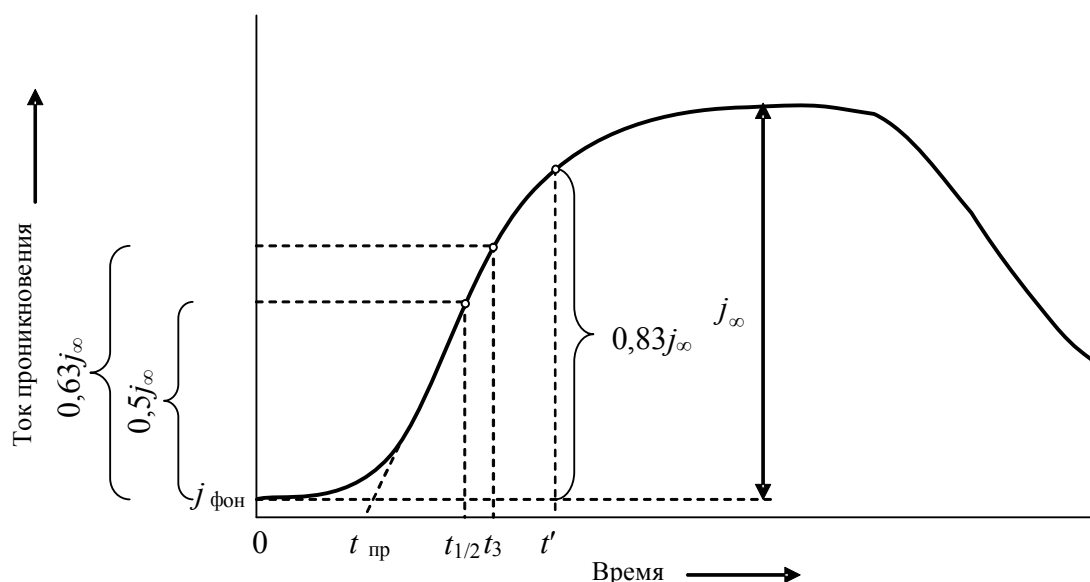


Рис. 2. Схематическое изображение типовой кривой проникновения водорода во времени

Результаты исследований

Установлено, что добавка Y в сталь с ОЦК решеткой приводит к резкому (~ 2 раза) снижению D_n (табл. 2). При этом замечено изменение интенсивности потока $H_{\text{диф}}$. Так, D_n в образце исходного металла сечением В больше, чем в образце сечением А. В иттрийсодержащем металле картина изменилась – превосходящим (на $\sim 12\%$) становится D_n в образце сечением А. Было также установлено, что при таком значительном снижении D_n в микролегированной стали заметно (на $\sim 22\%$) повышается приповерхностная концентрация водорода. На выявленные изменения в диффузионном поведении водорода могут оказывать влияние многочисленные факторы [4, 5, 10, 11], основными из которых являются: увеличение протяженности межзеренных и межфазных границ и изменение их чистоты; размеры, количество, химический

состав, месторасположение НВ и степень их взаимодействия с $H_{\text{диф}}$; изменение энергии взаимодействия водорода с элементами, входящими в состав матрицы. Анализируя структурные изменения, установлено, что при введении иттрия средний размер НВ уменьшился с 3,9 мкм до 1,8 мкм при снижении индекса загрязненности на $\sim 20\%$ (табл. 1). Произошло существенное очищение пограничных участков зерен. Границы утончаются, становятся более совершенными. Основная масса мелких НВ (вторичных) фиксируется в теле зерна. Отдельные крупные НВ размером 3–5 мкм располагаются большей частью на границах зерен. Введение иттрия привело к заметному снижению $H_{\text{ост}}$ (табл. 1). При увеличении содержания иттрия отмечается тенденция роста $H_{\text{ост}}$. Заметно (на $\sim 20\%$) снижается степень загрязненности иттрийсодержащего металла.

Таблица 2 Коэффициенты диффузии и приповерхностная концентрация поглощенного водорода в металле швов

Варианты	Сечение А		Сечение В	
	коэффициент диффузии водорода $D_n \times 10^{-6}$, $\text{см}^2/\text{с}$	приповерхностная концентрация поглощенного водорода, $\text{см}^3/100 \text{ г}$	коэффициент диффузии водорода $D_n \times 10^{-6}$, $\text{см}^2/\text{с}$	приповерхностная концентрация поглощенного водорода, $\text{см}^3/100 \text{ г}$
Сталь с ОЦК решеткой				
1 (исх)	2,18	0,075	2,33	0,079
2 (0,3% Y)	1,27	0,095	1,12	0,121
3 (0,5% Y)	1,13	0,103	1,06	0,132
Сталь с ГЦК решеткой				
4 (исх)	$3,2 \pm 0,26$	0,043		
5 (1% Y)	$2,07 \pm 0,34$	0,03		

Снижение индекса загрязненности, качественное изменение пограничных участков, естественно, должны способствовать уменьшению количества водородных ловушек и, следовательно, увеличению D_n , но, вопреки этому, произошло его уменьшение. Вместе с тем рост протяженности пограничных участков, вызванный модифицирующим действием Y [12], должен приводить к задержке диффузионного потока водорода. Однако этот вклад, судя по разнице абсолютных значений D_n в образцах поперечного и продольного сечений (табл. 1), не является определяющим фактором на фоне значительного общего снижения D_n .

Не оказывает заметного влияния на D_n и некоторое снижение степени загрязнения $H_{ост}$ у микролегированного иттрием металла (табл. 1, вар. 2, 3).

Анализируя химический состав НВ иттрий-содержащей наплавки, наряду с силикатами, сульфидами марганца обнаружены мелкодисперсные фазы YSi_2 , YS_2 , YOS , YC_2 , Y_2O_3 . Согласно [13] такие НВ относятся к высокотемпературным, образуются в предкристаллизационный период и мало влияют на формирование границ, так как расположены преимущественно в теле зерна. Соединения иттрия (без учета неметаллических включений размером < 1 мкм) составляют около 30–40 % от общего объема НВ, и количество их зависит от процента введенного иттрия. Следовательно, если предположить, что иттрий, взаимодействующий с водородом и образующий стойкие гидриды типа YN_2 [14], находится только в составе неметаллических фаз, то его количества недостаточно для оказания существенной помехи диффузионному потоку водорода.

Как установлено [12–15], микродобавки иттрия в ферритно-перлитные стали оказывают, кроме модифицирующего и рафинирующего, также легирующее воздействие, т.е. иттрий находится в твердом растворе, что должно обеспечивать его равномерное распределение на микроуровне. Это подтверждается результатами исследований концентрационного распределения иттрия (рис. 3, б) в образце (вар. 3, табл. 1). Повышение концентрации иттрия в матрице до оптимальных пределов приводит к повышению плотности его распределения. Менее равномерно распределены сера (рис. 3, в) и кремний (рис. 3, г).

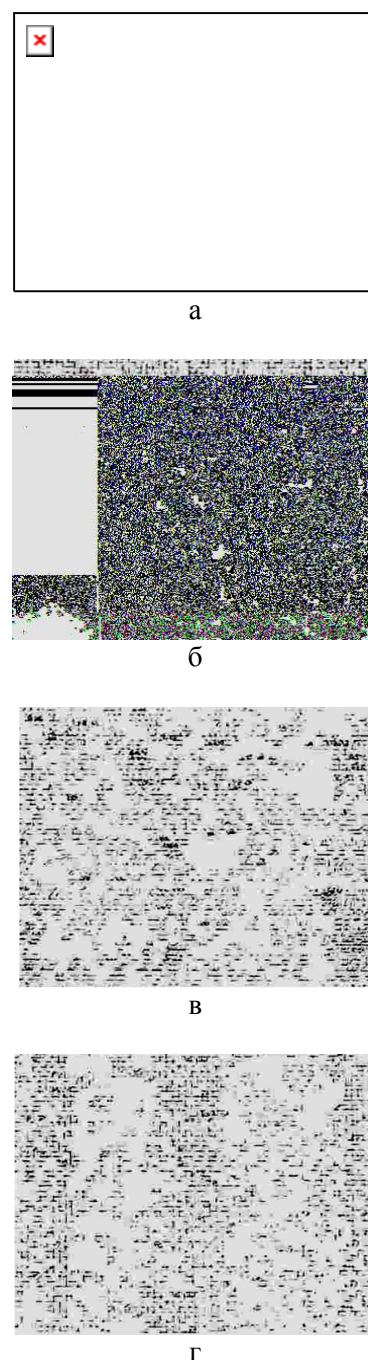


Рис. 3. Концентрационная карта распределения элементов в наплавленном металле: а – автордиограмма ($\times 10$), вводился изотоп ^{90}Y . Квадрат – место определения концентрации; б – распределение иттрия, в – серы, г – кремния

Результаты представленных экспериментальных исследований позволяют сделать следующее обобщение.

Известно [10], что атомы элементов IIIA подгруппы таблицы Менделеева, обладающие большей энергией связи с атомами водорода, по сравнению с атомами элементов иссле-

дуемой стали, образуют необратимые ловушки. Иттрий относится к IIIA подгруппе и растворяется в железе по типу замещения, а следовательно, образует в стали необратимые ловушки. Не исключено, что сила захвата атомов водорода иттрием вызвана не только упругим, но и химическим взаимодействием, в результате чего [14] формируются стойкие соединения с водородом типа YH_2 . В приведенном эксперименте плотность и равномерность распределения Y в матрице достаточно высокие, что, по нашему мнению, и является основным фактором задержки диффузии водорода.

Повышение плотности распределения атомов Y в матрице, т.е. увеличение его остаточного содержания с 0,0045 % до 0,007 % (табл. 1, вар. 2, 3), приводит к дальнейшему снижению D_n . Более активная кажущаяся приповерхностная растворимость водорода объясняется ростом плотности необратимых ловушек. Этот эффект усиливается с повышением содержания Y в металле.

В отличие от ферритно-перлитных сталей, в однофазных аустенитных сталях основными транспортными коридорами для передвижения диффузионного водорода являются границы зерен [4].

В работах [7, 12, 13] указывается, что дробление структурных составляющих под влиянием оптимальных добавок РЗМ в металл увеличивает в несколько раз протяженность границ. Следовательно, D_n должен существенно повышаться. Тем более, что снижается количество помех на пути его передвижения – уменьшается загрязненность НВ пограничных участков. Образующиеся в предкристаллизационный период мелкодисперсные сложные НВ, содержащие РЗМ, сравнительно равномерно распределяются в матрице [15], чем обеспечивается повышение чистоты пограничных участков. Соответственно уменьшается количество ловушек, являющихся, по данным [1, 16, 17], основным препятствием на пути передвижения диффузионного водорода. Однако, как видно из табл. 2, вар. 4 и 5, D_n не повышается, а значительно снижается.

Наличие в исследуемых аустенитных сталях ферритной фазы должно приводить к росту D_n по причине меньшей плотности атомов в α -решетке, по сравнению с γ -решеткой.

Определение количества ферритной фазы осуществляли на установке ФЦ-2 на образцах диаметром 8 мм и длиной 60 мм, изготовленных из наплавленного металла. Установлено, что в структуре металла исходного химсостава содержится 5,1 % α -фазы, а в структуре металла, микролегированного иттрием – 3,8 %. Уменьшение содержания α -фазы могло снизить D_n . Однако, учитывая, что разница в содержании α -фазы в сталях исходного и опытного вариантов незначительна, эти изменения, по нашему мнению, не могут кардинально повлиять на D_n .

Таким образом, дополняя и уточняя предложения авторов [1, 6], мы считаем, что основной вклад в снижение диффузионной подвижности водорода в микролегированной стали вносит иттрий, что обусловлено образовавшимися мелкодисперсными иттрийсодержащими НВ, а также иттрием, растворенным в твердом растворе, у которого выше энергия электронной связи с водородом. Подтверждением такого взаимодействия являются результаты потенциостатических исследований, проведенных в работах [17, 18].

Выводы

1. Установлено, что добавка иттрия в металл сварного шва снижает эффективный коэффициент диффузии водорода в сталях с ОЦК решеткой в 2 раза, в сталях с ГЦК решеткой – в 1,3 раза.
2. Причиной снижения диффузионной подвижности водорода является наличие в металле мелкодисперсных иттрийсодержащих неметаллических включений, а также иттрия растворенного в твердом растворе, который образует эффективные необратимые водородные ловушки.
3. В основе механизма интенсивной задержки диффузии водорода лежит энергетический фактор, обеспечивающий высокий уровень электронных связей иттрия с водородом.

Литература

1. Походня И.К. Физическая природа обусловленных водородом холодных трещин в сварных соединениях конструкционных сталей / И.К. Походня, В.И. Швачко // Автоматическая сварка. – 1997. – №5. – С. 3–12.

2. Походня И.К. Механизмы влияния водорода на хрупкость металлов / И.К. Походня, В.И. Швачко, Е.А. Картечко // Доклады АН СССР. – 1989. – Т.308, №5. – С. 1131–1134.
3. Влияние церия на замедленное разрушение высокопрочного сварного шва // В.Е. Лазько, М.Т. Борисов, В.Г. Ковальчук, Э.Л. Макаров // Автоматическая сварка. – 1981. – № 2. – С. 27–29.
4. Макаров Э.Л. Холодные трещины при сварке легированных сталей / Э.Л. Макаров. – М.: Машиностроение, 1981. – 247 с.
5. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов / Б.А. Колачев. – М.: Металлургия, 1985. – 217 с.
6. Влияние модифицирования неметаллических включений редкоземельными металлами на структуру и свойства металла шва при сварке высокопрочных сталей / В.Ф. Мусияченко, И.С. Мельник, М.Б. Мовчан, В.М. Кирьяков // Автоматическая сварка. – 1987. – №6. – С. 1–6.
7. Ефименко Н.Г. Применение редкоземельных металлов в покрытиях сварочных электродов / Н.Г. Ефименко // Сварочное производство. – 1980. – №7. – С. 28–29.
8. Желавский С.Г. Фарадеевские реакции хемосорбции в стимулировании водородопроницаемости стали / С.Г. Желавский, М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко // Вестник ХППУ. – Харьков: Изд. ХГПУ. – 2000. – №115. – С. 57–60.
9. Devanathan M.A. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium / M.A. Devanathan, L. Stachurski // Proc. Roy. Soc. – 1962. – Vol. A217, №1340. – P. 90–120.
10. Терехова В.Ф. Иттрий / В.Ф. Терехова, Е.М. Савицкий. – М.: Наука, 1967. – 160 с.
11. Влияние церия на коррозионную стойкость сварных соединений стали 09ГЗД. / Н.А. Ланге, Т.М. Слущкая, З.В. Юшкевич, В.А. Горбань // Автоматическая сварка. – 1973. – № 7. – С. 47–48.
12. Ефименко Н.Г. Модифицирование, рафинирование и легирование иттрием применительно к сварке сталей / Н.Г. Ефименко // Автоматическая сварка. – 2002. – №6. – С. 9–14.
13. Ефименко Н.Г. О механизме влияния РЗМ на процесс кристаллизации и формирование первичной структуры шва при сварке стали / Н.Г. Ефименко // Сварочное производство. – 1990. – №7. – С. 32–34.
14. Савицкий Е.М. Металловедение редкоземельных металлов / Е.М. Савицкий, В.Ф. Терехова. – М.: Наука, 1975. – 272 с.
15. Ефименко Н.Г. Комплексная оценка влияния иттрия на свойства сварных швов сталей / Н.Г. Ефименко // Автоматическая сварка. – 2003. – №8. – С. 18–24.
16. Походня И.К. Физическая природа обусловленных водородом холодных трещин в сварных соединениях конструкционных сталей / И.К. Походня, В.И. Швачко // Автоматическая сварка. – 1997. – №5. – С. 3–12.
17. Нестеренко С.В. Корозійна тривкість зварних з'єднань аустенітної сталі, мікролегованої рідкісноземельними металами / С.В. Нестеренко, М.Г. Єфименко // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2003. – Т.39, №5. – С. 31–38.
18. Ефименко Н.Г. Стойкость против межкристаллитной коррозии аустенитного наплавленного металла, микролегированного РЗМ / Н.Г. Ефименко, С.В. Нестеренко // Автоматическая сварка. – 2003. – №2. – С. 24–27.
19. Влияние иттрия на структуру металла шва при сварке плавлением / Н.Г. Ефименко, Л.Н. Балан, Г.Н. Бакакин, С.В. Кафтанов // Сварочное производство. – 1985. – №4. – С. 19–21.

Рецензент: С.С. Дьяченко, профессор, д.т.н., ХНАДУ.

Статья поступила в редакцию 15 июня 2011 г.