

DOI: 10.5862/JPM.230.1

УДК: 531.8

*Н.Р. Кудинова<sup>1</sup>, В.А. Полянский<sup>2</sup>,  
А.М. Полянский<sup>3</sup>, Ю.А. Яковлев<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Институт проблем машиноведения РАН, г. Санкт-Петербург;

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого;

<sup>3</sup> НПК «Электронные и пучковые технологии», г. Санкт-Петербург

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИЙ СВЯЗИ РАСТВОРЕННОГО ВОДОРОДА НА ОСНОВАНИИ МОДЕЛИ МНОГОКАНАЛЬНОЙ ДИФфуЗИИ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ**

В статье обосновывается гипотеза о многоканальном характере диффузии водорода в твердом теле. На основании этой гипотезы построена математическая модель диффузии, которая позволяет определить энергии связи растворенного водорода по экстракционной кривой, полученной в результате применения промышленного метода вакуум-экстракции с масс-спектрометрической регистрацией потоков водорода. Приводятся данные различных экспериментов, которые подтверждают адекватность многоканальной модели, обсуждаются преимущества и недостатки предлагаемого подхода в сравнении с широко известным методом термодесорбционных спектров (ТДС), который является общепризнанным классическим способом экспериментального определения энергии связи водорода в твердом теле.

ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ ВОДОРОДА, ДИФфуЗИЯ ВОДОРОДА, ТДС, АНАЛИЗАТОР ВОДОРОДА, МЕТОД ВАКУУМ-НАГРЕВА, СТАНДАРТ.

### **Введение**

Исследование диффузии водорода в твердом теле имеет большое практическое значение. Явление водородной хрупкости и растрескивание отливок в процессах остывания и кристаллизации происходят в результате диффузии водорода. В.С. Горский в своих работах [1, 2] доказал, что на диффузию атомов в твердом теле влияют, помимо температуры и градиента концентраций, деформации кристаллической матрицы, возникающие под действием механических напряжений. Это позволило объяснить механизмы постепенного развития водородной хрупкости в металлических деталях и образования холодных трещин в сварных швах. Диффузия водорода играет важную

роль в процессах коррозии, растрескивания и хрупкого разрушения материалов. Велико влияние водорода и на электрические свойства полупроводников [3 – 8].

Концентрацию водорода в металлах и полупроводниках контролируют на промышленных предприятиях [9 – 11]. Каждые сутки в мире проводятся тысячи опытов по измерению концентрации водорода и параметров его взаимодействия с матрицей твердого тела. Чтобы извлечь водород из твердого тела в процессе анализа, используется диффузия водорода при нагревании анализируемых образцов. В таких опытах измеряют поток водорода. Интерпретация зависимостей этих потоков от времени анализа и температуры образца позволяет оценивать энергии взаимодействия водорода

с матрицей твердого тела и ее дефектами. При исследовании диффузионных потоков водорода установлено, что состояние водорода в твердом теле характеризуется определенными уровнями энергий связи с кристаллической решеткой, поверхностью зерен, различными дефектами структуры и включениями. Согласно полученным результатам, водород со значениями энергии связи в диапазоне 0,2 – 0,4 эВ существенно влияет на пластичность и прочность сталей.

Общепринятым способом экспериментальной оценки энергий связи является метод термодесорбционных спектров (ТДС); его обоснование приводится в работе [12]. Извлечение водорода из образца рассматривается как химическая реакция первого порядка с энергией активации, равной энергии связи. Таким образом, диффузия водорода внутри исследуемого образца считается несущественной.

С одной стороны, это противоречит экспериментальным данным, так как даже при относительно небольших размерах образца учет диффузии вносит существенные коррективы в величину энергии связи [13]. С другой стороны, о недостаточной точности такого подхода свидетельствуют попытки математического моделирования ТДС, измеренных экспериментально [14]. Как правило, энергии связи порядка 0,2 эВ дают при таком моделировании заметные потоки водорода при нормальных условиях, чего не наблюдается на опыте.

Существует возможность оценки энергии связи с привлечением других методов, например спектрального [15], но этот метод хорошо работает для тонких образцов в виде пленок и мембран.

В связи с большим влиянием водорода с различными энергиями связи на структуру и прочность материалов необходимы подходы, применимые не только при научных исследованиях, но и в промышленном эксперименте.

#### Измерение концентрации водорода методом вакуум-нагрева

Одним из способов измерения концентрации водорода в твердой пробе, которым

пользуются как при исследованиях, так и при промышленном контроле, является метод вакуум-нагрева [15 – 18]. В наших экспериментах мы использовали промышленный анализатор водорода АВ-1 с масс-спектрометрической регистрацией временной зависимости величины потока водорода из образца в процессе его нагревания в вакууме.

На рис. 1 представлена система пробоподготовки, состоящая из экстракционной системы 2, 3 (материал – кварцевое стекло) и радиационной печи 4, температура которой поддерживается постоянной в процессе анализа. Цилиндрические образцы 1 помещаются в холодный отросток экстрактора 2 из тонкого кварцевого стекла.

При проведении анализа образец 1 сбрасывается без нарушения вакуума в аналитический отросток 3. Последний находится при постоянной температуре экстракции, которая автоматически поддерживается нагревателем 4, надетым на отросток. Функциональная схема анализатора приведена на рис. 2.

Для большинства сплавов температура экстракции лежит в диапазоне 400 – 800 °С. Объем экстрактора непрерывно откачивается вакуумными насосами анализатора до рабочего давления 100 мкПа. Анализи-

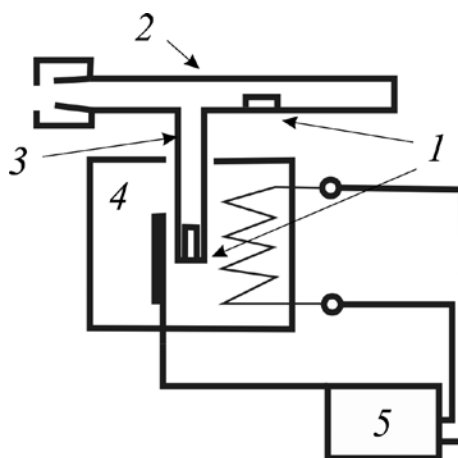


Рис. 1. Экстракционная система анализатора водорода:

1 – цилиндрические образцы, 2 – экстрактор, 3 – аналитический отросток, 4 – радиационная печь с термопарой, 5 – контроллер температуры печи

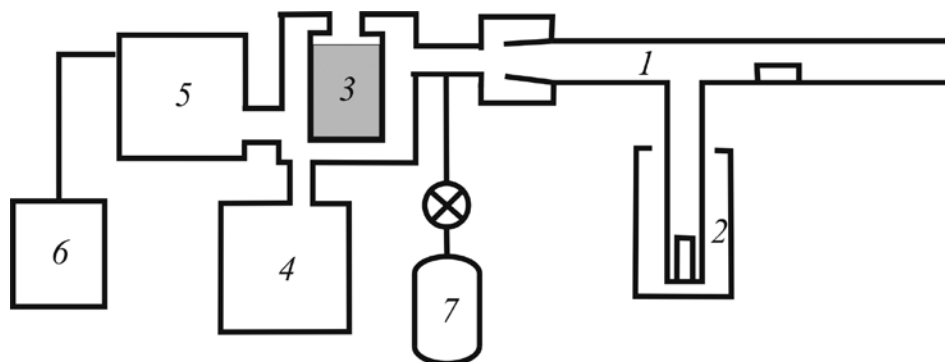


Рис. 2. Функциональная схема анализатора водорода АВ-1:

1 – экстрактор с образцами; 2 – радиационная печь с контроллером температуры, 3 – азотная ловушка; 4 – вакуумный насос; 5 – масс-спектрометр; 6 – система цифровой регистрации с монитором; 7 – система газовой калибровки

руемый образец медленно прогревается до температуры экстракции. Поток водорода, выделяющийся из него, измеряется масс-спектрометрическим анализатором, предварительно прокалиброванным по стандартным образцам содержания водорода. В результате анализа образца получают временную зависимость потока водорода из экстракционной системы (экстракционная кривая). Интеграл от экстракционной кривой пропорционален количеству водорода, экстрагированного из образца. Форма кривой имеет характерные особенности для алюминиевых, магниевых и титановых сплавов, различных марок сталей. При определении параметров диффузии мы сравниваем экспериментальную экстракционную кривую с расчетной экстракционной кривой, которую получаем путем математического моделирования процесса нестационарной диффузии водорода в исследуемом образце.

#### Моделирование процесса диффузии водорода в образце

Рассмотрим процесс нагревания образца в вакууме на примере образцов титана, с которыми проводились эксперименты. Образец имеет форму, близкую к параллелепипеду, с размерами  $a = 2,6$  мм,  $l = 4$  мм,  $b = 4$  мм.

В процессе анализа температура стенок экстрактора поддерживается на постоянном уровне  $T_0$ . Кварцевое стекло, из кото-

рого сделан экстрактор, обладает практически нулевой теплопроводностью, площадь контакта образца со стенками экстрактора мала, следовательно, теплопередача происходит только за счет излучения.

Кварцевое стекло не пропускает инфракрасное излучение радиационной печи 4 (см. рис. 1), поэтому образец нагревается исключительно за счет теплового излучения стенок экстрактора. Количество тепла  $dQ$ , поглощаемого образцом за время  $dt$ , составляет:

$$dQ = \varepsilon_n \sigma S (T_0^4 - T^4) dt. \quad (1)$$

Здесь  $\sigma$  – постоянная Стефана – Больцмана ( $\sigma = 5,6687 \cdot 10^{-8}$  Вт  $\cdot$  м $^{-2}$   $\cdot$  К $^{-4}$ );  $S$  – площадь поверхности образца;  $T$  – температура образца;  $T_0$  – температура стенок аналитического отростка экстрактора;  $\varepsilon_n$  – коэффициент поглощения исследуемым образцом, который выражается как

$$\varepsilon_n = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{S}{S_2} \left( \frac{1}{\varepsilon_2} - 1 \right)},$$

где  $\varepsilon_1$  – коэффициент поглощения для титана,  $\varepsilon_2$  – коэффициент поглощения для стенок кварцевого стекла аналитического отростка экстрактора (в случае инфракрасного излучения он примерно равен 1),  $S_2$  – площадь поверхности стенки аналитического отростка экстрактора, участвующей в теплообмене.

При значениях  $\varepsilon_2 = 1$  или гораздо больше, чем величина  $\varepsilon_i$ , приближенно выполняется равенство  $\varepsilon_n \approx \varepsilon_i$ . В интересующем нас диапазоне температур 200 – 900 °С можно принять для титана

$$\varepsilon_i = 0,2. \quad (2)$$

Удельная теплоемкость титана при этих условиях слабо зависит от температуры и составляет  $c = 0,6$  кДж·кг<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>. Тепло  $dQ$  (см. выражение (1)), поглощенное образцом, увеличивает его температуру на величину  $dT$ :

$$dQ = c\rho VdT, \quad (3)$$

где  $\rho$ ,  $V$  – плотность и объем образца.

Из формул (1) – (3) следует уравнение нагрева образца:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\sigma S}{c\rho V} \cdot 0,2(T_0^4 - T^4). \quad (4)$$

Зависимость концентрации водорода в образце от координат и времени получим, решая уравнение нестационарной диффузии:

$$\begin{aligned} \Delta C &= \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t}; \\ C|_S &= 0, \\ C|_{t=0} &= C_0, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $C$  – концентрация водорода в образце,  $D$  – коэффициент диффузии водорода в металле;

$$D = D_0 \exp(-u/kT)$$

( $u$  – энергия активации водорода,  $D_0$  – константа диффузии,  $k$  – постоянная Больцмана).

При заданных граничных условиях первый член ряда Фурье для концентрации водорода  $C$ , являющейся решением уравнения (5), имеет вид

$$\begin{aligned} C(x, y, z, t) &= \frac{C_0 \pi^3}{8} \sin \frac{\pi x}{a} \cdot \sin \frac{\pi y}{b} \times \\ &\times \sin \frac{\pi z}{l} \cdot f_1(t, u, D_0), \end{aligned} \quad (6)$$

где  $l$ ,  $a$ ,  $b$  – высота и поперечные размеры образца.

Функция  $f_1(t, u, D_0)$  является решением уравнения

$$\begin{aligned} \dot{f}_1 + D_0 \exp\left(-\frac{u}{kT}\right) \left(\frac{\pi^2}{a^2} + \frac{\pi^2}{b^2} + \frac{\pi^2}{l^2}\right) f_1 &= 0; \\ f_1(0, u, D_0) &= 1. \end{aligned} \quad (7)$$

При анализе содержания водорода прибор регистрирует временную зависимость полного потока водорода  $q(t)$  через поверхность образца. Согласно закону Фика, он выражается следующей формулой:

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

(напомним, что  $S$  – площадь поверхности образца).

После интегрирования выражения (8), с использованием формулы (6) для концентрации водорода  $C$ , получим, что

$$\begin{aligned} q(t) &= \frac{16C_0}{\pi^2} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{l^2}\right) \times \\ &\times D_0 \exp\left(-\frac{u}{kT}\right) f_1(t, u, D_0). \end{aligned} \quad (9)$$

Если предположить, что водород в образце находится в ловушках с различными энергиями связи  $u_i$ , которым соответствуют константы диффузии  $D_{0i}$  и начальные значения концентрации водорода  $C_{0i}$ , то, вследствие линейности уравнения диффузии (5), можно воспользоваться принципом суперпозиции. Тогда временная зависимость полного потока водорода из образца  $q(t)$  будет определяться суммой

$$\begin{aligned} q(t) &= \frac{16}{\pi^2} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{l^2}\right) \sum_i C_{0i} \times \\ &\times D_{0i} \exp\left(-\frac{u_i}{kT}\right) f_1(t, u_i, D_{0i}), \end{aligned} \quad (10)$$

где  $f_1(t, u_i, D_{0i})$  – решения уравнения (7) при заданных значениях констант  $u_i$ ,  $D_{0i}$ ,  $C_{0i}$  и размерах образца ( $l$ ,  $a$ ,  $b$ ).

Проведя сопоставление экспериментальной экстракционной кривой с расчетной кривой (10), при выбранных значениях начальных концентраций  $C_{0i}$  и констант диффузии  $u_i$ ,  $D_{0i}$  получим величину энергии активации и константы диффузии для водорода, находящегося в металле. На рис. 3 приведены графики двух экстракционных кривых, одна из которых измерена экспе-

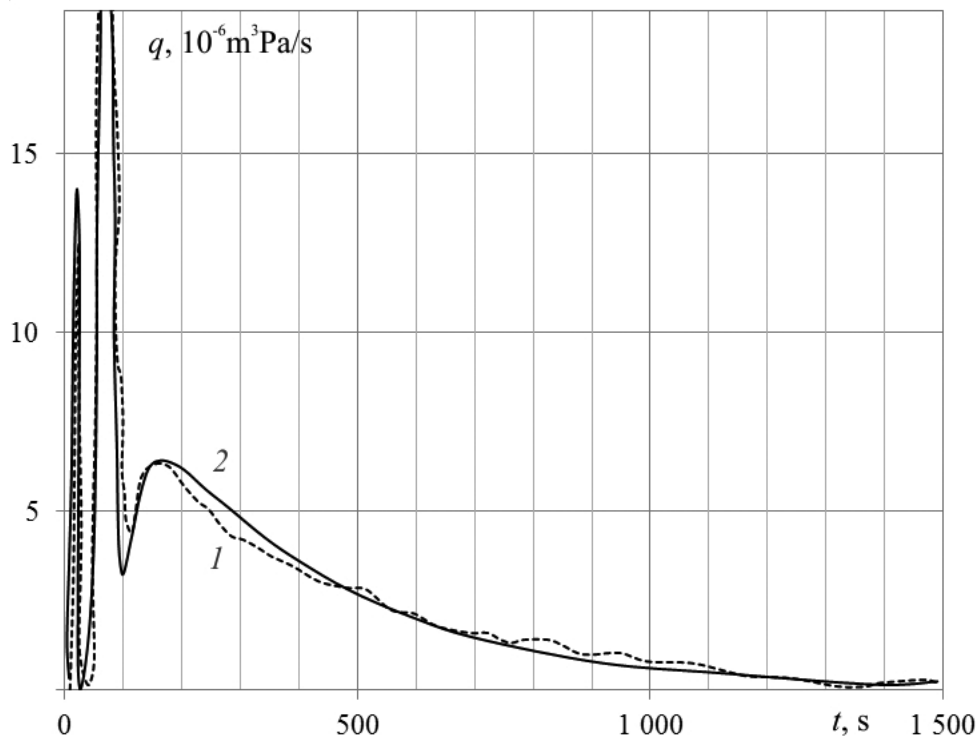


Рис. 3. Экспериментальная (1) и расчетная (2) экстракционные кривые с тремя характерными энергетическими максимумами для сплава титана ПТ7М

риментально, другая вычислена в результате моделирования с использованием формулы (10).

Таким образом, экстракционная кривая, измеренная с использованием метода вакуум-нагрева, реализованного в анализаторе водорода АВ-1, позволяет определить фундаментальные параметры, характеризующие состояние водорода в твердом теле: уровни энергии связи водорода  $u_i$ , количество водорода  $N_i$  в различных энергетических состояниях (заселенность энергетических уровней), постоянную диффузии  $D_{0i}$  для водорода с энергией связи  $u_i$ .

#### Верификация основных приближений метода определения энергий связи

Для экспериментальной проверки адекватности сделанных предположений были изготовлены образцы титанового сплава ПТ7М, имеющие форму параллелепипеда с размерами  $2,0 \times 2,0 \times 2,5$  мм. Образцы были вырезаны из трубы внешним диаметром 28 мм.

Шесть образцов одинакового размера были загружены в экстракционную систему анализатора водорода АВ-1. Испытания каждого из образцов производились при определенной температуре экстракции, начиная с  $530^\circ\text{C}$  и кончая  $800^\circ\text{C}$ . Каждый раз аналитический отросток экстракционной системы прогревался до температуры экстракции без образца, затем образец сбрасывался в прогретый аналитический отросток, и измерялась экстракционная кривая. Каждый образец испытывали однократно. Это означало, что при низких температурах из образца экстрагировалась только часть содержащегося в нем водорода. Результаты опытов приведены на рис. 4, а.

Анализ графиков экстракционных кривых показывает, что диффузия водорода из титанового сплава имеет активационный характер. Водород, имеющий большую энергию связи, практически не экстрагируется вплоть до температуры экстракции  $750^\circ\text{C}$  и остается в образцах после проведения анализа.

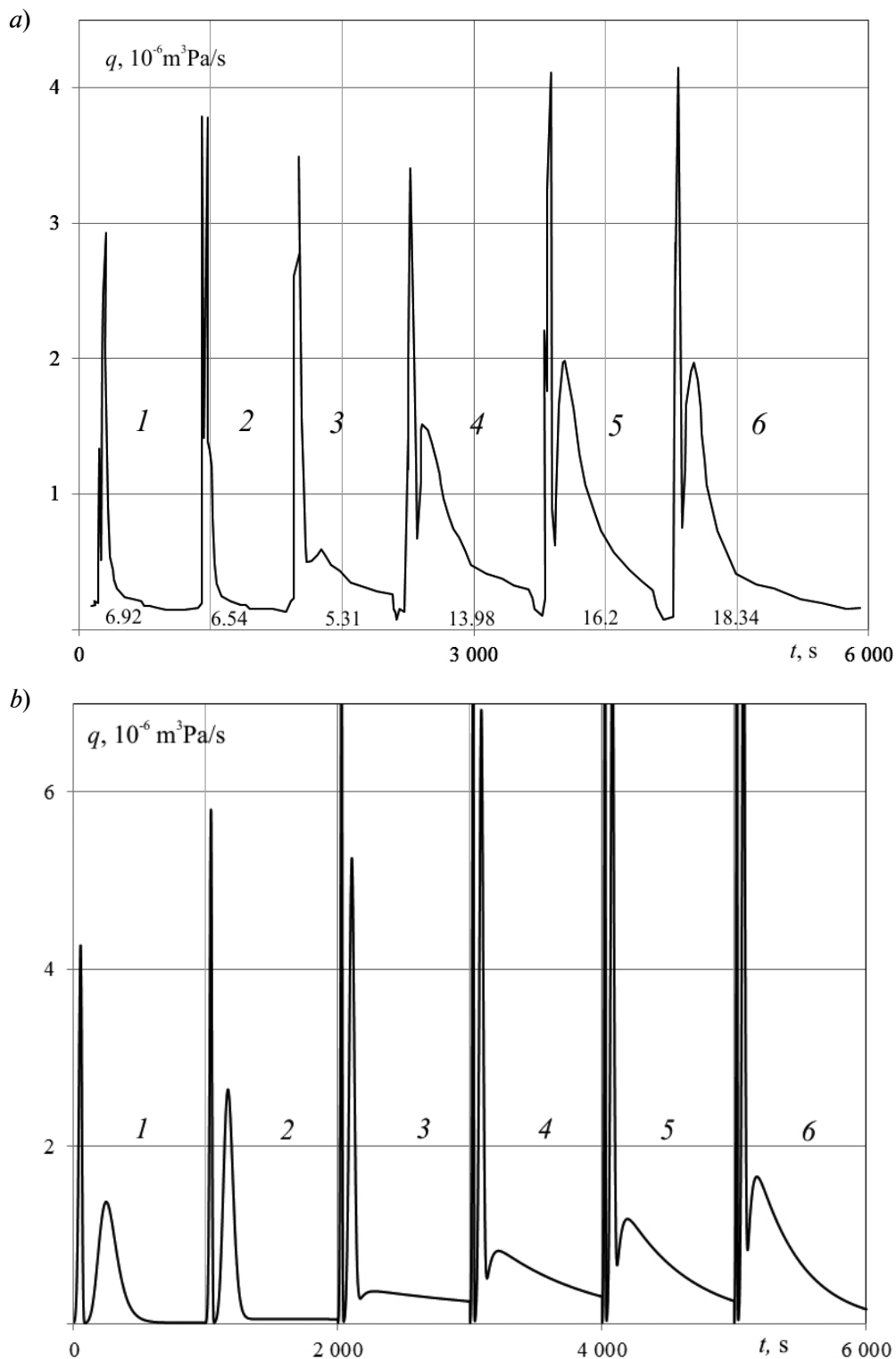


Рис. 4. Экспериментальные (а) и смоделированные (б) экстракционные кривые образцов сплава титана ПТ7М, полученные при различных температурах экстракции  $T_0$ , °С: 530 (1), 600 (2), 700 (3), 750 (4), 775 (5), 800 (6).

Помимо временной оси, над осью абсцисс приведены измеренные значения содержания водорода в образцах. На рис. 4, б представлены значения полного потока водорода, вычисленные по формуле (10)

Если верны предположения о наличии состояний с различными энергиями связи водорода  $u_i$  и соответствующих им констант диффузии  $D_{0i}$ , то после определения этих параметров по одной из экстракционных кривых, мы сможем адекватно описать измеренные экстракционные кривые для других температур анализа.

Моделирование процесса высокотемпературной вакуум-экстракции было проведено шесть раз для различных температур экстракции, с вычислением потока экстрагированного водорода по формуле (10).

Результаты моделирования приведены на рис. 4, *b*. Все расчетные кривые экстракции при указанных температурах анализа построены на одном графике, аналогично экспериментальным кривым, представленным на рис. 4, *a*.

Полученные результаты моделирования показывают хорошее согласие с экспериментом. При моделировании использованы параметры диффузии, найденные при анализе экспериментальной экстракционной кривой, полученной при температуре анализа 800 °С (см. рис. 3, кривая *l*). Без использования подгоночных параметров удалось осуществить экстраполяцию на более низкие температуры, при этом результат моделирования адекватен соответствующему эксперименту.

Таким образом, предложенная модель адекватна реальным физическим процессам, протекающим при реализации метода высокотемпературной вакуум-экстракции водорода из анализируемого образца твердой пробы.

В модели, описывающей процесс нагревания образца, учтена только теплопередача за счет излучения. К возможным источникам погрешности в определении энергии активации диффузии следует отнести отличную от нуля теплопроводность кварцевого стекла, а также недостаточно точное задание коэффициента поглощения теплового излучения.

Для проверки предложенной модели нагрева образца был поставлен следующий эксперимент.

Из одного и того же прутка сплава АМг6 были выточены два цилиндрических

образца диаметром  $2r = 8$  мм и высотой  $h = 15$  мм. Перед загрузкой в экстрактор на поверхность одного из образцов была нанесена сажа, полученная при неполном сгорании ацетиленового газа. Прогрев образца был минимальным ввиду малого времени контакта образца с пламенем горелки, которое содержало сажу. Рабочая температура экстракционной системы составляла 530 °С. Зачерненный образец сбрасывался в аналитический отросток магнитным толкателем без нарушения вакуума.

Стенки экстрактора находятся при рабочей температуре анализа. Холодный образец (исходно имеет комнатную температуру) прогревается до температуры экстракции и затем выдерживается при этой температуре до завершения анализа.

Обычный образец имеет естественную для алюминиевого сплава малую поглощающую способность, тогда как образец, покрытый сажой, имеет поглощающую способность, практически равную единице.

Были измерены экстракционные кривые для зачерненного и обычного образцов (рис. 5). Установлено (и видно на рисунке), что покрытый сажой образец нагревался примерно в 20 раз быстрее. Если предположить, что диффузия водорода имеет активационный характер, то по экстракционным кривым можно судить о скорости прогрева образцов.

Первый пик водорода на экстракционной кривой (см. рис. 5) связан с десорбцией «поверхностного» водорода из образца. Положение максимума соответствует температуре образца 100 – 150 °С.

При моделировании динамики нагревания образцов было использовано уравнение (4). Для образца, покрытого сажой, коэффициент поглощения  $\varepsilon_r$  был принят равным 1.

На рис. 6 приведены результаты моделирования зависимости температуры образцов от времени. Кривая 1 соответствует образцу, покрытому сажой; кривая 3 получена для чистого полированного алюминия. Кривая 2 соответствует образцу алюминиевого сплава АМг6, приготовленному по ГОСТ 21132.1-98; коэффициент поглощения для этого образца соответствует экс-

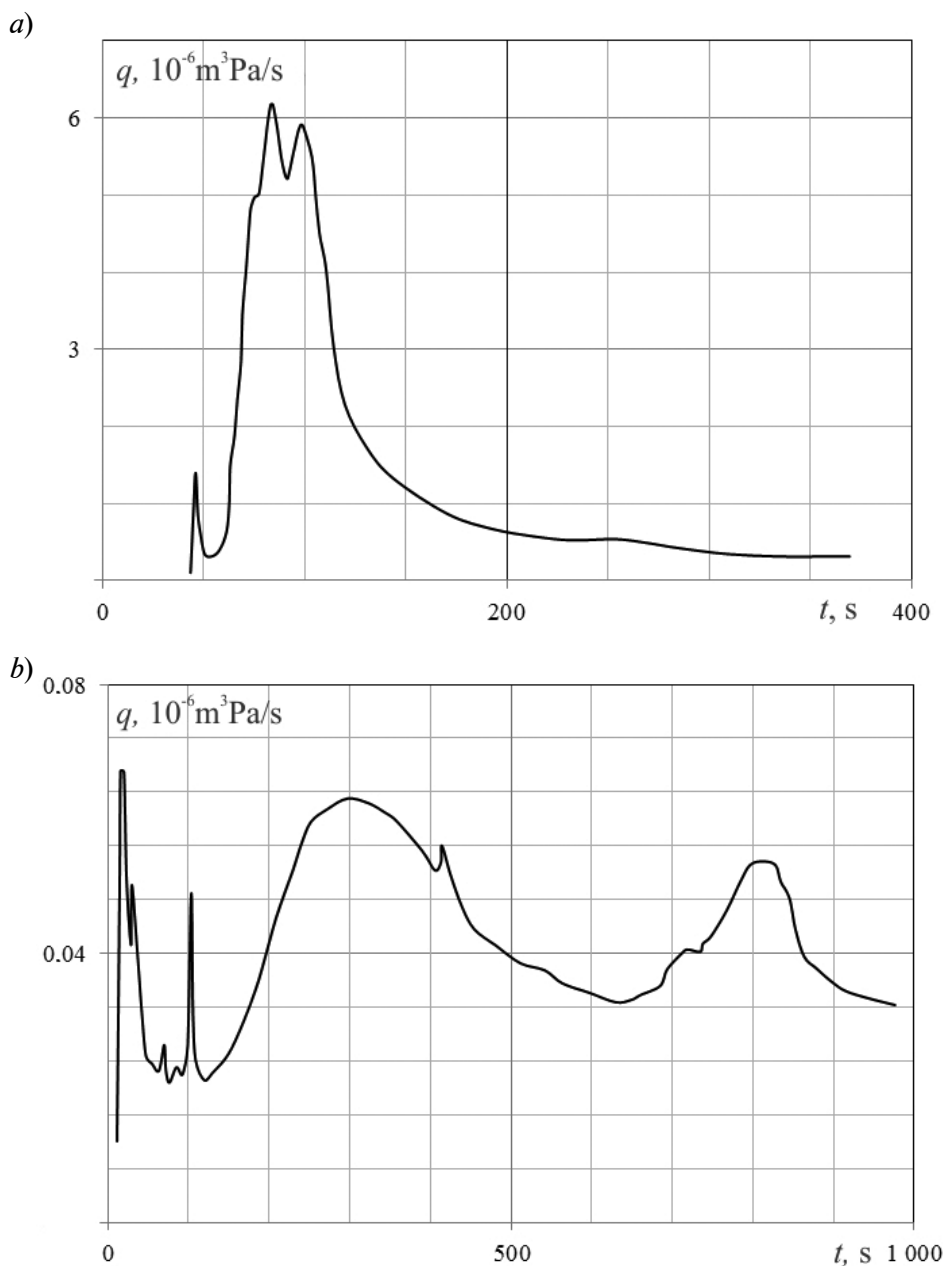


Рис. 5. Начальные участки экстракционных кривых, полученных для образцов алюминиевого сплава АМг6 одинаковой формы, но с разными поверхностями: покрытой слоем сажи (а) и без нее (б)

периментальной кривой 2 на рис. 6.

Анализ приведенных результатов моделирования динамики нагревания образцов позволяет сделать вывод о том, что реальный коэффициент поглощения для алюминиевых сплавов выше, чем соответствующие литературные данные для чистого полированного алюминия. Это связано, ве-

роятно, с наличием легирующих добавок и качеством обработки поверхности образца. Проведенные нами эксперименты показывают, что реальный коэффициент поглощения можно определять экспериментально для каждого типа сплава.

Описанная технология сравнительного анализа содержания водорода в образцах



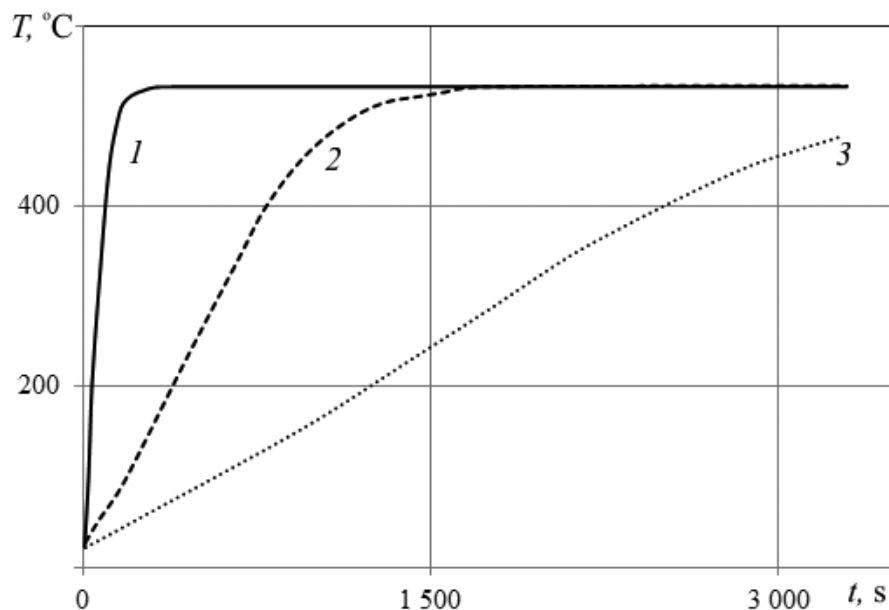


Рис. 6. Результаты моделирования динамики нагревания трех анализируемых образцов (с различными значениями коэффициента  $\varepsilon_i$ ) от времени:

1 –  $\varepsilon_i = 1$  (образец покрыт сажей); 2 –  $\varepsilon_i = 2 \cdot 10^{-4} \cdot (T + 64,3)$  (образец приготовлен по ГОСТ 21132.1-98, поглощающая способность увеличена); 3 –  $\varepsilon_i = 7 \cdot 10^{-5} \cdot (T + 64,3)$  (образец из чистого полированного алюминия)

с регулируемым коэффициентом поглощения позволяет более точно определить временную зависимость температуры образца в процессе анализа.

Другие методы определения температуры образцов в вакууме либо существенно искажают результаты анализа, либо имеют низкую точность. Изложим основные экспериментальные проблемы, возникающие при измерении температуры в вакууме.

Закрепление термопары на образце в вакууме делает эксперимент и экстракционную систему очень громоздкой. При температуре 500 – 600 °C необходимо изолировать проводники термопары специальными материалами, поскольку как сама изоляция, так и материал термопары могут содержать водород, а это приведет к существенному искажению результата анализа (особенно при определении малых концентраций водорода). Укрепить термопару можно только, если запрессовать ее в углублении или в отверстии образца; но это приводит к значительным пластическим деформациям материала, даже при массе образца порядка 2 – 5 г.

Укрепление термопары на специальной

опоре или в тигле может приводить к тому, что материал этих приспособлений будет существенно влиять на результаты анализа, искажая их. Применение же пирометров для определения температуры образца не обеспечивает необходимой точности в условиях значительных помех, создаваемых тепловым излучением радиационной печи. Кроме того, при температурах ниже 500 °C пирометрия имеет погрешность выше, чем  $\pm 50$  °C.

Таким образом, предложенная нами экспериментально-расчетная методика определения временной зависимости температуры образца при реализации метода высокотемпературной вакуум-экстракции водорода позволяет получать надежные данные о величине поглощающей способности поверхности образца и давать адекватные результаты при аппроксимации экстракционных кривых для определения энергии связи  $u_i$  и констант диффузии  $D_{0i}$  водорода в различных материалах.

#### Обсуждение результатов

При определении энергии связи традиционным методом термодесорбционных

спектров не используются предположения о параметрах образцов. Поэтому алгоритм определения энергий связи кажется независимым и объективным. Однако такая независимость не всегда подтверждается экспериментально. В работе [13] учтены форма и размеры образцов, что заметно изменяет измеренные значения энергии связи. Исследование [19] для сталей одного и того же типа показывает существенный разброс в значениях параметров диффузии и, кроме того, полученные значения энергии активации  $u_i$  и постоянной диффузии  $D_{0i}$ , как и в работе [13], сильно зависят от размеров исследуемых образцов.

Метод ТДС базируется на гипотезе ловушек, согласно которой существует один канал диффузии водорода в твердом теле и имеются ловушки, равномерно распределенные в образце. В ловушках накапливается водород. При этом физические соображения о том, что диффузия – всего лишь модель процесса статистически равновесного изменения состояния атомов и молекул не принимаются во внимание. Уравнения для диффузии водорода и для изменения содержания водорода в ловушках различны. Рассмотрим противоречия, которые проявляются при таком подходе для образцов малой толщины.

Будем считать, что водород находится в ловушках нескольких типов (с разными энергиями связи или активации). После освобождения из ловушек водород переходит в диффузно-подвижное состояние с энергией связи  $u_0$ . В этом состоянии возможна диффузия водорода в тонком слое толщиной  $d$  в направлении оси  $OX$ .

Уравнение освобождения водорода из ловушек с энергией связи  $u_{0i}$  описывается стандартным кинетическим уравнением

$$\begin{aligned} \frac{dw_i}{dt} &= -D_i w_i, \\ w_i(0) &= w_{i0}, \end{aligned} \quad (11)$$

где  $w_i(t)$  – концентрация водорода в ловушке, приведенная к массе слоя;  $D_i$  – коэффициент скорости освобождения ловушки,

$$D_i = D_{0i} e^{-\frac{u_{0i}}{kT(t)}}$$

( $D_{0i}$  – константа скорости освобождения ловушки, аналогичная константе диффузии;  $T(t)$  – температура слоя, зависящая от времени).

Будем считать, что ловушки распределены неравномерно по объему слоя, а именно

$$w_i(t, x) = w_i(t) \sin\left(\frac{\pi x}{d}\right).$$

Из уравнения (11) следует, что

$$w_i(t) = w_{i0} \exp\left(-\int_0^t D_i(\theta) d\theta\right).$$

Уравнение диффузии

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial t} &= D \frac{d^2 w}{dx^2} - \sum_i \frac{dw_i}{dt}; \\ w(t, 0) &= w(t, d) = 0, \\ w(0, x) &= w_0 \sin\left(\frac{\pi x}{d}\right). \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь  $D = D_0 \exp(-u_0/kT(t))$  – коэффициент диффузии;  $w$  – массовая концентрация водорода в слое; источниковые члены описывают поток водорода из ловушек внутри слоя.

Используем выражение (11); тогда уравнение диффузии можно переписать следующим образом:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \frac{d^2 w}{dx^2} + \sum_i D_i w_i. \quad (13)$$

Подстановка выражения  $\tau = \int D(t) dt$  в уравнение (13) дает следующий вид уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial \tau} &= \frac{d^2 w}{dx^2} + \sum_i \frac{D_i}{D} w_i, \\ w(\tau, 0) &= w(\tau, d) = 0, \\ w(0, x) &= w_0 \sin\left(\frac{\pi x}{d}\right). \end{aligned} \quad (14)$$

Общее решение однородной задачи имеет вид

$$w(\tau, x) = w_0 \sin\left(\frac{\pi x}{d}\right) \exp\left(-\frac{\pi^2}{d^2} \tau\right). \quad (15)$$

Решение неоднородной задачи следует выражению

$$w(t, x) = \left\{ w_0 \left( \exp\left(-\frac{\pi^2}{d^2} \tau(t)\right) + \right. \right. \quad (16)$$

$$\begin{aligned}
 & + \int_0^{\tau(t)} \exp\left(-\frac{\pi^2(\tau(t) - \theta)}{d^2}\right) \times \\
 & \times \sum_j \frac{D_j(\theta)}{D(\theta)} w_j(\theta) d\theta \left\} \sin\left(\frac{\pi x}{d}\right). \quad (16)
 \end{aligned}$$

Первое интересное следствие из полученных решений заключается в том, что в свертке решения (16) участвуют отношения

$$\frac{D_j(\theta)}{D(\theta)} = \frac{D_{0j}}{D_0} \exp\left(-\frac{u_j - u_0}{kT(\theta)}\right).$$

Следовательно, можно рассматривать водород, готовый к диффузии, как молекулы, находящиеся в ловушке с энергией связи  $u_0$ , а освобождение водорода из ловушек — как переход с уровня энергии  $u_j$  на уровень энергии  $u_0$ ; такой переход происходит с потерей энергии, равной  $u_j - u_0$ .

Перепишем временной множитель в равенстве (16) с учетом временной подстановки и решений для массовой концентрации  $w_j$ :

$$\begin{aligned}
 w_i(t) = & w_0 \exp\left[-\frac{\pi^2}{d^2} \int_0^t D(\theta) d\theta\right] + \\
 & + \int_0^{\int_0^t D(\theta) d\theta} \exp\left[-\frac{\pi^2\left(\int_0^t D(\theta) d\theta - \theta\right)}{d^2}\right] \times \quad (17) \\
 & \times \sum_j \left[ \frac{D_j(\theta)}{D(\theta)} w_{j0} \exp\left(-\int_0^\theta D_i(\sigma) d\sigma\right) \right] d\theta.
 \end{aligned}$$

Рассмотрим случай очень тонкого слоя:  $d \ll 1$ . Тогда выражение (17) можно приближенно записать как

$$\begin{aligned}
 w_i(t) \approx & w_0 \exp\left[-\frac{\pi^2}{d^2} \int_0^t D(\theta) d\theta\right] + \\
 & + \frac{d^2}{\pi^2} \sum_j \left[ \frac{D_j\left(\int_0^t D(\theta) d\theta\right)}{D\left(\int_0^t D(\theta) d\theta\right)} w_{j0} \times \quad (18) \right. \\
 & \left. \times \exp\left(-\int_0^{\int_0^t D(\theta) d\theta} D_i(\sigma) d\sigma\right) \right].
 \end{aligned}$$

Существует принципиальная разница между экспонентами первого и второго слагаемых, так как в случае диффузии показатель экспоненты умножается на масштабный фактор  $\pi^2/d^2$ , а в случае опустошения ловушек — нет. Следовательно, поступление водорода из ловушек практически не зависит от толщины слоя, что противоречит экспериментальным данным.

В опытах с пленками толщиной 7 — 10 мкм длительность пиков водорода на кривой экстракции составляет десятки секунд.

Попытки моделирования потоков «естественного» водорода из образцов толщиной 10 мкм с использованием модели «одноканальной» диффузии приводят к тому, что энергия активации самого канала диффузии имеет разумные значения 0,2 — 0,4 эВ, а энергии связи в ловушках составляют дополнительно сотые доли электронвольт. Следовательно, энергии теплового движения при комнатной температуре достаточно для эффективного опорожнения ловушек. Многоканальная модель, напротив, дает разницу в 0,4 — 1,0 эВ между энергиями активации различных каналов диффузии.

Таким образом, экспериментальные данные, физические соображения и основанное на них математическое моделирование свидетельствуют о том, что модель многоканальной диффузии водорода более точно описывает экспериментальные результаты.

Имеется еще один источник ошибок метода ТДС. Он заключается в наличии фоновых потоков водорода из экстракционной системы, которые зависят от температуры образца. При прогреве образца возрастает температура окружающих его частей экстракционной системы. В некоторых случаях величина фонового потока водорода возрастает в процессе измерения ТДС в сотни раз [15]. Предварительное насыщение образцов водородом, которое широко применяется в методе ТДС, позволяет уменьшить влияние возрастающих фоновых потоков. Для того, чтобы оценить их влияние при измерениях естественных концентраций водорода, был проведен эксперимент по ступенчатому изменению температуры экстракционной си-

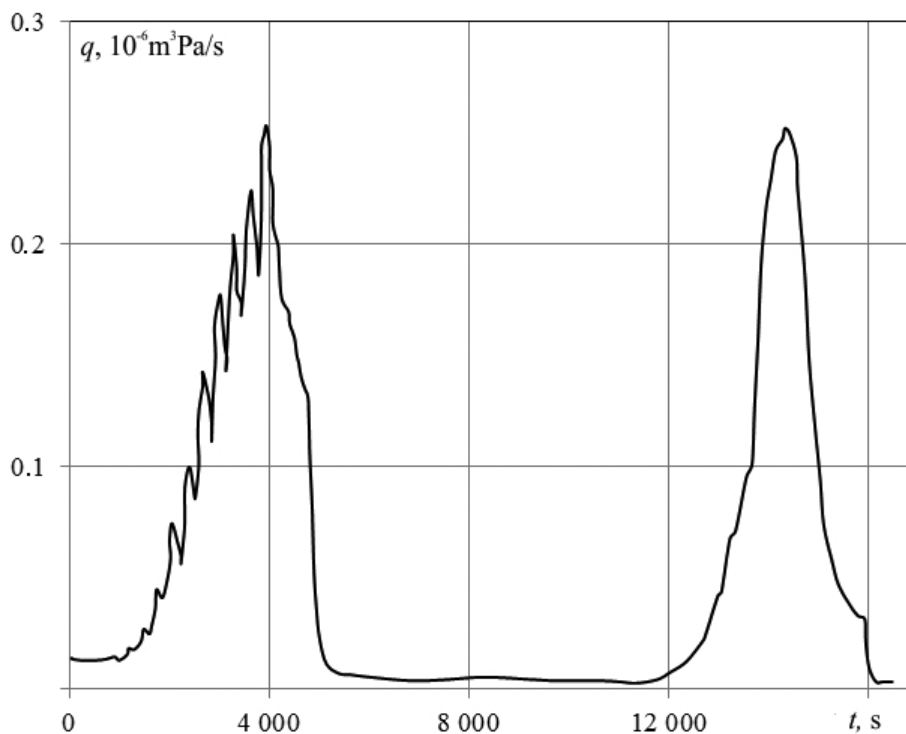


Рис. 7. Экстракционная кривая образца алюминиевого сплава массой 2 г с концентрацией водорода 0,1 ppm (справа) и фоновые потоки (слева), которые возникают при ступенчатом прогреве экстракционной системы до 700 °С

стемы анализатора водорода АВ-1. На рис. 7 представлены экстракционная кривая образца алюминиевого сплава массой 2 г и концентрацией водорода 0,1 ppm, а также фоновые потоки, которые возникают при ступенчатом прогреве экстракционной системы до 700 °С. Поток водорода со стенок экстракционной системы превышает значение потока водорода из исследуемого образца.

### Выводы

Проведенное исследование показывает, что модель многоканальной диффузии точнее других подходов описывает реальный процесс диффузии водорода в твердом теле при использовании метода высокотемпературной вакуумной экстракции водорода при нагревании анализируемого образца.

Применение указанного метода с масс-спектрометрическим измерением мгновенного значения потока водорода позволяет измерять малые естественные концентрации водорода и распределение этих концен-

траций по энергиям активации. Высокая чувствительность анализа при использовании промышленного анализатора водорода АВ-1 дает возможность проследить превращения естественного водорода в образце при различных термомеханических и физико-химических воздействиях.

Отпадает необходимость в опытах по предварительному насыщению образцов водородом. При таком подходе мы получаем новую систему, свойства которой отличаются от исходного материала. Наши исследования [20] показали, что увеличение концентрации водорода в 2 – 3 раза приводит к разрушению материала. Отливки алюминиевых сплавов разрушаются в процессе кристаллизации, если содержание водорода в них превышено вдвое. В работе [21] показано, что насыщение материала водородом приводит к снижению предела прочности в 3 – 5 раз.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №15-19-00091).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] **Gorsky W.S.** Theorie der ordnungsprozesse und der Diffusion in Mischkristallen von CuAu // Sow. Phys. 1935. Bd. 8. Pp. 433–456.
- [2] **Gorsky W.S.** Theorie des elastischen Nachwirkung in ungeordneten Mischkristallen (elastische Nachwirkung zweiter Art) // Phys. Zeitschrift der Sowjetunion. 1935. Bd. 8. Pp. 457–471.
- [3] **Hirth J.P.** Effects of hydrogen on the properties of iron and steel // Metallurgical Transactions. A. 1980. Vol. 11A. Iss. 6. Pp. 861–890.
- [4] **Wang M., Akiyama E., Tsuzaki K.** Determination of the critical hydrogen concentration for delayed fracture of high strength steel by constant load test and numerical calculation // Corrosion Science. 2006. Vol. 48. No. 8. Pp. 2189–2202.
- [5] **Kimura Y., Sakai Y., Hara T., et al.** Hydrogen induced delayed fracture of ultrafine grained 0.6% O steel with dispersed oxide particles // Scripta Mater. 2003. Vol. 49. No. 11. Pp. 1111–1116.
- [6] **Gyu Tae Park, Sung Ung Koh, Hwan Gyo Jung, Kyoo Young Kim.** Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel // Corrosion Science. 2008. Vol. 50. No. 7. Pp. 1865–1871.
- [7] **Mohtadi-Bonab M.A., Szpunar J.A., Razavi-Tousi S.S.** A comparative study of hydrogen induced cracking behavior in API 5L X60 and X70 pipeline steels // Engineering Failure Analysis. 2013. Vol. 33. Pp. 163–175.
- [8] **Dmytrakh I.M., Smiyan O.D., Syrotyuk A.M., Bilyy O.L.** Relationship between fatigue crack growth behaviour and local hydrogen concentration near crack tip in pipeline steel // International Journal of Fatigue. 2013 (May). Vol. 50. Pp. 26–32.
- [9] ISO 2560:2009 Welding consumables. Covered electrodes for manual metal arc welding of non-alloy and fine grain steels. Classification.
- [10] ASTM E2792-13 Standard Test Method for Determination of Hydrogen in Aluminum and Aluminum Alloys by Inert Gas Fusion.
- [11] ASTM E1447-09 Standard Test Method for Determination of Hydrogen in Titanium and Titanium Alloys by Inert Gas Fusion Thermal Conductivity/Infrared Detection Method.
- [12] **Kissinger H.E.** Reaction kinetics in differential thermal analysis // Analytical Chemistry. 1957. Vol. 29. No. 11. Pp. 1702–1706.
- [13] **Padhy G.K., Ramasubbu V., Murugesan N., et al.** Determination of apparent diffusivity of hydrogen in 9Cr-1MoVNbN steel using hot extraction-PEMHS technique // International Journal of Hydrogen Energy. 2013. Vol. 38. No. 25. Pp. 10683–10693.
- [14] **Song E. J., Suh D.-W., Bhadeshia H.** Theory for hydrogen desorption in ferritic steel // Computational Materials Science. 2013 (December). Vol. 79. Pp. 36–44.
- [15] **Nikel N., Brendei K., Saleh R.** Laser crystallization of hydrogenated amorphous silicon // Phys. Stat. Sol. 2004. Vol. 1. No. 5. Pp. 1154–1268.
- [16] **Petushkov E.E., Tserfas A.A., Makumov T.M.** Determination of hydrogen in molybdenum by a diffusion-manometric method // Secondary Emission and Structural Properties of Solids. 1971. Pp. 107–109.
- [17] **Konar J., Banerjee N.G.** Vacuum heating hydrogen determination in aluminium and aluminium alloys // NML Technical Journal. 1974. Vol. 16. No. 1-2. Pp. 18–19.
- [18] **Sayi Y.S., Ramakumar K.L., Prasad R., et al.** Determination of H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> content in metals and alloys using hot vacuum extraction // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1998. Vol. 230. No. 1-2. Pp. 5–9.
- [19] **Asahi H., Hirakami D., Yamasaki S.** Hydrogen trapping behavior in vanadium-added steel // ISIJ International. 2003. Vol. 43. No. 4. Pp. 527–533.
- [20] **Полянский А.М., Полянский В.А., Яковлев Ю.А.** Исследование процессов усталости и разрушения металлических материалов с привлечением метода определения энергии связи водорода в твердом теле // Деформация и разрушение материалов. 2009. № 3. С. 39–43.
- [21] **Nie Y., Kimura Y., Inoue T., et al.** Hydrogen embrittlement of a 1500-MPa tensile strength level steel with an ultrafine elongated grain // Metallurgical and Materials Trans. A. 2012. Vol. 43. No. 5. Pp. 1670–1687.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**КУДИНОВА Наталья Романовна** – аспирантка Института проблем машиноведения РАН. 199178, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Большой проспект В.О., 61. natalii@sibmail.com

**ПОЛЯНСКИЙ Владимир Анатольевич** – доктор технических наук, профессор кафедры систем и технологий управления Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29  
vapol@mail.ru

**ПОЛЯНСКИЙ Анатолий Митрофанович** – кандидат физико-математических наук, директор Научно-производственного комплекса «Электронные и пучковые технологии».

198188, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, ст. Броневая 6  
ampol@electronbeamtech.com

**ЯКОВЛЕВ Юрий Алексеевич** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института проблем машиноведения РАН.

199178, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Большой проспект В.О., 61.  
yura.yakovlev@gmail.com

## *Kudinova N.R., Polyanskiy V.A., Polyanskiy A.M., Yakovlev Yu.A.* DETERMINING THE BOUND ENERGIES OF DISSOLVED HYDROGEN ON A BASIS OF THE MULTICHANNEL DIFFUSION MODEL IN A SOLID.

The hypothesis for a multichannel character of the hydrogen diffusion in solids has been substantiated in the article. Based on this hypothesis, a mathematical model of hydrogen diffusion in the crystalline lattice was constructed. The model provided determining the dissolved hydrogen binding energies using an extraction curve. The curve was measured by industrial vacuum-extraction procedure with mass-spectrometric detection of hydrogen streams. The article presents various experimental data that support the validity of the multichannel model and discusses the advantages and disadvantages of the proposed approach in comparison with the well-known method of thermal desorption spectra (TDS) that is recognized as the classical way of experimental determination of the dissolved hydrogen binding energy in solids.

HYDROGEN BINDING ENERGY, HYDROGEN DIFFUSION, TDS, HYDROGEN ANALYZER, VACUUM HOT EXTRACTION, STANDARD.

### REFERENCES

- [1] **W.S. Gorsky**, Theorie der ordnungsprozesse und der diffusion in mischkristallen von CuAu, Phys. Zeitschrift der Sowjetunion. (8)(1935) 453–456.
- [2] **W.S. Gorsky**, Theorie des elastischen Nachwirkung in ungeordneten Mischkristallen (elastische Nachwirkung zweiter Art), Phys. Zeitschrift der Sowjetunion. (8)(1935) 457–471.
- [3] **J.P. Hirth**, Effects of hydrogen on the properties of iron and steel, Metallurgical Transactions, A. 11(6) (1980) 861–890.
- [4] **M. Wang, E. Akiyama, K. Tsuzaki**, Determination of the critical hydrogen concentration for delayed fracture of high strength steel by constant load test and numerical calculation, Corrosion Science. 48(8) (2006) 2189–2202.
- [5] **Y. Kimura, Y. Sakai, T. Hara, et al.**, Hydrogen induced delayed fracture of ultrafine grained 0.6 % O steel with dispersed oxide particles, Scripta Mater. 49(11) (2003) 1111–1116.
- [6] **G.T. Park, S.U. Koh, H.G. Jung, K.Y. Kim**, Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel, Corrosion Science. 50(7) (2008) 1865–1871.
- [7] **M.A. Mohtadi-Bonab, J.A. Szpunar, S.S. Razavi-Tousi**, A comparative study of hydrogen induced cracking behavior in API 5L X60 and X70 pipeline steels, Engineering Failure Analysis. 33 (2013) 163–175.
- [8] **I.M. Dmytrakh, O.D. Smiyan, A.M. Syrotyuk, O.L. Bilyu**, Relationship between fatigue crack growth behaviour and local hydrogen concentration near crack tip in pipeline steel, International Journal of Fatigue. 50 (2013) 26–32.
- [9] ISO 2560:2009 Welding consumables. Covered electrodes for manual metal arc welding of non-alloy and fine grain steels. Classification.
- [10] ASTM E2792-13 Standard Test Method for Determination of Hydrogen in Aluminum and Aluminum Alloys by Inert Gas Fusion.
- [11] ASTM E1447-09 Standard Test Method for Determination of Hydrogen in Titanium and Titanium Alloys by Inert Gas Fusion Thermal Conductivity/Infrared Detection Method.
- [12] **H.E. Kissinger**, Reaction kinetics in differential thermal analysis, Analytical Chemistry. 29(11) (1957) 1702–1706.



- [13] **G.K. Padhy, V. Ramasubbu, N. Murugesan, et al.**, Determination of apparent diffusivity of hydrogen in 9Cr-1MoVNbN steel using hot extraction-PEMHS technique // International Journal of Hydrogen Energy. 38(25) (2013) 10683–10693.
- [14] **E.J. Song, D.-W. Suh, H. Bhadeshia**, Theory for hydrogen desorption in ferritic steel, Computational Materials Science. 79 (2013) 36–44.
- [15] **N. Nikel, K. Brendei, R. Saleh**, Laser crystallization of hydrogenated amorphous silicon, Phys. Stat. Sol. 1(5) (2004) 1154–1268.
- [16] **E.E. Petushkov, A.A. Tserfas, T.M. Maksumov**, Determination of hydrogen in molybdenum by a diffusion-manometric method, Secondary Emission and Structural Properties of Solids. (1971) 107–109.
- [17] **J. Konar, N.G. Banerjee**, Vacuum heating hydrogen determination in aluminium and aluminium alloys, NML Technical Journal. 16(1-2) (1974) 18–19.
- [18] **Y.S. Sayi, K.L. Ramakumar, R. Prasad, et al.**, Determination of H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> content in metals and alloys using hot vacuum extraction, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 230(1-2) (1998) 5–9.
- [19] **H. Asahi, D. Hirakami, Sh. Yamasaki**, Hydrogen trapping behavior in vanadium-added steel, ISIJ International. 43(4) (2003) 527–533.
- [20] **A.M. Polyanskiy, V.A. Polyanskiy, Yu.A. Yakovlev**, Issledovaniye protsessov ustalosti i razrusheniya metallicheskih materialov s privilecheniyem metoda opredeleniya energii svyazi vodoroda v tverdom tele [Investigation of metal fatigue and destruction by method of determination of hydrogen binding energy in solid.], Deformatsiya i razrusheniye materialov. No. 3 (2009) 39–43.
- [21] **Y. Nie, Y. Kimura, T. Inoue, et al.**, Hydrogen embrittlement of a 1500-MPa tensile strength level steel with an ultrafine elongated grain structure, Metallurgical and Materials Transactions. A43 (5) (2012) 1670–1687.

#### THE AUTHORS

**KUDINOVA Natalia R.**

*Institute of Problems of Mechanical Engineering RAS*  
61 Bolshoi Pr. V.O., St. Petersburg, 199178, Russian Federation  
natalii@sibmail.com

**POLYANSKIY Vladimir A.**

*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*  
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation  
vapol@mail.ru

**POLYANSKIY Anatoliy M.**

*Research & Development Company Electronic & Beam Technologies*  
6 Bronevaya, St.-Petersburg, 198188, Russian Federation  
ampol@electronbeamtech.com

**YAKOVLEV Yuriy A.**

*Institute of Problems of Mechanical Engineering RAS*  
61 Bolshoi Pr. V.O., St. Petersburg, 199178, Russian Federation  
yura.yakovlev@gmail.com