

УДК 621.039.531

## Особенности электромагнитных методов контроля послойного содержания водорода в конструкционных материалах

В. В. Ларионов, А. М. Лидер, Е. В. Березнеева, М. Х. Кренинг

*Изучено распространение вихревых токов различной частоты в титане, подверженном наводороживанию. Результаты сопоставлены с микроструктурой титана, исследованной посредством дифрактограмм, а также путем анализа на растровом электронном микроскопе. Исследование проведено в целях создания методики определения послойного содержания водорода в титане, насыщенного водородом.*

PACS: 81.70.Ex, 88.30.mj, 6180Jh, 79.20. Rf

*Ключевые слова:* наводороженный титан, вихревые токи, дифрактограммы титана, измерение водорода.

### Введение

В настоящее время сложилась довольно сложная ситуация в области исследования материалов, изначально свободных и защищенных от водорода. Это касается космических аппаратов, активных зон водоохлаждаемых ядерных энергетических установок (ЯЭУ), вентиляторов двигателей самолетов, дисков турбин высокого и низкого давления, их планетарных редукторов. Взаимодействуя с водяным паром, продуктами сгорания керосина, такого рода изделия интенсивно поглощают водород. Диффузионное накопление водорода на участках с повышенной температурой и повышенным уровнем растягивающих напряжений приводит к образованию зон с увеличенным содержанием гидридов, вызывающих охрупчивание и разрушение изделий по механизму замедленного гидридного растрескивания (ЗГР).

Дальнейшее развитие космической техники, атомной энергетики, ракетно- и самолетостроения, газотурбинных двигателей требует создания методик оперативного анализа состояния изделий для увеличения ресурсов их эксплуатации, исключения и прогнозирования причин водородной деградации изделий из легких сплавов. В этой связи решение рассматриваемой проблемы на протяжении многих лет входит в перечень первоочередных задач ряда предприятий и корпораций в России и за рубежом.

В более специфическом плане речь идет о водородной коррозии и определении содержания

водорода в изделиях из титана, связанной с технологией их изготовления. При различных технологических операциях, связанных с производством титановых заготовок и проката, в поверхностном слое и в целом в металле наблюдаются сложные структурные изменения. Образуются насыщенные слои, характеризующиеся на определенной глубине металла наличием фаз внедрения водорода и изменением параметров кристаллической решетки металла. В результате ухудшаются условия механической обработки, уменьшается пластичность металла, снижаются эксплуатационные свойства деталей и появляются дефекты структуры [1]. В производстве титановых изделий вследствие применяемых технологических процессов на поверхности изделия образуются отдельные газонасыщенные участки. Эти локальные дефекты структуры наиболее опасны, так как даже при незначительных динамических нагрузках в указанных местах формируются трещины, приводящие, в конечном счете, к разрушению детали в условиях эксплуатации.

В общефизическом плане большой интерес вызывает изучение поведения водородной подсистемы в металлах для применения ее свойств в различных областях водородной энергетики [2, 3].

Одним из методов измерения водорода в металлах является метод вихревых токов [4, 5]. Метод вихревых токов широко применяется при диагностике многослойных структур с локализованными потерями металла [6—8].

Цель данной работы — разработка метода определения содержания водорода в различных слоях насыщенного водородом титана на различных глубинах по толщине металла.

### Экспериментальная установка, приборы анализа, методика эксперимента

Физической основой излагаемого метода является зависимость активной и емкостной составляющей вихревых токов, распространяющихся в

---

Ларионов Виталий Васильевич, профессор.  
Лидер Андрей Маркович, зав. кафедрой.  
Березнеева Екатерина Владимировна, аспирант.  
Кренинг Михаэль Ханс, профессор.  
Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет.  
Россия, 634050, Томск-50, пр. Ленина, 30.  
Тел. 3822-564-572. E-mail: lvv@tpu.ru

Статья поступила в редакцию 25 апреля 2012 г.

© Ларионов В. В., Лидер А. М., Березнеева Е. В.,  
Кренинг М. Х., 2012

наводороженном металле, от степени наводороженности металла на различных глубинах металла. Решение задачи проводят путем решения системы уравнений Максвелла [4].

Кристаллическая структура титана при насыщении водородом исследована на дифрактометре PDIFF Beamline. Также применялись методы оптической (прибор OLYMPUS) и сканирующей микроскопии (Philips SEM 515).

В исследованиях использована серия прямоугольных плоских образцов титана размерами 50×50 мм, толщиной от 2 до 10 мм. Образцы механически полировали и для снятия внутренних напряжений и удаления растворенных газов отжигали в вакууме ( $10^{-5}$  Торр) при температуре от 550 °С в течение 60 мин с последующим охлаждением в печи. После этого образцы насыщали водородом. Насыщение образцов водородом проводилось на установке PCI "Gas Reaction Controller" по методу Сивертса. Абсолютную концентрацию водорода в приготовленных образцах определяли на анализаторе RHEN 602 фирмы LECO. Анализ распределения водорода в образцах по глубине до и после насыщения проводился на приборе Profiler-НТР — Profiler-2 и методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на установке МС-7201М, оснащенной монополярным масс-спектрометром.

Вихревые токи измеряли на приборе ЗМА (Германия) на частотах от 2,5 кГц до 10 МГц. Калибровали прибор на эталоне фирмы ARMI (эталон IARM 178В: Ti—6Al—6V—2Sn / UNS R56620), а также на образцах из меди.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследования структуры наводороженных металлов позволяют сделать ряд выводов о наличии зависимости между содержанием водорода и сопротивлением наводороженного материала на разных глубинах. На рис. 1 показаны микротрещины (см. рис. 1, а) и кратеры (см. рис. 1, б) на поверхности титана после 120 мин наводороживания (увеличение 1500). Из рис. 1 следует ярко выраженная неоднородность расположения микротрещин по форме, направлению и глубине. На рис. 2 показано распределение водорода по глубине наводороженного титана (данные получены на профилометре Profiler-НТР — Profiler-2). В частности, как следует из рис. 2, основная масса водорода аккумулируется в слое толщиной до 0,6 мкм. В общем случае величина вошедшего в титан водорода зависит от времени наводороживания. При наводороживании по методу Сивертса содержание водорода в образцах зависит от температуры и времени наводороживания, при этом водород в зависимости от времени наводороживания и тем-

пературы сложным образом распределяется по глубине образца. Общее количество введенного водорода определяли на приборе RHEN 602 фирмы LECO.

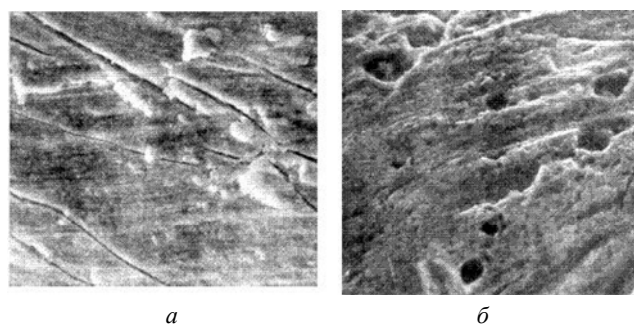


Рис. 1. Микротрещины (а) и кратеры (б) на поверхности титана после 120 мин наводороживания (увеличение 1500)

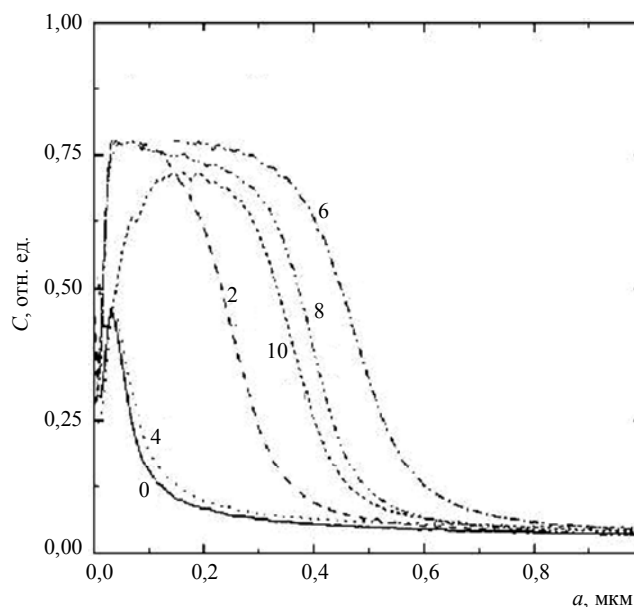


Рис. 2. Распределение водорода  $C$  (отн. ед.) по глубине  $a$  титанового образца при его насыщении водородом в процессе электролиза. Ток электролиза 0,06 А. Цифры кривых указывают время насыщения в часах

Расположение и форма микротрещин и кратеров свидетельствует о том, что существует зависимость величины электропроводности от углового положения катушки вихретокового прибора, что подтверждается проведенными измерениями вихревых токов. Соответствующие данные представлены в табл. 1 для случая, когда водород равномерно распределен по образцу и его содержание равно 312 ppm.

Для каждой частоты целесообразно выбирать максимальное значение электропроводности, так как по величине электропроводности определяют содержание водорода в металле [4]. Кроме того, при попадании водорода в металл происходит изменение кристаллической структуры, что также влияет на электропроводимость.

Таблица 1

Зависимость показаний прибора (отн. ед.) от положения катушки относительно образца

Образец, $C = 312$ ppm		Частота, кГц			
Номер	Угол, град	110	150	160	170
1	0	2,1	10,5	14,3	18,3
2	30	2,2	9,8	13,7	18,2
3	60	2,0	10,6	14,1	17,8
4	90	2,4	10,0	13,9	17,8
5	120	2,4	10,6	14,4	18,4
6	150	2,1	10,1	14,3	17,9
7	180	2,3	10,0	14,6	18,1
8	210	2,1	10,3	14,2	18,4
9	240	2,1	10,2	14,0	17,4
10	270	1,8	10,4	14,3	18,3
11	300	2,1	9,9	13,7	18,1
12	330	2,7	10,4	13,3	18,5
13	360	2,1	10,4	14,3	18,3

Изменение кристаллической структуры титана при насыщении водородом исследовано на дифрактометре PDIFF Beamline. Дифрактограмма на рис. 3 отображает динамику образования фазы  $TiH_2$ . Из приведенной дифрактограммы видно, что при наводороживании в металле на различных глубинах образуются гидриды титана  $TiH_n$  с различным количеством атомов водорода в молекуле гидрида в зависимости от количества внедренного в металл водорода. На дифрактограммах об этом можно судить по величине пиков, характерных для гидридов титана. Кроме времени насыщения образование гидридов зависит от температуры насыщения образцов водородом. И в том, и другом случае наблюдается неравномерное распределение водорода по глубине образца. Полученные данные свидетельствуют о сложном процессе накопления водорода в титане по глубине.

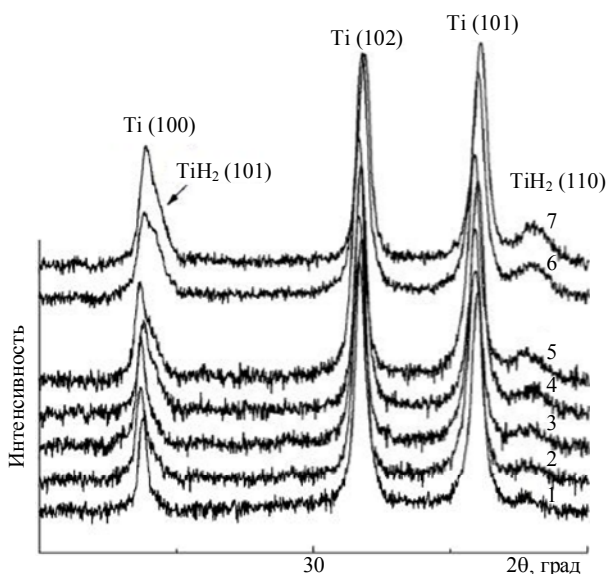


Рис. 3. Динамика образования фазы  $TiH_2$ .

Время насыщения водородом составляет, соответственно: 1 — 0; 2 — 5; 3 — 15; 4 — 45; 5 — 60; 6 — 130; 7 — 170 мин

Для получения эталонов для измерения электропроводности по глубине наводороженного образца в нем делались вырезы на разной глубине, где располагался датчик вихретокового прибора (рис. 4, увеличено). Вырезанный металл аккуратно собирали и анализировали на содержание водорода на анализаторе водорода LECO RHEN 602. Данный метод представляет собой способ получения эталонов содержания водорода по глубине металла, а измерение вихревых токов на различных глубинах позволяет сопоставлять экспериментальные данные с теоретическими расчетами по глубине образца.

Для решения задачи о распределении вихревых токов по глубине воспользуемся методикой, описанной в [4]. Разделим проводник на  $r$  полос одинаковой толщины  $a$ . На рис. 4 приведена схема разбиения пластины наводороженного титана на концентрационные полосы. Пусть через полосу с порядковым номером  $n$  проходит ток  $I_n$ . Плотность тока под действием индуцированных вихревых токов на нижней и верхней границах полос будет различной как по величине, так и по фазе. При малой толщине  $a_n$  для упрощения полагаем, что плотность тока по всей нижней половине полосы равна  $I_{ns}$ , а в верхней половине полосы —  $I_{nh}$ . Ток  $I_n$  разделится на две составляющие:

$$I_{ns} = \sigma_{ns} b_{n-1} a_n / 2, \quad (1)$$

$$I_{nh} = \sigma_{nh} b_n a_n / 2. \quad (2)$$

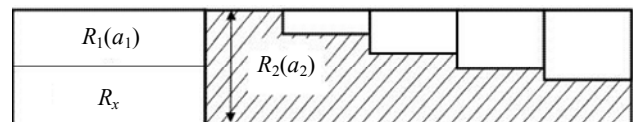


Рис. 4. Форма эталонного образца для измерения содержания водорода в титане на различных глубинах и схема разбиения на слои,  $R_x$  — сопротивление слоя, определяемого как  $a_2 - a_1$

Эти токи различаются не только по величине, но и по фазе, если толщина слоя велика. Ток нижней половины полосы  $(n + 1)$  определяется так:

$$I_{(n+1)s} = \frac{1}{2} \sigma_n b_n a_{n+1}. \quad (3)$$

Токи в полосах связаны следующим образом:

$$I_{(n+1)s} = I_{nh} \frac{b' a_{n+1}}{b_n a_n}. \quad (4)$$

Абсолютное значение добавочного тока в слое равно

$$|\Delta I_n| = \mu_0 \omega \gamma a_n^2 \left| \vec{F}_n \right| \frac{b_n}{b_{n-1} + b_n}, \quad (5)$$

где вектор  $\vec{F}_n = \left( \sum_i^{n-1} \vec{I}_h + \vec{I}_{ns} \right)$  равен векторной сумме всех токов всех полос под рассматриваемой

полосой и тока  $I_{ns}$  нижней половины. Таким образом, измерение токов и, соответственно, сопротивлений позволяет с использованием калибровочной кривой определять концентрацию водорода по глубине образца. В частности, это подтверждается измерениями на эталонном образце, вид которого дан на рис. 4. Размеры вырезов на образце соответствуют различным значениям глубины проникновения вихревого тока в образец.

В табл. 2 приведены результаты (выборка) измерений токов в относительных единицах для эталонного образца с различным содержанием водорода по его длине при различных частотах. С увеличением концентрации водорода в титане активное сопротивление образца постоянного размера растет, затем уменьшается. Это можно объяснить сильной перестройкой кристаллической решетки титана, например, образованием гидридов или сильно изменяющейся электронной плотности, вызванной внедрением протонов в решетку и усилением их вклада в проводимость.

Таблица 2

Показания вихретокового прибора для различного содержания водорода в титане

Частота, кГц	С <sub>H</sub> , %					a, мм
	0,00	0,040	0,083	0,143	0,312	
110	2,2	2,6	3,3	3,6	2,4	0,998
150	12,9	12,9	14,7	16,8	10,6	0,842
160	18,3	18,4	19,6	17,3	14,4	0,815
170	21,5	21,9	22,5	23,9	18,3	0,79

Практически поставленная задача в предлагаемом способе решена следующим образом.

Насыщенный водородом образец помещают под измерительную головку вихретокового прибора и измеряют показания прибора на частотах от 2 кГц до 10 МГц, последовательно увеличивая частоту через каждые 10—100 кГц. При известных значениях проводимости глубину проникновения  $a$  определяют по формуле (5) из работы [4].

$$a_1 = \sqrt{\frac{\text{const}}{\sigma_1 f_1}}; \quad a_2 = \sqrt{\frac{\text{const}}{\sigma_2 f_2}}; \quad a_k = \sqrt{\frac{\text{const}}{\sigma_k f_k}}. \quad (6)$$

Сопротивление слоя толщиной  $a_k$  равно

$$R_k = \frac{l}{\sigma_k a_k b}. \quad (7)$$

Заметим, что при измерениях токов и сопротивлений размеры  $b, l$  остаются постоянными, но

величина  $a$  является переменной и зависит от частоты. Ее значение выбираем согласно техническому заданию на измерение содержания водорода по глубине образца. По модели слоистой среды каждому слою  $a_1, a_2$  соответствуют сопротивления  $R_1$  и  $R_2$ , по значению которых находим  $R_x$ . Сопротивления определяем на частотах  $f_1$  и  $f_2$ , соответствующих глубинам  $a_1, a_2$ . Обозначим через  $R_x$  сопротивление слоя, расположенного между  $a_1$  и  $a_2$ . Толщина этого слоя определяется разностью между величинами  $a_2$  и  $a_1$ . Поэтому  $R_x = \frac{R_2 R_1}{R_1 - R_2}$ .

Иначе величину сопротивления этого слоя сечением  $S = a_x b$  и длиной  $l$  можно записать как

$$R_x = \frac{l}{\sigma_x a_x b}. \quad \text{Отсюда находим значение проводимости слоя } \sigma_x = \frac{l(R_1 - R_2)}{a_x b R_2 R_1}.$$

Значение проводимости  $\sigma_x$  для данной величины  $a_x$  позволяет найти искомое содержание водорода.

Экспериментальные данные сравнивали с эталоном, имеющим ступенчатую форму (см. рис. 4). Эталон готовили следующим образом. Участки эталона по его длине насыщали водородом при различных температурах. Затем резцом снимали часть металла до необходимой глубины, стружку тщательно собирали и анализировали на содержание водорода путем плавления образца на приборе ЛЕСО. На каждом углублении устанавливали измерительную катушку вихретокового прибора, и на различных частотах измеряли ток и сопротивление эталона. Таким образом, получаем эталон для данного сплава наводороженного титана.

Для определения величин  $a_1$  и  $a_2$  (см. рис. 4) используем формулы (6). Комбинируя, получаем расчетные выражения

$$a_1 = \frac{\text{const} R_1 b}{l f_1}, \quad a_2 = \frac{\text{const} R_2 b}{l f_2},$$

где  $\text{const} = 1$  для парамагнитных материалов, одним из которых является наводороженный титан.

Следовательно, для определения содержания водорода на определенной глубине наводороженного образца необходимо на двух частотах измерить соответствующие сопротивления, рассчитать глубину проникновения вихревого тока  $a_1$  и  $a_2$  и по формуле (7) найти проводимость  $\sigma_x$  наводороженного слоя, находящегося на глубине  $a_2 - a_1$ . Затем по эталонной кривой и значению  $\sigma_x$  определить искомое содержание водорода (табл. 3).

Таблица 3

Сравнение значений концентрации водорода в титане на различной глубине образца

Номер	Глубина, мм	Найдено по данному способу, ppm	Найдено по эталону методом LECO, ppm	Примечание
1	1,0	110±3	108±2	Точность измерения глубины слоя равна ± 0,05 мм
3	1,2	83±2	82±2	
2	1,3	62±2	64±2	
4	2,0	40±2	38±2	

Дополнительно подчеркнем, что точность измерений содержания водорода на различных глубинах образца зависит от показаний вихретокового прибора при измерениях на разных частотах и соответствующего углового распределения данных, являющихся структурно-чувствительной характеристикой электропроводности титана.

### Заключение

С ростом концентрации водорода в титановом сплаве от 5 до 340 ppm наблюдается образование гидридов. Этот процесс сопровождается увеличением сопротивления вихревым токам практически на всем диапазоне частот от 50 до 10 МГц до концентрации 200—240 ppm, после чего происходит уменьшение сопротивления и соответствующее возрастание вихревого тока при практически постоянной магнитной проницаемости. Следовательно, водород не только образует гидриды, но и создает подобие водородного ансамбля, в результате чего изменяется электронная плотность, вызванная внедрением протонов в решетку и усилением их вклада в проводимость.

В практическом плане показана возможность применения вихретокового метода и разработана методика послойного определения содержания водорода на различных глубинах наводороженного металла. Дана рекомендация по созданию эталонных образцов для определения содержания водорода в наводороженном титане.

### Литература

1. Чернов И. П., Лидер А. М., Черданцев Ю. П. и др. // Физическая мезомеханика. 2000. Т. 3. № 6. С. 97.
2. Чернов И. П., Русецкий А. С., Краснов Д. Н., Ларионов В. В., Сигфуссон Т. И., Тюрин Ю. И. // Journal of Engineering Thermophysics. 2011. V. 20. No. 4. P. 360.
3. Чернов И. П., Ларионов В. В., Краснов Д. Н., Лисичко Е. В., Чистякова Н. В. // Прикладная физика. 2011. № 6. С. 28.
4. Ламмеранер И., Штафль М. Вихревые токи. — М.—Л.: Энергия, 1967.
5. Калинин Н. П., Остапенко В. Д. // Дефектоскопия. 1983. № 5. С. 15.
6. Liu Z., Forsyth D. S., Lepine B. A., Hammad I., Farahbakhsh B. // Non-Destruct. Test. and Cond. Monit. 2003. V. 45. No. 9. P. 608.
7. Mizuno K., Kobayashi T., Fujiki F., Okamoto H., Furuya Y., Hirano K. // J. Alloys and Compounds. 2005. V. 402. No. 1—2. P. 109.
8. Li Xing, Liang Jia-chang, Li Ming et al. // J. Tianjin Norm. Univ. Natur. Sci. Ed. 2003. V. 23. No. 3. P. 66.

## Peculiarities of electromagnetic methods of controlling the hydrogen content in the layer-structure materials

V. V. Larionov, A. M. Lider, E. V. Berezneeva, M. X. Krening  
National Research Tomsk Polytechnic University,  
30 Lenin str., Tomsk, 634050, Russia  
E-mail: lvv@tpu.ru

*The theoretical aspects and methods of determining a fiber content of hydrogen in titanium, saturated with hydrogen by means of eddy currents in the high frequency range from 5 kHz to 10 MHz. Measured resistance and reactance hydrogenated titanium. Change resistance is confirmed by the study of the properties of the diffraction patterns of titanium rich variety of hydrogen.*

PACS: 81.70.Ex, 88.30.mj, 6180Jh, 79.20. Rf

*Keywords:* titanium, metal hydriding, eddy currents, diffraction patterns of titanium, measurement of hydrogen.

Bibliography — 8 references.

Received April 25, 2012