

7月16日汇报PPT

汇报人：尹冀尧

学号：2070257



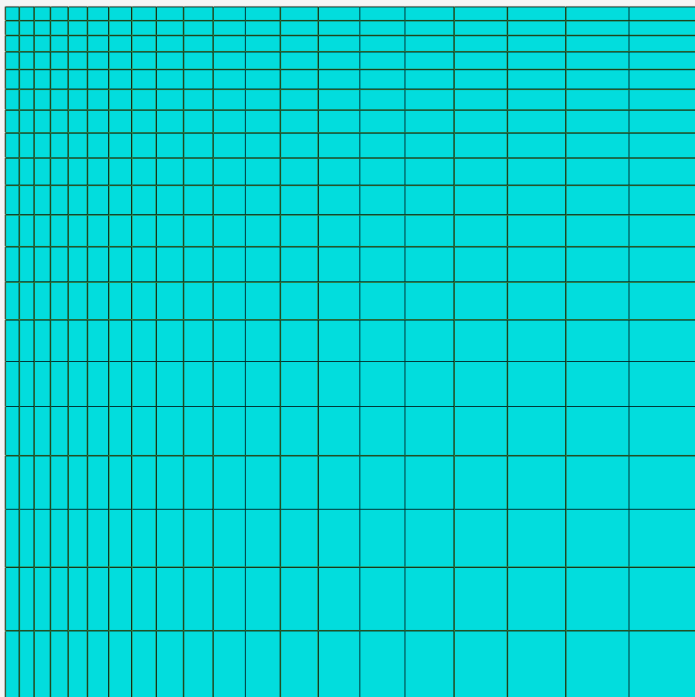


目录

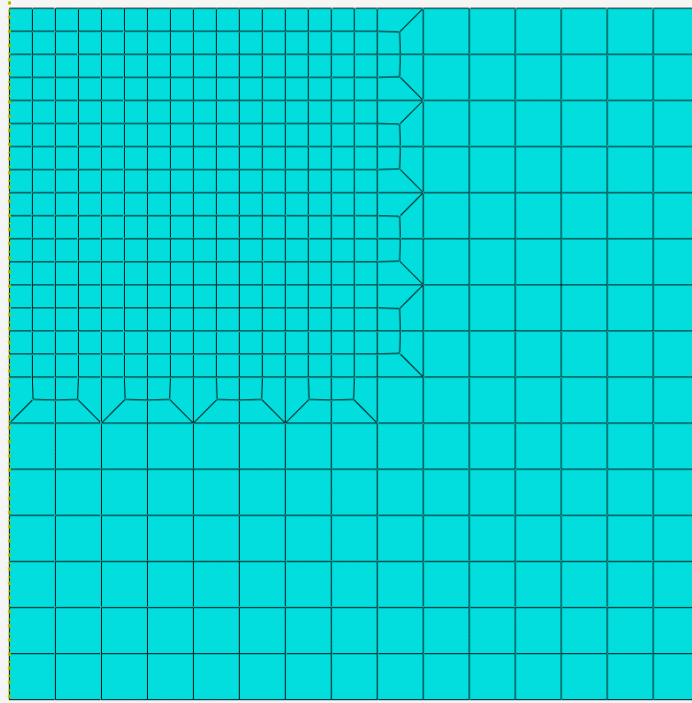
CONTENT

- 1 三种网格划分
- 2 对应的应力场
- 3 充氢实验

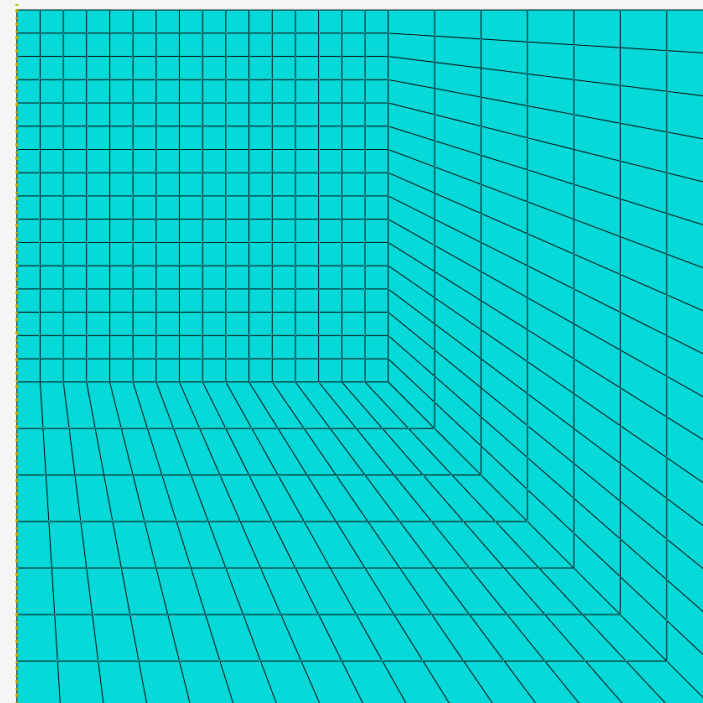
1. 三种网格划分



矩形网格

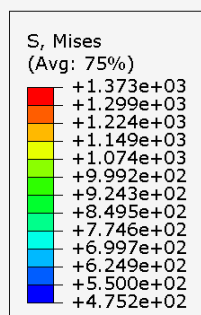


梯形网格

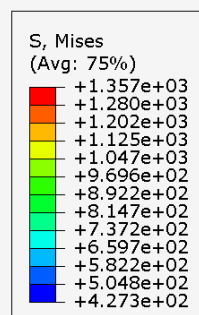


四边形网格

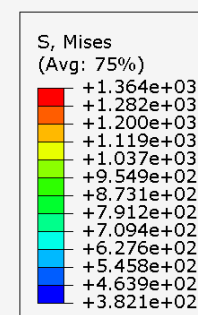
2. 对应的应力场 (边长15mm, 压入2mm)



矩形网格



梯形网格



四边形网格

3. 充氢实验



- 阴极：试样（实验前表面需经过砂纸湿磨抛光以改善表面光洁度） 阳极：铂丝（性能稳定，不易发生反应分解）
- 电解充氢时所测出的 c_0 或总氢浓度 $c_H = c_0 + c_t$ 分散性很大，必须取多个试样的平均值。对钢试样，在 H_2SO_4 中充氢容易因阴极腐蚀而发黑，另外容易产生氢鼓泡和裂纹。因此建议用0.2mol/L的NaOH作充氢溶液，可以加0.25g/L的 As_2O_3 作毒化剂以增加进入的氢浓度。（可用其他毒化剂替代）
- 关于充氢时间的选择，必须保证氢能到达试样中心（双面充氢），根据公式 $t_c = \frac{B^2}{64D}$ 计算最小充氢时间，其中D为扩散系数，单位 cm^2/s ；B为试样厚度，单位cm。文献中一般为24h到168h之间，只要充氢电流小于产生氢损伤（如鼓泡、裂纹）的临界电流，则延长充氢时间并没有危害。
- 因为H在钢中扩散速度很快，试样充氢结束0.5 h内要及时进行实验，防止H逸出，确保实验的准确性。（否则需置于液氮中保存）
- 随着充氢电流i的升高，进入试样的氢浓度也升高。当 c_0 大于临界氢浓度 c_c 后在试样表面就出现氢鼓泡和氢致裂纹。
- 可用排油集气法测量试样中的氢浓度，可用FIB-SEM系统上的TOF-SIMS获得氢在试样表面的分布。

缺少的仪器和药品



東北大學
Northeastern University

电解充氢阶段:

- 铂丝
- NaOH
- 毒化剂
- 去离子水
- 导线和鳄鱼夹
- 电子秤
- 烧杯

测氢浓度阶段:

- 硅油或石蜡油
- 带刻度的滴定管及支架
- 平板玻璃
- 水槽

汇报结束，谢谢

电化学充氢装置



東北大學
Northeastern University

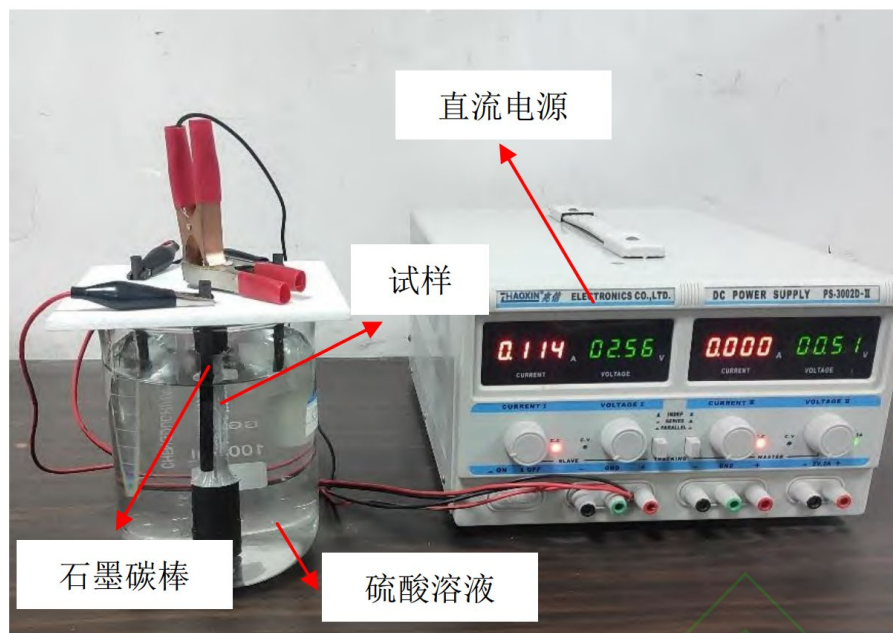


图 3 电化学充氢装置
Fig. 3 Electrochemical hydrogen charging device



图 2 光滑实心圆棒试样
Fig. 2 The smooth solid round bar specimen

3. 充氢实验



- 阴极：试样（实验前表面需经过砂纸打磨抛光以改善表面光洁度） 阳极：铂丝（性能稳定，不易发生反应分解）
- 电解充氢时所测出的 c_0 或总氢浓度 $c_0 = c_a + c_c$ 分散性很大，必须取多个试样的平均值。对钢试样，在 H_2SO_4 中充氢容易因阴极腐蚀而发展，另外容易产生氢脆和裂纹。因此建议用0.2mol/L的NaOH作充氢溶液，可以加0.25g/L的 As_2O_3 作毒化剂以增加进入的氢浓度。（可用其他毒化剂替代）
- 关于充氢时间的选择，必须保证氢到达试样中心（双面充氢），根据公式 $t_c = \frac{B^2}{4D}$ 计算最小充氢时间，其中D为扩散系数，单位 cm^2/s ；B为试样厚度，单位cm，文献中一般为24h到168h之间，只要充氢电流小于产生氢顶沬（如鼓泡、裂纹）的临界电流，则延长充氢时间并没有危害。
- 因为H在钢中扩散速度很快，试样充氢结束0.5 h内要及时进行实验，防止H逸出，确保实验的准确性。（否则需置于液氮中保存）
- 随着充氢电流的升高，进入试样的氢浓度也升高。当 c_0 大于临界氢浓度 c_0 后在试样表面就出现氢致裂纹和氢致脆化。
- 可用油溶气法测量试样中的氢浓度，可用FIB-SEM系统上的TOF-SIMS获得氢在试样表面的分布。

304L不锈钢在 H_2SO_4 中氢浓度随 i 的变化 (含 As_2O_3)

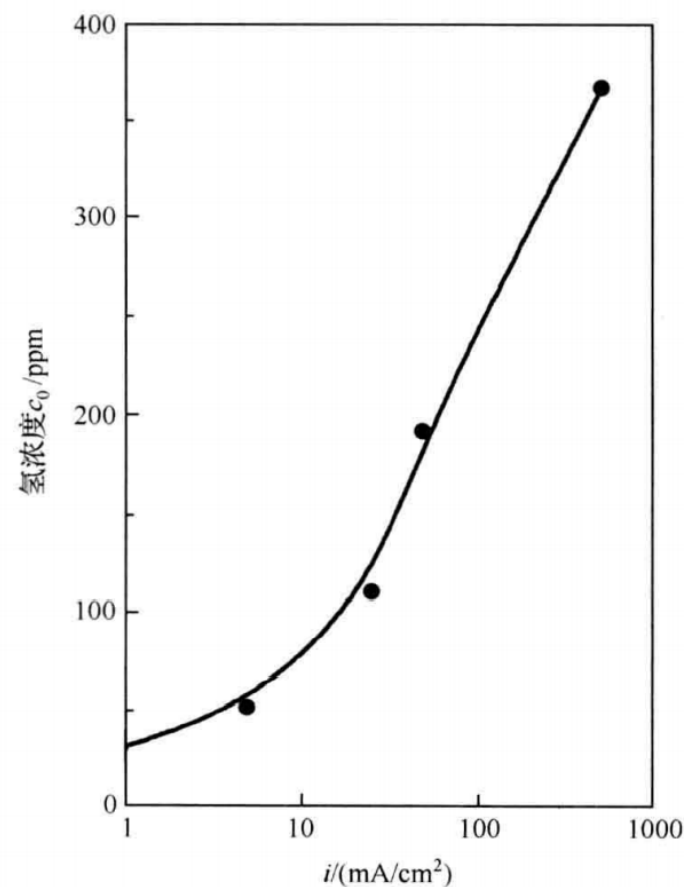


图 1.1.21 304L 不锈钢在 H_2SO_4 中氢浓度 c_0 随 i 的变化^[36]

3. 充氢实验



- 阴极：试样（实验前表面需经过砂纸打磨抛光以改善表面光洁度） 阳极：铂丝（性能稳定，不易发生反应分解）
- 电解充氢时所测出的 c_0 或总氢浓度 $c_0 = c_a + c_c$ 分散性很大，必须取多个试样的平均值。对钢试样，在 H_2SO_4 中充氢容易因阴极腐蚀而发展，另外容易产生氢脆和裂纹。因此建议用0.2mol/L的NaOH作充氢溶液，可以加0.25g/L的 As_2O_3 作毒化剂以增加进入的氢浓度。（可用其他毒化剂替代）
- 关于充氢时间的选择，必须保证氢到达试样中心（双面充氢），根据公式 $t_c = \frac{x^2}{4D}$ 计算最小充氢时间，其中 D 为扩散系数，单位 cm^2/s ； B 为试样厚度，单位 cm ，文献中一般为24h到168h之间，只要充氢电流小于产生氢顶市（如鼓泡、裂纹）的临界电流，则延长充氢时间并没有危害。
- 因为 H 在钢中扩散速度很快，试样充氢结束0.5 h内要及时进行实验，防止 H 逸出，确保实验的准确性。（否则需置于液氮中保存）
- 随着充氢电流的升高，进入试样的氢浓度也升高。当 c_0 大于临界氢浓度 c_0 后在试样表面就出现氢鼓泡和氢致裂纹。
- 可用 $TOF-SIMS$ 法测量试样中的氢浓度，可用FIB-SEM系统上的TOF-SIMS获得氢在试样表面的分布。

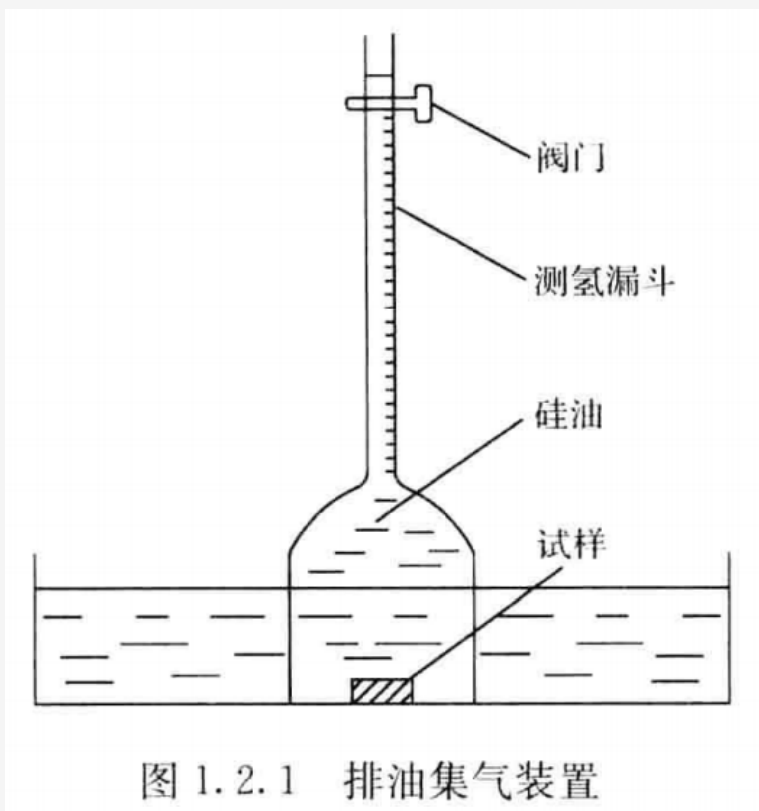


图 1.2.1 排油集气装置

根据稳态放 H_2 体积 V ，就可求出室温时扩散出试样的氢浓度 c_0 ，称为可扩散氢浓度。

如果把测完可扩散氢浓度 c_0 的试样再加热至 $1000^{\circ}C$ ，则可测出氢陷阱中的浓度 c_t 。

总浓度 $c_H = c_0 + c_t$ 。

氢扩散模拟中氢浓度用归一化浓度 φ 来表征。利用排油集气法^[19]估计了充氢 144h 试样的（氢饱和状态）氢浓度，其数值为 1.86ppm。考虑到试样内部充入的氢不能全部排出，因此近似设充氢时试样边界氢的浓度为 2ppm ($>1.86\text{ppm}$)，溶解度设定为 $1\text{ppm mm N}^{-1/2}$ ^[15]。于是，浓度 c 和归一化浓度 φ 是相等的。扩散系数 D 参考相关文献[20-23]，取 $1 \times 10^{-4}\text{mm}^2/\text{s}$ 。

3. 充氢实验



- 阴极：试样（实验前表面需经过砂纸打磨抛光以改善表面光洁度） 阳极：铂丝（性能稳定，不易发生反应分解）
- 电解充氢时所测出的 c_0 或总氢浓度 $c_H = c_0 + c_t$ 分散性很大，必须取多个试样的平均值。对钢试样，在 H_2SO_4 中充氢容易因阴极析氢而发展，另外容易产生氢饱和和裂纹。因此建议用 0.2mol/L 的 $NaOH$ 作充氢溶液，可以加 0.25g/L 的 As_2O_3 作毒化剂以增加进入的氢浓度。（可用其他毒化剂替代）
- 关于充氢时间的选择，必须保证氢到达试样中心（双面充氢），根据公式 $t_c = \frac{B^2}{4D}$ 计算最小充氢时间，其中 D 为扩散系数，单位 cm^2/s ； B 为试样厚度，单位 cm 。文献中一般为24h到168h之间，只要充氢电流小于产生氢气泡（如鼓泡、裂纹）的临界电流，则延长充氢时间并没有危害。
- 因为 H 在钢中扩散速度很快，试样充氢结束0.5 h内要及时进行实验，防止 H 逸出，确保实验的准确性。（否则需置于液氮中保存）
- 随着充氢电流的升高，进入试样的氢浓度也升高。当 c_0 大于临界氢浓度 c_0 后在试样表面就出现氢鼓泡和氢致裂纹。
- 可用排油集气法测量试样中的氢浓度，可用FIB-SEM系统上的TOF-SIMS获得氢在试样表面的分布。

[1] 姚庆洪 乔利杰 李金许 氢脆和应力腐蚀—基础部分(第2版)[M]. 科学出版社, 2013.

车轮钢添加毒化剂与否氢浓度随*i*的变化

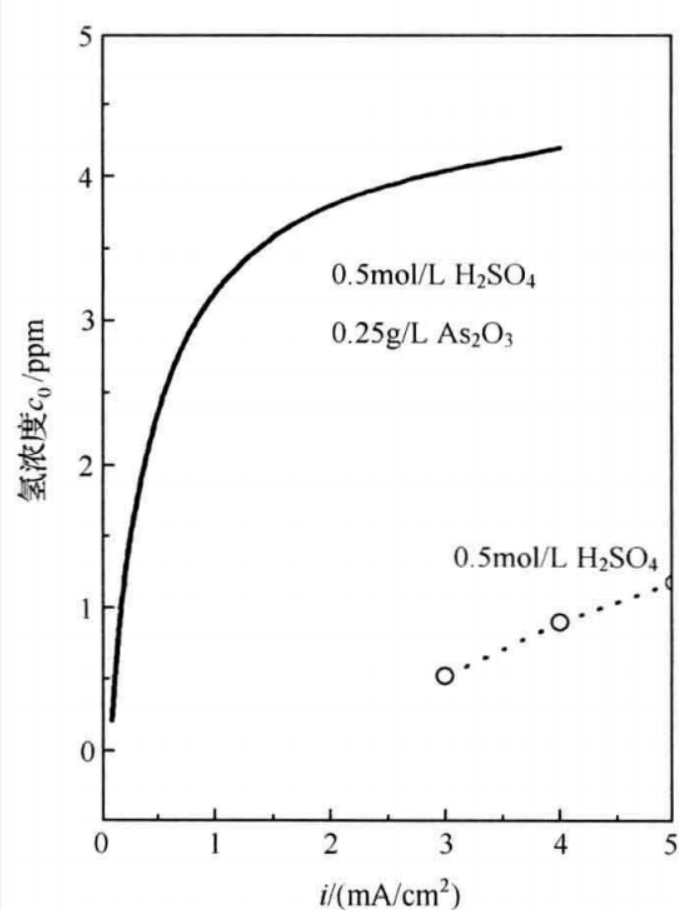


图 1.1.20 车轮钢在 H_2SO_4 中可扩散氢浓度 c_0 随 i 的变化^[35]

3. 充氢实验

- 阴极：试样（实验前表面需经过砂纸打磨抛光以改善表面光洁度） 阳极：铂丝（性能稳定，不易发生反应分解）
- 电解充氢时所测出的 c_0 或总氢浓度 $c_0 = c_a + c_c$ 分散性很大，必须取多个试样的平均值。对钢试样，在 H_2SO_4 中充氢容易因阴极腐蚀而发展，另外容易产生氢脆和裂纹。因此建议用 0.2mol/L 的 NaOH 作充氢溶液，可以加 0.25g/L 的 As_2O_3 作毒化剂以增加进入的氢浓度。（可用其他毒化剂替代）
- 关于充氢时间的选择，必须保证氢到达试样中心（双面充氢），根据公式 $t_c = \frac{x^2}{4D}$ 计算最小充氢时间，其中 D 为扩散系数，单位 cm^2/s ； x 为试样厚度，单位 cm 。文献中一般为 24h 到 168h 之间，只要充氢电流小于产生氢气的（如鼓泡、裂纹）的临界电流，则延长充氢时间并没有危害。
- 因为 H 在钢中扩散速度很快，试样充氢结束 0.5 h 内要及时进行实验，防止 H 逸出，确保实验的准确性。（否则需置于液氮中保存）
- 随着充氢电流的升高，进入试样的氢浓度也升高。当 c_0 大于临界氢浓度 c_0 后在试样表面就出现氢鼓泡和氢致裂纹。
- 可用油溶气法测量试样中的氢浓度，可用 FIB-SEM 系统上的 TOF-SIMS 获得氢在试样表面的分布。

[1] 姚庆洪 乔利杰 李金许 氢脆和应力腐蚀—基础部分(第2版)[M]. 科学出版社, 2013.

充氢后Cr15不锈钢表面氢分布

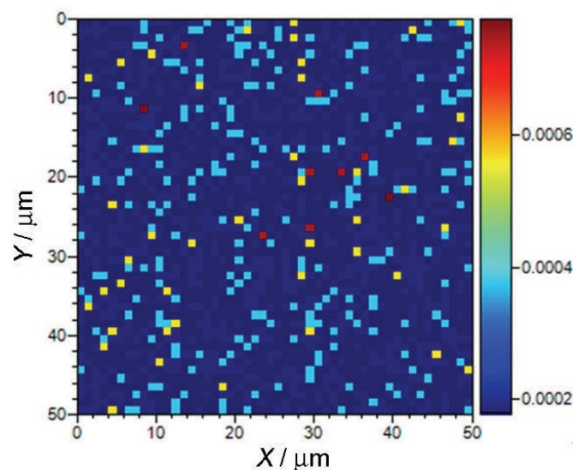


图7 充氢后Cr15 不锈钢表面氢分布

Fig.7 Surface distribution of hydrogen on Cr15 stainless steel after hydrogen charging

利用TOF-SIMS对在 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下充氢24h的Cr15钢试样进行检测，表面氢分布如图7所示。可见，H在试样表面上的分布并不均匀，亮点处代表氢含量分布最多的位置，可以粗略看出亮点大部分分布在晶界位置，晶界可能作为氢陷阱对扩散氢进行捕捉。

3. 充氢实验



- 阴极：试样（实验前表面需经过砂纸打磨抛光以改善表面光洁度） 阳极：铂丝（性能稳定，不易发生反应分解）
- 电解充氢时所测出的 c_0 或总氢浓度 $c_0 = c_a + c_d$ 分散性很大，必须取多个试样的平均值。对钢试样，在 H_2SO_4 中充氢容易因阴极腐蚀而发展，另外容易产生氢鼓泡和裂纹。因此建议用 0.2mol/L 的 NaOH 作充氢溶液，可以加 0.25g/L 的 As_2O_3 作毒化剂以增加进入的氢浓度。（可用其他毒化剂替代）
- 关于充氢时间的选择，必须保证氢到达试样中心（双面充氢），根据公式 $t_c = \frac{B^2}{4D}$ 计算最小充氢时间，其中 D 为扩散系数，单位 cm^2/s ； B 为试样厚度，单位 cm 。文献中一般为24h到168h之间，只要充氢电流小于产生氢顶市（如鼓泡、裂纹）的临界电流，则延长充氢时间并没有危害。
- 因为H在钢中扩散速度很快，试样充氢结束0.5 h内要及时进行实验，防止H逸出，确保实验的准确性。（否则需置于液氮中保存）
- 随着充氢电流的升高，进入试样的氢浓度也升高。当 c_0 大于临界氢浓度 c_0 后在试样表面就出现氢鼓泡和裂纹。
- 可用抽出集气法测量试样中的氢浓度，可用FIB-SEM系统上的TOF-SIMS获得氢在试样表面的分布。

扩散系数 D_L 和溶解度 s 的测定



一种临氢钢的氢扩散系数测定

赵和明¹, 王 洪¹, 张 鲲², 骆晓伟², 胡书春², 陈晓浪², 杜怀明³

(1 新余钢铁集团有限公司, 江西 新余 338001; 2. 西南交通大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610031;

3. 四川理工学院 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000)

摘 要 研究氢在临氢钢中的扩散行为有助于准确评估该材料在临氢环境中的服役寿命。采用双电解池电化学氢渗透法测试了氢在临氢钢中的扩散系数 D , 并利用基于半无限扩散模型的氢渗透修正公式, 分析了试样厚度、充氢电流密度和测试温度等因素对氢渗透率测定值的影响规律。结果表明: 氢陷阱会降低氢扩散系数, 试样厚度对氢扩散系数测量值没有明显影响, 充氢电流密度越大, 表征氢扩散系数与理论值越接近, 氢扩散系数随测试温度升高而增大, $D = 0.044 5 \exp [-25 230/(RT)]$ 。

2. 氢在 A 类金属(溶解吸热)中的溶解度

由上述可知, 若氢溶解在金属中是吸热反应, 即 $\Delta H > 0$, 则这类金属称为 A 类金属, 如 Fe、Ni、Cu、Al、Mg、Zn、Mo、Pt 等。测量氢在金属中溶解度的方法有很多种, 其中之一是利用图 1.1.24 的气相充氢装置, 在一定的 T 和 p 下测出浓度。早期测出的氢在 A 类金属中的溶解度见表 1.2.2^[14]。对 Fe, 在 910℃ 时发生 $\alpha \rightarrow \gamma$ 的相变, 溶解度有突变, 在 α -Fe 中 $c_H = 2.68 \text{ ppm}$, 在 γ -Fe 中则为 $c_H = 4.2 \text{ ppm}$, 见图 1.2.3^[41]; 在 1400℃ 发生 $\gamma \rightarrow \delta$ 转变时 c_H 从 9.4 ppm 降为 5.4 ppm。应当指出, 每个人测出的溶解度并不相同, 温度越低, 偏差越大, 见图 1.2.4^[42]。根据式 (1.2.25) 可得

$$\ln c_H = \ln(A \sqrt{p}) - (\Delta H/R)/T \quad (1.2.26)$$

文献中 D_L 一般介于 $1 \cdot 10^{-3} \sim 1 \cdot 10^{-6} [\text{mm}^2/\text{s}]$

氢在奥氏体中溶解度高, 扩散系数低,
而在铁素体或马氏体中溶解度低, 但扩散系数高

3. 充氢实验



- 阴极: 试样 (实验前表面需经过砂纸打磨抛光以改善表面光洁度) 阳极: 铂丝 (性能稳定, 不易发生反应分解)
- 电解充氢时所测出的 c_0 或总氢浓度 $c_0 = c_0 + c_0$ 分散性很大, 必须取多个试样的平均值。对钢试样, 在 H_2SO_4 中充氢容易因阴极腐蚀而发黑, 另外容易产生氢脆和裂纹。因此建议用 0.2 mol/L 的 NaOH 作充氢溶液, 可以加 0.25 g/L 的 As_2O_3 作毒化剂以增加进入的氢浓度。(可用其他毒化剂替代)
- 关于充氢时间的选择, 必须保证氢到达试样中心 (双面充氢), 根据公式 $t_0 = \frac{B^2}{4D}$ 计算最小充氢时间, 其中 D 为扩散系数, 单位 cm^2/s ; B 为试样厚度, 单位 cm 。文献中一般为 24h 到 168h 之间, 只要充氢电流小于产生氢顶市 (如鼓泡、裂纹) 的临界电流, 则延长充氢时间并没有危害。
- 因为 H 在钢中扩散速度很快, 试样充氢结束 0.5 h 内要及时进行实验, 防止 H 逸出, 确保实验的准确性。(否则需置于液氮中保存)
- 随着充氢电流的升高, 进入试样的氢浓度也升高。当 c_0 大于临界氢浓度 c_0 后在试样表面就出现氢鼓泡和氢致裂纹。
- 可用油溶气法测量试样中的氢浓度, 可用 FIB-SEM 系统上的 TOF-SIMS 获得氢在试样表面的分布。

[1] 姚庆洪 乔利杰 李金许 氢能和应力腐蚀-基础部分 (第四版) 科学出版社, 2013.