

THE STUDY OF THE EFFECT OF HYDROGEN ON THE RELATIONSHIP BETWEEN THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF SOLID MATERIALS RECEIVED BY POWDER TECHNOLOGY

* A.V. Budanov., A.I.Kustov., I.A.Migel

*Voronezh State Technology Academy, 18 Revolution Avenue, Voronezh, Russia 394000
Voronezh Military Air Engineering Institute, 27 Starikh Bolshevikov St., Russia 394064

Introduction

The problem of hydrogen storage both in reservoirs made of metals, traditionally used for this purpose and of materials made by applying new technology, particularly powder coagulating has become urgent recently. It doesn't matter whether this carbon nanostructure material or it is produced with the help one of the traditional means, the effect of hydrogen on structure and properties of such kind of materials, their correlation dependencies are of great interest.

The paper deal with the study of changes of elastic-mechanical properties of substances under hydrogen influence, obtained by the powder technology.

Results and discussions

One of the important properties of the substances obtained by powder technology is porosity. It is this property that is connected with the composition of raw material with the technology of synthesis, with the temperature of annealing. These parameters determine other physic-chemical and mechanical properties of substances to a great extent. That's why for nondestructive control of that kind of substances it was been advised to use a scanning acoustic microscope (SAM) of a reflection type. The structure of powder material can be studied in the regime of visualization. Besides the surface layers of the objects made of ceramics and plumbago are sounded to the depth of several hundred micrometers by acoustic waves of GHz range. As a result on the screen of the visualization device an acoustic image appears. The example of such image for ceramic PZT-23 is illustrated on Fig.1. The working frequency is 407 MGz, immersion liquid is water, scale of picture is 24 mkm/div., $Z = -12$ mkm. It can be seen from the picture that the image obtained gives the possibility to evaluate the sizes of ceramic grains and what is no less significant, the amount, size and shape of pores in materials. The calculation of porosity for ceramics of PZT type (brand 22, 23, 35 and other) led to the values from 8 –12% to 25 – 28%, which practically coincide with the results of other investigations carried out by different methods.



Fig.1.

The value of porosity can also be determined by acoustic microscopy methods, based on the use of $V(Z)$ - curves. It makes it possible to calculate the values of velocities SAW and to determine the changes of coefficients of absorption AW in the material concerning changes $\Delta V/V$ of the height of the main maximum $V(Z)$ -curves. Upon diffusion into hydrogen material its elastic-mechanical characteristics change, which manifests itself in the changes of velocity SAW v_R and the level of $\Delta V/V$. Nevertheless during the first stage of the research it is necessary to master the control technology of obtaining of optimum density (porosity). For this purpose the experimentally revealed correlation of a number of properties of ceramic materials with the temperature of annealing T_{an} is used. Fig.2 shows the dependence of porosity θ upon T_{an} for ceramic PZT.St.-2. Within the interval of 1510 – 1520 K the maximum value of porosity is reached.

The relative height has its minimum at the same values of temperature of annealing (Fig.3).

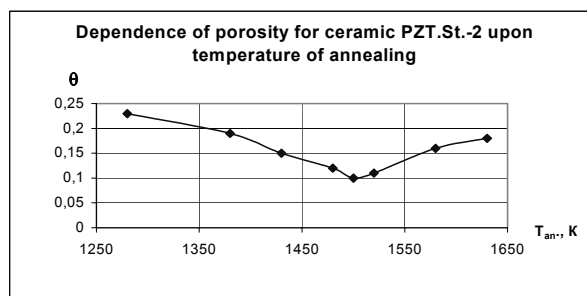


Fig.2.

Probably it is connected with the increase of density of samples and the decrease of losses along the distance AW.

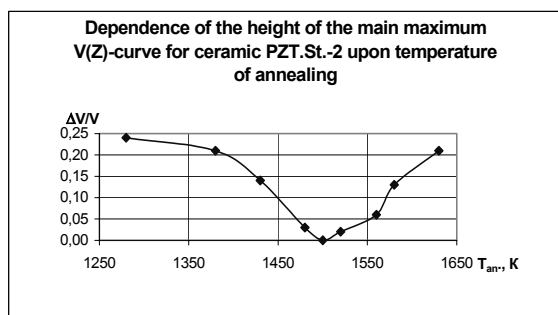


Fig.3.

Taking into account the values of velocities SAW and the relative height $\Delta V/V$ of maximum V(Z)-curve it is possible to calculate the value and other properties of samples, for example, hydrogen concentration, due to the revealed interrelation, described by a linear dependence. The relation between dielectric permeability ϵ and density $(1-\theta)$ for PZT.St.-2 is shown on Fig.4.

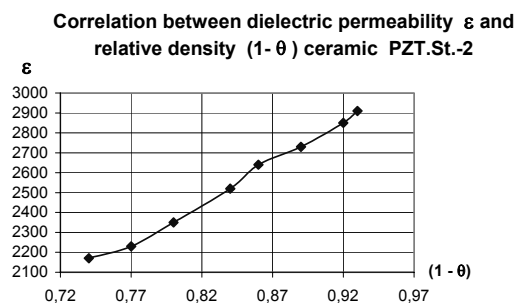


Fig.4.

Similar dependencies were received for PZT-22. Fig.5 demonstrated the dependence of the relative height V(Z)-curve upon temperature annealing.

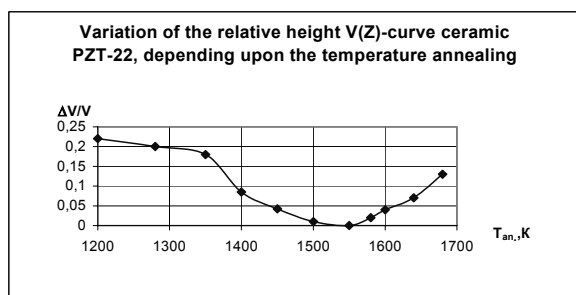


Fig.5.

Fig.6 illustrates the dependence of porosity upon temperature of annealing. Comparing Fig.5 and Fig.6 proves the proximity to linear dependence of $\Delta V/V$ and θ . Fig.7 demonstrated the dependence of the velocity SAW upon temperature of annealing of ceramic PZT-22.

Plumbago *PROG* was considered as model for hydrogen nanostructural materials. Its main properties, determined with the help of acoustic microscopy methods, are gathered in table 1.

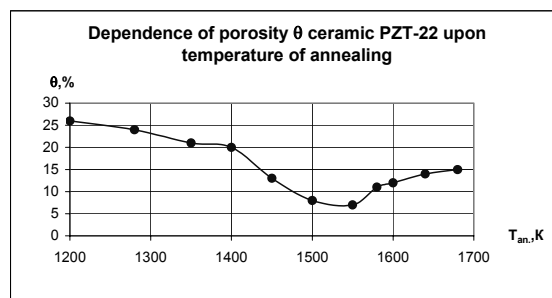


Fig.6.

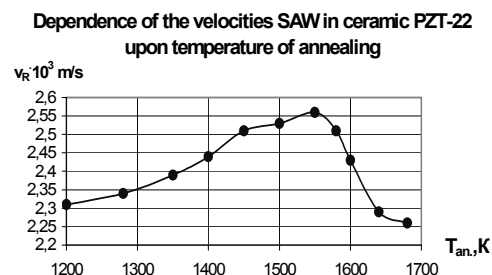


Fig.7.

Table 1

Properties	Value	Unit of measuring
Velocity SAW, v_R	2,010	10^3 m/s
Module of elasticity, E	12,77	10^9 Pa
Interval of the V(Z)-curve, ΔZ_N	5,6	10^{-6} m
Coefficient of Poisson, ν	0,14	
Porosity, θ	14	%
Density, ρ_s	1,124	10^3 kg/m ³

Conclusion

The results obtained have proved the possibility of studying the structure and properties of materials, received by coagulating technology by applying acoustic microscope defectoscopy methods, as well as the effect of hydrogen upon them.

References

- Кулаков М.А, Кустов А.И, Морозов А.И. Сканирующий акустический микроскоп//Приборы и техника эксперимента, 1986, N 2, с.194-196.
- Кустов А.И. Обнаружение неоднородностей акустомикроскопическими методами// "Физика и химия стекла", 1998, т.24, № 6, с.809-816.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДОРОДА НА ЗАВИСИМОСТИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО ТЕХНОЛОГИИ СПЕКАНИЯ

* А.В.Буданов., А.И.Кустов., И.А.Мигель

Воронежская государственная технологическая академия, Проспект Революции 18, Россия 394000
Воронежский военный авиационный инженерный институт, ул. Старых большевиков 27, Россия 394064

Введение

В последние годы приобрела высокую актуальность задача хранения водорода, как в резервуарах из традиционно используемых для этой цели материалов – металлов, так и из материалов, получаемых с помощью новых технологий – путем спекания порошков. Вне зависимости от того, углеродный это наноструктурный материал или полученный одним из традиционных способов, интерес представляет влияние водорода на структуру и свойства таких материалов, их корреляционные зависимости.

Работа посвящена изучению процессов изменения упруго-механических характеристик материалов, полученных с помощью порошковых технологий, их строения под влиянием водорода.

Результаты и обсуждение

Одной из важнейших характеристик материалов, полученных по порошковым технологиям является пористость. Именно эта характеристика связана и с исходным составом сырья, и с технологией синтеза, и с температурами отжига. Эти же параметры в значительной степени определяют и другие физико-химические и механические характеристики материалов. Поэтому, для неразрушающего контроля такого типа материалов было предложено использовать сканирующий акустический микроскоп (САМ) отражательного типа []. Строение порошковых материалов можно изучать в режиме визуализации. При этом акустическими волнами гигагерцевого диапазона зондируются приповерхностные слои объектов из керамики и графита глубиной до нескольких сотен микрометров. В результате, на мониторе устройства визуализации формируются акустические изображения. Пример такого изображения для керамики ЦТС-23 приведен на рис.1. Рабочая частота 407 МГц, иммерсионная жидкость – вода, масштаб изображения – 24 мкм/дел., $Z = -12$ мкм. Из рисунка видно, что полученное изображение позволяет оценивать размеры зерна керамики и, что не менее важно, количество, размеры и

форму пор в материале. Расчет значений пористости для керамики типа ЦТС (марки 22,23,35 и др.) дал значения от 8-12% до 25-

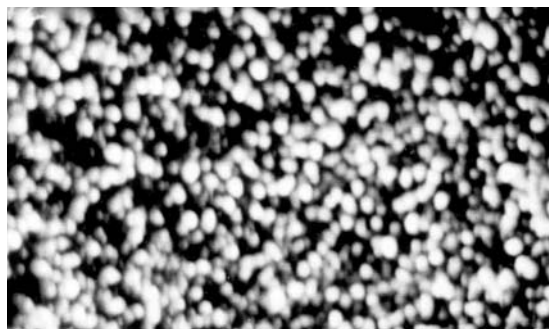


Рис.1.

28%, что практически совпадает с результатами исследований другими методами.

Значения пористости можно определять также с помощью акустомикроскопических методов, основанных на использовании $V(Z)$ -зависимостей []. При этом можно рассчитывать значения скоростей ПАВ и определять величину изменения коэффициентов затухания АВ в материале по относительному изменению $\Delta V/V$ высоты главного максимума $V(Z)$ – кривых. При диффузии в материал водорода его упруго-механические характеристики меняются, что проявляется в изменении скорости ПАВ v_R и уровня $\Delta V/V$. Однако, на первом этапе исследований необходимо освоить методику контроля технологии достижения оптимальной плотности (пористости). Для этого используется обнаруженная экспериментально корреляционная связь ряда характеристик керамических материалов с температурой отжига $T_{отж}$. На рис.2 представлена зависимость пористости θ от $T_{отж}$ для керамики ЦТС.Ст.-2. В интервале 1510-1520 К достигается минимальное значение пористости.



Рис.2.

Относительная высота имеет минимум при тех же значениях температуры отжига (рис.3). По-видимому это связано с повышением плотности образцов и снижением потерь на рассеяние АВ.

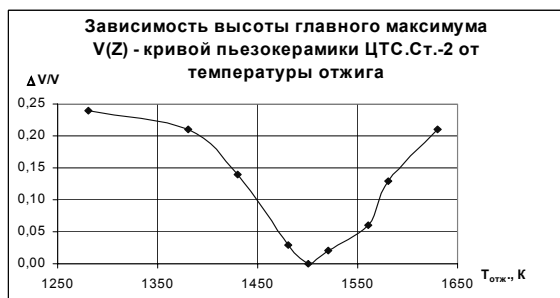


Рис.3.

По изменению значений скорости ПАВ и относительной высоты $\Delta V/V$ максимума $V(Z)$ – кривой можно достаточно просто оценивать величину и других характеристик образцов, например концентрацию водорода, так как для них обнаружена взаимосвязь, описываемая линейной зависимостью. На рис. 4 представлена связь диэлектрической проницаемости ϵ и плот-



Рис.4.

ности $(1-\theta)$ для ЦТС.Ст.-2. Аналогичные зависимости были получены и для ЦТС-22. На рис. 5 демонстрируется зависимость относительной высоты $V(Z)$ – кривой от температуры отжига.

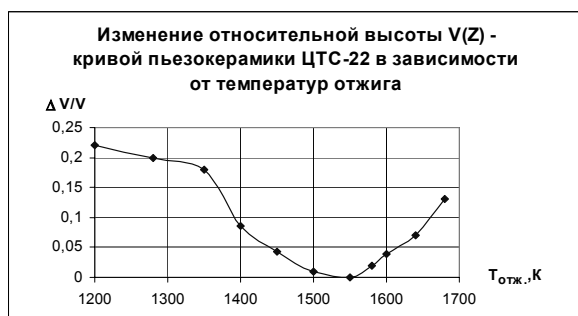


Рис. 5.

На рис.6 представлена зависимость пористости от температур отжига. Сравнение 5 и 6 рисунков подтверждает близость к линейной зависимости $\Delta V/V$ и θ . Рисунок 7 демонстрирует зависимость скорости ПАВ от температур отжига керамики ЦТС-22.

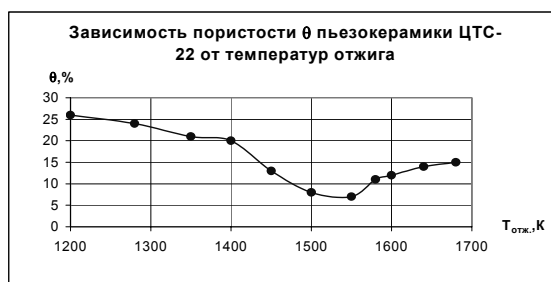


Рис.6.

В качестве модельного относительно углеродных наноструктурных материалов рассматривался графит ПРОГ. Его основные характеристики, определенные с помощью акустомикроскопических методов, сведены в табл.1.

Зависимость скорости ПАВ в пьезокерамике ЦТС-22 от температур отжига

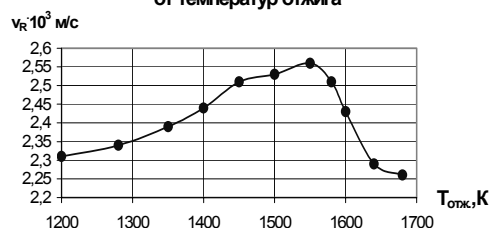


Рис.7.

Таблица 1

Характеристика	Значение	Единица измерения
Скорость ПАВ, v_R	2,010	10^3 м/с
Модуль упругости, E	12,77	10^9 Па
Интервал кривой $V(Z)$, ΔZ_N	5,6	10^{-6} м
Коэффициент Пуассона, ν	0,14	
Пористость, θ	14	%
Плотность, ρ_s	1,124	10^3 кг/м ³

Выводы

Полученные результаты подтверждают возможность изучения строения и свойств материалов, полученных технологией спекания методами акустомикроскопической дефектоскопии, а также влияние на них водорода.

Литература

- Кулаков М.А, Кустов А.И, Морозов А.И. Сканирующий акустический микроскоп//Приборы и техника эксперимента, 1986, N 2, с.194-196.
- Кустов А.И. Обнаружение неоднородностей акустомикроскопическими методами// “Физика и химия стекла”, 1998, т.24, № 6, с.809-816.