

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНАЛИЗАТОРА АВ-1 ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВАКУУМНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ВОДОРОДА ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

А.М.Полянский¹, В.А.Полянский², Д.Б.Попов-Дюмин¹,
1- ООО «НПК ЭПТ», 2- СПб Политехнический Университет, С.-Петербург,
Россия
[E-mail:info@electronbaemtech.com](mailto:info@electronbaemtech.com)

Введение

Известен способ исследования дислокационной структуры твердых тел путем низкотемпературного насыщения металлов инертными газами (гелий, аргон и др.). При последующем нагревании образцов до различных температур исследовалась динамика газовой выделенности. По динамическим кривым газовой выделенности – экстракционным кривым – определены размеры пор и дислокаций, скорость движения дислокаций [1].

Мы предлагаем для решения подобных задач использовать метод высокотемпературной экстракции водорода. Этот газ всегда содержится в алюминиевых, магниевых, титановых сплавах и в сталях.

1. Описание экспериментов

Мы разработали анализатор водорода АВ-1, предназначенный для прецизионного анализа динамики экстракции водорода из твердой пробы. Внешний вид прибора представлен на рис.1.

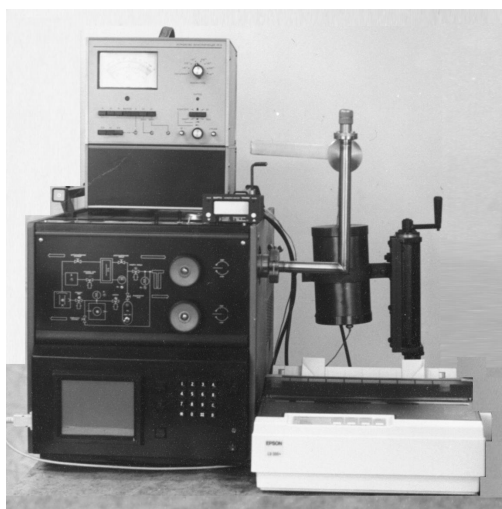


Рис.1. Анализатор водорода АВ-1

Принцип действия анализатора – масс-спектрометрический. Пробоподготовка состоит из вакуумного экстрактора и печи. В процессе анализа происходит постепенное нагревание металлического образца внутри экстрактора до температуры экстракции 400-800 °С. Выделившиеся при этом газы анализируются масс-спектрометром. Временная зависимость потока водорода фиксируется системой цифровой регистрации в виде экстракционной кривой.

Характерные экстракционные кривые изображены на рис.2. для чистого алюминия и рис.3. - для стали.

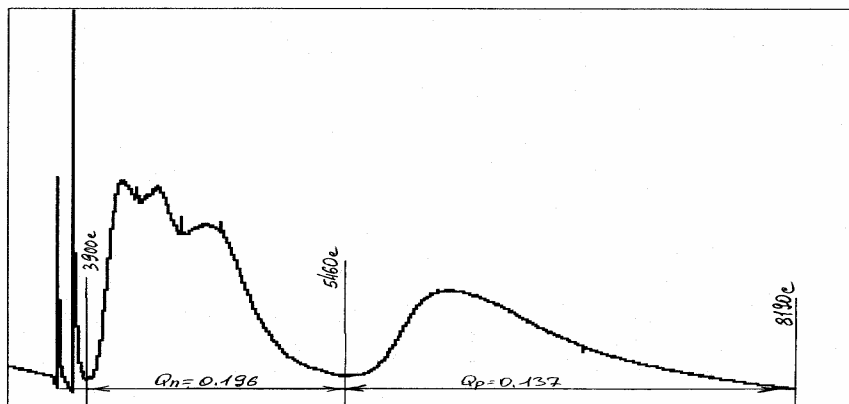


Рис.2. Экстракционная кривая для чистого алюминия

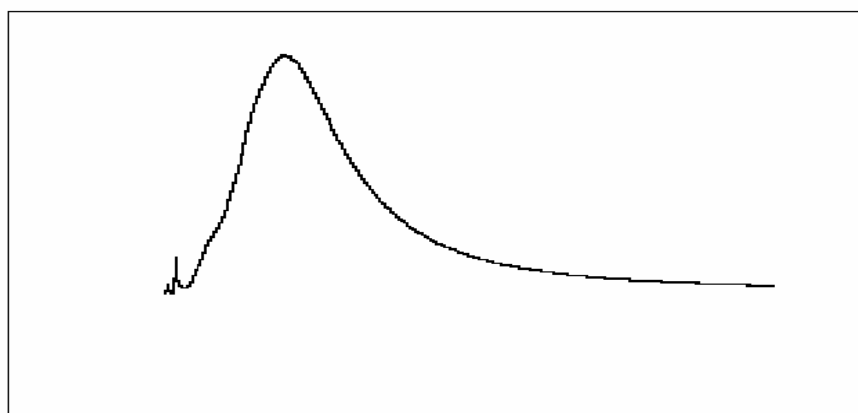


Рис.3. Экстракционная кривая для нержавеющей стали

Высокая чувствительность АВ-1 и представительная статистика (около 30 тыс. точек на одну кривую) позволяют увидеть на экстракционной кривой ряд максимумов. По положению максимума и его форме можно определить энергию связи и суммарный объем ловушек, которым соответствуют отдельные пики (см., например, рис.2.)

2. Моделирование процесса диффузии водорода в образце

Рассмотрим процесс диффузии водорода в образце при его нагревании в вакууме.

Образец имеет форму цилиндра (см. рис.4.).

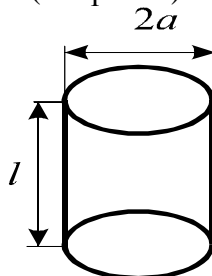


Рис.4. Образец для анализа

Стенки экстрактора выполнены из кварцевого стекла их температура поддерживается на постоянном уровне T_0 регулятором печки. Кварц обладает практически нулевой теплопроводностью, контакт образца и стенок экстрактора точечный, следовательно, теплопередача происходит только за счет излучения. Тепловой поток, поглощаемый образцом, составляет:

$$\frac{dQ}{dt} = sSe_i(T_0^4 - T^4), \quad (1)$$

где $s = 5,6687 \cdot 10^{-8}$ Вт/м²К⁴ - постоянная Стефана-Больцмана, S - площадь поверхности образца, T - температура образца, e_i - коэффициент поглощения, для алюминия он может быть представлен в виде формулы (2),

$$e_i = 7 \cdot 10^{-5} \cdot (T + 64,3). \quad (2)$$

Дебаевская температура для алюминия составляет 160°С, следовательно, в интересующем нас диапазоне температур теплоемкость от температуры зависит слабо и составляет $C = 1,15$ кДж/кг К. Поглощенное образцом тепло dQ увеличивает его температуру на dT ,

$$dQ = CrVdT, \quad (3)$$

где r - плотность, V - объем образца.

Из 1-3 следует уравнение нагрева образца

$$\frac{dT}{dt} = \frac{sS}{CrV} \cdot 7 \cdot 10^{-5} \cdot (T + 64,3)(T_0^4 - T^4). \quad (4)$$

Уравнение нестационарной диффузии водорода в образце

$$\Delta C = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (5)$$

$$C|_s = 0$$

$$C|_{t=0} = C_0$$

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

С учетом цилиндрической формы образца, при заданных граничных условиях первый член ряда Фурье для решения уравнения (5) имеет вид

$$C(r, z, t) = \frac{C_0 p}{0,836} \sin \frac{pz}{l} \cdot J_0(g_1 \frac{r}{a}) \cdot f_1(t, u, D_0) \quad (6)$$

где l, a - высота и радиус цилиндра, g_1 - первый корень уравнения $J_0(g_1) = 0$, функция $f_1(t, u, D_0)$ - решение уравнения

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + D_0 \cdot \exp(-\frac{u}{kT}) (\frac{p^2}{l^2} + \frac{g_1^2}{a^2}) f_1 = 0 \quad (7)$$

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

При проведении анализа прибор регистрирует полный поток водорода $q(t)$ через поверхность образца. Согласно уравнению диффузии он составляет

$$q(t) = - \int_s D \frac{dC}{dn} dS \quad (8)$$

После интегрирования (6) по формуле (8) для первого члена ряда получим

$$q(t) = 14,56 \cdot g_1 J_1(g_1) \cdot C_0 \cdot l \cdot \left[\frac{p^2 a^2}{2g_1^2 l^2} + 1 \right] \cdot f_1(t, u, D_0) \quad (9)$$

Интегрирование (7) при заданных константе диффузии D_0 и энергии активации u позволяет получить экстракционные кривые с одним максимумом изображенные на рис.5.

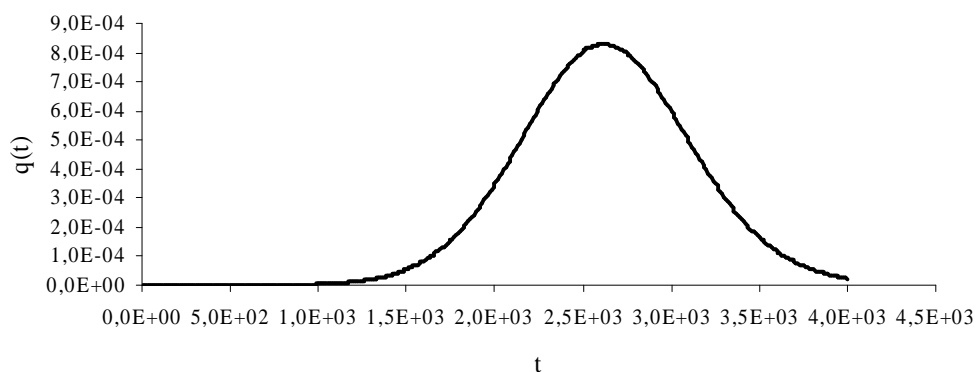


Рис. 6. Расчетная экстракционная кривая с одним максимумом

В случае если экспериментальная экстракционная кривая также одно-экстремальна (например, см. рис.3.), можно получить, используя расчетную кривую (9), энергию активации и константу диффузии для водорода, растворенного в металле.

В случае многоэкстремальных экстракционных кривых можно предположить, что водород находится в ловушках с различными энергиями активации и константами диффузии. Тогда, вследствие линейности уравнения диффузии, можно воспользоваться принципом суперпозиции. Сложив потоки водорода (9) для двух различных пар u, D_0 - получим двух экстремальные расчетные кривые, согласующиеся с экспериментальными.

Таким образом, определены значения пар u, D_0 для экспериментальной кривой Рис.2.. Расчетная двух-экстремальная кривая экстракции приведена на рис.6.

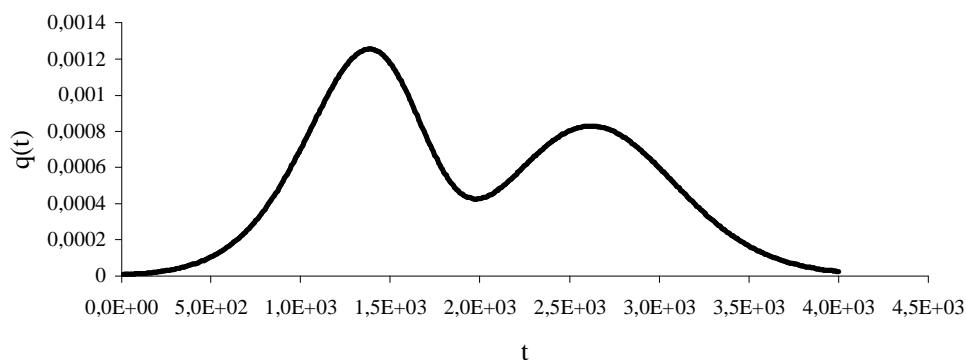


Рис. 6. Расчетная экстракционная кривая с двумя экстремумами

3. Обсуждение результатов

В результате обработки экспериментальных экстракционных кривых для алюминия и алюминиевых сплавов определен диапазон энергий активации ловушек. Он составляет от 0,2 до 0,8 эВ. Следовательно, химически связанного водорода в этих сплавах нет.

Острые максимумы, которые наблюдаются на ряде кривых экстракции (см. например, рис.7.) соответствуют взрывному характеру выбросов водорода из ловушек.

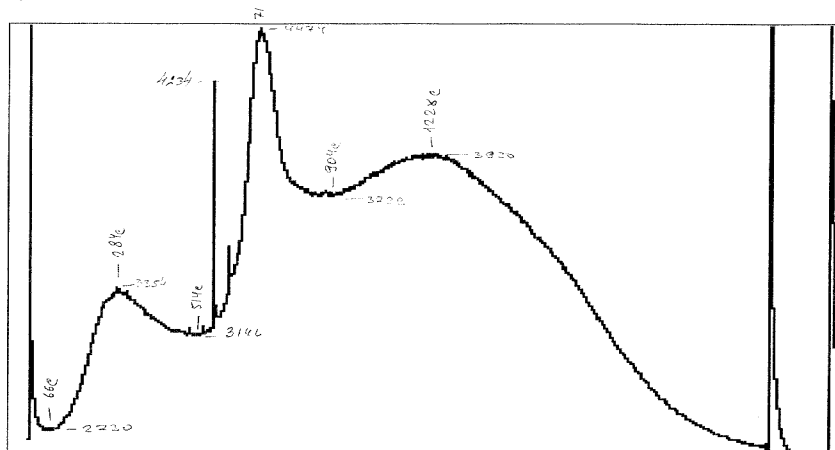


Рис.7. Экспериментальная экстракционная кривая для сплава АД-31

Определение параметров этих ловушек – задача дальнейших исследований, которые целесообразно объединить с исследованиями структуры образцов методами микроскопии.

Выявлена корреляция формы динамической кривой и типа сплава. Эксперименты с образцами различной формы и веса показывают, что количество максимумов экстракционной кривой не меняется даже при изменении формы образца, но сильно зависит от его состава.

Получены уникальные технические характеристики метода. Разработанный нами прибор позволяет точно определять относительные объемные концентрации водорода на уровне 1 ppmv.

Количество молекул водорода, соответствующее отдельным пикам экстракционной кривой составляет $5,4 \cdot 10^{11}$ штук, что соответствует относительной объемной концентрации 10^{-5} ppmv. Такая высокая чувствительность позволяет уверенно разрешать пики и проводить дальнейшие исследования структуры сплавов.

4. Выводы

Таким образом,

- Нами было разработано оборудование, позволяющее получить информацию о структуре материала по кривой экстракции водорода при нагревании образца в вакууме. Точность определения экстракционной кривой позволяет получить информацию как об энергии связи водорода в металле, так и о наличии пространственных микроловушек.

- Предлагаемая расчетная методика позволяет аппроксимировать экспериментальные экстракционные кривые и определить константу диффузии и энергию активации для каждого пика кривой.
- Полученные в результате обработки экспериментальных кривых для алюминиевых сплавов энергии активации лежат в диапазоне от 0,2 до 0,8 эВ, что позволяет сделать вывод об отсутствии в этих сплавах химически связанного водорода.
- Рассматриваемая методика не требует предварительного насыщения исследуемых образцов водородом. Естественный водород несет информацию о предыстории материала, что, вероятно, позволит в дальнейшем получать еще больше информации при анализе экстракционной кривой.

Литература

1. Клявин О.В. Дислокационно-динамическая диффузия в кристаллических телах //ФФТ т.35., №3., с.513-541., 1993г.