



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104950024 A

(43) 申请公布日 2015.09.30

(21) 申请号 201510317482.8

(22) 申请日 2015.06.11

(71) 申请人 上海大学

地址 200444 上海市宝山区上大路 99 号

(72) 发明人 夏培康 史文 胡钱钱 于鹏飞

邹楠 江学乔

(74) 专利代理机构 上海上大专利事务所（普通  
合伙）31205

代理人 顾勇华

(51) Int. Cl.

G01N 27/26(2006.01)

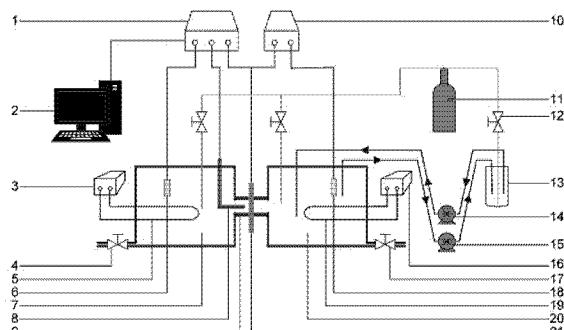
权利要求书3页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

测定氢扩散系数的装置及方法

(57) 摘要

本发明公开了一种测定氢扩散系数的装置及方法，应用于材料性能测试领域。本发明装置包括氢扩散测试系统、控温系统、除氧系统。本发明提供的装置及方法可测定材料在不同温度下的氢扩散系数，测试温度范围为 15~95℃，其除氧系统能够更彻底的除去体系中的氧气，减小氧气造成的影响，更准确的获得氢在材料中的扩散系数。本发明具有操作简单、成本低廉、测试结果准确的优点。



1. 一种测定氢扩散系数的装置,其特征在于:由氢扩散测试系统、控温系统、除氧系统组成,所述氢扩散测试系统由电化学工作站(1)、计算机或记录仪(2)、阳极池排液阀(4)、阳极池辅助电极(6)、阳极池(7)、参比电极(8)、连通垫圈(9)、直流恒流源(10)、阴极池排液阀(17)、阴极池辅助电极(18)、阴极池(20)和待测试样(21)组成,在所述待测试样(21)的一侧表面镀镍或钯,并使镀镍或钯的待测试样(21)一侧表面朝向所述阳极池(7),且待测试样(21)一侧表面朝向所述阴极池(20),使所述阳极池(7)和所述阴极池(20)分别位于待测试样(21)的两侧,将待测试样(21)设置在分别连通于所述阳极池(7)和所述阴极池(20)的两个连通的所述垫圈(9)之间,使各所述连通垫圈(9)分别与待测试样(21)表面之间进行密封,使待测试样(21)的两侧面分别作为所述阳极池(7)内和所述阴极池(20)内设置的工作电极表面,在待测试样(21)两侧的电解系统形成双电解池系统,即在第一电解池系统内设置的与所述电化学工作站(1)分别连接的阳极池辅助电极(6)、参比电极(8)和待测试样(21),形成所述阳极池(7)的三电极测试系统,在第二电解池系统内设置与所述直流恒流源(10)的正极和负极分别对应连接的阴极池辅助电极(18)和待测试样(21),形成所述阴极池(20)的双电极测试系统,并通过连接待测试样(21)的导线使电化学工作站(1)和所述直流恒流源(10)信号连接,装入所述阴极池(20)内的电解液采用充氢溶液,所述计算机或记录仪(2)作为上位机与所述电化学工作站(1)信号连接,所述阳极池(7)和所述阴极池(20)分别设有所述阳极池排液阀(4)和所述阴极池排液阀(17),所述控温系统由阳极池控温仪(3)、阳极池加热器(5)、阴极池控温仪(16)和阴极池加热器(19)组成,所述控温系统通过控制所述阳极池加热器(5)调节所述阳极池(7)内的电解液的温度,所述阴极池控温仪(16)控制所述阴极池加热器(19)调节所述阴极池(20)内的充氢溶液的温度,所述除氧系统由氮气瓶(11)、氮气阀门(12)、除氧瓶(13)、输送泵(14)和回流泵(15)组成,与所述氮气瓶(11)连通的氮气管路底部插入所述除氧瓶(13)中的溶液中,所述氮气阀门(12)控制从所述氮气瓶(11)向所述除氧瓶(13)输送氮气的流量,所述输送泵(14)和所述回流泵(15)分别通过独立的连通管路使所述阴极池(20)和所述除氧瓶(13)连通形成流体循环回流系统,使所述阴极池(20)和所述除氧瓶(13)中的充氢溶液实现循环,通过控制所述输送泵(14)和所述回流泵(15)联合输送即能实现对所述阴极池(20)除氧,所述氮气瓶(11)还另外通过分别由独立控制阀控制的另外两条管路分别向所述阳极池(7)和所述阴极池(20)输送氮气。

2. 根据权利要求1所述测定氢扩散系数的装置,其特征在于:在第一电解池系统内,所述参比电极(8)设置于尖嘴弯管中,所述参比电极(8)的一端与尖嘴弯管尖端平齐,尖嘴弯管尖端的内径为0.3~1mm,尖嘴弯管尖端的外径不大于2.5mm,尖嘴弯管尖端距离试样表面1~3mm,尖嘴弯管尖端靠近与所述阳极池(7)内电解液接触的待测试样(21)暴露表面的中心位置。

3. 根据权利要求1或2所述测定氢扩散系数的装置,其特征在于:与所述阳极池(7)内电解液接触的待测试样(21)暴露表面的面积为0.5~5cm<sup>2</sup>。

4. 根据权利要求1或2所述测定氢扩散系数的装置,其特征在于:在所述待测试样(21)的表面镀镍层或表面钯层的厚度为0.1~1μm。

5. 根据权利要求1或2所述测定氢扩散系数的装置,其特征在于:所述电化学工作站(1)的电流测量范围为0~±2A,电流测量精度±10pA,电压输出范围为±10V,控制电压输

出精度  $\pm 0.1\text{mV}$  ;所述直流恒流源(10)的电流输出范围为  $0\sim \pm 200\text{mA}$ ,控制电流输出精度  $\pm 1\text{nA}$ 。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述测定氢扩散系数的装置,其特征在于 :所述连通垫圈(9)由硅胶、氟橡胶、聚四氟乙烯或聚乙烯制成。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述测定氢扩散系数的装置,其特征在于 :所述阳极池加热器(5)及所述阴极池加热器(19)是由 U 型石英管及放置在 U 型石英管内的电热丝组成,电热丝发热功率为  $100\sim 1000\text{W}$ 。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述测定氢扩散系数的装置,其特征在于 :所述阳极池辅助电极(6)和阴极池辅助电极(18)为铂电极或者镍电极。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述测定氢扩散系数的装置,其特征在于 :在所述除氧系统中采用的氮气管路是硅胶管、橡胶管、聚乙烯管、聚四氟乙烯管、氟橡胶管和乳胶管中的任意一种或任意几种。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述测定氢扩散系数的装置,其特征在于 :在所述除氧系统中,所述输送泵(14)和所述回流泵(15)是酸泵、碱泵、往复泵和隔膜泵中的任意一种或任意两种。

11. 根据权利要求 1 或 2 所述测定氢扩散系数的装置,其特征在于 :设置所述除氧瓶(13)的数量是  $1\sim 3$  个。

12. 一种利用权利要求 1 所述测定氢扩散系数的装置实现测试氢扩散系数的方法,其特征在于,具体步骤如下 :

a. 将待测试样制成面积为  $1\sim 9\text{cm}^2$ 且厚度为  $0.02\sim 1.5\text{mm}$  的薄片试样,采用砂纸逐级打磨至 1500#,然后在丙酮中进行超声清洗,再进行抛光,并在薄片试样的一侧单面镀镍或钯,制成薄片工作电极;

b. 将在所述步骤 a 中制备好的薄片工作电极放置在两个连通垫圈之间,并使镀镍或钯的薄片工作电极表面朝向阳极池暴露,然后固定好整个双电解池系统装置,使两个连通垫圈皆与薄片工作电极之间进行密封,在阳极池中安装参比电极和阳极池辅助电极,使与电化学工作站分别连接的阳极池辅助电极、参比电极和薄片工作电极形成阳极池的三电极测试系统,使整个氢扩散测试系统的电路开始工作;

c. 向阳极池中加入电解溶液并通入氮气,控制温度控制系统来调节阳极池中的电解溶液温度,打开计算机或记录仪及电化学工作站开始测试;

d. 在阴极池中安装阴极池辅助电极,使与直流恒流源的正极和负极分别对应连接的阴极池辅助电极和薄片工作电极形成阴极池的双电极测试系统,使充氢电路开始工作,待所述步骤 c 中计算机或记录仪上显示的电流读数降低至  $0.1\sim 1\mu\text{A}$  以下时,向阴极池中加入充氢溶液,同时打开直流恒流源,并调节电流大小,使直流恒流源输出的电流密度为  $0.1\sim 100\text{mA/cm}^2$ ,然后向阴极池中通入氮气,控制温度控制系统来调节阴极池中的充氢溶液温度,采用除氧系统,向除氧瓶中通入氮气,调节流量阀并通过泵驱动使阴极池中的充氢溶液在除氧瓶和阴极池之间循环流动,同时保持在除氧瓶中的充氢溶液的液面高度稳定不变;

e. 待所述步骤 d 中计算机或记录仪显示的电流数据经上升后并达到稳态时,即阳极池内电流不再增大时,结束氢扩散系数测试,然后停止氮气输送,关闭温度控制系统及除氧

系统,接着将阳极池中的电解溶液和阴极池中的充氢溶液分别释放排空,最后取出薄片工作电极。

13. 根据权利要求 11 所述测定氢扩散系数的方法,其特征在于 :在所述步骤 c 中和所述步骤 d 中,温度控制系统的控制的温度范围为 15~95℃,控温精度为 ±0. 5℃。

## 测定氢扩散系数的装置及方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种材料中夹杂物扩散行为的实验分析装置和方法,特别是涉及一种氢在材料中的扩散参数的定量实验分析装置和方法,应用于材料性能检测领域和材料质量分析技术领域。

### 背景技术

[0002] 随着国民经济的快速发展,我国对钢铁材料的需求量逐渐增大,并且对钢铁材料的性能要求越来越高。由于能源紧缺及建设资源节约型社会步伐的加快,超高强度钢板的开发利用对节约能源和保护环境具有重要的意义。但是,随着钢材强度的提高,超高强度钢板的氢脆问题也愈来愈严重,严重限制了高强钢的使用,例如孪晶诱发塑性钢(TWIP钢)、相变诱发塑性钢(TRIP钢)、双相钢(DP钢)等汽车用高强钢的氢致断裂问题都比较严重。氢脆在断裂之前无明显征兆,不容易被察觉,并且是脆性断裂,往往对人们的生命及财产造成严重破坏。

[0003] 材料中的氢的来源一般有以下几种:

1. 治炼和浇铸:冶炼过程中进入炉中的水会分解形成氢,此外,燃料和保护气中碳氢化合物分解出的氢也可能进入材料中;
2. 酸洗和电镀:很多零件在加工过程中都会经历酸洗或电镀工序,酸洗过程金属被溶解氢离子被还原成氢原子,因此酸洗时氢原子会进入金属中,而电镀时氢离子也会在工件表面还原而进入材料内部;
3. 焊接:焊接时局部区域的温度可高达3000℃,这时会有大量的氢分子及水分子分解出氢原子而进入材料;
4. 含H<sub>2</sub>或H<sub>2</sub>S的环境服役:很多构件需要在含H<sub>2</sub>或H<sub>2</sub>S环境下服役,如应用于合成氨装置、氢反应装置、油气管道等,经过复杂的反应,环境中的氢源会进入到材料中;
5. 在湿空气或水中服役:当环境中有大量水分子存在时,一方面水会使不耐蚀金属发生腐蚀同时导致氢的进入,另一方面经过吸附等一系列步骤水分子与金属发生反应而使氢原子进入。

[0004] 材料在制备和服役过程中不可避免的会有氢进入其中,并有可能引起氢脆使材料失效,并且后果十分严重,因此测量氢在金属材料中的扩散系数,研究氢在特定材料中扩散行为,将有助于解决这种材料的氢脆问题。

[0005] 氢在材料中扩散系数的测量方法主要有电化学法和气相法两种。气相法需要提供高真空环境,并且还要提供气相氢源,设备复杂昂贵,测量工序繁复,干扰因素多,安全系数较低。而电化学法则较简单。目前用的较多的是Devanathan和Stachurski于1962年提出双电解池法,采用电化学的方法测量氢在材料中的扩散系数,研究氢在材料的扩散行为及氢脆相关机理。Devanathan-Stachurski双电解池法的原理是:以测试材料作为工作电极,阴极池通过在工作电极和对应辅助电极之间通以稳定的恒电流在工作电极的阴极面产生氢,氢原子吸附在表面后逐渐向阳极面扩散;在阳极面,通过在工作电极和对应辅助电极之间施加一恒定的电位,约为0.15~0.35V vs SCE,从阴极面扩散过来的氢原子会被立即电解掉,而产生的电流会实时记录下来即扩散曲线,扩散曲线就是氢在所测试材料中扩散特性的反映,分析扩散曲线就可以知道有关氢在材料中扩散的相关信息,从而解释材料氢

脆问题。

[0006] 有关氢扩散特性的研究中,目前还没有专门的设备用于监测氢在材料中的扩散行为,现有的装置大多都是科研人员自行设计搭建的,这些装置大部分设计复杂,安装繁琐,测量结果准确度低、重复性差,并且氧气在测试过程中不断的在阴极池产生,由于除氧不彻底,导致阴极面容易发生腐蚀,使得测量结果不精确,甚至不可靠。

## 发明内容

[0007] 为了解决现有技术问题,本发明的目的在于克服已有技术存在的不足,提供一种测定氢扩散系数的装置及方法,能精确测定材料在不同温度下的氢扩散系数,测试温度范围为15~95℃,其除氧系统能够更彻底的除去体系中的氧气,减小由于阴极池除氧不彻底对测试结果造成的影响,更准确更可靠地获得氢在材料中的扩散系数。

[0008] 为达到上述发明创造目的,本发明采用下述技术方案:

一种测定氢扩散系数的装置,由氢扩散测试系统、控温系统、除氧系统组成,氢扩散测试系统由电化学工作站、计算机或记录仪、阳极池排液阀、阳极池辅助电极、阳极池、参比电极、连通垫圈、直流恒流源、阴极池排液阀、阴极池辅助电极、阴极池和待测试样组成,在待测试样的一侧表面镀镍或钯,并使镀镍或钯的待测试样一侧表面朝向阳极池,且待测试样一侧表面朝向阴极池,使阳极池和阴极池分别位于待测试样的两侧,将待测试样设置在分别连通于阳极池和阴极池的两个连通的垫圈之间,使各连通垫圈分别与待测试样表面之间进行密封,使待测试样的两侧面分别作为阳极池内和阴极池内设置的工作电极表面,在待测试样两侧的电解系统形成双电解池系统,即在第一电解池系统内设置的与电化学工作站分别连接的阳极池辅助电极、参比电极和待测试样,形成阳极池的三电极测试系统,在第二电解池系统内设置与直流恒流源的正极和负极分别对应连接的阴极池辅助电极和待测试样,形成阴极池的双电极测试系统,并通过连接待测试样的导线使电化学工作站和直流恒流源信号连接,装入阴极池内的电解液采用充氢溶液,计算机或记录仪作为上位机与电化学工作站信号连接,阳极池和阴极池分别设有阳极池排液阀和阴极池排液阀,控温系统由阳极池控温仪、阳极池加热器、阴极池控温仪和阴极池加热器组成,控温系统通过控制阳极池加热器调节阳极池内的电解液的温度,阴极池控温仪控制阴极池加热器调节阴极池内的充氢溶液的温度,除氧系统由氮气瓶、氮气阀门、除氧瓶、输送泵和回流泵组成,与氮气瓶连通的氮气管路底部插入除氧瓶中的溶液中,氮气阀门控制从氮气瓶向除氧瓶输送氮气的流量,输送泵和回流泵分别通过独立的连通管路使阴极池和除氧瓶连通形成流体循环回流系统,使阴极池和除氧瓶中的充氢溶液实现循环,通过控制输送泵和回流泵联合输送即能实现对阴极池除氧,氮气瓶还另外通过分别由独立控制阀控制的另外两条管路分别向阳极池和阴极池输送氮气。

[0009] 作为本发明优选的技术方案,在第一电解池系统内,参比电极设置于尖嘴弯管中,参比电极的一端与尖嘴弯管尖端平齐,尖嘴弯管尖端的内径为0.3~1mm,尖嘴弯管尖端的外径不大于2.5mm,尖嘴弯管尖端距离试样表面1~3mm,尖嘴弯管尖端靠近与阳极池内电解液接触的待测试样暴露表面的中心位置。

[0010] 作为本发明上述技术方案中进一步优选的技术方案,与阳极池内电解液接触的待测试样暴露表面的面积为0.5~5cm<sup>2</sup>。

[0011] 作为本发明上述技术方案中进一步优选的技术方案，在待测试样的表面镀镍层或表面钯层的厚度为 $0.1\sim1\mu\text{m}$ 。

[0012] 作为本发明上述技术方案中进一步优选的技术方案，电化学工作站的电流测量范围为 $0\sim\pm2\text{A}$ ，电流测量精度 $\pm10\text{pA}$ ，电压输出范围为 $\pm10\text{V}$ ，控制电压输出精度 $\pm0.1\text{mV}$ ；直流恒流源的电流输出范围为 $0\sim\pm200\text{mA}$ ，控制电流输出精度 $\pm1\text{nA}$ 。

[0013] 作为本发明上述技术方案中进一步优选的技术方案，连通垫圈由硅胶、氟橡胶、聚四氟乙烯或聚乙烯制成。

[0014] 作为本发明上述技术方案中进一步优选的技术方案，阳极池加热器及阴极池加热器是由U型石英管及放置在U型石英管内的电热丝组成，电热丝发热功率为 $100\sim1000\text{W}$ 。

[0015] 作为本发明上述技术方案中进一步优选的技术方案，阳极池辅助电极和阴极池辅助电极为铂电极或者镍电极。

[0016] 作为本发明上述技术方案中进一步优选的技术方案，在除氧系统中采用的氮气管路是硅胶管、橡胶管、聚乙烯管、聚四氟乙烯管、氟橡胶管和乳胶管中的任意一种或任意几种。

[0017] 作为本发明上述技术方案中进一步优选的技术方案，在除氧系统中，输送泵和回流泵是酸泵、碱泵、往复泵和隔膜泵中的任意一种或任意两种。

[0018] 作为本发明上述技术方案中进一步优选的技术方案，设置除氧瓶的数量是 $1\sim3$ 个。

[0019] 本发明还提供一种利用本发明测定氢扩散系数的装置实现测试氢扩散系数的方法，具体步骤如下：

a. 将待测试样制成面积为 $1\sim9\text{cm}^2$ 且厚度为 $0.02\sim1.5\text{mm}$ 的薄片试样，采用砂纸逐级打磨至 $1500\#$ ，然后在丙酮中进行超声清洗，再进行抛光，并在薄片试样的一侧单面镀镍或钯，制成薄片工作电极；

b. 将在步骤a中制备好的薄片工作电极放置在两个连通垫圈之间，并使镀镍或钯的薄片工作电极表面朝向阳极池暴露，然后固定好整个双电解池系统装置，使两个连通垫圈皆与薄片工作电极之间进行密封，在阳极池中安装参比电极和阳极池辅助电极，使与电化学工作站分别连接的阳极池辅助电极、参比电极和薄片工作电极形成阳极池的三电极测试系统，使整个氢扩散测试系统的电路开始工作；

c. 向阳极池中加入电解溶液并通入氮气，控制温度控制系统来调节阳极池中的电解溶液温度，打开计算机或记录仪及电化学工作站开始测试；优选温度控制系统的控制的温度范围为 $15\sim95^\circ\text{C}$ ，优选控温精度为 $\pm0.5^\circ\text{C}$ ；

d. 在阴极池中安装阴极池辅助电极，使与直流恒流源的正极和负极分别对应连接的阴极池辅助电极和薄片工作电极形成阴极池的双电极测试系统，使充氢电路开始工作，待步骤c中计算机或记录仪上显示的电流读数降低至 $0.1\sim1\mu\text{A}$ 以下时，向阴极池中加入充氢溶液，同时打开直流恒流源，并调节电流大小，使直流恒流源输出的电流密度为 $0.1\sim100\text{mA}/\text{cm}^2$ ，然后向阴极池中通入氮气，控制温度控制系统来调节阴极池中的充氢溶液温度，采用除氧系统，向除氧瓶中通入氮气，调节流量阀并通过泵驱动使阴极池中的充氢溶液在除氧瓶和阴极池之间循环流动，同时保持在除氧瓶中的充氢溶液的液面高度稳定不变；优选温度控制系统的控制的温度范围为 $15\sim95^\circ\text{C}$ ，优选控温精度为 $\pm0.5^\circ\text{C}$ ；

e. 待步骤 d 中计算机或记录仪显示的电流数据经上升后并达到稳态时, 即阳极池内电流不再增大时, 结束氢扩散系数测试, 然后停止氮气输送, 关闭温度控制系统及除氧系统, 接着将阳极池中的电解溶液和阴极池中的充氢溶液分别释放排空, 最后取出薄片工作电极。

[0020] 本发明与现有技术相比较, 具有如下显而易见的突出实质性特点和显著优点:

1. 本发明增加除氧瓶, 使除氧更彻底, 使氧气对测试结果的影响降至更低, 极大的提高了测试结果的精度和可信度;
2. 本发明装置组建方便, 设计更合理, 便于操作, 测试步骤简单, 成本低廉;
3. 本发明通过恒温调控系统, 可以表征不同温度下材料的氢扩散特性, 更精确的模拟材料服役环境。

## 附图说明

[0021] 图 1 是本发明实施例一测定氢扩散系数的装置的结构示意图。

[0022] 图 2 是利用本发明实施例一测定氢扩散系数方法的所得氢扩散曲线。

[0023] 图 3 是利用本发明实施例二测定氢扩散系数方法的所得氢扩散曲线。

## 具体实施方式

[0024] 本发明的优选实施例详述如下:

### 实施例一:

在本实施例中, 参见图 1 和图 2, 一种测定氢扩散系数的装置, 由氢扩散测试系统、控温系统、除氧系统组成, 氢扩散测试系统由电化学工作站 1、计算机或记录仪 2、阳极池排液阀 4、阳极池辅助电极 6、阳极池 7、参比电极 8、连通垫圈 9、直流恒流源 10、阴极池排液阀 17、阴极池辅助电极 18、阴极池 20 和待测试样 21 组成, 阳极池 7 及阴极池 20 的腔体采用玻璃制作, 阳极池辅助电极 6 和阴极池辅助电极 18 采用铂片电极, 连通垫圈 9 采用氟橡胶垫圈, 电化学工作站 1 电流测量范围为 0~ ±2A, 电流测量精度 ±10pA, 输出范围为 ±10V, 精度 ±0.1mV, 直流恒流源 10 的电流输出范围为 0~ ±200mA, 控制精度 ±1nA, 在待测试样 21 的一侧表面镀镍或钯, 并使镀镍或钯的待测试样 21 一侧表面朝向阳极池 7, 且待测试样 21 一侧表面朝向阴极池 20, 与阳极池 7 内电解液接触的待测试样 21 暴露表面的面积为 0.5~5cm<sup>2</sup>, 使阳极池 7 和阴极池 20 分别位于待测试样 21 的两侧, 将待测试样 21 设置在分别连通于阳极池 7 和阴极池 20 的两个连通的垫圈 9 之间, 使各连通垫圈 9 分别与待测试样 21 表面之间进行密封, 使待测试样 21 的两侧面分别作为阳极池 7 内和阴极池 20 内设置的工作电极表面, 在待测试样 21 两侧的电解系统形成双电解池系统, 即在第一电解池系统内设置的与电化学工作站 1 分别连接的阳极池辅助电极 6、参比电极 8 和待测试样 21, 形成阳极池 7 的三电极测试系统, 在第二电解池系统内设置与直流恒流源 10 的正极和负极分别对应连接的阴极池辅助电极 18 和待测试样 21, 形成阴极池 20 的双电极测试系统, 并通过连接待测试样 21 的导线使电化学工作站 1 和直流恒流源 10 信号连接, 装入阴极池 20 内的电解液采用充氢溶液, 计算机或记录仪 2 作为上位机与电化学工作站 1 信号连接, 阳极池 7 和阴极池 20 分别设有阳极池排液阀 4 和阴极池排液阀 17, 控温系统由阳极池控温仪 3、阳极池加热器 5、阴极池控温仪 16 和阴极池加热器 19 组成, 控温系统通过控制阳极池加热器 5 调

节阳极池 7 内的电解液的温度,阴极池控温仪 16 控制阴极池加热器 19 调节阴极池 20 内的充氢溶液的温度,除氧系统由氮气瓶 11、氮气阀门 12、除氧瓶 13、输送泵 14 和回流泵 15 组成,除氧瓶 13 的数量为 1 个,输送泵 14 和回流泵 15 采用 KLP-04 隔膜泵,与氮气瓶 11 连通的氮气管路底部插入除氧瓶 13 中的溶液中,在除氧系统中采用的氮气管路采用硅胶管,氮气阀门 12 控制从氮气瓶 11 向除氧瓶 13 输送氮气的流量,输送泵 14 和回流泵 15 分别通过独立的连通管路使阴极池 20 和除氧瓶 13 连通形成流体循环回流系统,使阴极池 20 和除氧瓶 13 中的充氢溶液实现循环,通过控制输送泵 14 和回流泵 15 联合输送即能实现对阴极池 20 除氧,氮气瓶 11 还另外通过分别由独立控制阀控制的另外两条管路分别向阳极池 7 和阴极池 20 输送氮气。

[0025] 在本实施例中,参见图 1 和图 2,利用本实施例测定氢扩散系数的装置实现测试氢扩散系数的方法,具体步骤如下:

a. 将纯铁的待测试样 21 制成面积为  $3.2\text{cm}^2$  且厚度为 0.5mm 的薄片试样,采用砂纸逐级打磨至 1500#,然后在丙酮中进行超声清洗,再进行电化学抛光,并在薄片试样的一侧单面镀镍,镀镍层厚度为 0.3 μm,制成薄片工作电极;

b. 将在步骤 a 中制备好的薄片工作电极放置在两个连通垫圈 9 之间,并使镀镍的薄片工作电极表面朝向阳极池 7 暴露,然后固定好整个双电解池系统装置,使两个连通垫圈 9 皆与薄片工作电极之间进行良好密封,在阳极池 7 中安装参比电极 8 和阳极池辅助电极 6,使与电化学工作站 1 分别连接的阳极池辅助电极 6、参比电极 8 和薄片工作电极形成阳极池 7 的三电极测试系统,使整个氢扩散测试系统的电路开始工作;

c. 向阳极池 7 中加入浓度为 0.1~0.5mol/L 的 NaOH 溶液电解溶液并通入氮气,调节阳极池控温仪 3 使阳极池 7 中的电解溶液温度为 25°C,打开计算机或记录仪 2 及电化学工作站 1 开始测试;

d. 连接充氢电路,在阴极池 20 中安装阴极池辅助电极 18,使与直流恒流源 10 的正极和负极分别对应连接的阴极池辅助电极 18 和薄片工作电极形成阴极池的双电极测试系统,使充氢电路开始工作,待步骤 c 中计算机或记录仪 2 上显示的电流读数降低至 0.1 μA 以下时,向阴极池 20 中加入浓度为 0.5mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 充氢溶液,同时打开直流恒流源 10,并调节电流大小,使直流恒流源 10 输出的电流密度为 10mA/cm<sup>2</sup>,然后向阴极池 20 中通入氮气,调节阴极池控温仪 16 使阴极池 20 中的电解溶液温度为 25°C,采用除氧系统,打开输送泵 14 和回流泵 15,向除氧瓶 13 中通入氮气,调节流量阀并通过泵驱动使阴极池中的充氢溶液在除氧瓶 13 和阴极池 20 之间循环流动,调节输送泵 14 和回流泵 15 的流量相等,使除氧瓶 13 中充氢溶液的液面趋于稳定;

e. 待步骤 d 中计算机或记录仪 2 显示的电流数据经上升后并达到稳态时,即阳极池 7 内电流不再增大时,结束氢扩散系数测试,然后停止氮气输送,关闭温度控制系统及除氧系统,接着将阳极池 7 中的电解溶液和阴极池 20 中的充氢溶液分别释放排空,最后取出薄片工作电极。对所得数据进行分析处理后得氢扩散系数为  $D=1.43 \times 10^{-8}\text{cm}^2/\text{s}$ ,所得氢扩散曲线见图 2 所示。本实施例装置包括氢扩散测试系统、控温系统和除氧系统,能够测定材料在不同温度下的氢扩散系数,其除氧系统能够更彻底的除去体系中的氧气,减小由于阴极池除氧不彻底对测试结果造成的影响,更准确的获得氢在材料中的扩散系数。本发明具有操作简单、成本低廉、测试结果准确的优点。

**[0026] 实施例二：**

本实施例与实施例一基本相同,特别之处在于:

在本实施例中,参见图3,测定氢扩散系数的装置,阳极池7及阴极池20的腔体采用聚四氟乙烯制作。阳极池辅助电极6和阴极池辅助电极18采用镍电极。在除氧系统中采用的氮气管路采用氟橡胶管。输送泵14和回流泵15采用微型碱泵。连通垫圈9采用硅胶垫圈。待测试样21暴露在溶液中的面积为4cm<sup>2</sup>。电化学工作站1电流测量范围为0~±2A,电流测量精度±10pA,输出范围为±10V,精度±0.1mV。直流恒流源10的电流输出范围为0~±200mA,控制精度±1nA。除氧瓶13的数量为3个。

**[0027] 在本实施例中,参见图3,测试氢扩散系数的方法,具体步骤如下:**

a. 将45号钢的待测试样21制成面积为9cm<sup>2</sup>且厚度为1.0mm的薄片试样,采用砂纸逐级打磨至1500#,然后在丙酮中进行超声清洗,再进行电化学抛光,并在薄片试样的一侧单面镀钯,镀钯层厚度为0.5μm,制成薄片工作电极;

b. 将在步骤a中制备好的薄片工作电极放置在两个连通垫圈9之间,并使镀钯的薄片工作电极表面朝向阳极池7暴露,然后固定好整个双电解池系统装置,使两个连通垫圈9皆与薄片工作电极之间进行良好密封,在阳极池7中安装参比电极8和阳极池辅助电极6,使与电化学工作站1分别连接的阳极池辅助电极6、参比电极8和薄片工作电极形成阳极池7的三电极测试系统,使整个氢扩散测试系统的电路开始工作;

c. 向阳极池7中加入浓度为0.5mol/L的NaOH溶液电解溶液并通入氮气,调节阳极池控温仪3使阳极池7中的电解溶液温度为40℃,打开计算机或记录仪2及电化学工作站1开始测试;

d. 连接充氢电路,在阴极池20中安装阴极池辅助电极18,使与直流恒流源10的正极和负极分别对应连接的阴极池辅助电极18和薄片工作电极形成阴极池的双电极测试系统,使充氢电路开始工作,待步骤c中计算机或记录仪2上显示的电流读数降低至0.5μA以下时,向阴极池20中加入浓度为0.5mol/L的NaOH充氢溶液,同时打开直流恒流源10,并调节电流大小,使直流恒流源10输出的电流密度为20mA/cm<sup>2</sup>,然后向阴极池20中通入氮气,调节阴极池控温仪16使阴极池20中的电解溶液温度为40℃,采用除氧系统,打开输送泵14和回流泵15,向除氧瓶13中通入氮气,调节流量阀并通过泵驱动使阴极池中的充氢溶液在除氧瓶13和阴极池20之间循环流动,调节输送泵14和回流泵15的流量相等,使除氧瓶13中充氢溶液的液面趋于稳定;

e. 待步骤d中计算机或记录仪2显示的电流数据经上升后并达到稳态时,即阳极池7内电流不再增大时,结束氢扩散系数测试,然后停止氮气输送,关闭温度控制系统及除氧系统,接着将阳极池7中的电解溶液和阴极池20中的充氢溶液分别释放排空,最后取出薄片工作电极。对所得数据进行分析处理后得氢扩散系数为D=2.97×10<sup>-7</sup>cm<sup>2</sup>/s,所得氢扩散曲线见图3所示。

**[0028]** 上面结合附图对本发明实施例进行了说明,但本发明不限于上述实施例,还可以根据本发明的发明创造的目的做出多种变化,凡依据本发明技术方案的精神实质和原理下做的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,只要符合本发明的发明目的,只要不背离本发明测定氢扩散系数的装置及方法的技术原理和发明构思,都属于本发明的保护范围。

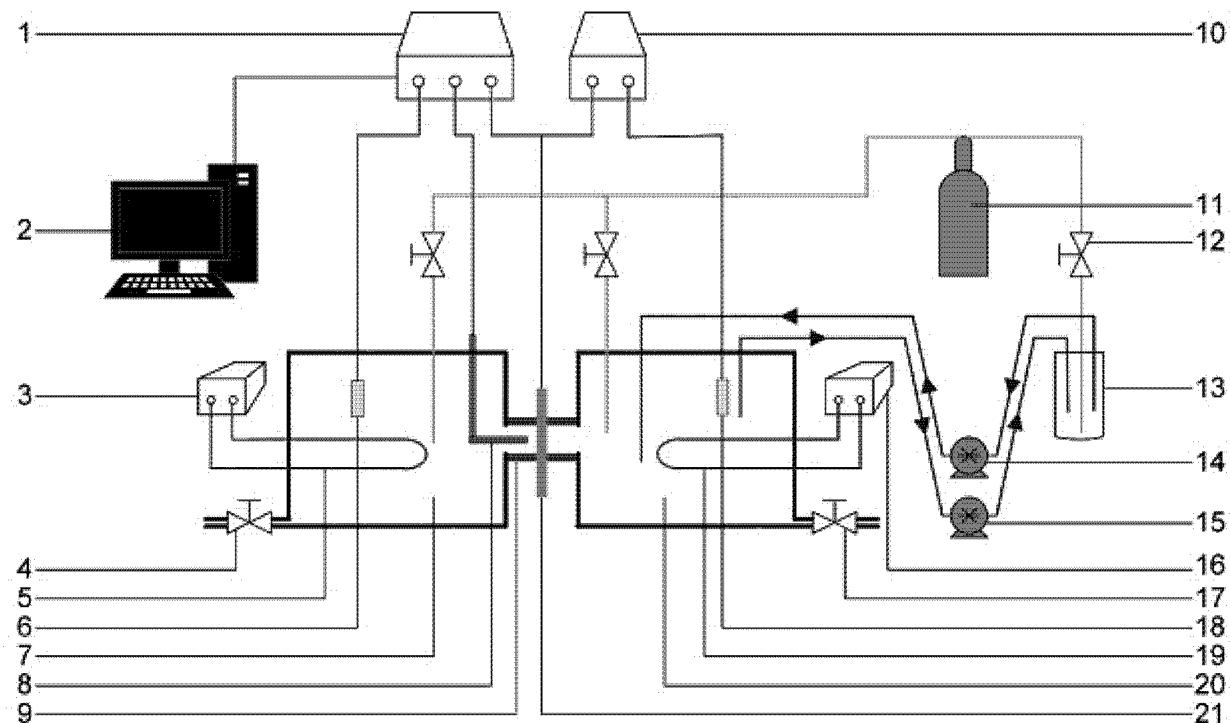


图 1

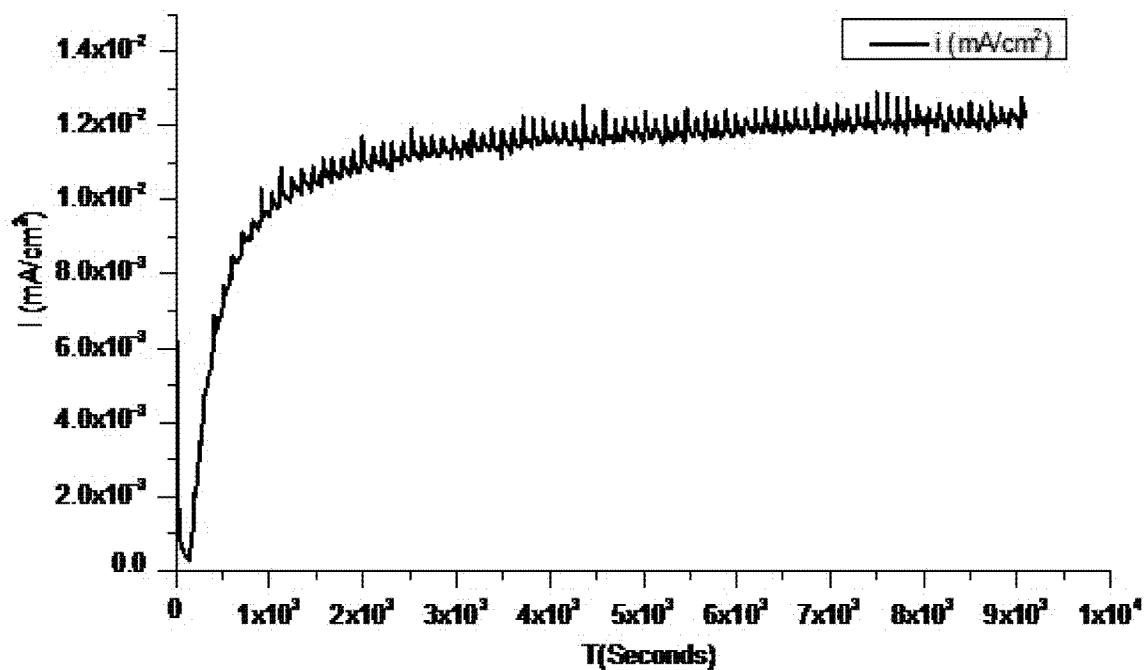


图 2

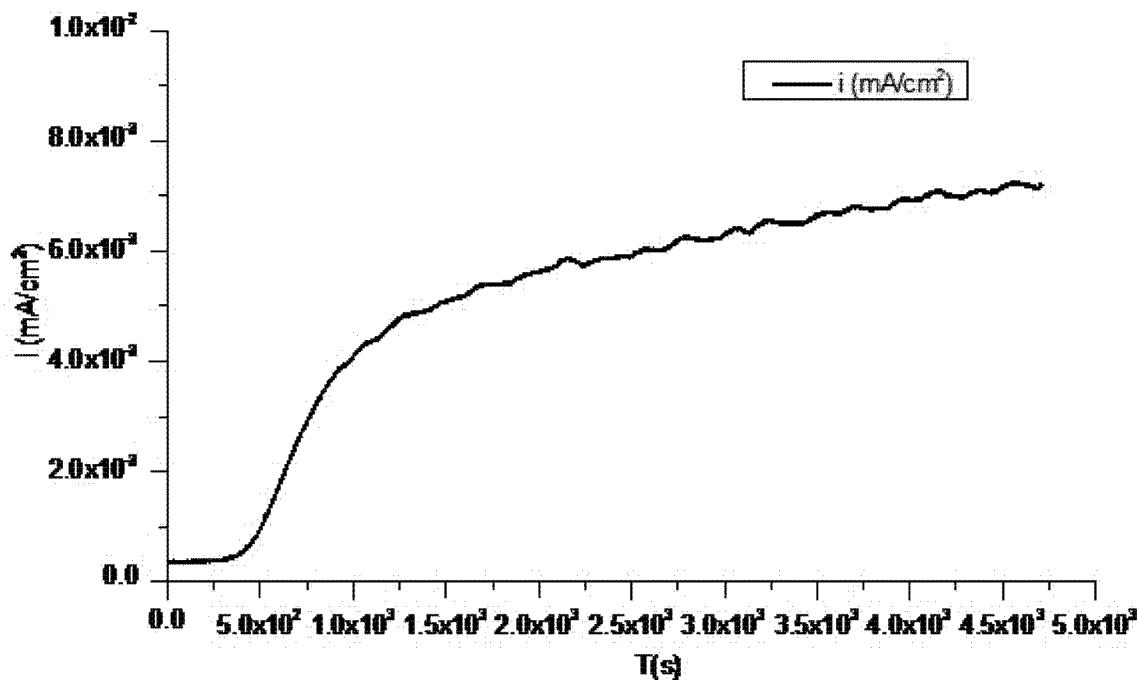


图 3