

05;12

О сенсорной диагностике механического состояния твердотельных материалов

© С.Д. Лазарев, Н.Е. Бабулевич, А.Е. Варфоломеев

Российский научный центр "Курчатовский институт",
123182 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 11 января 1999 г.)

Проведены исследования эффекта газовой выделения из твердотельных материалов при механическом нагружении и разрушении образца. Измерено количество выделяющегося водорода в зависимости от механического напряжения, приложенного к образцу при его ступенчатом нагружении. Регистрация выделяющегося водорода проводилась с помощью химических сенсоров при деформации образцов различных металлов (железо, никель, медь, алюминий и др.) и некоторых композитов на основе эпоксидной смолы в газовой среде при нормальном атмосферном давлении. Показано, что количество выделяющегося водорода возрастает при пластической деформации образца, достигая максимального значения при его разрушении. На основе полученных результатов развит метод сенсорной диагностики механического состояния твердотельных материалов. Развитый метод применен для диагностики механического состояния материала ротора центрифуги непосредственно в процессе ее работы.

Введение

Наличие газовых примесей в составе твердотельных материалов обусловлено главным образом присутствием различных газов в земной атмосфере либо газовым составом технологической среды, в которой осуществляется синтез того или иного материала. В кристаллах металлов атомы газообразных примесей сегрегированы, как правило, в дефектах кристаллической решетки: вакансиях, междоузлиях, дислокациях. Объединяясь, они могут стать зародышами газовых пузырьков внутри образца из металла. В керамических и стеклообразных материалах газообразные примеси могут находиться в порах вещества. Доминирующая роль среди различных газовых примесей в твердотельных материалах принадлежит водороду. Малые размеры атомов водорода и их высокая подвижность позволяют им легко проникать в кристаллическую решетку и мигрировать внутри нее. При механическом нагружении и разрушении твердотельного образца газовые примеси могут выделяться в окружающую среду. Об измерении количества выделяющегося из образца H_2 сообщалось в [1–3], однако довольно сложная методика регистрации малых количеств выделяющегося H_2 сделало проблематичным практическое применение этого явления для изучения механического состояния твердотельных материалов. Ситуация радикально изменилась с появлением нового класса датчиков — химических сенсоров, имеющих высокую чувствительность к тому или иному газу и способных работать как в вакуумных условиях, так и в различных газовых средах при нормальном атмосферном давлении [4,5]. Чувствительность полупроводниковых оксидных сенсоров на основе SnO_2 и сенсоров на основе структуры $Pd-SiO_2-Si$ к содержанию H_2 в газовой атмосфере достигает $10^{-5}\%$ (объемных). В оксидных сенсорах наличие H_2 в газовой среде приводит к изменению проводимости чувстви-

тельного элемента сенсорного датчика, в МДП (металл-диэлектрик-полупроводник) сенсорах присутствие H_2 в атмосфере приводит к изменению емкости $Pd-SiO_2-Si$ конденсатора или к изменению напряжения смещения $C-V$ -характеристики при стабилизации емкости структуры.

В настоящей работе приводятся результаты исследования эффекта газовой выделения из твердотельных материалов в широкой области механических напряжений, приложенных к образцу. Один из основных аспектов приведенных исследований — поиск корреляции между механическим состоянием материала образца и характером газовой выделения при его нагружении.

Экспериментальная часть и результаты

Были исследованы образцы из различных металлов и сплавов, а также из некоторых полимеров. Измерение количества выделяющегося при деформации образцов водорода проводилось в большинстве опытов с помощью $Pd-SiO_2-Si$ сенсора, в некоторых экспериментах использовался оксидный сенсор на основе SnO_2 .

Установка для проведения экспериментов приведена на рис. 1. Исследуемый образец размещался в герметичной камере и подвергался деформации одноосного растяжения или кручения. Газ (водород), выделяющийся из образца при его деформации, с помощью транспортного газа-носителя (гелия), циркулирующего в системе, попадал в измерительную камеру с размещенным в ней сенсорным датчиком. Сигнал сенсора регистрировался с помощью двухкоординатного самописца или осциллографа. Для калибровки установки и ускорения процесса десорбции H_2 с чувствительного элемента сенсора использовались газовые смеси $He + H_2$ известной концентрации и смесь гелия с воздухом (10%), которые

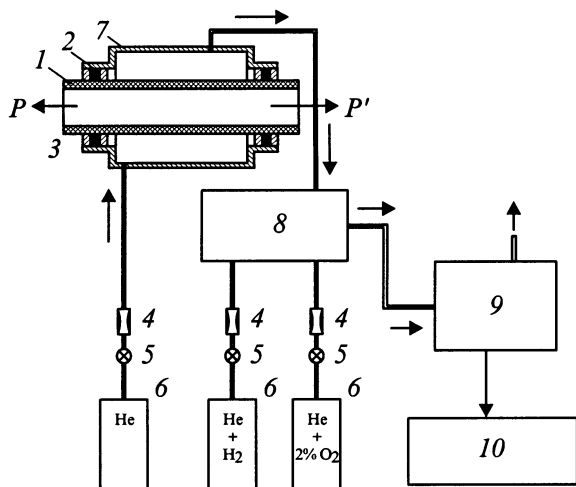


Рис. 1. Блок-схема установки для диагностики механического состояния твердотельных материалов: 1 — образец, 2 — герметичная прокладка, 3 — устройство для деформации образца, 4 — стабилизатор расхода газа, 5 — редуктор, 6 — баллон с газом, 7 — герметичная камера, 8 — переключатель газовых потоков, 9 — камера с сенсором, 10 — регистрирующее устройство.

попадали в измерительную камеру из газовых баллонов через стабилизатор газового потока.

Измерение количества H_2 проводилось с помощью анализа фронта нарастания сигнала сенсора при попадании H_2 в камеру. Калибровочная кривая отражала зависимость производной сигнала сенсора по времени в начальный момент формирования сигнала (при $t \rightarrow 0$) от массы водорода, попавшего в камеру. Такой (динамический) метод измерения позволял существенно уменьшить время измерения по сравнению со случаем, когда измеряется амплитудное значение сигнала сенсора. Кроме этого, значительно расширяется динамический диапазон измеряемых масс H_2 [5]. Образцы имели форму прямоугольных пластин размером $18 \times 8 \times 2$ mm. Часть экспериментов была проведена на образцах в форме трубок с внешним диаметром 7 mm, внутренним диаметром 6 mm и длиной 150 mm. Для одноосного растяжения образцов использовалась стандартная "разрывная машина". Для создания деформации кручения образца была изготовлена специальная установка. Измерение количества выделяющегося H_2 проводилось при быстром ступенчатом нагружении образца.

Многочисленные эксперименты, проведенные с образцами различных металлов (Fe, Ni, Cu, Al и др.) и сплавов при их ступенчатом нагружении, показали, что выделение H_2 начинается при пластической деформации образца, его количество возрастает с ростом приложенного механического напряжения, достигая максимума при разрушении образца. При малых упругих деформациях образца количество выделяющегося H_2 близко к нулю (меньше чувствительности установки). Типичные результаты одного из экспериментов показаны на рис. 2.

Исследовались две серии (A и B) идентичных образцов из нержавеющей стали с разными прочностными характеристиками. Поверхность образцов серии A была специально поцарапана, царапины играли роль концентраторов напряжения. Таким образом механическая прочность образцов серии A была уменьшена, они разрушались при меньших (по сравнению с образцами серии B) значениях разрывной силы. Зависимость механического напряжения, приложенного к образцу, от времени показана на рис. 2, A, зависимость реального сигнала сенсора от времени при изменении механического напряжения для образцов серии A показаны на рис. 2, B (штриховые кривые соответствуют десорбции H_2 из чувствительного элемента сенсора при подаче в измерительную камеру смеси He + 10% воздуха). На рис. 2, C показана зависимость сигнала сенсора от времени для образцов серии B. Из кривых, приведенных на рис. 2, видно, что эмиссия H_2 из образцов серии A начинается раньше, чем из образцов серии B. Чем меньше механическое напряжение, при котором происходит разрушение образца, тем меньше механическое напряжение, при котором начинается эмиссия H_2 из образца. Анализ экспериментальных данных, полученных при исследовании различных металлов и сплавов, позволяет сделать вывод, что начало газовыделения из образца при его механическом нагружении свидетельствует о начале пластической деформации образца и может служить предвестником его механического разрушения.

Эффект газовой выделению при механической деструкции полимеров хорошо известен [6]. Он наблюдался с использованием масс-спектрометра в условиях глубокого вакуума. Различные летучие продукты, чье происхождение является результатом разрыва химических связей напряженного образца, были зарегистрированы

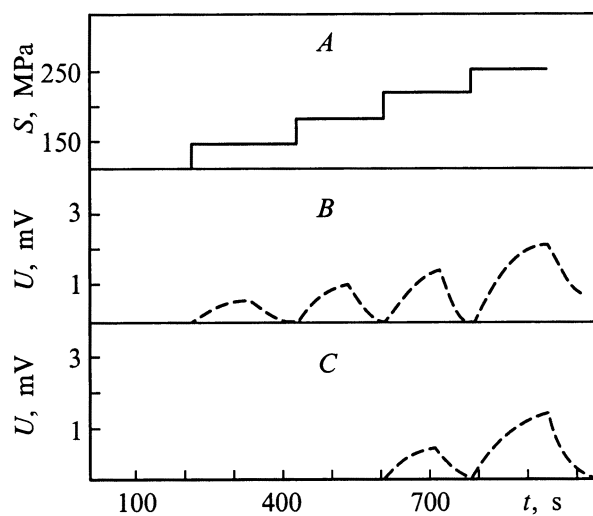


Рис. 2. Выделение H_2 из твердотельных материалов при ступенчатом нагружении образца. Штриховая кривая — сигнал сенсора при инъекции He + 2% O_2 в камеру ("кривая десорбции").

в составе выделяющихся газов. Существенную роль в этом процессе играют свободные радикалы, которые вследствие своей большой химической активности инициируют вторичные химические реакции. Следует отметить, что в условиях глубокого вакуума рекомбинация радикалов затруднена, поэтому состав газообразных продуктов, регистрируемых при нормальном атмосферном давлении с помощью химических сенсоров, может отличаться от состава, определенного с использованием масс-спектрометра. Эксперименты с некоторыми полимерами и на основе эпоксидной смолы, проведенные нами, показали, что среди выделяющихся газов при деформации и разрушении образцов присутствует водород. Определение состава других выделяющихся газов с помощью химических сенсоров нами не проводилось.

Экспериментально были исследованы образцы из графитовых нитей, скрепленных эпоксидной смолой. Такие образцы имеют анизотропию прочности, обусловленную ориентацией нитей относительно геометрической оси образца. Обычно значения механического напряжения, приводящие к разрушению образца, при его растяжении вдоль направления, совпадающего с осью ориентации образца, и в поперечном направлении отличаются друг от друга на несколько порядков по величине. Исследуемые нами образцы были подвергнуты деформации кручения, при этом ось кручения либо совпадала с осью ориентации образца либо была перпендикулярна ей. При деформации и разрушении образца с помощью сенсорного датчика определялось количество водорода, выделяющегося из образца. Зависимость количества выделяющегося H_2 от механического момента кручения показана на рис. 3 для двух образцов, в одном из которых (образец 1) ось ориентации образца совпадала с осью кручения, а в другом (образец 2) была перпендикулярна ей.

Из рис. 3 видно, что выделение H_2 для образца 1 начинается при большем значении механического момента и количество выделившегося H_2 более чем в 10 раз больше, чем для образца 2. Анализ экспериментальных данных по исследованию образцов из полимеров позволяет сделать вывод, что, как и в случае с металлами, начало газовой выделения из образца при его деформации свидетельствует о начале процесса его разрушения. Чем раньше в зависимости от величины механического напряжения образца начинается газовой выделение, тем меньше величина механического напряжения, при котором образец разрушается.

Было бы весьма заманчивым применить развитый метод для диагностики предразрушающего состояния материалов изделий и конструкций непосредственно в процессе их эксплуатации. В качестве возможных вариантов применения метода нами рассматривался проект развития системы диагностики механического состояния рельсовых путей железных дорог при движении поездов. Другой проект — диагностика механического состояния наиболее напряженных участков в конструкциях летательных аппаратов в процессе их полета. Однако осу-

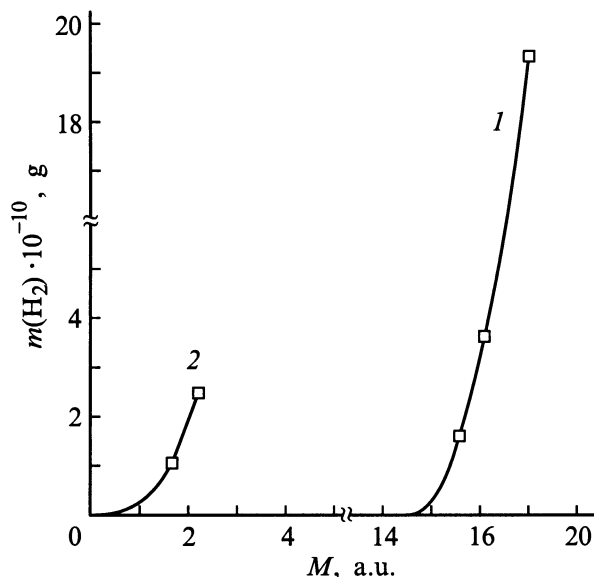


Рис. 3. Зависимость количества выделившегося H_2 из пластика на основе эпоксидной смолы от механического момента кручения образца.

ществление этих проектов требует больших финансовых затрат. В настоящей работе сделана попытка применить развитый метод для диагностики предразрушающего состояния деталей центрифуги в процессе ее эксплуатации. Силы, возникающие при вращении ротора центрифуги, вызывают механические напряжения материалов. При больших скоростях вращения ротор может разрушиться. В работе сделана попытка прогнозировать это событие, анализируя экспериментально полученные данные о количестве выделившегося H_2 в зависимости от частоты вращения ротора. Метод измерения малых количеств H_2 в вакуумной камере, в которой вращается центрифуга, основан на применении Pd-SiO₂-Si сенсора.

Эксперименты проводились на стенде испытаний деталей центрифуг. Исследуемые образцы были изготовлены из специального пластика и имели форму кольца. Они являлись элементами корпуса центрифуги. Характерные размеры колец: внешний диаметр 130 mm, внутренний диаметр 124 mm, высота кольца 18 mm. Образец в форме кольца размещался на цилиндрическом столике в кольцеобразной канавке, соответствующей форме и размеру образца. Столик опирался на иглу и вращался при включении электрического генератора. Вся сборка размещалась в стальной камере, откачиваемой вакуумным насосом до давления 10 Torr. Отключение вакуумного насоса на 5–7 min практически не приводило к изменению давления в камере. Режим изменения частоты вращающегося образца, задаваемый генератором, ступенчатый, с шагом 100 Hz. Для изменения частоты вращения на 100 Hz требовалось несколько секунд. Измерение количества выделяющегося из материалов H_2 проводилось с помощью сенсора на основе структуры Pd-SiO₂-Si,

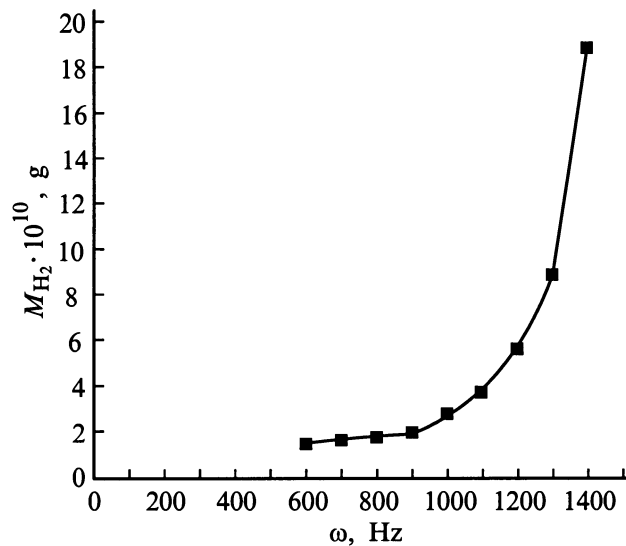


Рис. 4. Зависимость количества выделившегося H_2 из материала центрифуги от частоты вращения ротора.

имеющего хорошие чувствительность и селективность к H_2 в бескислородной среде. Использовался МДП сенсор емкостного типа, его температура $180 \pm 0.1^\circ C$ поддерживалась постоянной независимо от условий окружающей среды. Для реализации динамического режима измерений сенсор был размещен в отдельной измерительной камере, которая могла сообщаться с основной камерой при открытии клапана. Размеры измерительной камеры и коммуникаций были выбраны такими, чтобы выравнивание давления в обеих камерах при открытии клапана происходило за малое время по сравнению с характерным временем сенсора τ_s (при малых парциальных давлениях H_2 величина τ_s составляет десятки секунд). Это обеспечивало при открытии клапана подачу на чувствительный элемент сенсора импульса концентрации с длительностью переднего фронта $\tau \ll \tau_s$ и позволяло проводить измерения в динамическом режиме. Зависимость производной сигнала сенсора по времени в начальный момент времени от давления H_2 в камере имеет линейный характер в диапазоне давлений H_2 от 10^{-4} до $5 \cdot 10^2$ Торг. С помощью калибровочной кривой в дальнейшем определялось количество H_2 , выделяющееся при нагружении образца. Измерения проводились на каждой ступени изменения частоты вращения образца 100 Hz при выключенном вакуумном насосе. После процедуры измерения H_2 удалялся из камер с помощью вакуумного насоса.

Зависимость количества выделившегося H_2 от частоты вращения одного из образцов показана на рис. 4. Выделение H_2 было зафиксировано при частоте вращения 500 Hz, с ростом частоты вращения количество выделяющегося H_2 сильно возрастало, на частоте 1400 Hz образец разрушился.

Подобные исследования были проведены на партии из 20 идентичных образцов. Выделение H_2 при разных частотах вращения для разных образцов наблюдалось лишь на четырех образцах, и все четыре образца с увеличением частоты вращения до 1400 Hz разрушились. При исследовании остальных образцов этой партии выделения H_2 не наблюдалось при изменении частоты вращения от 0 до 1500 Hz, образцы в этом диапазоне частот вращения не разрушались. Аналогичные результаты были получены и при исследовании других партий образцов. Это позволило сделать вывод, что выделение H_2 , количество которого возрастает с увеличением частоты вращения образца, служит предвестником разрушения образца. По-видимому, некоторые образцы имели дефекты структуры, что привело к появлению внутренних механических напряжений и уменьшению прочности. Вследствие этого разрушение таких образцов происходит при малых частотах вращения. Выделение H_2 , наблюдаемое задолго до полного разрушения образца, может быть связано с актами разрушения малых областей образца. Этот процесс в будущем будет специально исследован.

Метод диагностики предразрушающего состояния материалов, основанный на измерении с помощью химических сенсоров количества выделяющегося H_2 при испытаниях образцов в условиях, близких к условиям их последующей эксплуатации, может быть полезен для осуществления контроля за механическим состоянием отдельных фрагментов и деталей центрифуги в технологическом цикле их изготовления. При некоторой модификации метод может быть использован для контроля за механическим состоянием материалов центрифуги непосредственно в процессе их эксплуатации.

Заключение

Основные особенности эффекта газовой выделения из твердотельных материалов при их нагружении являются общими для различных металлов и полимеров. Полученные результаты могут служить основой для создания системы сенсорной диагностики механического состояния твердотельных материалов. Применение химических сенсоров позволяет в принципе осуществлять контроль механического состояния материалов в изделиях, эксплуатируемых как в вакуумных условиях, так и в различных газовых средах при нормальном атмосферном давлении. Развиваемый метод диагностики механического состояния твердотельных материалов, физической основой которого служит эффект эмиссии газов из образца при его механическом нагружении и повреждении, может быть весьма полезен для применения в производственных условиях, особенно в тех случаях, когда достоверность данных, полученных с помощью традиционных методов, недостаточно высока. Химические сенсоры, применяемые для реализации метода, относительно дешевы, имеют малые размеры ($\sim 1 \text{ mm}^3$), просты в эксплуатации. Развиваемая ме-

тодика, основанная на измерении количества выделяющегося из деформированного образца газа, позволяет проводить исследования в условиях больших акустических и электромагнитных помех. Для функционирования химических сенсоров не требуется непосредственного физического контакта датчика с исследуемым образцом, поэтому метод может быть применен для диагностики механического состояния материалов движущихся деталей машин и механизмов непосредственно в процессе их эксплуатации. Малые размеры химических сенсоров позволяют в принципе решить проблему локализации механических повреждений в исследуемых материалах.

Список литературы

- [1] *Donovan D.A.* // Metallurgical Transactions A. 1976. Vol. 7. P. 1677–1683.
- [2] *Wert C.A.* // Hydrogen in Metals / Ed. G. Alefeld, J. Volkl. Berlin: Springer, 1978. P. 369–378.
- [3] *Севастьянов В.С., Зув Б.К., Бабулевич Н.Е.* и др. // Физико-химическая механика материалов. 1990. № 4. С. 47–50.
- [4] *Lundstrom I.* // Sensors & Actuators. 1981. N 1. P. 403–427.
- [5] *Babichev A., Babulevich N., Lazarev S.* et al. // Sensors & Actuators. 1993. N 13–14. P. 362–365.
- [6] *Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е.* // УФН. 1972. Т. 106. С. 193–228.