

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ АЛЮМИНИЯ И ЕГО ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ

Денисов Е.А.*, Компаниец Т.Н., Курдюмов А.А., Аверьянов Д.С.

Санкт-Петербургский государственный университет, Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока,

198504 Россия, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1

* Fax +7(812) 428-44-49, E-mail: e.denisov@paloma.spbu.ru

Введение

Алюминий и его сплавы широко используются в современной технике благодаря малой плотности в сочетании с хорошими механическими свойствами, технологичностью и низкой стоимостью. В водородной энергетике алюминий также может найти применение благодаря наличию на его поверхности прочной пассивирующей оксидной пленки. Однако именно пленка Al_2O_3 , образуемая уже при давлениях кислорода $1,33 \cdot 10^{-5}$ Па [1], а также малая растворимость водорода [2-5], создают серьезные проблемы при исследовании параметров взаимодействия водорода с алюминием.

В настоящей работе был применен метод концентрационных импульсов водорода [6], позволяющий определять параметры проникновения водорода в металлах с учетом объемных и поверхностных процессов. Исследования проводились при температурах 573-698 К. Для создания заметной концентрации водорода в алюминии был использован тлеющий разряд в атмосфере водорода.

Методика эксперимента

В качестве образца использовалась алюминиевая мембрана (99,5 вес.%) толщиной $0,5 \cdot 10^{-3}$ м и диаметром $3,5 \cdot 10^{-2}$ м. Конструкция уплотнения мембраны позволяла проводить нагрев до 723 К в течение длительного времени.

Электроды, помещенные с обеих сторон образца, позволяли создавать тлеющий разряд в водороде и таким образом облучать обе стороны образца потоками ионов водорода. С помощью термического диссоциатора в виде вольфрамовой нити, можно было при необходимости организовать поток атомов водорода на одну из сторон образца.

Идея МКИ заключается в создании на входной стороне мембраны прямоугольных импульсов концентрации со скважностью 2 (меандров). Это условие может быть реализовано при периодическом включении и выключении атомизатора или тлеющего разряда на входной стороне мембраны. Критерием выбора модели служит совпадение эксперимен-

тальной временной зависимости проникающего потока и расчетной.

Результаты

Опыты с молекулярным водородом показали, что при температуре образца до 673 К и давлении водорода на входной стороне мембраны до 6650 Па не наблюдается заметного проникающего потока сквозь образец. Использование раскаленной вольфрамовой нити в качестве атомизатора позволило обеспечить поток атомов водорода на поверхность образца величиной порядка $10^{19} H^0/m^2 \cdot s$. Однако при температуре 673 К облучение входной стороны атомами H^0 не приводило к появлению заметного проникающего потока.

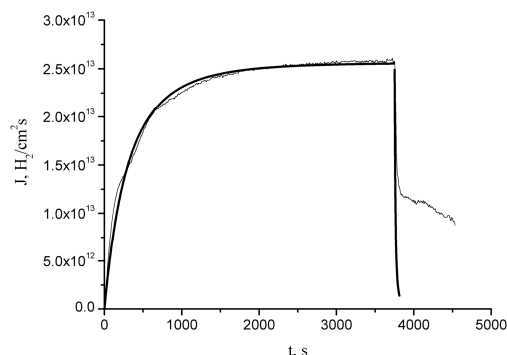


Рис.1. Кинетическая кривая установления стационарного потока при включении и последующим выключении тлеющего разряда на входной стороне ($T=648$ К). Тонкая волнистая линия – экспериментальная зависимость, жирная плавная линия – теоретическая.

При зажигании самостоятельного тлеющего разряда с входной стороны мембраны было обнаружено появление значительного проникающего сквозь мембрану потока. Типичная кинетическая кривая установления стационарного потока при 648 К приведена на рис.1 (тонкая зашумленная линия). После достижения стационара разряд выключался и наблюдался спад проникающего потока. В приведенной кривой обращает на себя внимание явная асимметрия переднего и заднего

фронтов (т.е. кинетики роста потока при включении и спада при выключении разряда).

При исследовании алюминия МКИ нам пришлось прибегнуть к следующему приему. Вначале на входной стороне мембраны зажигался тлеющий разряд в атмосфере водорода с плотностью тока на образец $I_0=59\text{A}/\text{м}^2$. После достижения стационарного потока водорода через мембрану, было организовано изменение тока в разряде по закону $I(t)=I_0+\Delta I(t)$, где $\Delta I(t)$ – добавочный ток периодически меняющийся по закону прямоугольных импульсов (меандров). В результате временная зависимость проникающего потока имеет вид периодически меняющейся малой добавки на фоне значительного постоянного потока (рис.2). За счет периодичности установившегося процесса имеется возможность усреднения кривых по нескольким периодам.

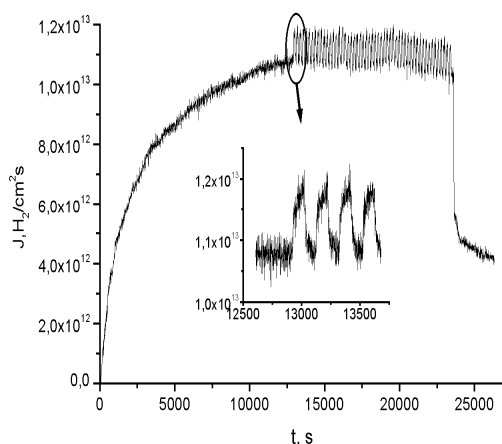


Рис.2. Кинетика проникающего потока при реализации метода концентрационных импульсов ($T=598\text{K}$).

Обсуждение

Для описания кинетических кривых установления стационарного потока через нами была выбрана модель затрудненной десорбции на обеих сторонах мембраны (модель потенциального ящика):

$$\frac{\partial C}{\partial t}l = J_{ab} - b_1^*C^2 - b_2^*C^2, \quad J_{perm} = b_2^*C^2$$

Здесь t – время, C – концентрация водорода, $b_{1,2}^*$ – константы скорости десорбции с входной и выходной поверхности, J_{ab} – абсорбционный поток водорода на входной стороне, J_{perm} – проникающий поток водорода, l – толщина мембраны.

Расчеты по модели показывают, что с ее помощью можно описать различия в переднем и заднем фронте, а также удовлетворительно описать характер переднего фронта (рис.1). Полученное при аппроксимации усредненное

значение константы скорости десорбции составило величину порядка $b^*=8\cdot 10^{-28}\text{м}^4/\text{с}$.

При обработке результатов, полученных МКИ, были рассмотрены различные модели.

Модель потенциального ящика, дополненная введением обратимого захвата водорода в объеме мембраны, позволила удовлетворительно описать экспериментальные зависимости. Однако для достижения полного соответствия кривых было необходимо учесть ограниченную скорость диффузии водорода в алюминии.

Обработка результатов по этой модели, позволила определить температурную зависимость коэффициента диффузии водорода в алюминии:

$$D=(4\pm 2)\cdot 10^{-4}[\text{м}^2/\text{с}]\cdot \exp(-(50\pm 4)[\text{кДж/моль}]/RT).$$

Из-за того, что исследуемый интервал температур составлял всего 125K , определить энергию активации остальных процессов оказалось невозможным. В интервале исследованных температур ($573\text{--}698\text{K}$) константа скорости десорбции составила величину порядка $b^*\approx 1,5\cdot 10^{-28}\text{м}^4/\text{с}$, константа скорости захвата на ловушки $r\approx 0,1\text{с}^{-1}$, константа скорости высвобождения $b\approx 0,2\text{с}^{-1}$.

Были проведены исследование защитных свойств пленки алюминия, нанесенной на мембрану из нержавеющей стали. Оказалось, что при температуре 673K и давлении 33250Па водородопроницаемость мембраны $12\text{X}18\text{H}10\text{T}$ толщиной $0,2\text{мм}$ снижается более чем на два порядка за счет нанесения пленки алюминия

Литература

1. W.S. Epling, C.K.Mount, G.B.Hoflung et al., Appl.Surf.Sci. 126(1998) 235.
2. M. Ichimura, H. Katsuta, Y. Sasajima, M. Imabayashi, J. Phys. Chem. Solids 49 (1988) 1259.
3. R.Y. Lin, M. Hoch, Met. Trans. A 20A (1989) 1785.
4. M. Ichimura, Y. Sasajima, M. Imabayashi, Mater. Trans., JIM 33 (1992) 449.
5. M. Ichimura, Y. Sasajima, Mater. Trans., JIM 34 (1993) 404.
6. I.E.Gabis, Tech. Phys. 44(1) (1999) 90.