

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В  
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ  
ПРОНИЦАЕМОСТИ

И.С. Саквин

Научный руководитель: В.Н. Кудияров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Томск, e-mail: [sakvinis@gmail.com](mailto:sakvinis@gmail.com)

THE DEVELOPMENT OF EXPERIMENTAL CHAMBER AND METHODOLOGICAL APPROACH  
FOR GAS-PHASE HYDROGEN PERMEATION STUDY

I.S. Sakvin

Scientific Supervisor: V.N. Kudiyarov

National Research Tomsk Polytechnic University,

Tomsk, e-mail: [sakvinis@gmail.com](mailto:sakvinis@gmail.com)

***Abstract.** In this work, the development of an experimental chamber and a technique for conducting experiments to study the permeation of hydrogen through metal membranes using an automated complex Gas Reaction Controller are realized. This complex makes it possible to carry out experiments to study the hydrogen permeation with the following parameters: hydrogen inlet pressure up to 50 atmospheres; the temperature in the chamber is from -30 °C to 1000 °C. The sample size is limited to 10 mm. The procedure for calculating the diffusion coefficient, based on the Fick equation, is presented in work. The study of the hydrogen permeation in a titanium alloy Ti-6Al-4V is presented in this research.*

**Введение.** Исследование взаимодействия водорода с металлами распространено во всем мире. Это обусловлено тем, что с одной стороны данное взаимодействие водорода с поверхностью и кристаллической решеткой металлов представляет интерес в области фундаментальных задач [1]. С другой стороны, существует ряд сложностей, связанных с накоплением, транспортировкой и последующим использованием водорода в качестве газовой смеси. Так же, существует необходимость защиты конструкционных материалов от пагубного воздействия водорода на их кристаллическую решетку. Для этого на поверхность образца наносят различные защитные покрытия [2], которые препятствуют проникновению водорода с объем материалов или производят поверхностную модификацию материалов различными методами [3].

**Принцип работы.** Экспериментальный комплекс GRC способен исследовать воздействие всевозможных процессов одностороннего наводороживания металлической мембраны на различные защитные покрытия, используя широкий спектр различных параметров насыщения, что помогает исследовать системы металл-водород еще более углубленно. Так же представляет интерес изучение сорбции - десорбции газов при их проницаемости через исследуемые фольги. Для этого экспериментальный комплекс оснащен масс-спектрометром, непосредственно находящийся в вакуумной системе данной установки.

Для исследования диффузии водорода используется следующий метод: после подготовки образца путем утончения до 100 мкм, он закрепляется между входным и выходным объемами. Далее

производится вакуумирование данных объемов и нагрев до рабочей температуры. После нагревания производится напуск водорода во входную часть камеры. При этом с выходной стороны с помощью масс-спектрометрической регистрации производится измерение давления водорода, прошедшего сквозь образец. В данном методе для нахождения параметров проницаемости водорода сводится к решению уравнения Фика [4] с граничными условиями первого рода:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x},$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2},$$

$$\begin{cases} C|_{t=0} = 0, 0 \leq X \leq l \\ C|_{t \geq 0} = S_H \sqrt{P_0}, X = 0 \\ C|_{t \geq 0} = 0, X = l \end{cases}$$

На входной стороне образца мгновенно устанавливается концентрация, равная равновесной растворимости, а на выходной стороне в начальный момент времени концентрация водорода равна нулю.

Для потока на выходной стороне мембраны исходя из первого закона Фика имеем выражение:

$$J_{\text{вых}} = \frac{DS_H}{l} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[ (-1)^n \exp\left(-\frac{D\pi^2 n^2}{l^2} t\right) \right] \right\}$$

Для расчёта коэффициента диффузии можно воспользоваться величиной стационарного потока, имеющего следующее выражение:

$$J_{\text{ст}} = J(t, l)|_{t \rightarrow \infty} = \frac{DS_H}{l}$$

Исследуя зависимость  $J(t)$  можно выделить несколько характерных точек (рисунок 1), связанных с коэффициентом диффузии: это время прорыва  $t_{br}$ , которое определяется как точка пересечения касательной, проведенной в точке перегиба к  $J(t)$  и осью абсцисс; и время полуволены  $t_{0.5}$  за которое поток достигает половины стационарного состояния.

Для определения коэффициента диффузии можно воспользоваться любой из этих точек:

$$D = \frac{l^2}{19.9 t_{br}} = \frac{l^2}{7.2 t_{0.5}}$$

В случае совпадения коэффициента диффузии, рассчитанного с помощью различных характеристических времен, можно говорить о достоверности полученной зависимости  $J(t)$  и о возможности описания экспериментальных условий используя приведенную краевую задачу.

Для построения графиков зависимости  $J(t)$  необходимо представить давление на выходной стороне образца в виде потока водорода. Для этого воспользуемся уравнением Менделеева-Клапейрона:

$$pV = \nu RT, \quad (1)$$

где  $p$  – давление водорода в выходном объеме;  $V$  – объем выходной части камеры;  $\nu$  – количество водорода;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура в камере.

Выразив  $\nu$  из уравнения (1) получим:

$$\nu = \frac{pV}{RT}$$

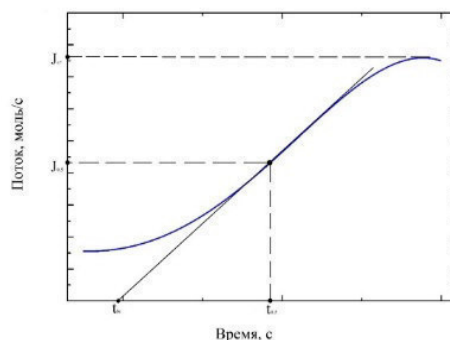


Рис. 1. Кривая проницаемости водорода сквозь металлическую мембрану

Поток водорода можно рассчитать, как поток газа, изменяющегося по времени. Зная количество водорода и время получаем:

$$J(t) = \frac{v}{\Delta t'}$$

где  $\Delta t$  – время, за которое происходит изменение количества водорода.

На рисунке 2 показан график зависимости потока водорода от времени. Можно выделить необходимые характерные точки и рассчитать коэффициент диффузии для данного материала.

С использованием описанной ранее методики полученный экспериментально коэффициент диффузии  $7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ . Полученные данные представлены в таблице 1.

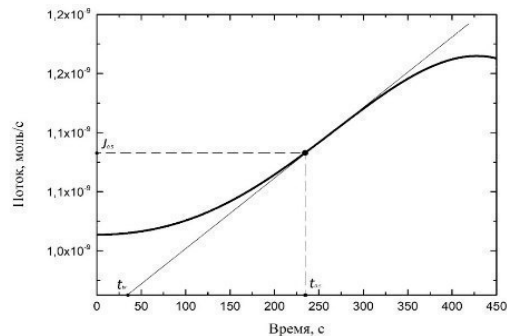


Рис. 2. График зависимости  $J(t)$  для образца титанового сплава ВТ6

Таблица 1

Экспериментальные данные для титанового сплава ВТ6 при  $T=923\text{K}$ .

Параметр	Полученные данные
Время установления половины стационарного потока, с	240
Время прорыва, с	40
Коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$	$7 \cdot 10^{-4}$
Литературные данные коэффициента диффузии [5], $\text{см}^2/\text{с}$	$(7 \pm 1) \cdot 10^{-4}$

**Закключение.** В настоящей работе описана методика расчета коэффициента диффузии водорода в металлических образцах в широком диапазоне температур с использованием специально разработанной камеры. Решение уравнения Фика и применение уравнения Менделеева-Клайперона позволяет определять зависимость между временем проведения эксперимента и потоком водорода на выходной стороне. Анализ кривой прорыва водорода и определение характерных точек на кривой (время прорыва и время полуволены) позволяет посчитать коэффициент диффузии. В настоящей работе определен коэффициент диффузии для титанового сплава ВТ6, значение которого для температуры 923 К составило  $7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ , что подтверждается ранее проведенными исследованиями.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Switendick A. C. Band structure calculations for metal hydrogen systems // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1979. – Т. 117. – №. 117. – С. 89-112.
2. Denis Levchuk, Harald Bolt, Max Dobeli, Simon Eggenberger, Beno Widrig, Jurgen Ramm. Al-Cr-O thin films as an efficient hydrogen barrier // Surface & Coatings Technology 202 (2008) 5043–5047.
3. Pushilina N.S., Stepanova E.N., Berezneeva E.V., Lider A.M., Chernov I.P., Ivanova S.V. Effect of pulsed electronbeam treatment and hydrogen on properties of zirconium alloy// Applied Mechanics and Materials Vol. 302 (2013) pp. 66–71.
4. И.У. Габис Метод концентрированных импульсов для исследования транспорта водорода в твердых телах // Журнал технической физики. – 1999.
5. G.W. Wille, J.W. Davis, Hydrogen in titanium alloys // McDonnell Douglas Astronautics Co., (1981)