

## DOLOČEVANJE VSEBNOSTI VODIKA V AVSTENITNEM NERJAVNEM JEKLU

### DETERMINATION OF THE HYDROGEN CONTENT IN AUSTENITIC STAINLESS-STEEL

**Bojan Zajec, Vincenc Nemanič**

ITPO, Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko, Teslova 30, 1111 Ljubljana, Slovenija  
bojan.zajec@guest.arnes.si

*Prejem rokopisa - received: 2001-10-02; sprejem za objavo - accepted for publication: 2001-06-26*

Vodik predstavlja v jeklih neznamen masni del, vendar je njegov vpliv na mehanske lastnosti kljub temu izredno velik. Količini, ki izražata vsebnost in gibljivost vodika v jeklu sta topnost in difuzivnost. Obe lahko določimo s standardnimi metodami: koncentracijo s termično ekstrakcijo v vakuumu, in difuzivnost s hitrostjo permeacije vodika skozi membrano v vakuumu. Čas ekstrakcije pri temperaturi okoli 1300 °C je le nekaj minut, če ga izračunamo po modelu, ki predpostavlja difuzijo kot omejitveni proces. V tehniki priprave ultravisokega vakuumu (UVV) so posode pretežno iz avstenitnega nerjavnega jekla. Vodik ne vpliva na mehanske lastnosti, pač pa njegovo sproščanje določa končni tlak, ki ga lahko dosežemo v posodi. S termično predobdelavo želimo doseči, da je hitrost sproščanja vodika pri končni uporabi čim nižja.

V prispevku so podani rezultati meritev kinetike sproščanja in določevanja vsebnosti vodika v vzorcih pločevine, debeline 0,6 mm, ACRON11EX. Uporabili smo metodo nabiranja plina med dolgotrajnim in večkrat ponovljenem visokofrekvenčnim segrevanjem vzorca (300 °C do 1000 °C) v vakuumu in kasnejšo analizo s kvadrupolnim spektrometrom. Meritve so bile izvedene na: a) neobdelanih vzorcih, b) vzorcu, žarjenem v visokem vakuumu (950 °C, 5,5h) in c) vzorcih, žarjenih v vodiku (1050°C, 0,5h,  $p_{H_2} = 1$  bar). Vpliv predobdelave je bil razviden iz kinetike sproščanja v območju temperatur pod 800 °C, kakor tudi na količini sproščenega vodika. Delno ujemanje s podatki za topnost, dobljenih s široko uporabljenim modelom, je bilo najti le pri vzorcih, žarjenih v vodiku, iz katerih se je razmeroma hitro sprostil  $\approx 2 \times 10^{19}$  at.H/cm<sup>3</sup>. Podobna vrednost za celotno vsebnost vodika v neobdelanih vzorcih je bila dobljena v profesionalni napravi izven našega laboratorija. Ne glede na predobdelavo, pa se je po dolgotrajnem segrevanju sprostil do  $\approx 1 \times 10^{20}$  at. H/cm<sup>3</sup>. V literaturi, ki obravnava UVV, so kinetiko sproščanja vodika pripisovali gradientu koncentracije. Izmerjeni podatki pa to fizikalno predstavo zavračajo in kažejo na pomanjkljivost modelov za realističen prikaz interakcij vodika v jeklih.

Ključne besede: avstenitno jeklo, topnost vodika, termična ekstrakcija, vakuum

Hydrogen represents a negligible mass fraction of steel, but has a significant influence on its mechanical properties. Two macroscopic quantities expressing hydrogen content and mobility are the solubility and diffusivity. Both can be determined by conventional vacuum methods: solubility by thermal extraction in vacuum and diffusivity by the permeation flow at vacuum side through a membrane at some upstream pressure. The extraction time at temperatures in excess of 1300 °C is some minutes, if the calculation is based on a model when the gas-release kinetics is determined by the bulk diffusion. Nowadays, the UHV vessels are mainly made of austenitic stainless steel. The interest of studying hydrogen is not its influence on mechanical properties, but the relation between concentration and release kinetics, which determines the ultimate pressure. In other words, the purpose of thermal pretreatment is to minimize the final hydrogen out-gassing rate.

In this paper, the results of hydrogen content and release kinetics from stainless-steel sheet (0.6-mm thick) ACRON11EX (AISI304) are presented. The rate rise method was arranged in long-term heating (300 °C to 1000 °C) of samples in vacuum, followed by a QMS analysis of released gases. Three sample types were studied a) "only" cleaned, b) annealed in high vacuum (950 °C, 5.5h) and c) annealed in dry hydrogen (1050 °C, 0.5h,  $p_{H_2} = 1$  bar). The difference in sample preparation was manifested in the kinetics in a particular temperature range and also in the amount of released hydrogen. Some agreement with solubility data, (obtained by methods based on an obsolete but widely applied model), was found only for hydrogen-annealed samples, where  $\approx 2 \times 10^{19}$  at.H/cm<sup>3</sup> was released relatively fast. A similar value was obtained for "only cleaned" samples on a professional hydrogen determinator in another lab. The total amount, released in hours of heating from each sample type, was close to  $\approx 1 \times 10^{20}$  at.H/cm<sup>3</sup>. In the literature, related to the UHV, the kinetics of hydrogen was usually related to the concentration gradient. The present data show that this can not be the case and also that models for hydrogen interaction in steel are still far from being successful to describe the observed behavior.

Key words: austenitic steel, hydrogen solubility, thermal extraction, vacuum

## 1 UVOD

V analizi postopkov za lažje doseganje tlaka UVV in EVV smo ugotovili, da je zmanjšanje debeline stene posode najenostavnejša metoda za bistveno znižanje hitrosti razplinjevanja vodika po neki toplotni obdelavi. Stene vakuumskih posod so dandanes največkrat narejene iz avstenitnega nerjavnega jekla<sup>1</sup>. V tankostenskih posodah nam je izredno nizko vrednost razplinjevanja uspelo doseči z enostavnim črpalnim postopkom brez

predhodne predobdelave in dragega žarjenja<sup>2</sup>. Za mersko metodo smo uporabili t.i. metodo nabiranja z viskoznoznim merilnikom na vrtečo se kroglico (angl. Spinning Rotor Gauge, SRG). Po zaprtju posode je tlak naraščal zaradi razplinjevanja. Naraščal je linearno s časom čez več redov velikosti, kar kaže, da je še daleč od ravnovesne vrednosti.

Vodik se v čistih kovinah, ki tvorijo avstenitna jekla, raztaplja intersticijsko. Reakcija je endotermna (8 kJ/mol), kar pomeni, da se po metalurškem procesu, ki

poteka v reduktivni atmosferi pri  $p_{H_2}$  okoli 1 bar, vodik lahko sprošča na zraku ali v vakuumu še dolgo po izdelavi. V limiti bi se vzpostavilo ravnovesje s parcialnim tlakom vodika v zraku, ki naj bi ga bilo  $\cong 10^{-4}$  mbar. Pred desetletji je bil v tehniko UVV za napoved hitrosti sproščanja vodika vpeljan t.i. difuzijsko omejen model (DOM), katerega pomanjkljivost smo opisali v <sup>1</sup>. Hitrost sproščanja je po tem modelu odvisna od gradienta koncentracije. Nizek gradient je možen le pri nizki koncentraciji, kar bi dosegli med relativno manj intenzivnim termičnim procesiranjem. DOM ne upošteva, da je vodik v kovini raztopljen v atomarni obliki. Združevanje dveh atomov vodika v molekulo imenujejo rekombinacija, matematični model za izračun kinetike pa smo imenovali rekombinacijsko omejen model (ROM). Ta proces je zaradi močnejše vezanih površinskih mest bistveno počasnejši kot ga zahteva DOM, zato je koncentracija vodika po termičnem procesiranju dosti višja kot bi sledilo po DOM. Nadaljnje razplinjevanje ostane na sobni temperaturi praktično nespremenjeno. Z nuklearnimi metodami so t.i. rekombinacijski koeficient merili s hitro metodo merjenja upadanja hitrosti reakcije pri razmeroma visoki temperaturi po predhodnem obstreljevanju z devterijem <sup>3</sup>. Zaradi velikega raztrosa izmerjenih vrednosti je dvomljiva sama definicija rekombinacijskega koeficienta. Preverjanje dejanske veljavnosti ROM z vakuumskimi metodami pa je možno le v daljšem času. Pri opisanih celicah z zelo nizkim razplinjevanjem smo opazili, da tlak po dolgem času ne konvergira proti izračunanemu ravnovesnemu tlaku. S tem se je nakazal rahel dvom, ali ROM zadovoljivo pojasni kinetiko <sup>2</sup>.

## 2 TEORETIČNI MODEL

Difuzijska  $D_H(T)$  in topnostna konstanta  $K_s(T)$  vodika v nerjavnem jeklu sta s primerno opremo razmeroma enostavno merljivi količini. Velikost  $D_H(T)$  pri izbrani temperaturi merijo posredno, preko permeacije atomsko čistega vodika pri tlaku  $p_1$  skozi membrano v visoki vakuum  $p_2$ ,  $p_2 < p_1$ . Hitrost permeacije je odvisna od topnosti, difuzivnosti, tlaka vodika in debeline membrane  $d$ :

$$q_{perm} = \frac{K_s(T) \cdot D_H(T)}{d} \sqrt{p_1} \quad (1)$$

Vrednosti  $D_H(T)$  in  $K_s(T)$  iz različnih virov <sup>4</sup> se dobro ujemajo. Hitrost razplinjevanja po termičnem procesiranju pa se je pokazala za mnogo večjo, kot jo napovesta tako DOM kot ROM. Zato se postavlja vprašanje, ali je lahko del vodika vezan bistveno močnejše, kot ga izražata pomerjena difuzivnost in topnost? Odgovor je lahko pritrdilen, če bi obstajala v zlitini med kovino in vodikom močna kemijska vez, ki ne bi prispevala znatno k rezultatom meritev permeacije v območju do 650 °C (do te temperature obstajajo podatki) in ne bi razpadla niti pri vakuumskem taljenju, (1400-1600 °C). Pri

predpostavki, da pri taljenju izide v merilno posodo ves vodik, temelji hitra metoda za določanje topnosti vodika, ki se uporablja v jeklarstvu. Parni tlak vsake od kovin (Fe,  $T_{tal}=1538$  °C; Cr,  $T_{tal}=1907$  °C in Ni,  $T_{tal}=1455$  °C) je pri tališču jekla ( $\sim 1400$  °C) še pod  $10^{-4}$  mbar, zato so izgube mase pri tem postopku minimalne, a tolikšne, da vodika vseeno ne moremo določiti gravimetrično. Če naša predpostavka drži, bi bilo treba za pravo sliko procesa razplinjevanja podatke za celotno vsebnost vodika izmeriti na novo, kar pa s stališča zahtevnosti samih meritev ni preprosto. Domnevamo, da razen v tehniki UVV in EVV močno vezan vodik ne igra pomembne vloge, ker na mehanske lastnosti v zaznavni meri ne vpliva.

Izračun ravnovesnega tlaka vodika v plinasti fazi, ki nastopi zaradi intersticijsko raztopljenega vodika v steni posode iz avstenitnega jekla, smo v zvezi z meritvijo kinetike z metodo nabiranja objavili v <sup>5</sup>. Imejmo evakuirano posodo s prostornino  $V$ , geometrijsko površino  $A$  in debelino stene  $2d$ , z uniformno začetno koncentracijo vodika v steni  $C_0$ . Po neskončno dolgem času se vzpostavi ravnovesni tlak vodika v posodi  $p_{eq}$  in ravnotežno koncentracija  $C_{eq}$  v steni. Z vpeljavo parametrov  $V/A=a$ ,  $a/d=v$  in relativne ravnovesne koncentracije  $x_{eq} = C_{eq}/C_0$  ( $C_{eq} \leq C_0$ ), je ravnovesni pogoj podan z enačbo:

$$\alpha x_{eq}^2 + x_{eq} - 1 = 0 \quad (2)$$

Z brezdimenzijsko konstanto  $\alpha = v \cdot C_0 / (k \cdot T \cdot K_s^2)$  smo opisali vse začetne, materialne in geometrijske parametre, simbol  $k$  je Boltzmanova konstanta. Do enačbe (2) pridemo le z uporabo Sievertsovega zakona za topnost. Rešitev enačbe je pozitivni koren:

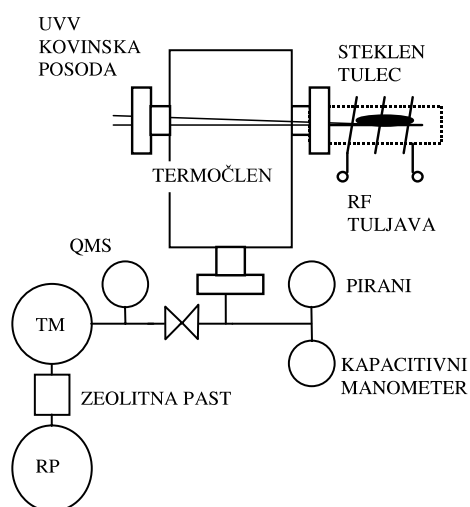
$$x_{eq} = (\sqrt{4\alpha + 1} - 1) / (2\alpha) \quad (3)$$

Za posodo laboratorijskih dimenzij, narejeno iz materiala, v katerem bi bila na začetku  $C_0 \sim 1,5 \times 10^{19}$  atomov H/cm<sup>3</sup>, lahko izračunamo, da bi bil ravnovesni tlak v območju grobega vakuuma, ravnotežna koncentracija pa nizka  $C_{eq} \sim 1 \times 10^{17}$  atomov H/cm<sup>3</sup>. Zaradi splošnih parametrov pa sta izpeljani enačbi uporabni za določitev ravnovesnega tlaka tudi pri metodi določevanja vodika s taljenjem v vakuumu.

Ravnotežne vrednosti žal ničesar ne povedo o kinetiki, kar naj bi opisala DOM in ROM. Kinetika prehajanja atomov močno vezanega vodika na predhodno izpraznjena intersticijska mesta doslej za avstenitno jeklo ni bila merjena, poznana pa ni niti količina (koncentracija) tega vodika. S tako malo podatki je napoved, analogno enačbama (2) in (3), in možni ravnovesni tlak pri sobni temperaturi nemogoče izračunati in še težje pomeriti. Namen eksperimenta je bil okvirno določiti koncentracijo oz. delež močno vezanega vodika v avstenitnem jeklu, opazovati kinetiko sproščanja v vakuum in iz podatkov skušati poiskati boljši model.

### 3 EKSPERIMENTALNI DEL

Za spremljanje kinetike med visokofrekvenčnim segrevanjem smo prilagodili desetletja poznano metodo določevanja vsebnosti vodika v kovini. Izpopolnili smo način meritve totalnega tlaka in analizo plinov napravili kasneje z masnim spektrometrom. Meritve smo izvedli v kovinski posodi s prostornino 2,3 l, pri kateri so bili vsi spoji izvedeni z kovinskimi tesnili. Pred vsakim segrevanjem in akumulacijo plina smo opravili kontrolo tesnosti s helijevim detektorjem in zagotovili netesnost, nižjo od  $1 \times 10^{-9}$  mbar l/s. Zaradi zanemarljivo majhnega puščanja in nizkega razplinjevanja same posode je bil prispevek ozadja minimalen. Shema aparature je na **sliki 1**. Vzorec dimenzij  $2 \times 3 \times 0,06$  cm je bil nameščen na keramični ploščici ali v kvarčnem valju, vstavljenem v steklen tulec, obdan s tuljavo za segrevanje z visokofrekvenčnim EM- poljem. Sredi vzorca je bil točkasto privarjen termočlen Ni-NiCr. Čas doseganja stabilne končne temperature pri hitrosti segrevanja  $\sim 10$  K/s je bil le nekaj deset sekund. Tlak smo merili s kapacitivnim merilnikom (MKS 310BHS-1, merilno območje 1 torr). Izhod merilnika je bil priključen na PC. Po koncu segrevanja smo plin z rahlim odpiranjem ventila izčrpali in hkrati z masnim kvadrupolnim spektrometrom spremljali sestavo plina. V spektru smo spremljali osem mas, (2, 14, 15, 18, 28, 32, 40, 44) in nato z računalniškim algoritmom določili relativne deleže pričakovanih plinov:  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  in Ar. Delež vodika v spektrih je bil sprva nad 85%, kasneje nad 95%. Hitrost reakcije oz.  $q_{out}$  smo lahko pri dani velikosti vzorca in volumnu posode določili iz prirastka tlaka vodika s časom,  $dp_{H_2}(t)/dt$ , iz vsakokratnega doseženega tlaka vodika pa količino sproščenega vodika v ciklu. Iz teh prispevkov smo rekonstruirali celotno spremembo koncentracije  $\Delta C$  oz. se skušali približati  $C_0$ . Detekcijska meja pri določevanju koncentracije je bila



**Slika 1:** Shematski prikaz vakuumskega sistema  
**Figure 1:** Schematic drawing of the experimental set-up

približno  $5 \times 10^{15}$  molekul  $H_2$  v ciklu, kar ustreza  $\Delta C \approx 1 \times 10^{16}$  atom  $H/cm^3$ . Občutljivost pri spremljanju kinetike pri poljubni temperaturi do  $1000$  °C pa je ustrezala  $q_{out} \approx 5 \times 10^{11}$  molek.  $H_2/(cm^2 \cdot s)$ , kar je v nazornejših vakuumskih enotah  $q_{out} \approx 2 \times 10^{-8}$  mbar l  $H_2/(cm^2 \cdot s)$ .

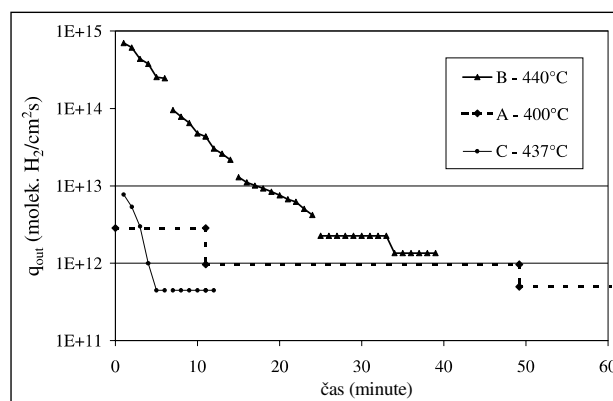
Analizirali smo več neobdelanih vzorcev, katerih vsebnost vodika, izmerjena na sodobni analitski napravi v Železarni Ravne (LECO RH-402), naj bi bila 3 utežne ppm, kar je  $C \approx 1,5 \times 10^{19}$  atomov  $H/cm^3$ . Za primerjavo pa smo merili še dve vzorca, žarjena v vodiku pri zračnem tlaku ( $1050$  °C, 0,5 h), eden pa je bil žarjen v visokem vakuumu ( $950$  °C, 5,5 h).

### 4 REZULTATI

Za prikaz vpliva predobdelave na začetno hitrost razplinjevanja pri gretju med  $400 - 440$  °C smo izbrali po en vzorec od vsake od treh skupin vzorcev: A - neobdelan, B - žarjen v vodiku in C - vakuumsko žarjen. Najbolj intenzivno se je po pričakovanju razplinjeval vzorec B. V štirih zaporednih ciklih s trajanjem 40 minut se je pri njem hitrost razplinjevanja zmanjšala za tri velikostne razrede, **slika 2**. Druga dva vzorca sta se razplinjevala bistveno počasneje. Temperature nam ni uspelo nadaljevati ponovljivo, zaradi česar so bile meritve na različnih vzorcih izvedene pri nekoliko različnih temperaturah.

Hitrosti razplinjevanja so se spreminjale čez več redov velikosti, kar se je poznalo tudi pri spremembi koncentracije. Za vzorce s **slike 2** so spremembe  $\Delta C$  v podanih časih pri označenih temperaturah zbrane v **tabeli 1**. Najbolj očitna je razlika, če kljub neenakim časom in temperaturi primerjamo pri vsakem vzorcu vrednosti v prvi vrstici. Poleg časa je v tabeli tudi kolona brezdimenzijskega časa  $Fo = t/\tau_F$ , kjer je  $\tau_F$  Fourierov karakteristični čas za difuzijske procese.

Nadaljnje razplinjevanje smo izvajali pri temperaturi blizu  $820$  °C in pri tem naleteli na dva nenadejana pojava:



**Slika 2:** Hitrost razplinjevanja različno predobdelanih vzorcev pri primerljivih temperaturah

**Figure 2:** Comparison of  $q_{out}$  from differently treated samples at comparable temperatures

**Tabela 1:** Primerjava količine sproščenega vodika iz različno predobdelanih vzorcev

**Table 1:** The amount of expelled hydrogen from different sample types after different temperature and treatment intensity

vzorec	temperatura °C	trajanje minute	Fo	$\Delta C$ atomov H/cm <sup>3</sup>
A	400	105	5.4	$4 \times 10^{17}$
	532	168	43	$2,4 \times 10^{18}$
	602	256	123	$2,5 \times 10^{18}$
	649	810	567	$5,4 \times 10^{18}$
	697	623	618	$4,8 \times 10^{18}$
B	433	38	2.6	$1,5 \times 10^{19}$
	625	15	7	$6,9 \times 10^{17}$
C	437	12	1	$3 \times 10^{16}$
	630	7	3	$5,5 \times 10^{17}$

**Tabela 2:** Skupna količina sproščenega vodika v različno dolgih ciklih segrevanja, katerih intenzivnost je izražena s Fo

**Table 2:** The total amount of expelled hydrogen in several cycles whose intensity is expressed by Fo

vzorec	predobdelava Fo	Tabela 1 $\Delta C$	segrevanja nad 800 °C				skupno	
			Fo	$\Sigma \Delta C$	Fo	$\Sigma \Delta C$	$\Sigma Fo$	$\Sigma \Sigma \Delta C$
A			1357	$1,6 \times 10^{19}$	2068	$3,3 \times 10^{19}$	3425	$4,9 \times 10^{19}$
B	110	*	10	$1,6 \times 10^{19}$	224	$8,0 \times 10^{19}$	234	$9,6 \times 10^{19}$
C	1200	*	4	$5,8 \times 10^{17}$	253	$9,1 \times 10^{19}$	257	$9,1 \times 10^{19}$

\* spremljanje ni bilo možno

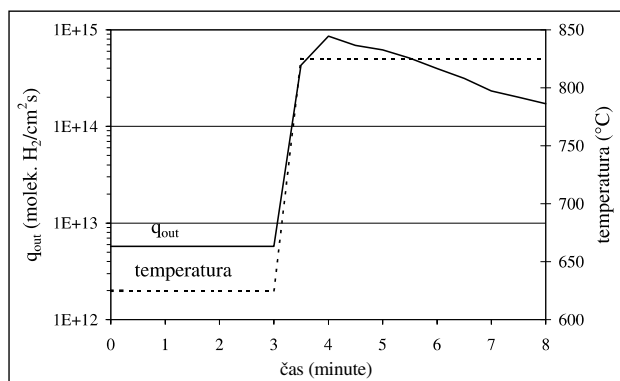
- pri hitrem dvigu temperature s 620 °C na 830 °C smo ugotovili pri vseh vzorcih v hitrosti razplinjevanja občuten skok, četudi se je pri 620 °C zdelo, da je vzorec že razplinjen, **slika 3**.
- po ohlaiditvi vzorca na sobno temperaturo in po analizi plinov smo pri naslednjem segrevanju na isto temperaturo zaznali bistveno večjo hitrost razplinjevanja, kot je bila merjena ob koncu prejšnjega cikla, **slika 4**. Razlika je bila tem večja, čim daljši je bil čas prekinitve. Parcialni tlak vodika v posodi, ki je bil v spodnjem območju obsega kapacitivnega merilnika, ni mogel biti vzrok za reabsorpcijo iz plinaste faze.

S ponavljanjem ciklusov segrevanja (od 10 do 25) nad 800 °C nam je iz vseh vzorcev uspelo odčrpati količino vodika, ki je nekajkrat preseгла topnost, **tabela**

2. Namesto časa in temperatur smo intenzivnost segrevanja podali samo s parametrom Fo. Naj poudarimo, da po DOM dobimo za koncentracijo po termični obdelavi, enakovredni  $Fo=3$ , vrednost  $C(Fo=3)/C_0 \sim 1 \times 10^{-13}$ .

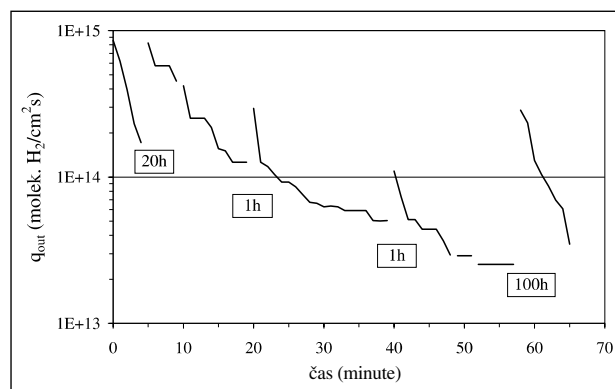
## 5 DISKUSIJA

Avstenitno nerjavno jeklo z nizko vsebnostjo ogljika ima v vakuumski tehniki bistveno večji tehnični pomen kot vsaka od treh kovin, ki ga sestavljajo. Podatki za topnost in difuzivnost, na katerih danes temeljijo izračuni v tehniki priprave UVV, so bili dobljeni s postopki, ki temeljijo na izračunih z DOM. Razhajanja med modelom in meritvami so pripisovali različni predobdelavi, oksidni plasti itd. Razlago za opaženo



**Slika 3:** Sprememba hitrosti razplinjevanja vzorca B ob hitrem dvigu temperature s 620 na 830 °C

**Figure 3:** A typical  $q_{out}$  change during a temperature jump from 620 to 830 °C



**Slika 4:** Sprememba hitrosti razplinjevanja vzorca B pri 830 °C zaradi redistribucije po označenih prekinitvah

**Figure 4:** Typical  $q_{out}$  changes on sample type B at 830 °C caused by redistribution. The interruption time at room temperature is given in hours

razhajanje smo skušali poiskati za čiste kovine, iz katerih je narejeno preiskovano jeklo. Zanje je bilo izdelano več teoretičnih modelov o možnih tipih interakcije vodika <sup>7,8</sup>. Za te kovine z atomsko čisto površino obstaja tudi bistveno več merjenih podatkov. Za zgled smo vzeli nikelj, ki naj, tako kot železo in krom, pri nizkih tlakih vodika "ne bi tvoril" hidridov, saj vsi trije ležijo v t. i. "hidridni reži" periodnega sistema (angl. hydride gap) <sup>9</sup>. Hidridna vez v molekuli Ni-H z vezavno energijo 252 kJ/mol pa je evidentirana v spektroskopskih meritvah, a podatkov o koncentraciji hidridov isti vir ne navaja <sup>8</sup>. V primerjavi s talilno entalpijo niklja 17,2 kJ/mol je v talini hidridna vez stabilna daljši čas in razpade šele pri izparevanju, saj je izparilna entalpija niklja 358 kJ/mol (vrelišče 2913 °C). Močno vezan vodik bi pri procesu permeacije v območju temperatur, za katere so bili podatki dobljeni (T < 600 °C), lahko predstavljal zanemarljivo majhen prispevek.

Od nečistot v preiskovanem vzorcu jekla so bili v znanih koncentracijah (masni %) prisotni še 0,40 Si; 0,06 C; 0,038 P; 0,0168 N in 0,003 S. Jakost vodikove vezi v možnih spojinah z navedenimi elementi pa je prešibka, da bi se obdržala v metalurškem postopku izdelave <sup>9</sup>. Prav tako smo izločili možnost, da bi se vodik nabiral v mikrokavernah, saj bi se zaradi majhne debeline vzorca iz njih zlahka sprostil.

Če skušamo rezultate naših eksperimentov primerjati s podatki iz vakuumske literature, lahko najdemo razlago za velik odklik. Pri temperaturi procesiranja UVV-posod, ki jih navadno opravimo na zraku pri temperaturi, nižji od 400 °C, odstranimo znaten del šibko vezanega vodika na intersticijskih mestih. Na izpraznjena mesta pa se močno vezan vodik prerazporeja iz velike zaloge zelo počasi. Z vakuumskimi metodami hitrosti razplinjevanja pa merimo ravno kinetiko, ki jo dolgoročno omogoča spontana prerazporeditev. Posreden dokaz za to je tudi neznamen učinek zaporednih segrevanj sistema, kar pozna vsakdo, ki se ukvarja z UVV. Med zgodnjimi poskusi s kovinskimi UVV posodami so opaženo neučinkovitost segrevanja pojasnjevali s permeacijo zračnega vodika, ki je bila v skladu z DOM. Ta hipoteza z eksperimentom ni bila nikoli dokazana, <sup>11</sup>. Po ROM je permeacija zračnega vodika za več redov nižja, kot jo napoveduje DOM, iz česar sledi sklep, da sme biti stena posode tanka. Učinek gretja na končno hitrost razplinjevanja je pri posodi s tanko steno bistveno večji kot pri klasični zasnovi posode. Zadovoljivo ujemanje z modelom ROM smo za to območje temperatur prikazali v <sup>2,12</sup>.

Poizkusimo razložiti še kinetiko med vakuumskim žarjenjem, ki smo ga izvajali med segrevanjem vzorcev nad 800 °C in posebej na edinem vzorcu pri 950 °C 5,5 h. Potem ko odstranimo intersticijsko raztopljen vodik, je zbujanje močno vezanega vodika na intersticijska mesta zaradi velike aktivacijske energije razmeroma počasno. Med meritvijo lahko opazujemo le najpočasnejši proces, ki je na površini omejen z rekombinacijo. Z grobo metodo merjenja tlaka bi iz upočasnitve razplinje-

vanja sklepali na ravnotežje, saj naj bi po enačbi (3) ostal v vzorcu le majhen del vodika. S to napačno predpostavko so dobili vrednosti za topnost, ki so mnogo nižje od naših. Pri metodi določevanja začetne koncentracije vodika v vzorcu s taljenjem, ki poteče v vsega nekaj minutah, odstranimo torej le ta del vodika.

Ostane nam poiskati še razlago pojavov s **slike 3** in **slike 4**. Pri segrevanju nad 800 °C se jeklu spremeni struktura, pri ohlajanju se atomi kovine urejajo nazaj v avstenitno strukturo. Domnevamo, da se del vodika pri tem vgradi na intersticijska mesta, del pa ostane v obliki hidrida. Če gledamo na proces z vidika minimalne entalpije, je hidrid ugodnejša ureditev, če pa gledamo z vidika minimalne proste entalpije, pa je ugodnejše, da se del vodika razvrsti tudi na intersticijska mesta. S to hipotezo lahko načeloma razložimo spontanost urejanja pri sobni temperaturi, **slika 4**. Ob hitrem segrevanju pa se šibkeje vezan vodik sprosti intenzivneje, **slika 3**. Natančnejši podatki o segrevanju na preostalih vzorcih so bili objavljeni v <sup>13</sup>.

## 6 SKLEP

Pri študiju kinetike sproščanja vodika iz nerjavnega jekla ACRONI11EX v vakuum smo opazili, da je treba dosedanje enostavne modele za napoved hitrosti razplinjevanja iz stene UVV-posode dopolniti z upoštevanjem znatne količine močno vezanega vodika. Med dolgotrajnim segrevanjem vzorcev smo dokazali, da je lahko začetna vsebnost vodika v območju  $C \approx 1 \times 10^{20}$  atomov H/cm<sup>3</sup>, kar je okroglo red velikosti več, kot bi pričakovali iz literaturnih podatkov za topnost vodika v tej vrsti jekla. Razlaga za neujemanje je verjetno v tem, da za določevanje vsebnosti vodika uporabljajo hitro metodo taljenja v vakuumu, ki pa temelji na DOM. Omejitvena faza razplinjevanja vodika v širokem intervalu temperatur je rekombinacija dveh intersticijsko vezanih atomov na površini. Upoštevati pa je treba, da je količina tega vodika odvisna od časa in trajanja procesiranja pri povišani temperaturi. Ta vpliva na prerazporeditev močno vezanih atomov vodika, ki je lahko v jeklu verjetno v obliki hidrida v vseh fazah proizvodnje.

**Zahvala:** Predstavljeni rezultati so nastali na projektu, ki ga je financiralo MŠZŠ.

## 7 LITERATURA

<sup>1</sup> V. Nemanič, *Vakuumist*, 19 (1999) 2, 4

<sup>2</sup> V. Nemanič, J. Šetina, *JVST* A17, (1999), 1040

<sup>3</sup> S. M. Myers, W. R. Wampler, *J. Appl. Phys.*, 56, (1984), (6), 1561

<sup>4</sup> D. M. Grant, D. L. Cummings, D. A. Blackburn, *J. Nucl. Mater.*, 149, (1987), 180

<sup>5</sup> V. Nemanič, J. Šetina, *JVST*, A18, (2000), 1789

<sup>6</sup> P. A. Redhead: UHV and EXV in J. M. Lafferty (editor): *Foundations of Vacuum Science and Technology*, (John Wiley & Sons, Inc., 1998), 651

<sup>7</sup> Y. Fukai: The Metal- Hydrogen System, Springer-Verlag, Berlin, 1993, 207

<sup>8</sup> M. Mavrikakis, J. W. Schwank, J. L. Gland, Surf.Sci, 355, (1996), 385

<sup>9</sup> D. f. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, Inorganic Chemistry, Oxford University Press, 1998, str. 383

<sup>10</sup> Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 56<sup>th</sup> edition, F-215

<sup>11</sup> C. Moore, JVST A 16, (1998), 3114

<sup>12</sup> V. Nemanič, J. Šetina, Vacuum 53, (1999), 277

<sup>13</sup> V. Nemanič, B. Zajec, J. Šetina, JVST A, 1/2, (2001), 215.