

УДАЛЕНИЕ ВОДОРОДА ПРИ ОТЖИГЕ ПОКОВОК. ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Д.А. Мирзаев, А.Д. Шабуров, И.В. Мальцев

REMOVAL OF HYDROGEN IN ANNEALING OF FORGINGS. THEORY AND EXPERIMENT

D.A. Mirzaev, A.D. Shaburov, I.V. Maltsev

Решение уравнения диффузии использовано для компьютерного расчета выделения водорода из поковок в ходе противофлокенового отжига. Согласно с экспериментальными данными о распределении водорода по сечению образца в зависимости от длительности достигнуто в варианте разделения общего содержания водорода на диффузионно-подвижный и захваченный ловушками водород.

Ключевые слова: водород, отжиг, коэффициент диффузии.

The solution of the diffusion equation is used for computer calculation of hydrogen removal from forgings during antiflake annealing. Agreement with experimental data on the distribution of hydrogen in the sample section depending on the annealing duration is achieved when the total hydrogen content is divided into the diffusion-mobile and trapped hydrogen.

Keywords: hydrogen, annealing, diffusion coefficient.

В настоящее время уже не вызывает сомнений, что флокены в стали имеют водородную природу [1, 2]. Водород попадает в слитки в результате диссоциации паров воды, содержащейся в атмосфере, ферросплавах, извести, флюсах, керамике, футеровке и т. п. Поэтому если в условиях металлургического предприятия нет возможности для вакуумирования плавки, то слитки обычно получают с высоким содержанием водорода. Чтобы предотвратить образование флокенов в процессе охлаждения изделий послековки, используют термическую обработку, заключительным этапом которой является длительный противофлокеновый отжиг поковок при $T = 670\text{--}680^\circ\text{C}$ с целью диффузионного удаления водорода из металла. Так как термическая обработка является чрезвычайно затратной как в отношении энергоресурсов, так и в отношении загрузки печей, то технологи стараются минимизировать длительность отжига, не допуская тем не менее образования флокенов ниже 200°C . Прежде всего, возникает идея использовать точное аналитическое решение уравнения диффузии. Задача о диффузионном выделении водорода из цилиндрической поковки была решена в нескольких работах [3, 4]. Поскольку дифференциальные уравнения диффузии и теплопроводности эквивалентны, то решение задачи о диффузионном выделении водорода имеет абсолютно такой же вид, как для задачи охлаждения цилиндрического тела от заданной начальной температуры до некоторой конечной в условиях, когда на поверхности тела происходит теплоотвод во

внешнюю среду с постоянной температурой. Необходимо только изменить обозначение критериев Био и Фурье:

$$Bi = \frac{\alpha}{D_H} R; \quad (1)$$

$$Fo = \frac{D_H \tau}{R^2}, \quad (2)$$

где D_H является коэффициентом диффузии водорода; R – радиус поковки; α – коэффициент диффузионного массообмена между поковкой и атмосферой.

Следуя [3], решение задачи об изотермическом выделении водорода из поковок должно иметь следующую математическую форму:

$$\begin{aligned} \theta(r, \tau) &= \sum_{n=1}^{\infty} A_n U_n(r) \cdot e^{-\mu_n^2 \tau} = \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} A_n U_n(r) \cdot e^{-\mu_n^2 Fo}. \end{aligned} \quad (3)$$

Оно представлено в виде бесконечного ряда произведения координатной функции $U_n(r) = I_0\left(\mu_n \frac{r}{R}\right)$

на функцию от времени $e^{-\mu_n^2 Fo} = e^{-\mu_n^2 \frac{\alpha \tau}{R^2}}$, где $I_0\left(\mu_n \frac{r}{R}\right)$ – функция Бесселя нулевого порядка.

При этом

$$\theta(r, \tau) = \frac{C_H(r, \tau) - \bar{C}_H}{C_H^0 - \bar{C}_H}, \quad (4)$$

где $C_H(r, \tau)$ – концентрация водорода на расстоянии r , а \tilde{C}_H – конечная концентрация водорода, равновесная по отношению к атмосфере, окружающей поковку, при температуре отжига. Обычно \tilde{C}_H пренебрежимо мала.

Величины μ_n представляют собой решение трансцендентного уравнения

$$\mu_n \cdot I_1(\mu_n) = \frac{\alpha}{D_H} R \cdot I_0(\mu_n), \quad (5)$$

в котором параметр $\frac{\alpha}{D_H} R$ аналогичен критерию Био. Следовательно, величины μ_n зависят от критерия Био. Значения $\frac{\alpha}{D_H}$ экспериментально исследованы плохо. А.А. Астафьев [4] показал, что для поковок стали 40ХН при 650 °С отношения $\frac{\alpha}{D_H} \approx 1,0 \text{ см}^{-1}$, тогда как для чистого железа $\frac{\alpha}{D_H} \approx 0,6 \text{ см}^{-1}$. Нет оснований считать, что для других сталей, в том числе легированных, величина этого отношения будет значительно отличаться от характерной для 40ХН. В наших расчетах $Bi = 22,5$.

Примеры расчетов имеются в работах [4, 5]. При сопоставлении результатов расчетов всегда возникает вопрос о влиянии внешнего окисленного слоя поковки на величину коэффициента диффузии и скорость выделения водорода в атмосферу. Этой проблеме уделялось пока мало внимания, главным образом, из-за ограниченности экспериментальных данных о распределении водорода по радиусу поковок после выдержки. Но нам удалось найти исследования [6], в котором такие экспериментальные данные были представлены для 60 поковок диаметром 450 мм, которые после отжига были охлаждены на воздухе. Затем на десятках поковок были проведены обширные измерения концентрации водорода в центре поковки, на 1/2 радиуса и вблизи поверхности в зависимости от продолжительности диффузионного отжига. Как известно, при измерении концентрации водорода всегда наблюдается заметный разброс результатов из-за его исключительной подвижности. Тем не менее большая статистика измерений позволила авторам получить количественные закономерности изменения содержания водорода в виде приведенной в работе полосы разброса. У авторов исследования отсчет длительности отжига проводился от начала противоблоксного отжига при $T = 670 \text{ °С}$. В действительности такой подход не точен, так как выделение водорода происходит на всех этапахковки и термической обработки послековки. Чтобы учесть эффект выделения водорода на каждой технологической операции за исключе-

нием отжига, мы, следуя [5], оценили среднюю величину параметра $\frac{D\tau}{R^2}$ для каждого технологического этапа нагрева или охлаждения (см. таблицу). При этом за время τ мы принимали продолжительность цикла, а за температуру – среднюю температуру операций. В зависимости от рассматриваемой температуры использовали коэффициент диффузии водорода в альфа или гамма фазе, для которых, по данным Сайкса [5], были приняты следующие значения:

$$D_H^{\alpha\text{-Fe}} = 7,6 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{1148}{T}\right), \text{ см}^2/\text{с} =$$

$$= 2,736 \cdot \exp\left(-\frac{1148}{T}\right), \text{ см}^2/\text{ч};$$

$$D_H^{\gamma\text{-Fe}} = 1,5 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{49700}{RT}\right), \text{ см}^2/\text{с} =$$

$$= 54 \cdot \exp\left(-\frac{5978}{T}\right), \text{ см}^2/\text{ч}.$$

Откуда для температуры отжига 670 °С:

$$D_H^{\alpha\text{-Fe}} = 0,493 \text{ см}^2/\text{ч};$$

$$D_H^{\gamma\text{-Fe}} = 7,202 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{ч}.$$

Суммирование всех параметров отдельных циклов дало величину порядка 0,06 см²/ч, откуда при пересчете на 670 °С следует, что $\tau_0 = 42,3 \text{ ч}$. Таким образом, воздействие предварительных этаповковки и термической обработки эквивалентно 42,3 часа отжига при 670 °С. Эту величину затем мы прибавляли к длительности отжига в эксперименте [6], поскольку там учитывалось только время пребывания поковок в печи отжига после достижения изотермы.

Для того чтобы сопоставить результаты эксперимента с теорией, была разработана компьютерная программа для решения представленного выше диффузионного уравнения (3), согласно которому находились корни характеристического уравнения (5) μ_n , а затем определялись коэффициенты

$$A_n = \frac{2I_1(\mu_n)}{\mu_n \left(I_0^2(\mu_n) + I_1^2(\mu_n) \right)}, \text{ а также коор-}$$

динатная и временная функции. Для того чтобы максимально точно определить поведение функции вблизи $\tau = 0$, в расчете было использовано 100 слагаемых представленного ряда. Начальная концентрация $C_0 = 7 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ была взята как средняя точка приведенной в работе [6] полосы разброса концентрации водорода в данных точкахковки. На рис. 1 результаты расчета сравниваются с экспериментальными. Для всех трех участков (то есть у поверхности, 1/2 радиуса и на оси) расчетные кривые лежат ниже, чем экспериментальные данные, причем у поверхности уже после 100 часов выдержки расчетное содержание водорода становится близким к 0, тогда как экспери-

Производство поковок диаметром 450 мм

Операция	Температура, °С	Время, ч	$\frac{D\tau_i}{R^2}$
Исходное состояние, слиток 10,4 т; посад в печь 650 °С; 3 ч	$\frac{20+650}{2} = 335$	3	$\frac{0,35 \cdot 3}{42,2^2} = 0,00058$
Нагрев с 650 до 880 °С за 3 ч	$\frac{650+880}{2} = 765$	3	$\frac{0,9 \cdot 3}{42,2^2} = 0,0015$
Нагрев с 880 до 1220 °С за 10 ч	$\frac{880+1220}{2} = 1050$	10	$\frac{1 \cdot 2}{42,2^2} = 0,0011$
Ковка цапфы, осадка до 1550 мм	—	—	—
Подогрев до 1220 °С; 2,5 ч	1220	2	$\frac{1 \cdot 1,5}{49^2} \pi = 0,0019$
Ковка на квадратное сечение 450 мм	—	—	—
Подогрев до 1220 °С; 2,5 ч	1220	1,5	$\frac{1 \cdot 2}{42,2^2} = 0,0011$
Ковка на круглое сечение $\varnothing 450$ мм	—	—	—
Охлаждение на воздухе до 650 °С; 4,5 ч	$\frac{1220+650}{2} = 935$	4,5	$\frac{0,38 \cdot 4,5}{23^2} = 0,0032$
Выдержка при 650 °С; 3 ч	650	3	$\frac{0,76 \cdot 3}{23^2} = 0,0043$
Охлаждение до 275 °С; 2,5 ч	$\frac{650+275}{2} = 463$	2,5	$\frac{0,54 \cdot 2,5}{23^2} = 0,00255$
Выдержка при 275 °С; 2 ч	275	2	$\frac{0,28 \cdot 2}{23^2} = 0,00106$
Нагрев до 910 °С; 6,3 ч	$\frac{910+275}{2} = 592,5$	6,3	$\frac{0,66 \cdot 6,3}{23^2} = 0,0079$
Выдержка при 910 °С; 8 ч	910	8	$\frac{0,34 \cdot 8}{23^2} = 0,0055$
Охлаждение до 700 °С; 5 ч	$\frac{910+700}{2} = 805$	5	$\frac{0,23 \cdot 5}{23^2} = 0,00217$
Охлаждение от 700 °С до 275 °С; 10 ч	$\frac{700+275}{2} = 488$	10	$\frac{0,56 \cdot 10}{23^2} = 0,0105$
Выдержка при 275 °С; 2 ч	275	2	$\frac{0,28 \cdot 2}{23^2} = 0,00106$
Противофлокенный отжиг при 670 °С; τ ч	670	τ	$\frac{D\tau}{R^2}$
Охлаждение от 670 °С до 200 °С	$\frac{670+200}{2} = 430$	17	$\frac{0,28 \cdot 2}{23^2} = 0,00106$

мент свидетельствует о сохранении постоянной концентраций водорода примерно $2 \text{ см}^3/100 \text{ г}$. В принципе, такой результат можно было бы объяснить тем, что реальный коэффициент диффузии в десять раз меньше, чем использованный для расчета. Но в этом случае для точек $r = \frac{1}{2}R$ и $r = 0$ изменения концентраций водорода за время 200 ч по расчетам происходить не должно, что не согласуется с опытом. Приходится признать, что диф-

фузионно-подвижный водород должен выделиться в атмосферу согласно нашим расчетам за небольшое время (20–50 часов). Поэтому сохранение на поверхности концентраций водорода порядка $1,5\text{--}2 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ следует рассматривать как результат захвата водорода микропорами, дислокациями, границами зерна, атомами, имеющими повышенное сродство к водороду, сульфидными частицами и т. п. По-видимому, концентрация $1,5\text{--}2 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ является остаточной концентрацией водорода,

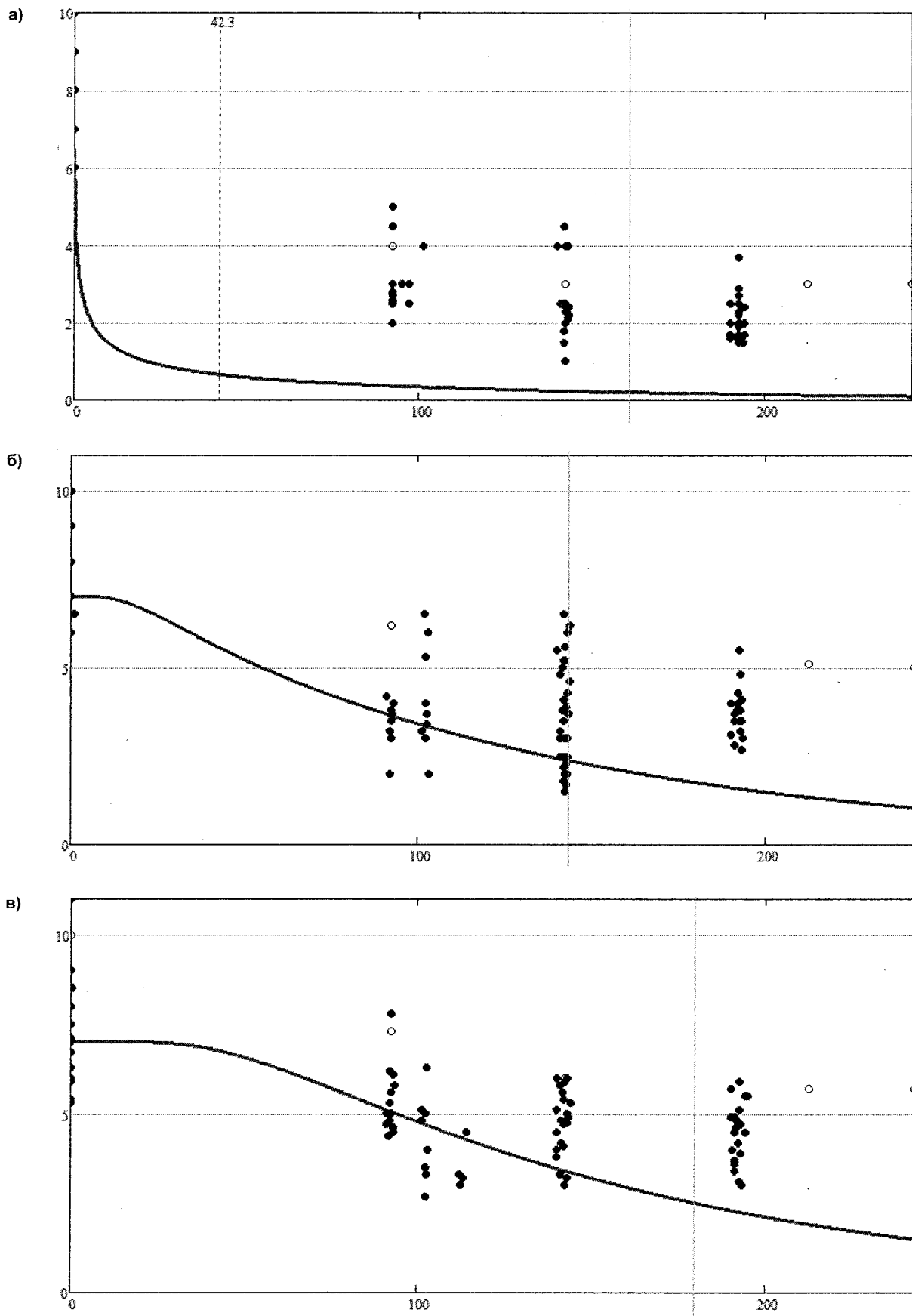


Рис. 1. Расчетные кривые концентрации водорода без учета остаточного водорода

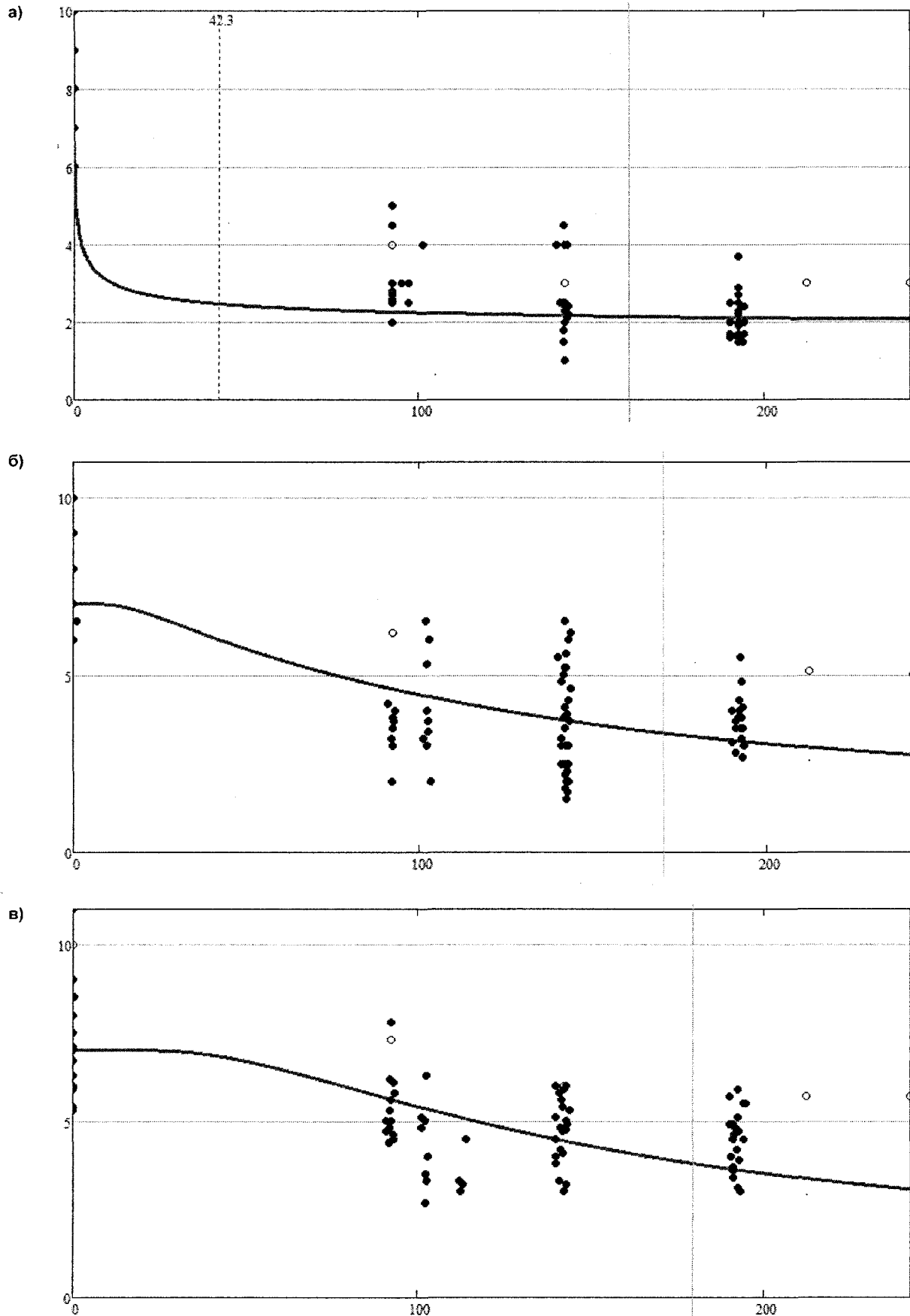


Рис. 2. Кривые концентрации водорода с учетом остаточного неудаляемого водорода

который практически не участвует в диффузии, или точнее, медленно удаляется после устранения основной, диффузионно-подвижной массы водорода, поэтому в дальнейшем концентрацию в $2 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ мы считали неизменной во времени. Чтобы проверить эту гипотезу, расчет выделения водорода был проведен в предположении, что начальная концентрация диффузионно-подвижного водорода составляет $5 \text{ см}^3/100 \text{ г}$, но к результатам расчета добавляли концентрацию в $2 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ захваченного ловушками водорода. Сравнение расчетных и опытных результатов, представленных на рис. 2, свидетельствует о вполне удовлетворительном совпадении расчетной и опытной зависимостей концентрации от времени для всех трех рассматриваемых расстояний от оси цилиндра.

Выводы

1. Расчеты изменения концентрации водорода в поковках в ходе длительного отжига на основе решения дифференциального уравнения диффузии согласуются с опытными результатами в рамках допущения о том, что растворенный водород находится в стали в двух формах:

- а) диффузионно-подвижного;
- б) захваченного структурными ловушками.

Водород второй формы с концентрацией $2 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ сохраняется в неизменном количестве в ходе всего диффузионного отжига.

2. Влияние поверхностного окисления на коэффициент диффузии водорода не проявилось.

3. Существует заметное влияние всех операцийковки и термической обработки (помимо от-

жига) на диффузионное удаление водорода. Их эффект эквивалентен примерно 43,3 ч изотермического отжига при $670 \text{ }^\circ\text{C}$.

Работа выполнена в рамках АВИЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» и поддержана грантом РФФИ 10-03-00295-а.

Литература

1. Шаповалов, В.И. Флокены и контроль водорода в стали / В.И. Шаповалов, В.В. Трофименко. – М.: Металлургия, 1987. – 161 с.
2. Поволоцкий, Д.Я. Водород и флокены в стали / Д.Я. Поволоцкий, А.Н. Морозов. – М.: Металлургиздат, 1959. – 178 с.
3. К вопросу об удалении водорода при термической обработке крупных поковок / Д.А. Мирзаев, Н.И. Воробьев, О.К. Токовой и др. // Металлы. – 2006. – № 1. – С. 44–47.
4. Астафьев, А.А. Диффузия и выделение водорода из стали / А.А. Астафьев // МиТОМ. – 1991. – № 2. – С. 5–8.
5. Склюев, П.В. Содержание водорода и флокеночувствительность при изготовлении крупных поковок / П.В. Склюев // Технология тяжелого машиностроения: сб. науч. тр. – Свердловск: НИИ-тяжмаш Уралмашзавода, 1961 – С. 36–46.
6. Симаков, Ю.П. Влияние длительности изотермического отжига на содержание водорода в стали 30ХГСНМА / Ю.П. Симаков, Э.Б. Мерник // Металловедение и металлокерамические материалы: сб. науч. тр. – Пермь: Пермский политехнический институт, 1969. – № 51. – С. 96–100.

Поступила в редакцию 27 апреля 2010 г.