

УДК. 669.788

П.Басістий; Ю.Бачинський, канд.тех.наук;

А.Медвідь, канд.фіз.-мат.наук

*Тернопільський державний педагогічний університет
імені Володимира Гнатюка*

МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТА ДИФУЗІЇ ВОДНЮ МЕТОДОМ ВИМІРЮВАННЯ ЕЛЕКТРООПОРУ

Проаналізовано способи визначення коефіцієнта дифузії водню в металах. Показано, що найбільш доступним і перспективним є метод електропровідності, що дозволяє за кінетикою зміни електроопору при наводнюванні-дегазації обчислити коефіцієнт дифузії водню незалежно від способу насичення – з газової фази чи середовища електроліту. Можливості методики проаналізовані на прикладі металів V групи – V, Nb, Ta.

Для прогнозування ресурсу працездатності конструкційних матеріалів у водневій атмосфері необхідна вірогідна інформація про дифузійну рухливість і розчинність у них водню. Сучасні методики визначення коефіцієнта дифузії D обмежені способом наводнювання, температурним інтервалом застосування, точністю вимірювань та складністю апаратурного забезпечення [1]. Це, в свою чергу, приводить до значних відмінностей між даними, отриманими для одного й того ж матеріалу різними авторами в залежності від умов виконання експерименту.

Найбільш поширені методи визначення D ґрунтуються на вивченні стаціонарних і нестаціонарних потоків водню через металеві мембрани [2] та дослідженні кінетики зміни фізичних властивостей у процесі наводнювання [3]. Рівняння дифузії водню в металевих системах виглядає так: $D = D_0 \cdot \exp(-E_D / RT)$, де E_D – енергія активації. За наскрізної дифузії газу через металеву мембрану, коли концентрація водню біля поверхні виходу і в самому зразкові дорівнює нулеві, для розрахунку D використовують рівняння Беррера [1]:

$$D = \delta^2 / 6 \cdot \tau_3, \quad (1)$$

де δ – товщина зразка в напрямку дифузії, τ_3 – “час запізнення” потоку водню через зразок, що визначається графічно з рис.1 за точкою перетину асимптоти до кривої кількості газу, що продифундував, з віссю абсцис. У залежності від фізичної природи досліджуваного матеріалу зразки можуть як вварюватися в робочу камеру, так і закріплюватися між кільцевими ножеподібними виступами. У першому випадку монтажна комірка складається з двох трубочок з нержавної сталі, між якими аргонодуговим електрозварюванням закріплюється зразок. Однак у випадку металів та сплавів, що мають відмінний від нержавної сталі коефіцієнт термічного розширення, або коли досліджуються гідридотворні матеріали, що при контакті з воднем окрихчуються, дану методику застосувати неможливо. Такі ж труднощі виникають при низьких температурах та електролітичному наводнюванні. Тому тут використовують вимірювання фізичних властивостей або хімічний аналіз зразків [1].

Перш за все, це метод послідовного зняття шарів, що характеризується технологічною складністю і пов'язаний з руйнуванням зразків у процесі досліджень. Можна визначати D водню на основі явища активування і зміни електродного потенціалу дифузійної сторони металевої мембрани внаслідок електролітичного

наводнювання [4]. Однак ця методика дійсна лише в околі кімнатних температур. Робились спроби визначення коефіцієнта дифузії водню на основі гіпотези про пропорційність між мікротвердістю досліджуваних зразків і концентрацією втіленого газу [5]. Крім цього, є кілька методик визначення D водню за зміною періоду ґратки наводненого металу [6] та на основі методу механічної релаксації (ефект Горського) [7,8]. В обох останніх випадках необхідно наперед знати концентрацію водню, розчиненого у зразку.

Для визначення коефіцієнта дифузії водню застосовували методи ядерного і протонного магнітних резонансів, квазіпружне розсіювання нейтронів і ефект Мессбауера [3], що, однак, не знайшли широкого застосування, оскільки отримувані результати суттєво залежать від таких параметрів експерименту, як градієнт концентрації втіленого водню і форма досліджуваних зразків. Крім цього, для цих методик також треба знати точну концентрацію втіленого водню, яку здебільшого визначають за зміною електроопору наводненого металу [3].

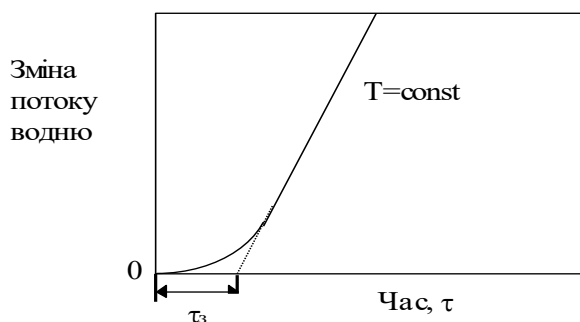


Рис. 1. Визначення “часу запізнення” потоку водню методом Беррера.

Тому більш доцільним, на нашу думку, є безпосереднє застосування методу електропровідності для визначення коефіцієнта дифузії водню, що значно зменшить затрати на сам експеримент.

Відомо [9], що повний електроопір наводненого металу є сумою двох складових

$$R = R(T) + R(H), \quad (2)$$

де $R(T)$ – опір чистого металу при температурі T , а $R(H)$ – його зміна, зумовлена розсіюванням електронів на втілених атомах водню. При цьому

$$R(H) = K_H \cdot C_H, \quad (3)$$

де C_H - концентрація втіленого водню, K_H – константа пропорційності, однакова, наприклад, для металів V групи $(0,6 \dots 0,8) \cdot 10^{-4}$ Ом·м / ат.% Н.

Для визначення D водню в металах за зміною електроопору можна застосовувати два підходи. У першому визначають час насичення металу воднем, який потім підставляють у формулу Беррера, що у цьому випадку виглядає так [2]:

$$D = l^2 / 4t, \quad (4)$$

де l – віддаль, на яку дифундує водень за час t .

При використанні формули (4) експеримент виконують за такою схемою [10]. Зразок у вигляді дроту чи паралелепіпеда на ділянках, обведених на рис.2а штриховою лінією, вкривають лаком, що не пропускає водню. Потім електролітично насичують середню частину зразка l_H і вимірюють електроопір на ділянках $l_2 \dots l_5$ при постійній температурі. Рівень насичення контролюється за зміною електроопору ділянки l_1 . Далі вимірюють електроопір через певні проміжки часу. На рис.2б подані типові кінетичні залежності, за якими можна знайти час t , необхідний для того, щоб водень продифундував на відстань l , що дорівнює l_2 , і потрапив на ділянку l_3 . Щоб вилучити вплив можливого електропереносу водню під дією вимірювального струму, його пропускали через зразок лише під час замірів, а коефіцієнт дифузії обчислювали окремо для ділянок зліва і справа від l_1 . Цю методику можна застосовувати лише при

електролітичному наводнюванні зразків. Крім цього, отримані з її допомогою значення D мають ефективний характер, оскільки певна частина втіленого водню конденсується в пастках – колекторах, макродефектах та ін. [11].

Аналітичну залежність між коефіцієнтом дифузії водню і швидкістю зміни електроопору в процесі насичення з газової фази можна знайти, розв'язуючи рівняння другого закону Фіка [12, 13]. У цьому випадку кінетична залежність вмісту водню у зразку з постійним стрибком концентрації на границі розділу метал – газ виглядає так [14]:

$$Q_H(t) = Q_H \left\{ 1 - 4 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{M_k^2} \exp\left(\frac{-DM_k^2 \cdot t}{r^2}\right) \right\}, \quad (5)$$

де M_k – розв'язки функції Бесселя першого роду нульового порядку, r - радіус зразка. При досить великих t у рівнянні (5) достатньо враховувати тільки перший член розкладу, що дає

$$Q_H(t) = Q_H \left[1 - \frac{4}{M_1^2} \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \right], \quad (6)$$

де $\tau = r^2 / DM_1^2$, $Q_H = \pi r^2 C_H$. (7)

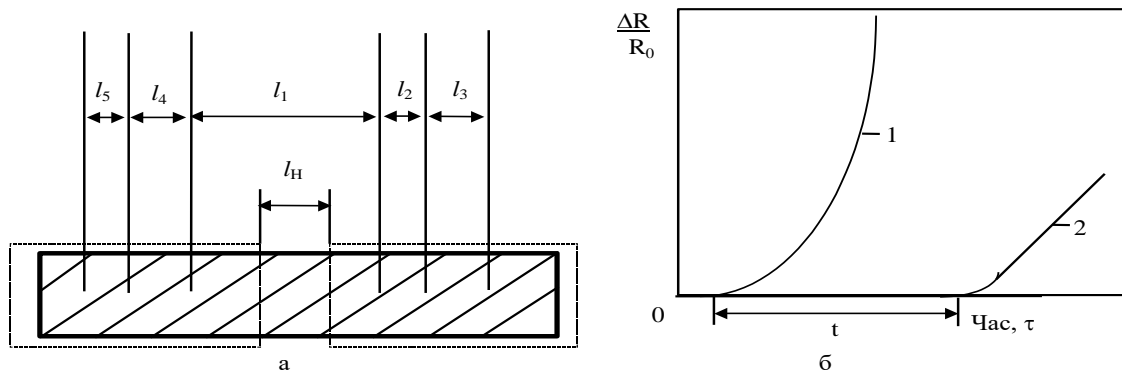


Рис. 2. Схема кріплення струмових і потенційних відводів (а) і типова часова залежність електроопору (б) двох послідовно розташованих ділянок l_2 (1) та l_3 (2).

Відомо [12], що електроопір наводненого R і вихідного зразка R_0 та кількість втілених атомів газу, що трактуються як точкові дефекти розсіювання електронів провідності, зв'язані між собою лінійною залежністю

$$R(t) = R_0 + \alpha l Q_H(t) \quad (8)$$

Диференціюючи це співвідношення за часом і підставляючи значення $Q_H(t)$ з (6), отримаємо

$$V_R(t) = \frac{\partial R(t)}{\partial t} = \alpha l \frac{\partial}{\partial t} Q_H(t) = \alpha l \frac{4Q_H}{M_1^2 \cdot \tau} \exp(-t/\tau), \quad (9)$$

де $V_R(t)$ – швидкість зміни електроопору. Позначивши

$$\Delta R(t_0) = \int_{t_0}^{\infty} V_R(t) dt \quad (10)$$

і використавши (9), для зміни електроопору в момент часу t_0 отримаємо вираз

$$\Delta R(t_0) = \alpha l \frac{4Q_H}{M_1^2} \exp(-t_0/\tau). \quad (11)$$

Поділимо співвідношення (9), яке визначає швидкість зміни електроопору в момент часу t_0 , на рівняння (11), що описує абсолютну величину зміни електроопору наводненого зразка, і, врахувавши формулу (7) та те, що $M_1 = 2,405$, знайдемо

$$\frac{V_R(t_0)}{\Delta R(t_0)} = \frac{1}{\tau} = \frac{5.78}{r^2} \cdot D, \quad (12)$$

звідки отримаємо кінцеву формулу для обчислення коефіцієнта дифузії водню

$$D = \frac{V_R(t_0)}{\Delta R(t_0)} \cdot \frac{r^2}{5.78}, \quad (13)$$

яку можна застосовувати як при наводнюванні, так і при десорбції втіленого газу.

Однак, як показали експериментальні дослідження [12, 13], більш вірогідні дані за цією методикою можна отримати при насиченні з газової фази в області підвищених температур (>600 K). Експериментально отримані кінетичні залежності зміни електроопору в процесі наводнювання (рис. 3) є наслідком суперпозиції впливу двох дифузійних процесів. На початковій стадії (ділянка різкого зростання електроопору) водень абсорбується зразком під впливом градієнта концентрації, на другій (в околі точки перегину кривої) – зміна електроопору визначається самодифузією атомів H, на третій (стабілізація зміни електроопору) встановлюється рівноважний стан наводненого металу при заданих температурі і тиску газу. Обчислювати D за формулою (13) треба на початковій ділянці зміни електроопору, де водень дифундує під впливом градієнта

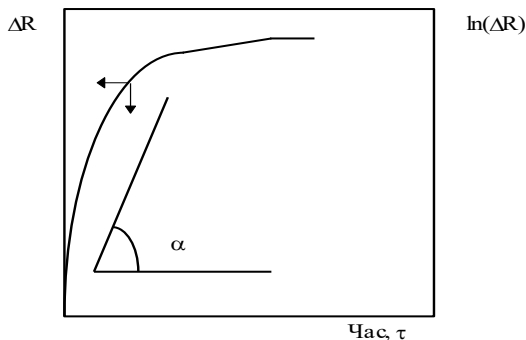


Рис. 3 Кінетика зміни електроопору при наводненні металів.

концентрації, що відповідає умовам дії законів Фіка [14]. Визначити цю ділянку можна, прологарифмувавши залежність $\Delta R(\tau)$ (пряма лінія на рис. 3). Крім цього, коефіцієнт дифузії водню можна також обчислити і за кутом нахилу цієї прямої α , використавши такі формули [9]:

для циліндричних зразків довжиною l і радіусом r :

$$D = \frac{R^2 l^2}{M_1^2 l^2 + \pi^2 r^2} \cdot \operatorname{tg} \alpha, \quad (14)$$

для зразків у формі паралелепіпеда з розмірами ребер l_1, l_2, l_3 :

$$D = \frac{l_1^2 \cdot l_2^2 \cdot l_3^2}{\pi^2 (l_2^2 \cdot l_3^2 + l_1^2 \cdot l_3^2 + l_1^2 \cdot l_2^2)} \cdot \operatorname{tg} \alpha, \quad (15)$$

Можливості розглянутих методик визначення коефіцієнта дифузії водню розглянемо на прикладі металів V-групи V, Nb, Ta. Оскільки достовірні значення D в широкому інтервалі температур 300-1300 K можна отримати лише єдиною методикою, вимірювання електроопору виконували як за електролітичним наводнюванням, так із газової фази. Перший спосіб насичення застосовували в області кімнатних температур, другий - при підвищених і високих температурах. В обох випадках фіксували кінетику зміни електроопору при абсорбції і десорбції водню.

Дифузія водню для цих металів найбільш вивчена в інтервалі температур 150-600 K. Однак отримані результати значно відрізняються між собою, оскільки, крім відхилення від закону Сівертса ($C = S \cdot P_{H_2}^{1/2}$, де C - концентрація, S - коефіцієнт розчинності водню і P_{H_2} - його тиск), пов'язаного з хімічними реакціями поверхні зразків, необхідно враховувати можливість утворення гідридних фаз типу V_2H і NbH

[3]. Щоб вилучити вплив поверхні вимірювання D при низьких температурах, ми виконували за електролітичного наводнювання, використовуючи формулу (4). Особливу увагу при цьому приділяли виборі параметрів наводнювання, оскільки головною вимогою чистоти експерименту є відсутність гідридів, які у декілька разів можуть змінити величину електроопору i , цим, точність визначення D цим методом.

Згідно з [15] гранична величина електроопору катодно-наводнених зразків не залежить від складу електроліту. Основний вплив на швидкість його зміни виконує густина струму наводнювання, яку вибирали з таких міркувань:

- у зразках не повинні виникати незворотні структурні зміни, викликані водневим окрихненням внаслідок процесу гідридування;
- старіння зразків після наводнювання повинно сприяти відновленню вихідних значень електроопору.

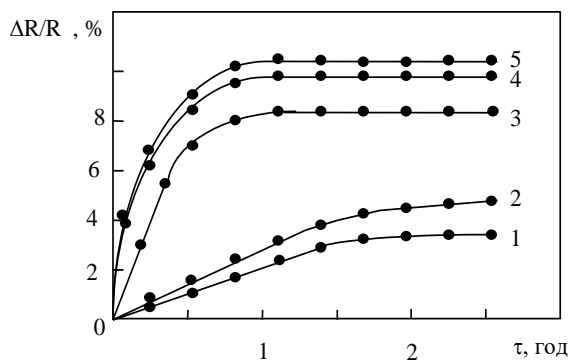


Рис. 4. Зміна електроопору заліза (1,2), ванадію (3), ніобію (4) і танталу (5) за електролітичного наводнювання. 1 - дані праці [15].

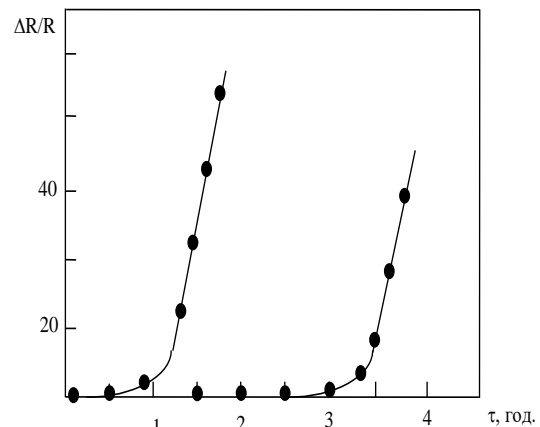


Рис. 5. Визначення D водню в ніобії за формулою (4).

Згідно з проведеними нами дослідженнями для випадку металів V групи таким умовам задовольняє величина катодного струму до 35 A/cm^2 . Випробовування виконували у 26% - ому розчині сірчаної кислоти H_2SO_4 . З метою перевірки точності застосовуваної методики наперед вивчали електроопір заліза, повністю повторюючи умови експерименту, описані в [15]. Отримані залежності (рис. 4, криві 1 і 2) якісно збігаються, незначне збільшення електроопору в наших дослідах зумовлене, очевидно, більш високою температурою електроліту.

При наводнюванні V, Nb, Ta їх електроопір порівняно з залізом зростає більш ніж у 2 рази (криві 3-5), що пояснюється набагато більшою абсорбційною здатністю цих металів щодо водню. При цьому має місце кореляція між їх розміщенням у періодичній системі елементів та абсолютним значенням електроопору наводнених зразків, хоча час виходу кривих на стаціонарну залежність практично збігається.

На основі вибраних умов наводнювання металів V групи виконали вимірювання коефіцієнта дифузії водню за методикою, поданою на рис. 2. Із кінетичних залежностей зміни електроопору рис. 5 двох послідовно розміщених ділянок зразка l_2 (крива 1) l_3 (крива 2) визначали час t , за який водень продифундував на відстань $\Delta l = l_3 - l_2$. Отримані числові значення підставимо у формулу Беррера (4) і отримаємо, що при 320 K коефіцієнт дифузії водню дорівнює: у ванадії - $D = 5,4 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, в ніобії - $D = 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ і в танталі - $D = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$. Отримані результати добре узгоджуються [3]. Аналогічні результати отримані і за швидкістю зміни електроопору при наводнюванні (формула 13) згідно з даними рис. 4.

В області високих температур наводнювання виконували з газової фази тиском 10^5 Па . На основі вимірювання кінетичної залежності зміни електроопору при

наводнюванні із застосуванням формул (13-15) отримали, що коефіцієнти дифузії водню у металах V групи при температурах понад 1000 К описують такі рівняння:

ванадій - $D(\text{м}^2/\text{с})=2,15 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(-33,2[\text{кДж/моль}]/RT)$;

ніобій - $D(\text{м}^2/\text{с})=8,8 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(-36,6[\text{кДж/моль}]/RT)$;

тантал - $D(\text{м}^2/\text{с})=6,38 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(-44,2[\text{кДж/моль}]/RT)$.

Екстраполяція цих залежностей в область кімнатних температур показали, що значення D , отримані при наводнюванні з газової фази, відрізняються від отриманих при електролітичному наводнюванні не більш як на 10%.

Висновок. Вперше запропоновано застосування методу дослідження кінетики електроопору металів в процесі їх наводнення для визначення коефіцієнта дифузії водню, що дозволяє проводити вимірювання в широкому інтервалі температур при різних способах наводнення. Методика виділяється простотою та доступністю при достатній точності і проведена на металах V групи – V, Nb, Ta.

It was analyzed the main methods of hydrogen diffusion coefficient definition in metals. It was shown that more perspective is a method of electric conductivity, which permits to calculate of (due to kinetics of electric resistance during hydrogen –degradations soforation) hydrogen diffusion coefficient independent of saturation methods – from gaseous or electrolytic environment. As example – to use the methods for V group metals – V,Nb,Ta.

Література

1. Похмурський В.І., Федоров В.В. Вплив водню на дифузійні процеси в металах.-Львів, 1988. 206 с.
2. Бэррер Р. Диффузия в твердом теле. - М., 1948. -504 с.
3. Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда и Н. Фелькля. - В 2-х т. - М.: Мир, 1981. - Т.1. - 475 с.; Т.2. - 430 с.
4. Миндюк А.К., Свист Е.И. Зависимость времени проникновения водорода от толщины металлической мембраны// Физ.-хим. механика материалов.- 1970.- № 3.- С.105.
5. Oqurtani T.O. The Kinetics of diffusion of hydrogen in niobium// Met. Trans. - 1971.-2. - P. 3035-3039.
6. The lattice expansion method for measuring hydrogen diffusion / D. Kisch., A. Obermann, E. Wicke, H. Züchner// Ber. Kernforschungsanlage Jülich: Conf. 6. - 1972. - Vol. 2. - P. 400-407.
7. Völkl J. The Gorsky effekt // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. - 1972. - 76. - P. 797 -805.
8. Völkl J., Alefeld G. The Gorsky effect: recent results // Nuovo cim/ - 1976.- В.33, № 1. - P.190-204.
9. Похмурський В.І., Соколовський О.Р., Федоров В.В. Високотемпературна воднева проникність ванадію та ніобію// Фіз.-хім. механіка матеріалів. - 1994. - № 4. - С. 15-24.
10. Мерисов Б.А., Хоткевич В.И., Карнус А.И. Изучение диффузии водорода в тантале// Физ. мет. и металловедение.- 1966.- № 2.- С.308-309.
11. Гельд П. В., Рябов Р.А. Водород в металлах и сплавах.-М.: Метталургия, 1974.-274 ст.
12. Шульгин Е.Т., Баталов В.С., Кочетков В.П. Определение коэффициента диффузии газа в металле по кинетике изменения электросопротивления// Металлофизика.- Киев, 1971.- Вып. 37.- С. 60-62.
13. Определение коэффициента диффузии водорода в металлах по скорости изменения электросопротивления при десорбции / С.И. Микитишин, В.В. Федоров, О.М. Сергиенко, О.Р. Соколовский и др.// Физ.-хим. механика материалов.-1985.- № 1.- С. 24-26.
14. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах.- М.: Металлургия, 1978.-248 с., 1978.-248 с.
15. Кузнецов В.В., Фролов В.А. Исследование наводороживания металов методом измерения электросопротивления. //Журнал прикл. химии. - 1962. - № 3. - С. 582-587.

Одержано 18.05.2001 р.