

ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТУ ДИФУЗІЇ ВОДНЮ В ГІДРИДОТВІРНИХ МЕТАЛАХ

Мохун С.В., Бачинський Ю.Г., Басістий П.В.

Тернопільський національний педагогічний університет ім. В.Гнатюка

e-mail: mohun_serгей@ukr.net

Гідридотвірні метали V групи (V, Nb, Ta) та їх сплави широко застосовуються в сучасній техніці. При цьому важливого значення набуває вивчення закономірностей зміни дифузійних параметрів водню (розчинності, проникливості та коефіцієнту дифузії) в залежності від температури, способу наводнення та умов хіміко-термічної обробки. Основними стадіями взаємодії водню з металами є [1]:

- дифузія молекул газу до поверхні металу;
- адсорбція на металевій поверхні і дисоціація з наступною хемосорбцією;
- перехід атомів з хемосорбованого шару в кристалічну ґратку;
- дифузія атомів у кристалічній ґратці;
- виділення з металу та молізація газу.

Залежно від фазово-структурного стану матеріалу та впливу зовнішніх факторів визначальною стадією є найповільніша. Рівняння дифузії водню в металевих системах мають вигляд [1]:

$$P = P_0 \cdot \exp(-E_P/RT), \quad D = D_0 \cdot \exp(-E_D/RT), \quad S = S_0 \cdot \exp(-H_S/RT), \quad (1)$$

де P – коефіцієнт водневої проникливості, D – коефіцієнт дифузії, S – розчинність водню, E_P та E_D – енергії активації відповідних процесів, H_S – теплота розчинення, P_0 , D_0 і S_0 – передекспоненційні множники. Коефіцієнт розчинності можна визначити з рівняння $P = S \cdot D$. При цьому $S_0 = P_0/D_0$, а $H_S = E_P - E_D$. Концентрацію газу в металі можна розрахувати за законом Сівертса

$$C = S \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}, \quad (2)$$

де p_{H_2} – тиск водню у газовій фазі.

У сучасній енергетиці виробі з конструкційних матеріалів на основі металів V групи експлуатуються, в основному, за постійного тиску водню – змінюється лише температурний інтервал їх застосування. Тому всі дослідження і розрахунки за наводнювання з газової фази проведені за тиску H_2 - 10^5 Па. Температурний інтервал досліджень 600 - 1000°C . Електролітичне наводнення здійснювали при кімнатній температурі в 26%-ному розчині сірчаної кислоти H_2SO_4 за густини струму 35 А/дм^2 .

Найважливішою характеристикою для практичного застосування таких матеріалів є

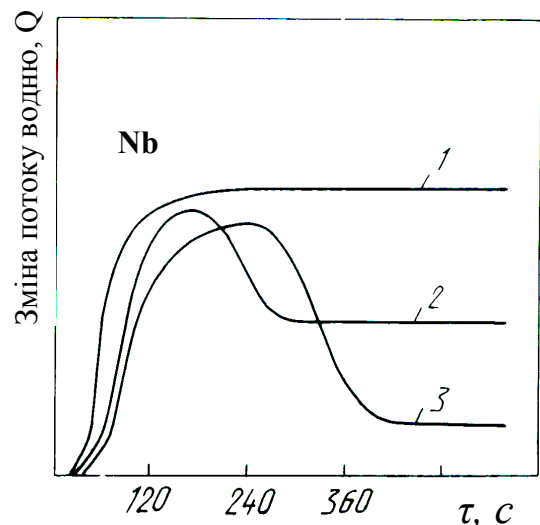


Рис.1. Температурні залежності зміни потоку водню крізь ніобій. 1 – 1000°C , 2 – 900°C , 3 – 700°C

їх воднева проникливість P , визначаючи яку встановлюють екологічно безпечний рівень втрат водню та його ізотопів через стінки виробів у навколишнє середовище [1]. Оскільки метали V групи при взаємодії з воднем гідридно окричуються, то безпосередні вимірювання P методом проникання крізь металеву мембрану, наприклад, у випадку ніобію (рис. 1), можна проводити лише вище 950°C [2]. Тут кінетика зміни потоку водню виходить на стаціонарну залежність (крива 1), що відповідає існуванню в металі лише α -твердого розчину водню. За зниження температури проведення експерименту кількість проникаючого водню після виходу кривих 2 і 3 на максимум різко зменшується, що вказує на початок взаємодії атомів водню між собою (утворення гідридної β -фази). Подальше зростання концентрації водню при зменшенні температури нижче 600°C приводить до руйнування зразків.

В основу визначення D покладена методика, яка базується на пропорційності між кінетикою зміни електроопору і концентрацією втіленого водню: $\Delta\rho(\tau) = \kappa \cdot Q(\tau)$, де κ – константа пропорційності [1]. При цьому електроопір ρ , як і концентрації водню в зразку, змінюється за експоненційною залежністю. Логарифмуючи експериментально отриману криву зміни електроопору від часу наводнювання τ , отримуємо рівняння прямої в координатах $\ln\Delta\rho - \tau$, у тангенс кута нахилу якої входить коефіцієнт дифузії водню, який для зразків у формі паралелепіпеда задається рівнянням

$$D = \frac{l_1^2 \cdot l_2^2 \cdot l_3^2}{\pi^2 (l_2^2 \cdot l_3^2 + l_1^2 \cdot l_3^2 + l_1^2 \cdot l_2^2)} \cdot \text{tg}\alpha \quad (3)$$

де l_1, l_2, l_3 - розміри ребер паралелепіпеда. Формулу (3) можна застосовувати і при десорбції газу, і при насиченні металу воднем.

На рис. 3а приведені результати високотемпературного вимірювання коефіцієнта дифузії водню в металах V групи методом електропровідності для α -твердого розчину водню, проекстрапольовані в область кімнатних температур (світлі точки). Екстраполяцію проводили з метою порівняння D водню, визначених за наводнювання з газової фази і середовища електроліту. За електролітичного наводнення застосовували дві методики.

Перша з них полягала у визначенні кінетики зміни електроопору при насиченні воднем зразків з наступним розрахунком D за формулою (3). Результати розрахунків, позначені на рис. 3а точками \otimes , дещо перевищують значення D , отримані за екстраполяції високотемпературних залежностей. На нашу думку, це зумовлено тим, що в даному випадку стан поверхні зразка на проникання водню не впливає, а наводнення зразків відбувається лише під впливом градієнта концентрації водню.

Друга методика базується на визначенні часу насичення металу воднем, значення якого підставляли у формулу Беррера

$$D = \frac{l^2}{4t} \quad (4)$$

де l - віддаль, на яку дифундує водень за час t . При цьому коефіцієнт дифузії водню визначали наступним чином.

Зразок на ділянках, обведених на рис. 2а пунктиром, покривали лаком, який не пропускає водень. Після цього електролітично наводнювали середню частину зразка l_H і за певні проміжки часу вимірювали електроопір ділянок l_2 і l_3 . За отриманими залежностями (рис. 2б) знаходили час t , необхідний для того, щоб водень продифундував на відстань $l = l_3 - l_2$. Потім розраховували коефіцієнт дифузії за формулою (4). Отримані результати показані на рис. За темними точками.

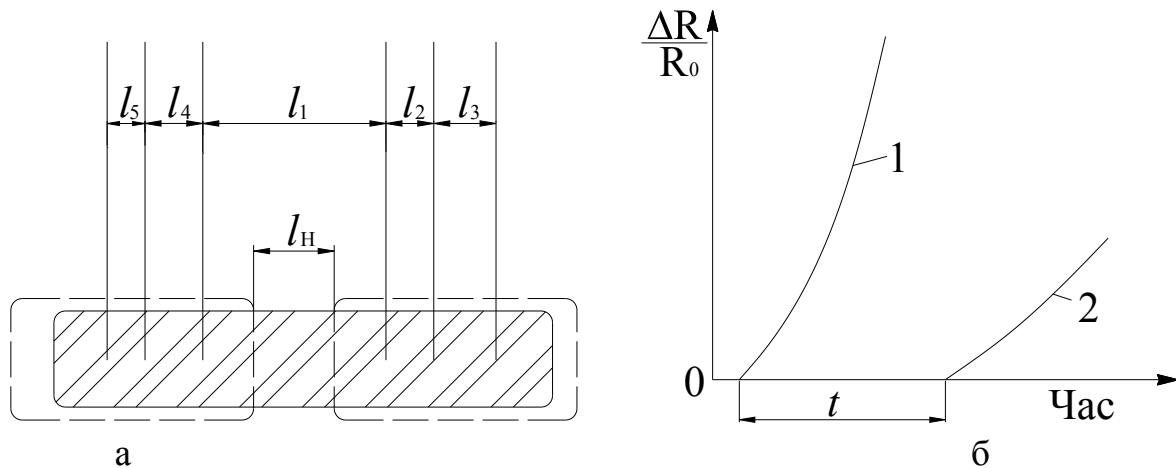


Рис. 2. Схема вимірювання електроопору (а) та типовий графік кінетики його зміни на двох послідовно розміщених ділянках зразка. l_2 – крива 1, l_3 – крива 2.

Неспівпадання результатів, отриманих за цими двома методиками, можна пояснити наступним чином. У першому випадку визначали коефіцієнт дифузії водню на початковій стадії наводнювання за кінетикою його проникання під впливом градієнту концентрації. У другому випадку фіксували кінцевий результат наводнювання - утворення гідридних фаз, коли атоми водню вже провзаємодіяли між собою. Отже, для α -твердого розчину водню в металах V групи коефіцієнти дифузії водню, отримані за різних способів наводнювання, практично співпадають і описуються рівняннями :

$$\text{для ванадію} \quad D_{\alpha}(\text{м}^2/\text{с}) = 3,1 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(-4,6 \text{ кДж/моль} / RT),$$

$$\text{для ніобію} \quad D_{\alpha}(\text{м}^2/\text{с}) = 5,0 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(-10,2 \text{ кДж/моль} / RT),$$

$$\text{для танталу} \quad D_{\alpha}(\text{м}^2/\text{с}) = 2,0 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(-14,0 \text{ кДж/моль} / RT).$$

Підтвердженням отриманих результатів може служити те, що при утворенні гідридної фази енергія активації дифузії водню E_D зростає (кут нахилу політерм на рис. 3б) [5].

При цьому отримані нами дані найбільш близькі до кривої 2, звідки слідує, що концентрація водню в проведених нами експериментах визначення D за формулою (4) приблизно відповідає $H/Nb = 0,07$. Крім того, як показано в [4], $\alpha \leftrightarrow \beta$ фазовий перехід в системі Nb-H супроводжується збільшенням E_D від $(10,8 \pm 1,38)$ до $(37,7 \pm 7,45)$ кДж/моль.

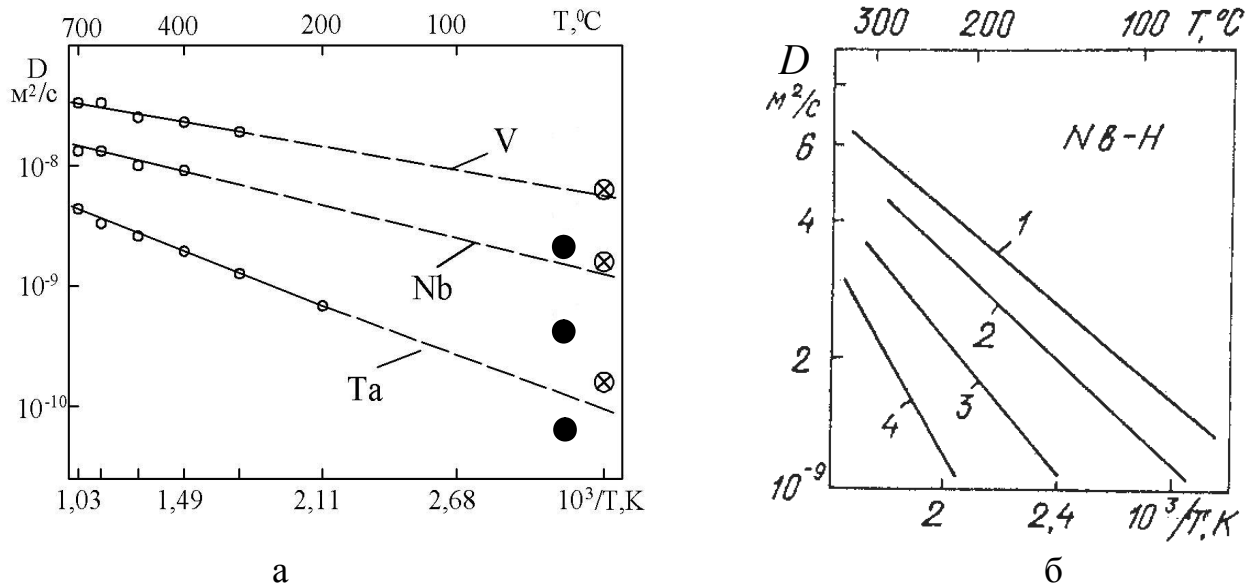


Рис. 3. Політерми коефіцієнта дифузії водню в металах V групи (а) та у ніобії [4] залежно від концентрації водню (б). 1 – α -фаза; 2 – 7,0; 3 – 25,4; 4 – 40,4 % H/Nb .

- [1] Похмурський В.І., Федоров В.В. Вплив водню на дифузійні процеси в металах.- Львів: ФМІ НАНУ, 1998.- 208 с.
- [2] Федоров В.В., Соколовский О.Р., Похмурский В.И. Применение метода электропроводности для определения коэффициента диффузии водовода в металах.- Львов, 1987.- 34 с.- (Препр./ АН УССР. Физ.-мех. ин-т; № 121).
- [3] Veleskis E., Edwards R.K. Thermodynamic properties in the systems Vanadium-Hydrogen, Niobium-Hydrogen, Tantalum-Hydrogen // J. Phys. Chem.- 1969.- 73.- p. 683-692.
- [4] Водород в металлах / Под ред. Г.Алефельда и Н.Фелькля.- М.: Мир, 1981.-Т.1.- 475 с.; Т.2.- 430 с.
- [5] Катлинский В.М. Некоторые закономерности и параметры процесса диффузии водорода в десяти переходных металлах // Изв. АН СССР. Неорг. материалы.- 1978.- 14.- №9.- С. 1667-1673.