

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ ВОДОРОДА В РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ С ПОМОЩЬЮ АБСОЛЮТНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ЕГО КОНЦЕНТРАЦИИ В ТВЕРДОЙ ПРОБЕ

Полянский А.М.¹, Полянский В.А.², Попов-Дюмин Д.Б.¹

1)- ООО «НПК Электронные и Пучковые Технологии» СПб, ст.Броневая,6, Россия, 198188,

²- СПб Политехнический Университет, СПб, ул. Политехническая, 29, Россия, 195259

¹ факс (812) 555 63 41, e-mail: info@electronbeamtech.com

Введение

Разработан метод анализа экспериментальных динамических кривых высокотемпературной вакуум-экстракции, который позволяет определить энергию связи и постоянные диффузии водорода в исследуемом образце.

Экспериментальные результаты получены с помощью измерительного комплекса [1], позволяющего проводить абсолютные измерения динамических кривых высокотемпературной вакуум-экстракции водорода из твердой пробы.

Основные результаты

Метод основан на математическом моделировании процесса нестационарной диффузии водорода в твердой пробе при ее медленном нагревании до температуры ниже точки плавления.

Исследованы образцы, имеющие форму цилиндра и параллелепипеда.

Нагревание образцов происходит в вакуумированном экстракторе из кварцевого стекла, стенки экстрактора поддерживаются при постоянной температуре T_0 . Нагрев образца происходит за счет теплового излучения стенок экстрактора. График зависимости температуры образца от времени прогрева в экстракторе приведен на рис.1. для цилиндрического образца стандартной формы [2] (масса 2г) время прогрева образца составляет около 40 мин. Зависимость температуры от времени при прогреве почти линейная.

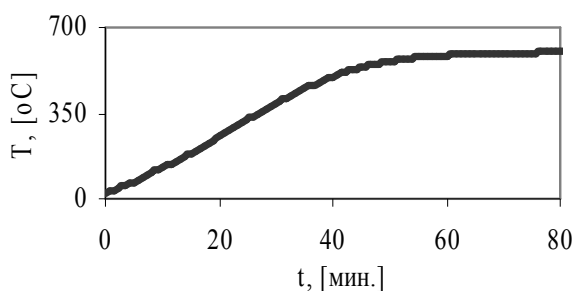


Рис.1. Зависимость температуры образца от времени прогрева

Уравнение нестационарной диффузии водорода в образце

$$\Delta C = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t}, \quad C|_S = 0, \quad C|_{t=0} = C_0, \quad (1)$$

где C - концентрация водорода в образце, $D = D_0 \cdot \exp(-\frac{u}{kT})$ - коэффициент диффузии водорода в металле, u - энергия связи, D_0 - константа диффузии, k - постоянная Больцмана.

С учетом формы образца, при заданных граничных условиях, первый член ряда Фурье решения уравнения (1) имеет вид

$$C(x, y, z, t) = \frac{C_0 \pi^3}{8} \sin \frac{\pi x}{a} \cdot \sin \frac{\pi y}{b} \cdot \sin \frac{\pi z}{l} \cdot f_1 \quad (2)$$

где l, a, b - высота, ширина, глубина образца, функция $f_1(t, u, D_0)$ является решением уравнения

$$\dot{f}_1 + D_0 \cdot \exp(-\frac{u}{kT}) (\frac{\pi^2}{a^2} + \frac{\pi^2}{b^2} + \frac{\pi^2}{l^2}) f_1 = 0 \quad (3)$$

$$f_1(0, u, D_0) = 1$$

При проведении анализа прибор регистрирует полный поток водорода $q(t)$ через поверхность образца. Согласно закону Фика он равен:

$$q(t) = - \int_S D \frac{dC}{dn} dS, \quad (4)$$

После интегрирования по формуле (4) с использованием выражения (2) для C , получим

$$q(t) = \frac{16C_0}{\pi^2} \cdot \left[\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{l^2} \right] \cdot D_0 \cdot \exp(-\frac{u}{kT}) \cdot f_1. \quad (5)$$

При наличии в образце водорода с различными энергиями связи можно воспользоваться принципом суперпозиции.

Результаты математического моделирования для диффузионно-подвижного водорода в нержавеющей стали (а) и для водорода в алюминиевом сплаве (б) приведены на рис.2.

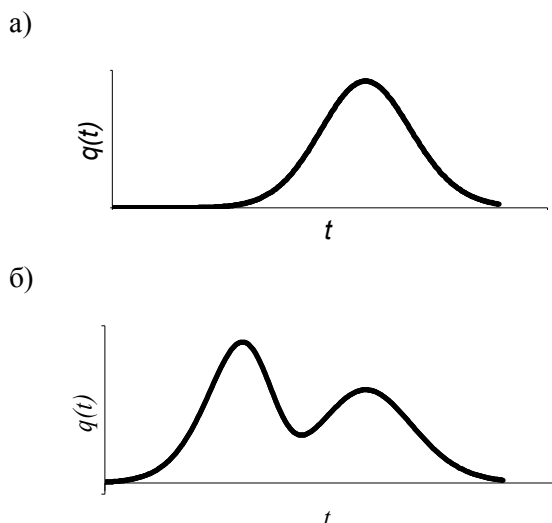


Рис.2.Результаты математического моделирования для образцов из нержавеющей стали и алюминиевого сплава.

Аппроксимация экспериментальных экстракционных кривых расчетными позволяет получить величины энергий связи u и констант диффузии D_0 для водорода, находящегося внутри пробы.

Основой измерительного комплекса, который использован для измерений экстракционных кривых, являются анализатор водорода АВ-1 и новый эталон потока для абсолютной калибровки анализатора.

АВ-1 включен в Гос.реестр средств измерений и выпускается серийно. Этот анализатор успешно используется для проведения анализов содержания водорода в заводской лаборатории Каменск-Уральского МК (в течение 5 лет). В лаборатории нашего предприятия разработаны методики измерений и выполнены анализы для широкого круга алюминиевых сплавов, сплавов титана, магния, сталей. Проведены также анализы для полупроводниковых материалов: кристаллического кремния, аморфных кремния и углерода, углеродных наноструктур.

Достигнута высокая точность измерений. Статистика каждой из кривых составляет около 30 тыс. точек.

Математическая обработка кривых производится системой цифровой регистрации анализатора.

Площадь под каждым максимумом кривой определяет содержание водорода с определенной энергией связи в твердом теле. Положение и ширина максимума определяют энергию связи и константу диффузии водорода. Для алюминиевых сплавов получены значения энергий связи в диапазоне 0,2 – 0,8 эВ. Для

титановых – 0,4-1,5 эВ.

Для абсолютной калибровки анализатора используется новый эталон потока водорода в вакуум. Временная зависимость потока водорода из эталона приведена на рис.3.

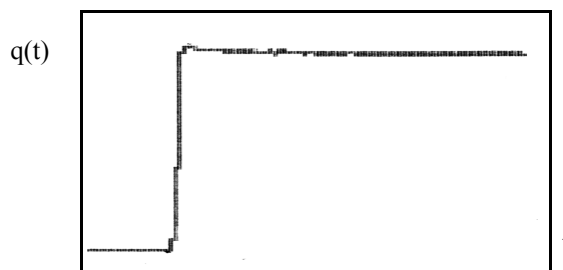


Рис.3. Осциллограмма потока водорода из эталона

Стабильность величины потока водорода – не хуже 2%. В течение 2004-2005г.г. во ВНИИМ им. Д.И.Менделеева проведены испытания эталона. Стабильность абсолютной величины потока в течении 8-ми месяцев около 1%. Аттестованное значение потока молекулярного водорода составило $(7,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-7} \text{ м}^3 \text{ Па/с}$ при доверительной вероятности 0,9.

Абсолютная погрешность всего измерительного комплекса на базе АВ-1 и эталона потока составляет не более 6%.

Задаваясь средними размерами зерна материала пробы, и зная абсолютное значение содержания водорода, можно оценить концентрацию дефектов различной природы, которые во многих металлах заполнены водородом. Для пробы из чистого алюминия мы получили, что водород заполняет все полости вдоль границ зерен при атмосферном давлении.

Разработанный метод анализа и измерительный комплекс применялись при исследованиях образцов, подвергавшихся термо-механическим нагрузкам и имеющим усталостные трещины.

Установлено, что в зоне разрушения концентрация водорода в несколько раз превышает среднее значение по образцу.

Литература

1. А.М. Полянский, В.А. Полянский, Д.Б. Попов-Дюмин. Применение метода высокотемпературной вакуум-экстракции водорода из металлических образцов для определения плотности дефектов структуры и энергии связи водорода в металлах // ISJAEЕ №01 2005 с.42-46.
2. ГОСТ 21132.1-98 АЛЮМИНИЙ И СПЛАВЫ АЛЮМИНИЕВЫЕ. Методы определения водорода в твердом металле вакуум-нагревом.

