

***Difuzija vodika iz okroglih in kvadratnih
profilov – pregled glavnih rezultatov***

1	<i>Izračuni difuzije vodika</i>	2
1.1	Fizikalni model difuzije in rešitve za cilindrično geometrijo	2
1.1.1	Difuzijska enačba	2
1.1.2	Difuzija v cilindrični simetriji	3
1.1.3	Testi numeričnih izračunov	6
1.2	Izračuni difuzijskih konstant in potrebnih časov žarjenja z neposrednim upoštevanjem razpoložljivih meritev	12
1.3	Izračuni	12
1.3.1	Izračuni difuzijskih konstant in ustreznih potekov povprečne koncentracije za šaržo 31764	13
1.3.2	Analiza vzrokov za neuspeh pri računanju difuzijske konstante iz meritev	15
1.3.3	Izračuni difuzijskih konstant in ustreznih potekov povprečne koncentracije za šaržo 31746	18
1.3.4	Izračuni na podlagi podatkov iz literature	19
1.4	Zaključki	26

1 IZRAČUNI DIFUZIJE VODIKA

1.1 Fizikalni model difuzije in rešitve za cilindrično geometrijo

1.1.1 Difuzijska enačba

Pri modelu difuzije izhajamo iz enačbe, ki tok snovi \mathbf{j} na določenem mestu povezuje s hitrostjo spreminjanja količine snovi na tem mestu c :

$$\mathbf{j} = -D \nabla c. \quad (1.1)$$

Enačba sledi iz osnovnih zakonitosti termodinamičnega gibanja nevezanih molekul substance, ki difundira, in v glavnem zelo dobro velja za difuzijo pri konstantni temperaturi v plinih, tekočinah in trdnih snoveh. Snov teče v smeri največjega padanja koncentracije, tok snovi \mathbf{j} pa je sorazmeren s hitrostjo padanja koncentracije. \mathbf{j} je vektorska količina, ki ima smer toka snovi, njegova velikost pa

Difuzija vodika

pove, koliko snovi preteče v časovni enoti skozi enoto ploskve, ki je pravokotna na smer toka. Sorazmernostna konstanta D je difuzijski koeficient. Odvisen je od povprečne proste poti in povprečne hitrosti molekul difundirajoče snovi ter zaradi tega od temperature. V našem modelu predpostavimo konstantno temperaturo vzorca, zato je D konstanta.

Količino snovi lahko izrazimo z maso (enota kg), v molih ali kako drugače. Temu ustrezno definiramo c in \mathbf{j} . Če količino snovi izrazimo z enoto x , potem koncentracijo snovi c izrazimo z enoto x/m^3 , tok snovi \mathbf{j} pa z $x/(m^2s)$. Ker ima gradient koncentracije ∇c enoto x/m^4 , ima difuzijska konstanta D pri tako konsistentni definiciji vedno enoto m^2/s . V našem primeru izražamo koncentracijo difundirajoče snovi kot v številu delcev na milijon delcev osnovnega medija (ppm). Količino snovi zato izrazimo v $ppm \cdot m^3$, temu ustrezno pa je enoto za \mathbf{j} $ppm \cdot m/s$.

Iz enačbe (1.1) lahko v vsakem trenutku in povsod izračunamo tok snovi, če poznamo koncentracijo po prostoru. Nas zanima časovni potek koncentracije pri danih začetnih in robnih pogojih, zato rabimo zvezo med tokom snovi in časovnim spreminjanjem koncentracije v dani točki. To zvezo nam da **kontinuitetna enačba**, ki izhaja iz dejstva, da snov med difuzijo ne izginja in ne nastaja na novo, torej da snov, ki priteče v dan prostor, odteče iz njegove okolice in obratno. V diferencialni obliki zapišemo kontinuitetno enačbo kot

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = -\frac{\partial c}{\partial t}. \quad (1.2)$$

$\nabla \cdot \mathbf{j} = -\frac{\partial c}{\partial t}$ je divergenca toka snovi z enoto $x/(m^3s)$, če količino snovi izražamo z enoto x . Ko v enačbi (1.2) levo stran nadomestimo z divergenco \mathbf{j} iz (1.1), dobimo diferencialno enačbo za časovni potek koncentracije difundirajoče snovi - **difuzijsko enačbo**:

$$\frac{dc}{dt} = D \nabla^2 c. \quad (1.3)$$

Pri tem smo privzeli, da difuzijska konstanta D ni odvisna od kraja. $\Delta = \nabla^2$ je Laplaceov operator in $\nabla^2 c = \partial^2 c / \partial x^2 + \partial^2 c / \partial y^2 + \partial^2 c / \partial z^2$.

1.1.2 Difuzija v cilindrični simetriji

Ko so pogoji cilindrično simetrični, je tok snovi radialen. Koncentracija je v tem primeru le funkcija časa in oddaljenosti od osi simetrije r , difuzijska enačba (1.3) pa postane

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial c}{\partial r} \right). \quad (1.4)$$

Enačbo rešujemo s separacijo spremenljivk, tako ta za koncentracijo uporabimo nastavek

$$c = u(r)v(t).$$

Ko nastavek vstavimo v (1.4), lahko ugotovimo, da enačbi zadoča

$$c(r, t) = u(r)e^{-D\alpha^2 t},$$

pri čemer mora krajevni del u zadoščati navadni diferencialni enačbi

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du}{dr} + \alpha^2 u = 0. \quad (1.5)$$

Zgornja enačba je Besselova enačba ničtega reda. Rešitve enačbe se izrazijo z Besselovimi funkcijami, ki jih izberemo tako, da je zadoščeno robnim in začetnim pogojem enačbe (1.4). Splošna rešitev za $c(r, t)$ je

$$c(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n J_0(\alpha_n r) e^{-D\alpha_n^2 t}, \quad (1.6)$$

kjer je $J_0(x)$ Besselova funkcija prve vrste ničtega reda.

Če poznamo začetno koncentracijo kot funkcijo r in je koncentracija na površini dolgega valjastega vzorca polmera a vseskozi enaka 0, zapišemo robne in začetne pogoje kot

$$\begin{aligned} c(a, t) &= 0, \quad t > 0 \\ c(r, 0) &= f(r), \quad 0 < r < a \end{aligned} \quad (1.7)$$

Funkcija (1.6) v tem primeru zadošča robnemu pogoju, če je

$$J_0(\alpha_n a) = 0 \quad \forall n \in \mathbf{N}, \quad (1.8)$$

$\alpha_n a$ morajo torej biti ničle Besselovih funkcij $J_0(x)$. Začetni pogoj da še enačbo za izračun koeficientov A_n :

$$f(r) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n J_0(\alpha_n r). \quad (1.9)$$

Difuzija vodika

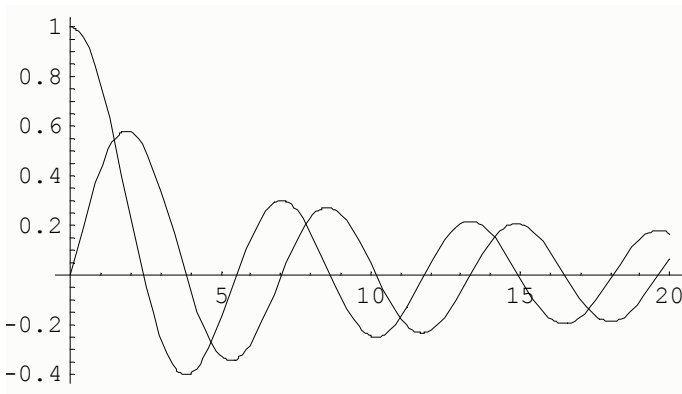
A_n so torej koeficienti razvoja funkcije $f(r)$ po Besselovih funkcijah ničtega reda. Ker Besselove funkcije tvorijo poln sistem baznih funkcij, tak razvoj obstaja, če le $f(r)$ zadošča določenim zveznostnim pogojem na intervalu $[0, a]$. Koeficient A_n dobimo, če obe strani enačbe (1.9) pomnožimo z $r J_0(\alpha_n r)$ in integriramo od 0 do a . Pri tem upoštevamo zvezi

$$\int_0^a r J_0(\alpha r) J_0(\beta r) dr = 0, \quad (1.10)$$

če sta α in β različne korena enačbe, in

$$\int_0^a r (J_0(\alpha r))^2 dr = 0 \frac{1}{2} \alpha^2 J_1^2(\alpha a), \quad (1.11)$$

kjer je $J_1(x)$ Besselova funkcija prvega reda in α koren enačbe (1.8). Besselova funkcija ničtega in prvega reda sta prikazani na Sl. 1.



Sl. 1: Besselova funkcija ničtega in prvega reda.

V primeru, da je na začetku koncentracija konstantna, npr.

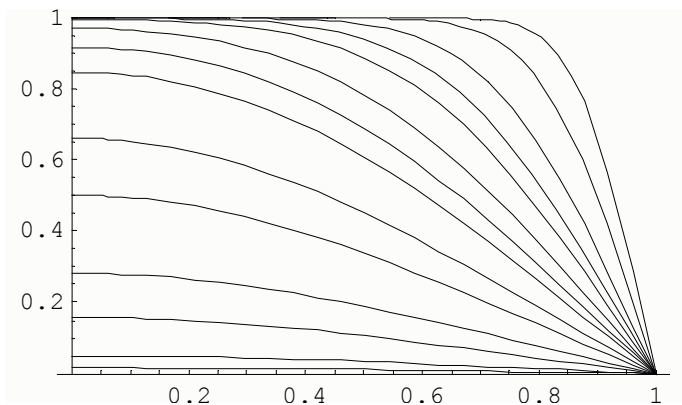
$$c(r, 0) = C_1, \quad (1.12)$$

se rešitev enačbe (1.4) z robnim pogojem iz (1.7) in začetnim pogojem (1.12) glasi

$$\frac{c(r, t) - C_1}{C_1} = -1 + \frac{2}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(\alpha_n r) e^{-D\alpha_n^2 t}}{\alpha_n J_1(\alpha_n a)}. \quad (1.13)$$

To rešitev uporabimo tudi v našem modelu difuzije. Ker je rešitev izražena z neskončno vsoto členov, v katerih nastopajo Besselove funkcije, jo moramo izračunati numerično. Zaradi tega je potrebno posebno pozornost posvetiti natnačnosti računanja, ki jo pred uporabo modela pro računanju preverimo z nekaj testi.

Sl. 2 prikazuje izračunane koncentracije znotraj valjastega profila pri različnih časih. Prikazani so poteki koncentracije pri časih, ko je vrednost Dt/a^2 enaka 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6 in 0.8.



Sl. 2: Izračunan potek koncentracije znotraj valjastega profila pri različnih časih, če je na površini koncentracija 0, začetna koncentracija pa je konstantna (C_1). Na abscisi nanašamo normirano razdaljo od središča vzorca r/a , na ordinati pa normirano koncentracijo $c(r,t)/C_1$.

1.1.3 Testi numeričnih izračunov

Ker lahko poteke koncentracij po difuzijskem modelu računamo le numerično, je potrebno dobro preveriti natančnost izračunov, za kar smo izvedli vrsto testov.

Najprej smo preverili, kako konvergira neskončna vrsta, s katero izračunamo rešitev (1.13). V ta namen smo računali koncentracije pri dveh različnih časih, $Dt/a^2 = 0.01$ in $Dt/a^2 = 0.01$. Prvi čas je tako mali, da je izračunana koncentracija pri $r = a/2$ skoraj enaka začetni, pri večjem času pa je koncentracija na sredini vzorca le še približno polovico začetne. Koncentracije smo računali z upoštevanjem različnega števila členov vrste: enega, dveh, petih, desetih, dvajsetih in petdesetih. Predpostavili smo, da se vrsta s 50 členi izračuna dovolj natančno in smo s temi rezultati primerjali tiste, ki jih izračunamo z manj členi vsote. Računali smo koncentracije pri oddaljenosti od središča valja $0, 0.2 a, 0.4 a, 0.6 a, 0.8 a$ in a .

Rezultati testov so prikazani v Tab. 2. Vidi se, da je računanje bolj natančno pri večjih časih in pri večjih premerih. Pri obeh časih so razlike med rezultati glede na to, ali računamo z desetimi ali petdesetimi členi vsote, tako majhne, da so pod numerično natančnostjo reprezentacije števil v računalniku. To pomeni, da je natančnost računanja več kot zadostna, če računamo z desetimi členi vrste (1.13).

Tab. 1: Test konvergence vrste, s katero računamo $c(r,t)$.

Testi pri majhnem času ($Dt/a^2 = 0.01$):

Definicije (v sistemu za simbolno in numerično matematiko):

```
Nmax = 1;  
t1 = Table[1 - f[i * a / 5, 0.01], {i, 0, 5}]  
  
{1.51196 , 1.42577 , 1.18191 , 0.82167 , 0.405144 , 2.04281 × 10-14}  
Nmax = 2;  
t2 = Table[1 - f[i * a / 5, 0.01], {i, 0, 5}]  
  
{0.726844 , 0.862275 , 1.09877 , 1.09405 , 0.671267 , 1.93179 × 10-14}  
Nmax = 5;  
t5 = Table[1 - f[i * a / 5, 0.01], {i, 0, 5}]  
  
{1.01759 , 0.993106 , 1.00603 , 0.988556 , 0.827231 , -2.41323 × 10-11}  
Nmax = 10;  
t10 = Table[1 - f[i * a / 5, 0.01], {i, 0, 5}]  
  
{0.999996 , 0.999999 , 0.999964 , 0.993938 , 0.823758 , -2.4156 × 10-11}  
Nmax = 20;  
t20 = Table[1 - f[i * a / 5, 0.01], {i, 0, 5}]  
  
{1., 1., 0.999965 , 0.993939 , 0.823758 , -2.4156 × 10-11}  
Nmax = 50;  
t50 = Table[1 - f[i * a / 5, 0.01], {i, 0, 5}]  
  
{1., 1., 0.999965 , 0.993939 , 0.823758 , -2.4156 × 10-11}
```

Rezultati (razlike med koncentracijami izračunanimi z manjšim številom členov in tistimi izračunanimi s 50 členi pri oddaljenosti od središča profila 0, 0.2 a, 0.4 a, 0.6 a, 0.8 a in a:

```
t1 - t50  
{0.511958 , 0.425774 , 0.18195 , -0.172269 , -0.418614 , 2.41764 × 10-11}
```

Difuzija vodika

t2 - t50

{-0.273156 , -0.137725 , 0.0988051 , 0.100107 , -0.152491 , 2.41753×10^{-11} }

t5 - t50

{0.0175892 , -0.00689352 , 0.00606412 , -0.005383 , 0.00347283 , 2.37588×10^{-14} }

t10 - t50

{0., 0., 0., 0., 0., 0.}

t20 - t50

{0., 0., 0., 0., 0., 0.}

Testi pri večjem času ($Dt/a^2 = 0.15$):

Definicije (v sistemu za simbolno in numerično matematiko):

Nmax = 1;

t1 = Table[1 - f[i * a / 5, 0.15], {i, 0, 5}]

{0.672845 , 0.634492 , 0.525971 , 0.365656 , 0.180295 , 9.10383×10^{-15} }

Nmax = 2;

t2 = Table[1 - f[i * a / 5, 0.15], {i, 0, 5}]

{0.661823 , 0.626581 , 0.524803 , 0.36948 , 0.184031 , 9.10383×10^{-15} }

Nmax = 5;

t5 = Table[1 - f[i * a / 5, 0.15], {i, 0, 5}]

{0.661834 , 0.626586 , 0.524799 , 0.369478 , 0.184034 , 8.43769×10^{-15} }

Nmax = 10;

t10 = Table[1 - f[i * a / 5, 0.15], {i, 0, 5}]

{0.661834 , 0.626586 , 0.524799 , 0.369478 , 0.184034 , 8.43769×10^{-15} }

Nmax = 20;

t20 = Table[1 - f[i * a / 5, 0.15], {i, 0, 5}]

{0.661834 , 0.626586 , 0.524799 , 0.369478 , 0.184034 , 8.43769×10^{-15} }

Nmax = 50;

t50 = Table[1 - f[i * a / 5, 0.15], {i, 0, 5}]

{0.661834 , 0.626586 , 0.524799 , 0.369478 , 0.184034 , 8.43769×10^{-15} }

Rezultati (razlike med koncentracijami izračunanimi z manjšim številom členov in tistimi izračunanimi s 50 členi pri oddaljenosti od središča profila 0, 0.2 a, 0.4 a, 0.6 a, 0.8 a in a:

Difuzija vodika

t1 - t50

{0.0110103 , 0.0079062 , 0.00117142 , -0.00382237 , -0.00373925 , 6.66134×10^{-16} }

t2 - t50

{-0.0000112631 , -4.2824×10^{-6} , 4.21839×10^{-6} , 1.27247×10^{-6} , -3.36598×10^{-6} , 6.66134×10^{-16} }

t5 - t50

{0. , 0. , 0. , 0. , 0. , 0. }

t10 - t50

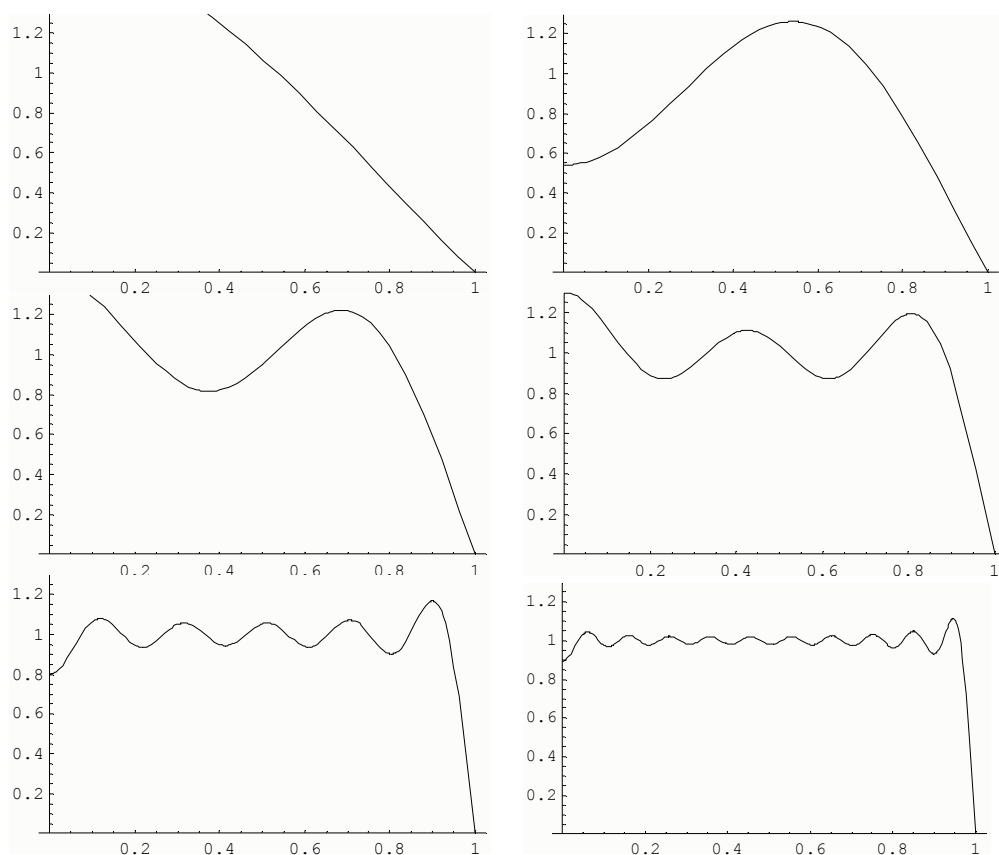
{0. , 0. , 0. , 0. , 0. , 0. }

t20 - t50

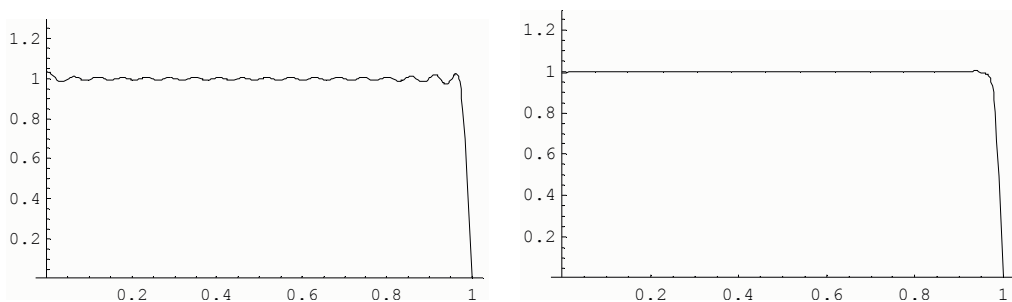
{0. , 0. , 0. , 0. , 0. , 0. }

konec tabele

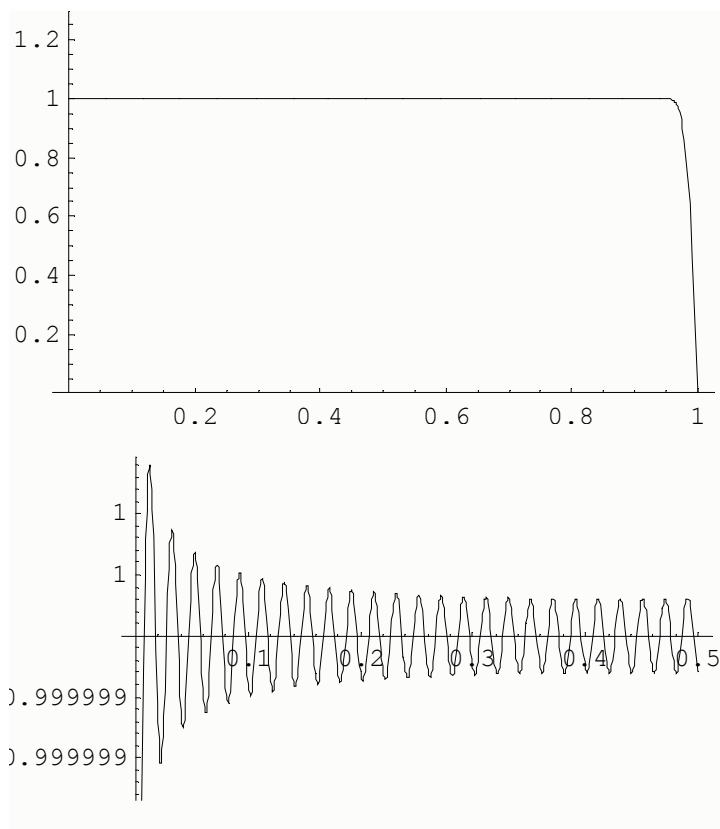
Zgornji test je na srečo pokazal, da za dovolj natančno izračunane koncentracije po ne prekratkih časih ne bo potrebno računati veliko členov vrste (1.13). Razlog je v tem, da po daljših časih višji členi zaradi negativnega eksponenta zelo hitro izzvenijo. Večji so problemi pri zelo kratkih časih, ko vrsta slabše in je veliko členov primerljivih po absolutni vrednosti. Problem je najbolj nazorno razviden iz slik, ki prikazujejo izračunane koncentracije po krajših časih z malim številom členov vrste (Sl. 3 in Sl. 4).



Difuzija vodika



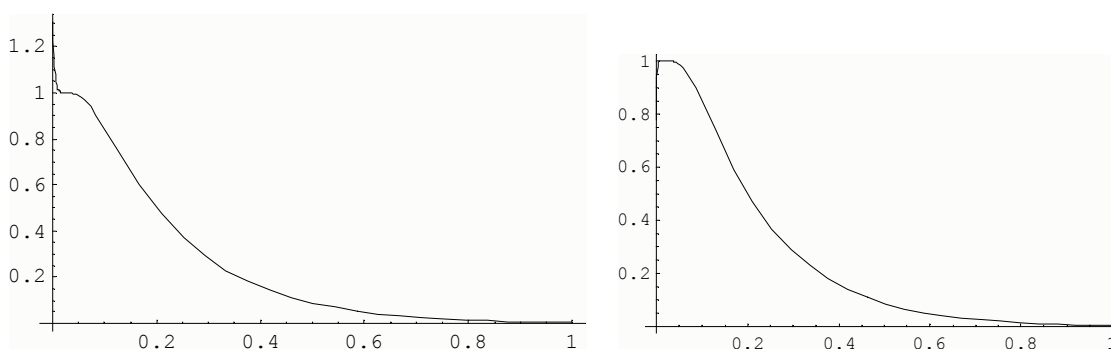
Sl. 3: Grafi izračunanih koncentracij pri zelo majhnem času (Dt/a^2) dobljeni z različnim številom upoštevanih členov vrste: 1, 2, 3, 5, 10, 20, 35 in 50 (od zgoraj navzdol in od leve proti desni).



Sl. 4: Grafi izračunanih koncentracij pri zelo majhnem času ($Dt/a^2 = 10^{-4}$) dobljeni z upoštevanjem 100 členov vrste. Na spodnjem grafu je območje izbrano tako, da se lepo vidijo oscilacije v izračunani koncentraciji, ki so posledica napake zaradi končnega števila členov vsote upoštevanih pri računanju.

Izsledke zgornjih testov je treba vzeti kot opozorilo, da moramo biti previdni pri računanju koncentracij pri kratkih časih, ko je $Dt/a^2 < 0.01$. Pri računanju potrebnih časov žarenja s tem ne bo problemov, saj bodo izračunani časi precej dlajši od tistih, ki so lahko problematični za računanje. Drugače je pri analizi meritev za računanje difuzijske konstante, ko ne vemo vnaprej, kakšna je velikost difuzijske konstante D in zato tudi ne, kako velika je brezdimenzijska mera za čas Dt/a^2 . V praksi se vseeno izkaže, da s tem ne bi smelo biti problemov. Pri tako kratkih časih, da je $Dt/a^2 < 0.01$, namreč meritve tudi ob natančnem računanju koncentracije po modelu ne bi dale dovolj informacije za določitev difuzijske konstante, saj bi jih bilo težko analizirati že zaradi zelo majhnih sprememb glede na začetno koncentracijo.

Ker je iz rezultatov v Tab. 1 razvidno, da je natančnost računanja koncentracije pri danem številu upoštevanih členov vrste manjša bliže središču profila kot pri površju, je bilo potrebno preveriti še natančnost računanja časovnega poteka v središču. Primerjali smo časovni potek koncentracije izračunan z upoštevanjem petih in desetih členov vrste (Sl. 5). Razen pri majhnih časih se izračunani koncentraciji dovolj dobro ujemata, da lahko predpostavimo, da računanje koncentracije v središču ne bo povzročalo problemov.



Sl. 5: Primerjava izračunanega časovnega poteka koncentracije v središču valjastega vzorca pri petih in pri desetih upoštevanih členih vrste.

1.1.3.1.1 Računanje povprečne koncentracije vodika

V praksi ni možno meriti koncentracije v določeni točki vzorca oziroma pri določeni razdalji r od središča vzorca. Izmerimo lahko celotno količino vodika v vzorcu po določenem času, kar nam da povprečno koncentracijo v vzorcu.

Povprečna koncentracija je definirana kot

$$\bar{c}(t) = \frac{\int_V c(\mathbf{r}, t) dV}{V}. \quad (1.14)$$

Za valjast vzorec je to enako

$$\bar{c}(t) = \frac{\int_0^a c(r,t) 2\pi r dr}{\pi a^2}$$

oziroma

$$\bar{c}(t) = \frac{\int_0^a c(r,t) 2\pi r dr}{\pi a^2} = \frac{2}{a^2} \int_0^a c(r,t) r dr. \quad (1.15)$$

Integral v zgornji formuli moramo izračunati numerično, saj za samo funkcijo $c(r,t)$ računamo numerično. Numerična integracija lahko še potencira napake pri računanju funkcije, zato je potrebno izbrati pravo metodo in število integracijskih točk. Glede na to, ima lahko izračunana funkcija $c(r,t)$ znatne oscilacije, ki so posledica numeričnih napak (Sl. 3 in Sl. 4), ne bo pametno uporabiti integracijskih metod višjega reda, pač pa bo umestno vzeti čim večje število integracijskih točk, kar pa seveda podaljša čase računanja. Po podobnih študijah kot v podpoglavju 1.1.3 smo prišli do zaključka, da lahko pri integraciji uporabimo trapezno metodo s 100 ekvidistančnimi integracijskimi točkami.

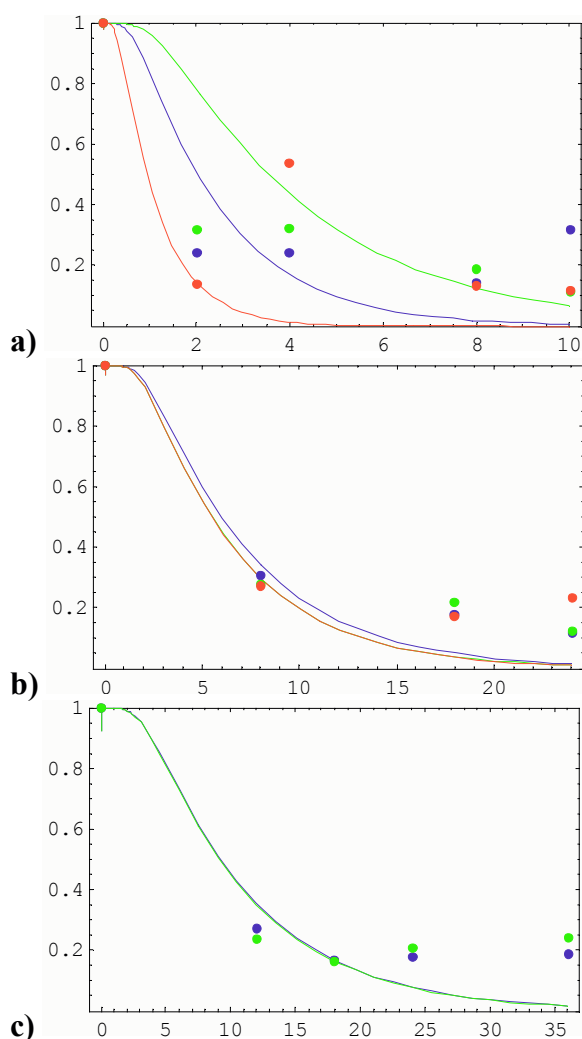
1.2 Izračuni difuzijskih konstant in potrebnih časov žarjenja z neposrednim upoštevanjem razpoložljivih meritev

1.3 Izračuni

Difuzijske konstante smo izračunali iz razpoložljivih merskih podatkov po metodi najmanjših kvadratov. Iz priloženih grafov (spodaj) se nazorno vidi, da je raztros izmerkov prevelik, da bi lahko z analizo rezultatov dobili vsaj približno pravilne vrednosti za difuzijsko konstanto. Poleg velikih razlik med dobljenimi koncentracijami pri istih časih kažejo na to tudi trendi, pri posameznih vzorcih, ki že na pogled ne ustrezajo teoretičnemu modelu. V nekaterih primerih je koncentracija vodika celo višja pri večjih časih.

1.3.1 Izračuni difuzijskih konstant in ustreznih potekov povprečne koncentracije za šaržo 31764

Če slepo upoštevamo se meritve, dobimo z različnimi serijami meritev za difuzijske konstante vrednosti 0.85147, 0.484319, 1.8233, 0.821676, 0.893919, 0.895982, 1.75106 in 1.76406 mm²/h. Sl. 6 prikazuje merske podatke in teoretične poteke povprečne koncentracije vodika, ki ustrezajo navedenim difuzijskim konstantam izračunanim iz teh podatkov. Iz slike je razvidno, da z difuzijskim modelom ne moremo zadeti merskih podatkov, kar kaže ali na velike napake v meritvah ali na napako v uporabljenem fizikalnem modelu.



Sl. 6: Merski podatki in ustrezni poteki povprečnih koncentracij izračunani na podlagi difuzijskih konstant za **a)** profil premera 6 mm, **b)** profil premera 10 mm in **c)** profil premera 18

Difuzija vodika

mm. Na abscisi je čas v urah, na ordinati pa razmerje med povprečno koncentracijo v profilu in med začetno koncentracijo.

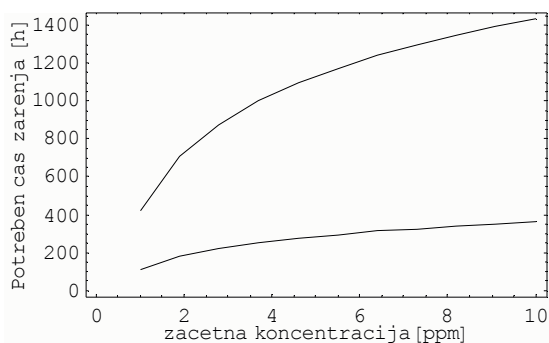
Z izračunanimi difuzijskimi konstantami lahko predvidimo čase žarenja, potrebne za to, da spravimo koncentracijo vodika v profilu pod kritično vrednost. Sl. 7 prikazuje izračunane potrebne čase žarenja pri različnih začetnih koncentracijah vodika znotraj profila za 140 mm kvadratni profil. Dobljeni rezultati so popolnoma nesmiselni, saj so v tisočih ur. Možni vzroki za to so naslednji:

- Napačen fizikalni model
- Napaka v izračunu
- Nenatančne meritve

Na fizikalni model se zanesemo, saj je difuzija dokaj enostaven pojav. Tudi, če ne velja popolnoma predpostavka, da je masni tok vodika sorazmeren z gradientom njegove koncentracije, se iz Sl. 6 vidi, da z meritvami ni vse v redu. V vsakem primeru mora vodik teči z mesta z viško koncentracijo na mesto z nižjo, kar pomeni, da mora njegova koncentracija v profilu vedno padati s časom.

Tako hudo napako v izračunu, da bi lahko privedla do rezultatov na Sl. 7, lahko izključimo s preprostim sklepanjem. Da se pokazati, da morjao potrebni časi žarenja naraščati s kvadratom debeline profila. Tudi, če ne upoštevamo izračunanih difuzijskih konstant, temveč opazujemo le

Zadnja možnost, ki ostane, so napake pri meritvah. Iz rezultatov na Sl. 7 ter iz podatkov, ki so na voljo v literaturi, lahko sklepamo, da so izračunane difuzijske konstante za več kot velikostni red premajhne. Ker predpostavljamo, da metoda merjenja koncentracij ne more biti popolnoma zgrešena, je potrebno situacijo podrobno analizirati in ugotoviti, kako lahko pride pri izračunu difuzijske konstante iz meritev do tako očitno napačnih rezultatov¹.



Sl. 7: Potrebni časi žarenja za kvadratni profil debeline 140 mm, če upoštevamo vrednosti najmanjšo in največjo vrednost difuzijske konstante, ki pridobljeno iz meritev.

¹ Da rezultatom ne moremo zaupati, bi pokazala že sama statistična analiza, in to ne da bi vedeli karkoli o pričakovanih rezultatih. Poudariti pa je treba, da potrebujemo za statistično oceno zanesljivosti rezultatov zadostno (čim večje) število meritev.

1.3.2 Analiza vzrokov za neuspeh pri računanju difuzijske konstante iz meritev

Iz Sl. 6 in Sl. 9 je razvidno, da je raztros meritev večji, kot so same vrednosti, tako da lahko že na oko ocenimo, da iz meritev ne bo možno dobiti smiselne vrednosti difuzijske konstante. To ne velja morda le za prve meritve, izvedene pri manjših časih. Tako velikega raztrosa meritev verjetno ne moremo razložiti le z nehomogenostjo snovi, torej mora biti problem v načinu merjenja koncentracij.

Za nadaljnjo analizo neuspelega izračuna difuzijskih konstant moramo upoštevati teoretični časovni potek koncentracije vodika. Po daljših časih pada koncentracija pri difuziji eksponentno s časom. Ko dosežemo eksponentni rep časovne odvisnosti koncentracije, začne torej koncentracija hitro padati in kmalu bi morali dobiti zelo male vrednosti. V Tab. 2 je prikazana primerjava izmerjenih koncentracij z napovedanimi po teoretičnem modelu, pri čemer smo za difuzijsko konstanto vzeli vrednost, ki jo izračunamo po metodi najmanjših kvadratov iz meritev. Iz tabele je očitno, da dejanska koncentracija že pri drugem izmerku pade pod napako meritve. To pomeni, da v tem območju očitno ne moremo natančno izmeriti tako majhnih koncentracij, kot so dejanske. Upoštevati moramo še, da so resnične vrednosti difuzijske konstante glede na podatke navedene v literaturi verjetno precej manjše od tistih, ki smo jih izračunali. To pomeni, da so resnične koncentracije še manjše od teoretičnih iz tabele in da so izmerjene vrednosti pri višjih časih lahko tudi za več velikostnih redov višje od dejanskih. Neizbežna posledica je, da z metodo najmanjših kvadratov dobimo popolnoma napačne, veliko prenizke vrednosti za difuzijsko konstanto. Tako izračunanih difuzijskih konstant ne moremo uporabiti pri računanju potrebnih časov žarenja, saj bomo dobili vrednosti, ki so lahko za velikostni red ali več previsoke.

Tab. 2: Primerjava izmerjenih relativnih koncentracij po različnih časih žarenja z ustreznimi relativnimi koncentracijami napovedanimi po matematičnem modelu. Relativne koncentracije so izračunane glede na začetne koncentracije, ki so v tem primeru okrog 4 ppm.

Časi žarenja (650 C) [h]	2	4	8	10
Relativne izmerjene koncentracije	0.23	0.37	0.16	0.18
Relativne teoretične koncentracije	0.6	0.24	0.097	0.039
Relativne teoretične koncentracije, če pri izračunu difuzijske konstante upoštevamo le prvo meritev (pri najkrajšem času žarenja)	0.14	0.013	0.000103	9.4e-6

Možnih razlogov za tako nenatančne meritve je več. Od nehomogenosti snovnih lastnosti verjetno igrata precej večjo vlogo dva druga vzroka. Prvič, možno je, da je v jeklu nekaj vezanega vodika, ki ni udeležen pri difuziji, vseeno pa vsaj del tega vodika izmerimo pri merjenju koncentracije. To pomeni, da v repu časovnega diagrama meritve ne morejo konvergirati proti nič, kot je to v matematičnem modelu, temveč proti neki konstantni vrednosti, ki je količina vezanega vodika, ki ga vsakič izmerimo. Zaradi snovne nehomogenosti se hitro zgodi, da raztros te neodstranljive vrednosti močno preseže koncentracijo, ki jo merimo (t.j. koncentracijo prostega

vodika, ki je udeležen v difuziji). To pomeni, da so meritve koncentracije pri večjih časih popolnoma brez pomena in ne nosijo nobene informacije, ki bi jo lahko uporabili pri izračuni difuzijske konstante. To dejstvo je v nasprotju s siceršnjo naravo pojava; če bi namreč lahko koncentracije prostega vodika pri poljubnih časih merili z enako relativno natančnostjo, bi prav iz koncentracij pri večjih časih lahko izračunali difuzijsko konstanto z večjo natančnostjo – na to so računali tudi pri izvedbi meritev.

Drugi pomemben razlog je lahko v nenatančnosti meritev, saj merilne aparature niso prirejene za merjenje tako majhnih koncentracij, kot so v repu časovnega diagrama. Vnaprej tega nismo mogli upoštevati, saj nismo razpolagali s podatki o tem, kakšne koncentracije lahko pričakujemo pri določenih časih.

1.3.2.1 Predlagana rešitev problema

Problem z nenatančnostjo meritev je očitna posledica tega, da pred analizo rezultatov nismo mogli vedeti, kakšne so pričakovane koncentracije, ki jih bomo merili. Zaradi tega so bile meritve izvedene pri prevelikih časih, ko so koncentracije prostega vodika udeleženega v difuziji zaradi različnih razlogov praktično nemerljive. Koncentracije prostega vodika, ki nas zanimajo, so verjetno pri izbranih časih meritev tako majhne, da so izven merilnega območja merilnih naprav s potrebno natančnostjo. Poleg tega so lahko zasenčene z veliko večjimi koncentracijami vezanega vodika, ki ga v modelu ne upoštevamo, vseeno pa del tega vodika pri uporabljeni metodi izmerimo. Z drugimi besedami – pri merjenju z zdajšnjimi časi žarenja pretežno merimo nekaj povsem drugega kot to, kar potrebujemo za izračun parametrov modela.

Analiza stanja tako jasno pokaže, da bi morali postopek merjenja načrtovati integrirano z numerično analizo merskih podatkov. Postopek bi moral biti iterativen, saj lahko šele po prvi analizi na slepo opravljenih meritev ocenimo, pri kakšnih časih bi morali meritve izvesti.

Iz sedanje analize meritev je razvidno, da bi morali meriti koncentracije pri krajših časih. Priporočljivo je zagotoviti čim večje začetne koncentracije vodika, ker bomo večje koncentracije lahko bolj natančno merili, poleg tega pa lahko z večjimi koncentracijami preglasimo morebiten plato, ki je v meritvah prisoten zaradi vezanga vodika, ki sicer ni udeležen pri difuziji. Meritve bi bilo treba pri istih časih za enake vzorce zadostokrat ponoviti, da bomo dobili glede na raztros zaradi snovne nehomogenosti bolj natančne povprečne vrednosti. Priporočljivo bi bilo tudi izvesti meritve pri več različnih časih. S tem bi prišli do zadostne informacije, da bi lahko v modelu difuzije, ki ga uporabimo pri identifikaciji difuzijske konstante, upoštevali morebitni neodstranljivi nivo vodika, ki pri poljubno dolgem žarenju ostane vezan v vzorcih. Vidi se tudi, da je bolj priporočljivo izvajati meritve z večjimi vzorci. Iz Sl. 6 in Sl. 9 se vidi, da so raztrosi izmerkov pri večjih vzorcih manjši. To je verjetno zaradi tega, ker so količine merjenega vodika večje (kar vpliva na natančnost uporabe aparatov), ker so procesi bolj počasni in je manjši vpliv časa, ki ga porabimo med deklariranim časom meritve in dejanskim merjenjem (npr. za rezanje vzorcev), med katerim vodik vseeno difundira iz vzorca, ter zato, ker se pri večjih vzorci bolj izravnavajo nehomogenosti v snovi.

Ker v okviru trenutnega projekta zaradi že porabljenih sredstev ni možno opraviti dodatni meritev, zaenkrat ne moremo izračunati potrebnih časov žarenja za sestave in profile, ki so zanimivi za proizvodnjo. Zato smo uporabili podatke, ki smo jih našli v literaturi, ter na podlagi teh podatkov pripravili celoten izračun. Tako dobljenih podatkov ne moremo uporabiti za napovedovanje časov žarenja v Štorah, ker niso bili pridobljeni na vzorcih z enako sestavo in načinom izdelave, poleg tega pa tudi ne vemo, koliko so bili kontrolirani pogoji, v katerih so avtorji prišli do navedenih

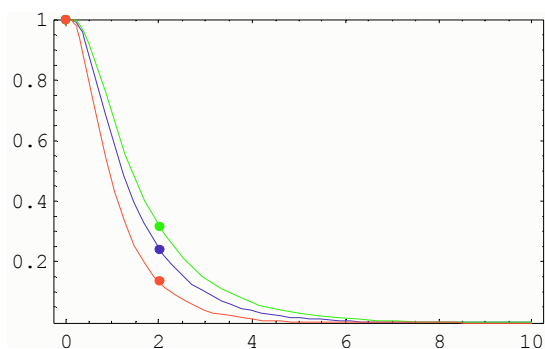
rezultatov. Izračune na podlagi podatkov iz literature zato navajamo le za demonstracijo postopkov, ki jih bomo lahko uporabili, ko bodo izvedene dodatne meritve v skladu z ugotovitvami projekta.

1.3.2.2 Izračun difuzijske konstante z upoštevanjem samo prve meritve

Zaradi ugotovitve, da so rezultati meritev predvsem za daljše čase žarenja neuporabni, za 6 mm vzorce iz šarže 31764 izračunali difuzijske konstante samo na podlagi prve meritve. Na ta način smo dobili bistveno večje vrednosti za difuzijsko konstanto, in sicer 1.42, 1.21 in 1.87 mm²/h. Sl. 8 kaže teoretične časovne poteke koncentracij pri tako izračunanih vrednostih difuzijske konstante. Vrednosti za difuzijsko konstanto 1.87 mm²/h so prikazane še v Tab. 2, da jih lahko primerjamo z vrednostmi, ki jih dobimo z upoštevanjem vseh meritev, tudi tistih pri večjih časih, ki so po naših ugotovitvah popolnoma neuporabne. Vidimo, da dajo tako izračunane konstante neprimerno nižje vrednosti koncentracije vodika pri danih časih žarenja.

Če upoštevamo samo prve izmerke, dobimo še vedno velik raztros pri izračunanih difuzijskih konstantah in posledično pri napovedanih časih žarenja, potrebnih za to, da spravimo koncentracijo vodika v večjih profilih (140 oz. 180 mm) pod kritične vrednosti. V tem primeru tudi podatki iz literature ležijo znotraj napovedanega obsega, vendar so dobljeni rezultati še vedno neuporabni za napovedovanje potrebnih časov žarenja v proizvodnji. Problem je ogromen raztros napovedanih vrednosti (recimo med 20 in 200 ur), poleg tega pa z uporabo izmerjene koncentracije pri samo enem času žarenja nikakor ne moremo napovedati, kakšen vpliv ima morebiten plato zaradi vezanega vodika, ki ni udeležen v difuziji. Tudi, če bi imele te meritve majhen raztros, jih zato ne bi smeli uporabiti pri napovedovanju, saj je nemogoče sklepati, koliko so rezultati napačni zaradi morebitnega platoja.

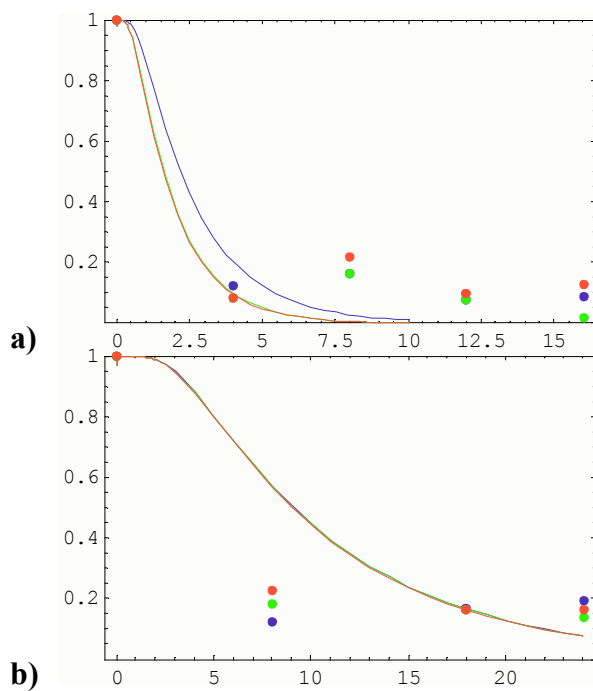
Dobljene vrednosti za eno samo meritev, ki so bliže pričakovanim, nakazujejo, da bi bilo s primerno strategijo meritev možno dobiti rezultate, s katerimi bi lahko napovedovali potrebne čase žarenja. Iz slik je razvidno, da je tudi prva meritev narejena pri prevelikem času, ko je koncentracija prostega vodika že premajhna za našo natančnost merjenja in premajhna, da bi lahko preglasila morebiten plato. Za napovedovanje bi bilo torej nujno napraviti nekaj meritev pri različnih časih, ki bi bili manjši od sedanjih. Z merjenjem pri več časih bi lahko analizirali in izločili morebiten vpliv platoja, z več meritvami pri istih časih pa bi lahko bolje ocenili srednje vrednosti in napake meritev. Kot je bilo že ugotovljeno, bi morali dati prednost meritvam z večjimi premeri vzorcev in večjimi začetnimi koncentracijami. V sedanjem projektu je bilo opravljenih več meritev na različnih vzorcih, iz katerih naj bi napovedali potrebne čase žarenja za ustrezne kvalitete jekla in različne profile. Glede na izkušnje iz te faze predlagamo, da se v naslednjem koraku najprej omogoči osredotočenje na eno samo kvaliteto, za katero bomo lahko naredili zadostno število meritev in načrtovanje meritev povezali z numerično analizo. To bi omogočilo konstrukcijo takšne sheme meritev, ki bi omogočila izračun dovolj natančnih snovnih lastnosti za napovedovanje potrebnih časov žarenja in ustrezno statistično oceno zanesljivosti takšnih napovedi.

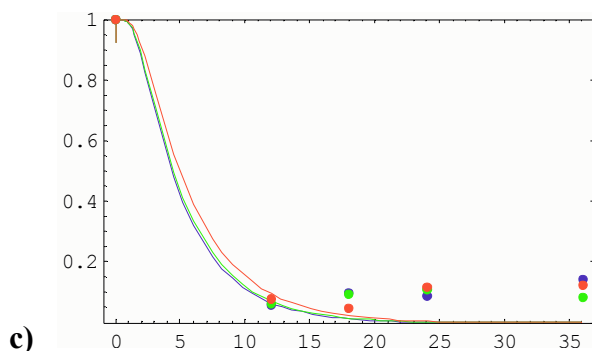


Sl. 8: Poteki povprečne koncentracije dobljeni z difuzijsko konstanto, ko jo izračunamo z upoštevanjem samo prve meritve.

1.3.3 Izračuni difuzijskih konstant in ustreznih potekov povprečne koncentracije za šaržo 31746

Na podlagi meritev smo izračunali tudi difuzijske konstante za šaržo 31746. Situacija je podobna kot pri šarži 31764, tako da rezultatov ne moremo uporabiti za napovedovanje potrebnih časov žarenja. Če slepo upoštevamo se meritve, dobimo z različnimi serijami meritev za difuzijske konstante vrednosti 0.540302, 0.540856, 0.543828, 3.7104, 3.59895 in 3.27489 mm²/h.





Sl. 9: Merski podatki in ustrezni poteki povprečnih koncentracij izračunani na podlagi difuzijskih konstant za **a)** profil premera 6 mm, **b)** profil premera 10 mm in **c)** profil premera 18 mm..

1.3.4 Izračuni na podlagi podatkov iz literature

Ker razpoložljivih meritev ni možno uporabiti za izračun difuzijskih konstant in oceno potrebnih časov žarenja, opravimo demonstracijski izračun na podlagi empiričnih podatkov, ki jih najdemo v literaturi. Najprej izračunamo difuzijske konstante, ki bi sledile iz teh podatkov, nato izberemo konkretno difuzijsko konstanto na podlagi neke predpostavke o žarenju večjega profila, vendar tako, da je $le-ta$ v intervalu konstant izračunanih na podlagi podatkov iz literature, simuliramo meritve na podlagi te konkretne difuzijske konstante z uporabo generatorja naključnih števil, ter opravimo celoten izračun na podlagi teh simuliranih meritev.

1.3.4.1 Izračuni difuzijskih konstant na podlagi predpostavk

V literaturi smo našli podatke o padcu koncentracije vodika pri žarenju, kot so prikazani v Tab. 3. Na podlagi podatkov iz tabele dobimo naslednje difuzijske konstante: 68.3131, 49.3909, 39.3132 in 38.7331 mm^2/h . Konstante so vpisane tudi v Tab. 3.

Tab. 3: Empirični podatki iz literature za profil premera 140 mm in difuzijske konstante izračunane na podlagi teh podatkov:

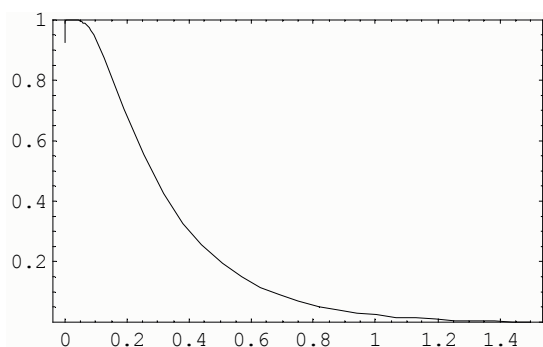
Začetna koncentracija [ppm]	3.05	3.09	4.4	5.4
Končna koncentracija [ppm]	3	3	3	3
Čas žarenja [h]	7	12	18	23
Izračunana pripadajoča difuzijska konstanta	68.3131	49.3909	39.3132	38.7331

Predpostavljeno difuzijsko konstanto za demonstracijski izračun izračunamo iz predpostavke, da moramo okrogel profil premera 140 mm žariti 48 ur, da pade povprečna koncentracija z 10 ppm na 0.6 ppm. Na ta način dobimo difuzijsko konstanto

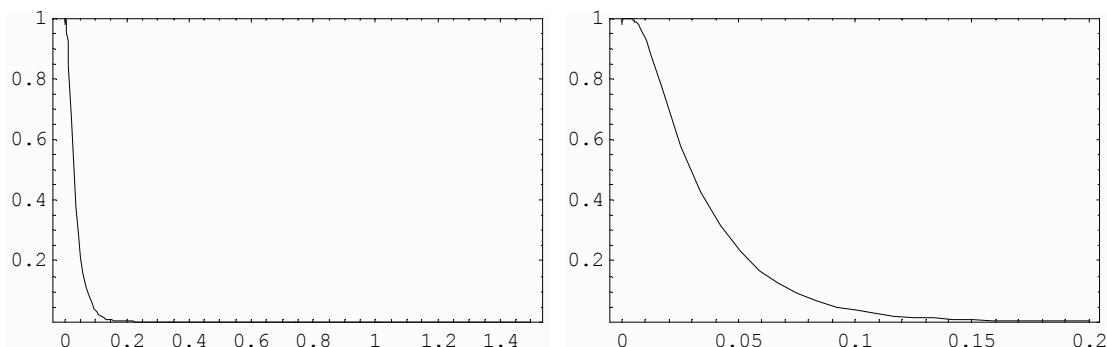
$$\underline{D = 57.9777 \text{ mm}^2/h} \quad (1.16)$$

Na podlagi te konstante izračunamo teoretične časovne poteke povprečne koncentracije pri vzorcih, s katerimi bi opravili meritve. Ti poteki so prikazani na Sl. 10 za vzorec s premerom 18 mm in na Sl. 11 za vzorec s premerom 18 mm.

Iz obeh slik vidimo, da so merljive koncentracije prostega vodika prisotne v vzorcih pri časih manjših od ene ure. Če torej podatkom iz literature lahko toliko zaupamo, da jih vzamemo kot grobo orientacijo, je očitno, da smo merili koncentracije pri veliko predolghih časih. To potrjuje sklepe iz prejšnjega poglavja, ki pojasnijo, zakaj na podlagi naših meritev ni možno izračunati uporabnih ocedn za potrebne čase žarenja.



Sl. 10: Časovni potek povprečne koncentracije v 18 mm okroglem profilu pri predpostavljeni difuzijski konstanti $D = 57.9777 \text{ mm}^2/h$. Na abscisi je čas v urah, na ordinati pa razmerje med trenutno povprečno koncentracijo in začetno koncentracijo.



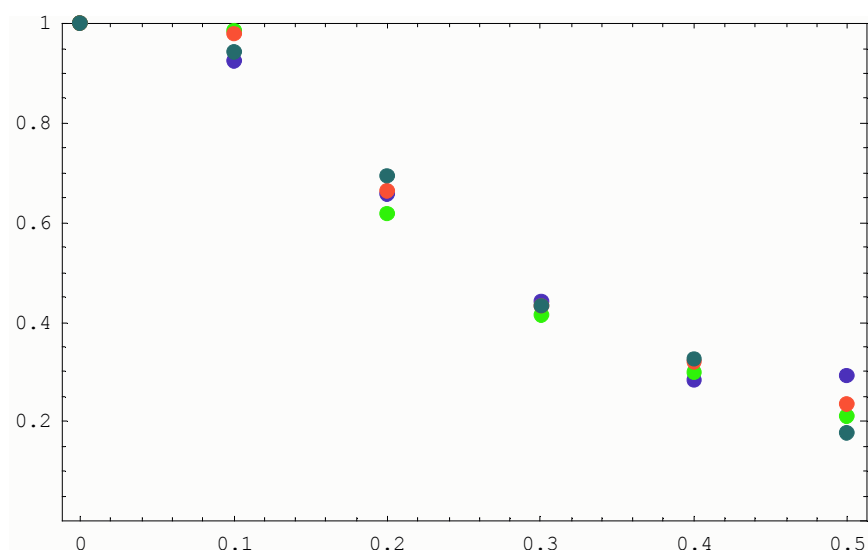
Sl. 11: Časovni potek povprečne koncentracije v 6 mm okroglem profilu pri predpostavljene difuzijski konstanti $D = 57.9777 \text{ mm}^2/h$. Na prvi sliki je potek narisana na enakem časovnem intervalu kot na , da je lažja primerjava.

1.3.4.2 Simulacija meritev in izračuni na podlagi simuliranih meritev

Za simulacijo meritev izberemo vzorec s premerom 18 mm. Predpostavimo difuzijsko konstanto (16) in začetno koncentracijo 10 ppm, pri čemer bomo merili koncentracije pri časih 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 in 0.5 h. Predpostavimo še, da bodo ustrezne relativne napake posameznih izmerkov enake 0.05, 0.05, 0.05, 0.1 in 0.2. Natančne teoretične vrednosti izmerjenih relativnih koncentracij (glede na začetno) so 0.939833, 0.682722, 0.458505, 0.303903, 0.200983. Tem dodamo po normalni porazdelitvi porazdeljene napake in tako dobimo simulirane meritve, ki jih bomo uporabili za računanje. Za vsako meritev vzamemo 4 vzorce. V konkretnem primeru dobimo naslednje simulirane meritve koncentracij:

```
{{10, 10, 10, 10}, {9.23661148220223`, 9.859083466969263`, 9.784547903064269`, 9.44195957071473`},  
{6.5772358355976195`, 6.182949945750326`, 6.626574669565642`, 6.929115694890646`},  
{4.409095718244192`, 4.141720576612438`, 4.327571397152122`, 4.3328844613714725`},  
{2.8320019190967587`, 2.9937017793844287`, 3.1938904748700745`, 3.264441921790628`},  
{2.9243753247003976`, 2.1103559096025446`, 2.3628181100831136`, 1.7626561411001647`}}
```

Pri zgornjem zapisu so izmerki grupirani po časih meritev, tako da so v notranjih zavitih oklepajih različni zejemki koncentracije pri istem času, koncentracije pa so v ppm. V prvem oklepaju so koncentracije pri času 0, ki so po predpostavki 10 ppm (na te vrednosti nismo dodali merskih napak, ker pri računanju kot izmerke upoštevamo relativne koncentracije glede na začetno in so zato vseeno z napakami obremenjeni vsi simulirani izmerki). Simulirane meritve so prikazane na Sl. 12.



Sl. 12: Simulirane meritve. Na abscisi je čas v urah, na ordinati pa so relativne povprečne koncentracije glede na začetno koncentracijo.

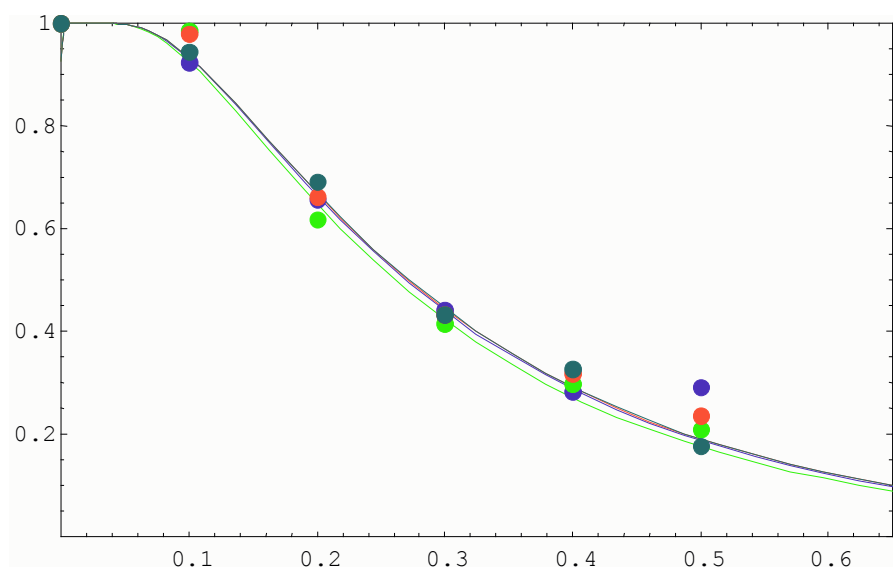
Difuzija vodika

Iz simuliranih podatkov najprej izračunamo ustrezne difuzijske konstante. Najprej uporabimo povprečja izmerkov in tako dobimo konstanto

$$D=60.063 \text{ mm}^2/\text{h},$$

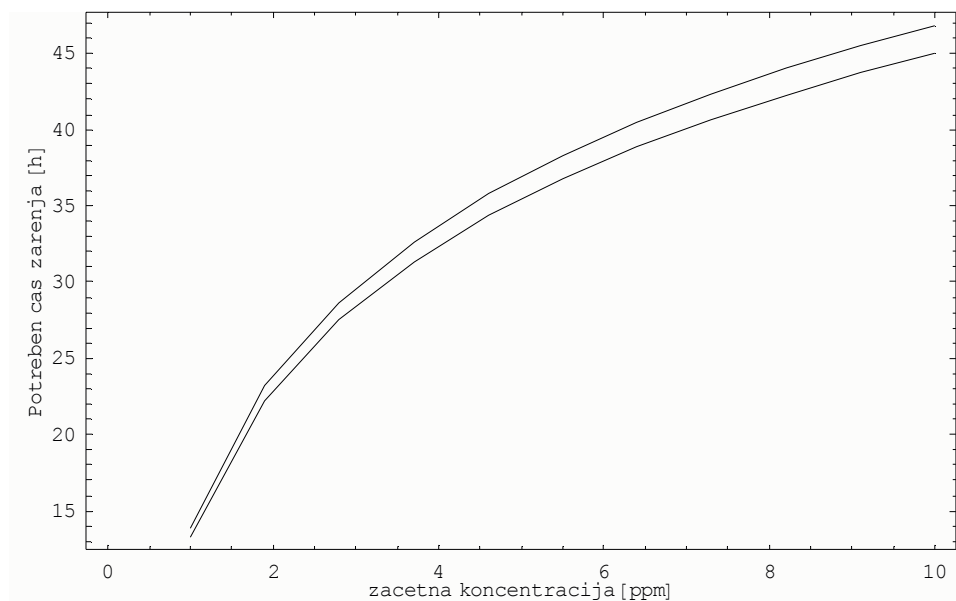
kar je precej blizu predpostavljene vrednosti. Iz posameznih serij meritev dobimo difuzijske konstante

$$59.9041, 61.8469, 59.5035 \text{ in } 59.4119 \text{ mm}^2/\text{h}. \quad (1.17)$$



Sl. 13: Teoretični časovni poteki relativne povprečne koncentracije vodika, ki jih izračunamo po modelu z difuzijskimi konstantami, ki jih dobimo iz simuliranih meritev s **Sl. 12**. Za lažjo primerjavo so na grafu hkrati prikazani tudi simulirani izmerki.

Na podlagi izračunanih difuzijskih konstant v (17) lahko za različne profile izračunamo potrebne čase, da pri dani začetni koncentraciji pade koncentracija vodika v sredini pod kritično. Na Sl. 14 je prikazan izračun potrebnih časov žarenja za okrogel profil s premerom 140 mm in za različne začetne koncentracije vodika, da pade koncentracija v sredini profila pod kritično vrednost 6 ppm.



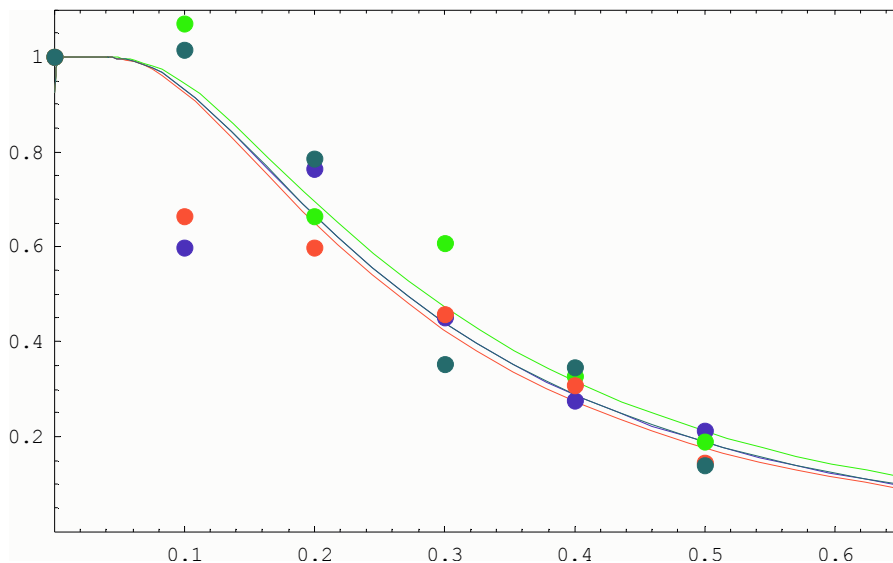
Sl. 14: Potrebni časi žarenja za okrogli profil premera 140 mm v odvisnosti od začetne koncentracije vodika v profilih, da pade koncentracija pod kritično koncentracijo 0.6 ppm. Spodnja krivulja je izračunana za največjo, zgornja pa za najmanjšo difuzijsko konstanto iz (17), kjer so difuzijske konstante izračunane iz simuliranih meritev.

1.3.4.3 Simulacija z večjimi napakami meritev

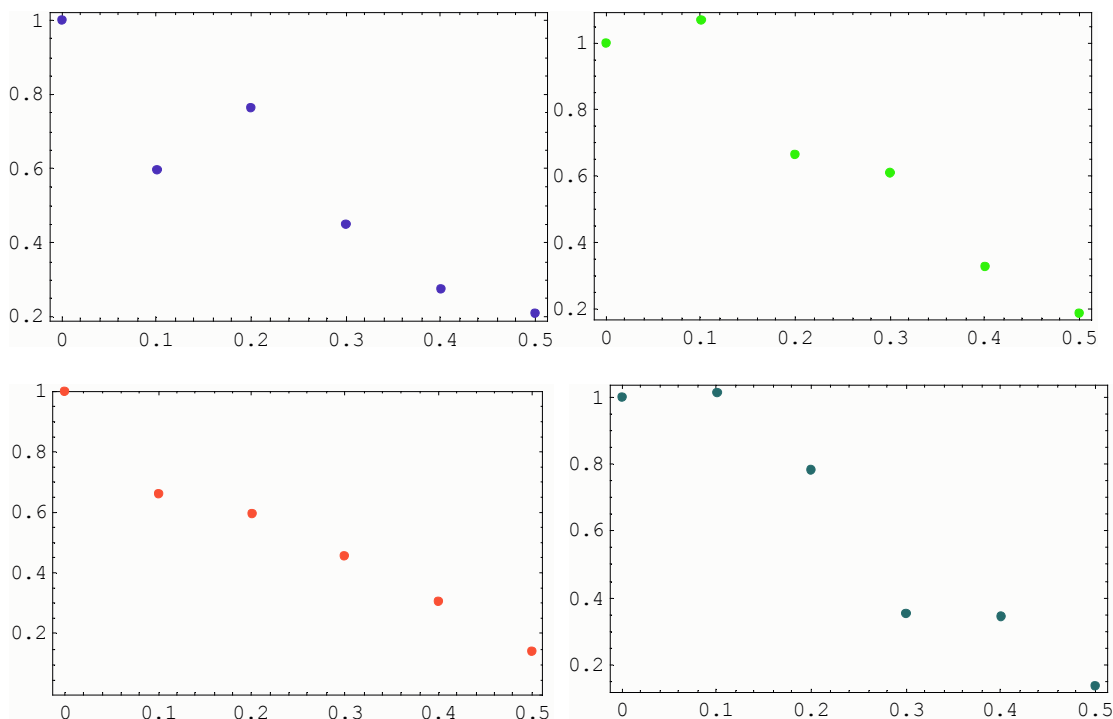
Pri prejšnjem izračunu smo predpostavili, da bi lahko merili koncentracije vodika pri različnih časih žarenja z najboljšo relativno natančnostjo 0.005. Ker je to precej optimistična napoved, ponovimo iste izračune še z relativno natančnostjo 0.2 za vse izmerke. Simulirane meritve in časovni poteki relativne koncentracije, ki jih dobimo iz pripadajočih (izračunanih) difuzijskih konstant, so prikazani na Sl. 15. Če upoštevamo povprečja meritev, dobimo difuzijsko konstanto 58.329, ki je zelo blizu predpostavljeni konstanti $D = 57.9777 \text{ mm}^2/\text{h}$, na podlagi katere smo simulirali meritve.

Iz posameznih primerov meritev dobimo difuzijske konstante 59.8435, 56.4587, 61.5492 in 59.7601 mm^2/h . Presenetljivo se kljub velikim relativnim napakam meritev difuzijske konstante dobljene iz posameznih primerkov simuliranih meritev med seboj ne razlikujejo veliko in tudi teoretični časovni poteki napovedani na podlagi posameznih primerov meritev se dokaj dobro ujemajo (Sl. 15). Razlog za to je v tem, da je različnih meritev dovolj (4), da se merske napake precej izravnavajo. Posledica tega pa je, da lahko tudi potrebne čase žarenja dovolj dobro napovemo, kar je razvidno iz Sl. 17. Za nazoren prikaz predpostavljenih napak meritev so na Sl. 16 posamezni primeri meritev prikazani posebej.

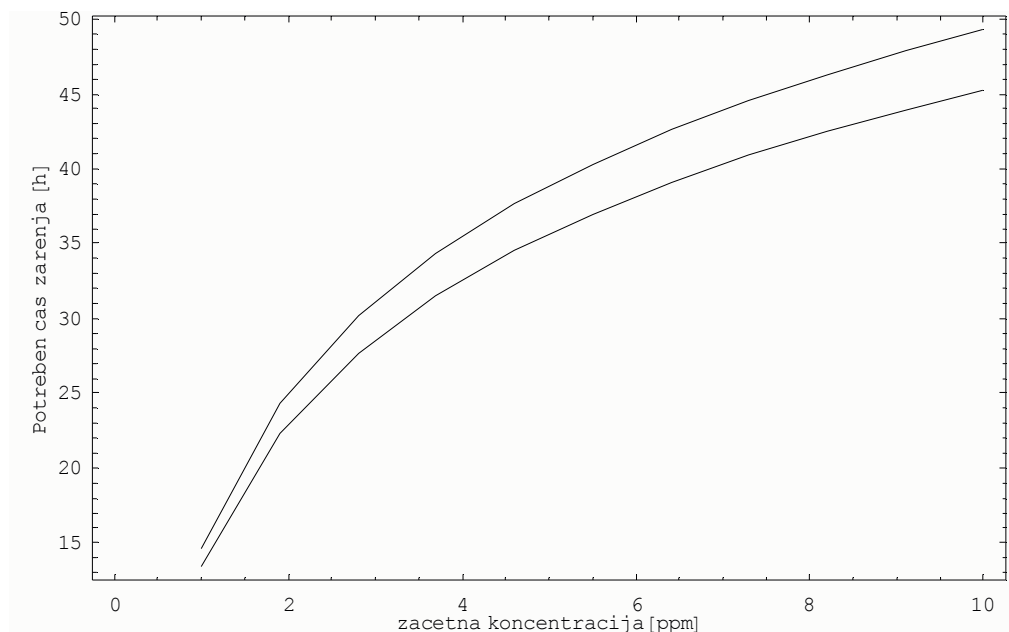
Difuzija vodika



Sl. 15: Teoretični časovni poteki relativne povprečne koncentracije vodika, ki jih izračunamo po modelu z difuzijskimi konstantami, ki jih dobimo iz simuliranih meritev. Simulirane meritve so izračunane tako, da je teoretičnim vrednostim (glede na predpostavljeno vrednost difuzijske konstante) dodan normalno porazdeljen naključen šum s standardno deviacijo $2/10$ teoretične vrednosti. Za lažjo primerjavo so na grafu hkrati prikazani tudi simulirani izmerki.



Sl. 16: Posamezni primeri simuliranih meritev, na podlagi katerih računamo difuzijske konstante.



Sl. 17: Potrebni časi žarenja za okrogli profil premera 140 mm v odvisnosti od začetne koncentracije vodika v profilih, da pade koncentracija pod kritično koncentracijo 0.6 ppm. Spodnja krivulja je izračunana za največjo, zgornja pa za najmanjšo difuzijsko konstanto iz (17), kjer so difuzijske konstante izračunane iz simuliranih meritev.

1.3.4.4 Potrebni časi žarenja izračunani na podlagi podatkov iz literature

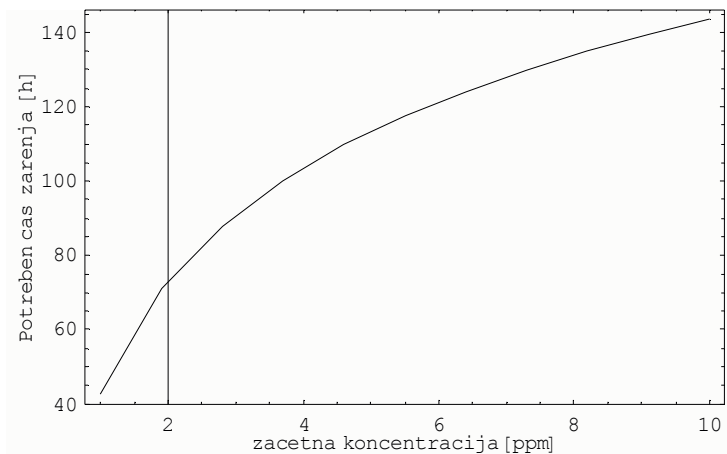
Ker iz meritev iz zgoraj navedenih razlogov ni možno izračunati vrednosti difuzijskih konstant, smo naredili še izračune potrebnih časov žarenja na podlagi podatkov iz literature. Za ta izračun vzamemo najmanjšo difuzijsko konstanto izračunano na podlagi teh podatkov, to je

$$D=38.7331 \text{ mm}^2/\text{h}.$$

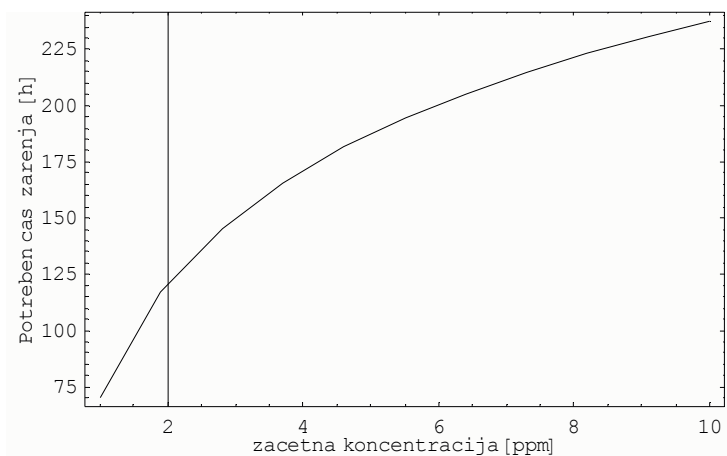
Če so podatki navedeni v literaturi dovolj zanesljivi, potem so dejansko potrebni časi žarenja vsekakor pod vrednostmi prikazanimi na Sl. 18 in Sl. 19. Glede na to, da so razlike med izračunanimi difuzijskimi konstantami, ki jih dobimo iz podatkov iz literature za isti material, velike, lahko sklepamo, da podatki niso bili pridobljeni na podlagi zelo natančnih študij ter da so dejanski časi lahko veliko nižji od teh prikazani na Sl. 18 in Sl. 19. Na podlagi rezultatov dobljenih s simulacijo meritev (prejšnje poglavje) lahko sklepamo, da bi se dalo z dobro načrtovanimi meritvami priti do napovedi potrebnih časov žarenja, ki bi bile resnično uporabne v proizvodnji in s

Difuzija vodika

pomočjo katerih bi lahko čas žarenja znižali na najmanjšo možno mero, ki še zagotavlja ustrezno kvaliteto.



Sl. 18: Potrebni časi žarenja v odvisnosti od začetne koncentracije za kvadratni profil debeline **140 mm**, pri čemer so izračuni narejeni na podlagi najmanjše difuzijske konstante dobljene na podlagi podatkov iz literature, tj. $D=38.7331 \text{ mm}^2/\text{h}$.



Sl. 19: Potrebni časi žarenja v odvisnosti od začetne koncentracije za kvadratni profil debeline **180 mm**, pri čemer so izračuni narejeni na podlagi najmanjše difuzijske konstante dobljene na podlagi podatkov iz literature, tj. $D=38.7331 \text{ mm}^2/\text{h}$.

1.4 Zaključki

Z uporabo numeričnega modeliranja in s podrobno analizo meritev je bilo ugotovljeno, da razpoložljive meritve ne zadoščajo za napovedovanje potrebnih časov žarenja. Vzroke za to smo ugotovili z analizo grobih izkustvenih podatkov iz literature.

Glavni razlog za neustreznost meritev je v tem, da so bile koncentracije merjene pri predolgih časih, ko skoraj ves prosti vodik difundira iz vzorcev. Zaradi tega so dejanske vrednosti, ki bi jih morali meriti, zelo male in verjetno nemerljive z uporabljenim postopkom, poleg tega pa so zasenčene s koncentracijo neodstranljivega vodika, ki pri temperaturi žarenja ostane vezan v vzorcu tudi po poljubno dolgih časih žarenja. To pomeni, da smo v bistvu merili ta vezani del vodika, ki pa v difuziji sploh ni udeležen in zaradi tega ne more prispevati informacije uporabne za določitev parametra fizikalnega modela.

Z analizo podatkov iz literature smo lahko na grobo ocenili vrednosti difuzijskih konstant za jeklo podobno našemu. Na podlagi tega smo ocenili, kako bi bilo treba izvesti merjenje, da bi na podlagi meritev lahko dali uporabne napovedi. Iz podrobne analize sledi, da moramo meriti s čim večjimi začetnimi koncentracijami, s čim večjimi vzorci in pri dovolj majhnih časih žarenja, da ostanejo v vzorcih dovolj velike količine vodika, da ga lahko natančno izmerimo in da na merjenja ne vpliva preveč raztros v koncentraciji neodstranljivega (vezanega vodika).

Zaenkrat kaže, da je zaradi določenih tehničnih omejitev največji premer vzorcev primeren za izvedbo meritev 18 mm. Na podlagi analize podatkov iz literature ugotavljamo, da bo potrebno pri tem pogoju vse meritve izvesti v manj kot eni uri. Zaradi kratkih časov merjenja bo verjetno potrebna kakšna modifikacija izvedbe meritev, predvsem kar se tiče segrevanja vzorcev na temperaturo žarenja (zaradi potrebe po hitri vzpostavitvi enakomerne temperature v vzorcu; uporabi se lahko npr. induktivno ali uporovno gretje).

Na podlagi predpostavljene difuzijske konstante, ki se v grobem ujema s podatki iz literature, smo demonstrirali željene izračune s simulacijo meritev po teoretičnem modelu in z dodanimi naključno porazdeljenimi napakami. Z izračuni iz štirih simuliranih serij izmerkov smo pokazali, da bi lahko izračunali dovolj natančne napovedi potrebnih časov žarenja, če bi lahko izvedli ustrezne meritve. Demonstracijski izračun nazorno kaže, da je ključnega pomena za izračun uporabnih rezultatov zadostno število opravljenih meritev in merjenje ob ustreznih časih, ko so koncentracije prostega vodika v vzorcih merljive z zadostno natančnostjo. Izračuni kažejo, da bi ob izpolnitvi teh ključnih pogojev prišli do dobrih napovedi potrebnih časov žarenja tudi pri relativno velikem raztrosu meritev (npr. pri relativni napaki 0.2).

Na podlagi dosedanjih izkušenj in opravljenih numeričnih analiz lahko konstruiramo bolj učinkovito strategijo izvedbe meritev za v prihodnje. Predlagamo, da se najprej osredotoči le na eno kvaliteto materiala in se najprej do konca analizira ta kvaliteta, dokler ne dobimo zadovoljivih rezultatov. Prehod na drugo kvaliteto bo tako lažji, saj bomo imeli v celoti razvito delujočo in preizkušeno metodologijo. Bolj racionalno bo najprej meriti na eni sami dimenziji in opraviti meritve na drugih dimenzijah kvečemu zaradi kontrole veljavnosti fizikalnega modela ali natančnosti merjenja. Pred resnejšimi meritvami bi bilo potrebno izvesti vsaj eno sondiranje, kjer bi merili koncentracije pri različnih časih v daljšem časovnem intervalu in s finimii časovnimi koraki.

Difuzija vodika

Na ta način bi lahko ocenili, v katerem območju je najbolje opraviti meritve, ne da bi morali za to izvesti večkratno numerično analizo meritev.

Po sondiranju bo pomembno, da lahko v primernem časovnem intervalu izvedemo čim več meritev pri različnih časih in da vsako meritev vsaj trikrat (bolje vsaj štirikrat) ponovimo. Tako bomo kolikor mogoče izravnali vpliv merskih napak, ocenili pa bomo lahko tudi napake meritev, kar bomo lahko uporabili za uteževanje izmerkov glede na njihove napake pri računanju difuzijskih konstant po metodi najmanjših kvadratov.

Pripravil: Igor Grešovnik

Ljubljana, 21. 5. 2002