

ПРОНИЦАЕМОСТЬ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ МЕТАЛЛЫ: ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Примаков Н.Г.*., Казарников В.В., Руденко В.А.

Государственный научный центр Российской Федерации Физико-Энергетический Институт им. А.И. Лейпунского

пл. Бондаренко 1, Обнинск, 249033 Россия

*Факс: (08439) 9-85-82, E-mail: konobeev@ippe.ru

Введение

Изучение параметров проницаемости изотопов водорода через металлы представляет большой практический интерес, как для науки, так и для предсказания поведения материалов в установках типа ITER.

Однако при экспериментальном получении и обработке данных по проницаемости водорода и трития встречается довольно много явлений, трудно поддающихся объяснению. Так, например, показано, что при изучении зависимости проницаемости металлов для рассматриваемых газов от давления P_0 на входной стороне мембран (при нахождении выходной стороны в вакууме $P_{вых}=0$) наблюдаются отклонения от теоретической зависимости потока, предложенной Ричардсоном с соавторами [1]:

$$J_m = \frac{F\eta}{\delta} \cdot (\sqrt{P_0} - \sqrt{P_{вых}}) \quad (1)$$

где J_m – поток газа через мембрану, P_0 и $P_{вых}$ – давление водорода на входной и выходной сторонах мембраны, соответственно, $\eta=DS$ – проницаемость материала для данного вида газа при $P_0 = 1$ атм. при $P_{вых} = 0$; F – площадь мембраны, S – растворимость газа в металле при давлении газа, равном 1 атм; D – коэффициент диффузии газа в металле; δ – толщина мембраны.

Особенно заметны отклонения в зависимости значений потока $J_{изм}$ от указанной в уравнении (1) зависимости от P_0 и δ при низких давлениях водорода на входной стороне мембраны. Для описания этих отклонений в литературе приводятся различные эмпирические формулы [2], а также и феноменологическое описание этих явлений. Однако реального физического процесса, приводящего к подобным отклонениям, на наш взгляд, до сих пор не найдено.

В настоящей работе сделана попытка объяснить большую часть наблюдающихся отклонений в величинах $J_{изм}$ от J_m тем, что вакуумные трубопроводы, и трубопроводы,

подводящие газ к изучаемому материалу, являются фактически газовыми мембранами, соединенными последовательно с изучаемой.

Вывод уравнения потока водорода через мембрану

Рассмотрим измерение проницаемости через мембрану, газ к которой подводится слева по трубке 1 и отводится по трубке 2 справа (см. рис. 1). Пусть на входе в трубку 1 давление газа равно P_0 , на входной поверхности мембраны давление равно P_1 , с выходной стороны мембраны давление равно P_2 и на выходе из трубки 2 давление равно $P_{вых} = 0$. Предположим, что измерения ведутся в установившемся режиме. Тогда поток газа будет в любом сечении одинаковым (см. рис.1), и равен измеряемому $J_{изм}$.

$$J_{изм} = J_1 = J_m = J_2. \quad (2)$$

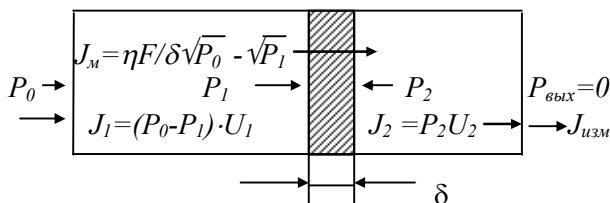


Рис.1. Схема определения проницаемости водорода через мембрану, J_1 , J_2 и J_m – потоки газа через трубки 1 и 2 и мембрану, соответственно, U_1 , U_2 – проводимости трубок 1 и 2.

Из уравнения (2) можно получить связь между параметрами системы: η , δ , P_0 , U_1 и U_2

$$P_0 = AJ_{изм}^2 + BJ_{изм}^{3/2} + CJ_{изм}, \quad (3)$$

где

$$A = \left(\frac{\delta}{\eta F} \right)^2, \quad B = \frac{2\delta}{\eta F \sqrt{U_2}}, \quad C = \frac{(U_1 + U_2)}{U_1 \cdot U_2}.$$

Из уравнения (3) следует, что только в случае если $U_1 \rightarrow \infty$ и $U_2 \rightarrow \infty$ измеренное значение $J_{изм}$ соответствует его истинному значению, т.к. в этом случае $A \rightarrow 0$ и $B \rightarrow 0$ и

$$J_{изм} \approx \frac{\eta F}{\delta} \sqrt{P_0} \quad (4)$$

в соответствии с уравнением Ричардсона [1].

Обсуждение результатов

В качестве примера применимости выведенных выше уравнений к анализу данных по проницаемости рассмотрим результаты измерения зависимости потока водорода от давления на входной стороне через ниобий [3] (рис.2а), а также зависимость потока водорода при постоянном давлении от толщины мембраны никеля (рис. 2б). Из рисунков 2а и 2б видно, что ни в одном случае не наблюдается линейной зависимости ни от корня из давления (рис. 2а), ни от обратной величины толщины мембраны (рис. 2б), что не согласуется с уравнением (1) Ричардсона.

Обработка вышеприведенных данных по уравнению (3) показала, что для ниобия $1/U_1=0$, $1/U_2 \neq 0$ и, следовательно, ограничение потока, ответственного за нелинейный ход зависимости на рис.2а, осуществляется на выходной стороне мембраны, а для никеля (рис.2б) $-1/U_2=0$ и $1/U_1 \neq 0$, т.е. поток водорода ограничен на входной стороне мембраны. Анализ уравнения (3) показывает, что для ниобия, в случае ($U_1 \rightarrow \infty$), зависимость (рис. 2а) должна спрямляться в координатах:

$$\frac{\sqrt{P_0}}{J_{H_2M}} = f\left(\frac{1}{\sqrt{J_{H_2M}}}\right), \quad (4)$$

а для никеля при $U_2 \rightarrow \infty$ в координатах:

$$\frac{P_0}{J_{H_2M}} = f(J_{H_2M}). \quad (5)$$

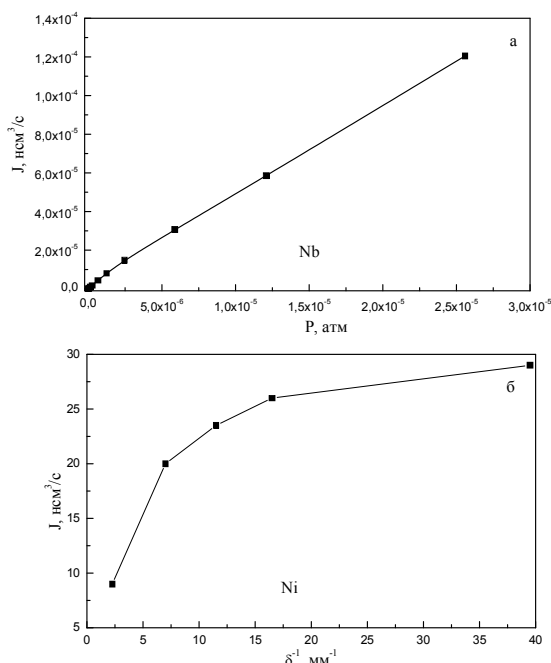


Рис.2. Зависимость потока водорода через Nb от давления (а) и через Ni от толщины мембраны (б) по данным [3] и [2], соответственно.

Эти зависимости приведены на рис.3а и 3б, из которых видно, что в обоих случаях линейные соотношения выполняются достаточно хорошо.

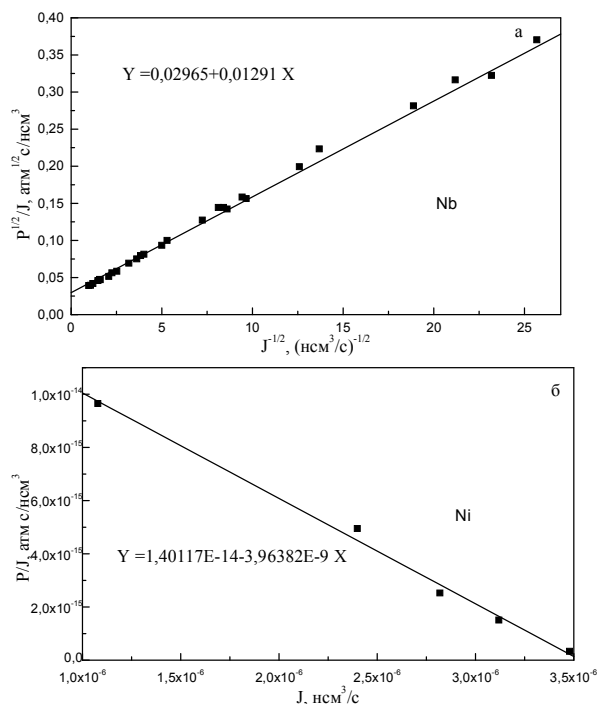


Рис.3. Зависимость потока водорода через Nb (а) и через Ni (б) в координатах уравнений (4) и (5), соответственно.

Выводы

Предложена методика определения стороны мембраны (входной или выходной), ответственной за отклонение от закона Ричардсона при определении проницаемости водорода через металлы и сплавы.

Литература

1. Richardson O.N., Nicol J., Parnell T., The diffusion of hydrogen through hot platinum // Phil. Mag., 1904, v. 8, p. 1.
2. Гельд П.В., Рябов В.А., Водород в металлах и сплавах, М.: Металлургия, 1974.
3. Yamawaki M., Namba M., Kiyoshi T., Kanno M. Surface effects on hydrogen permeation through niobium. JNM, v.122&123, (1984), p.1573.