

На правах рукописи



Чжан Хунжу

**ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ
ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В Ti, Zr, Pd, Ni**

01.04.07 Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск – 2021

Работа выполнена в отделении экспериментальной физики Инженерной школы ядерных технологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Научный руководитель:

Тюрин Юрий Иванович

доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Лотков Александр Иванович

доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук» (ИФПМ СО РАН), советник директора, заведующий лабораторией материаловедения сплавов с памятью формы.

Клопотов Анатолий Анатольевич

доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный архитектурно строительный университет» (г. Томск), профессор кафедры прикладной механики и материаловедения.

Защита состоится «26» января 2022 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.03 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634028, г. Томск, пр. Ленина, 2а, строение 4, аудитория 245.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте: <http://dis.tpu.ru/>

Автореферат разослан «__» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.03
доктор технических наук



С. А. Гынгазов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

Поведение водорода в металлах становится все более многоплановой междисциплинарной проблемой на стыке физики и химии твердого тела.

Расширение круга изучаемых проблем обусловлено расширяющимся использованием систем металл-водород: накопление водорода в гидридах и его использование в качестве экологически чистого топлива, материаловедческие аспекты применения водорода в ядерной, термоядерной и водородной энергетике, использование систем металл-водород в качестве сенсоров и катализаторов, для получения новых материалов с особой микроструктурой и улучшенными механическими свойствами, управления пластическими свойствами металлов, для очистки водорода и разделения его изотопов.

Внедрение водорода в металлы имеет и большой практический интерес. Это связано с изменением механических свойств металлов. Так водородная хрупкость металлов, одна из наиболее опасных причин коррозии изделий из сплавов, содержащих железо и никель. При избыточной катодной защите, возможен преждевременный выход из строя оборудования в нефтегазодобывающей и химической промышленности, а также стальных конструкций морских сооружений. Под действием водорода происходит катастрофическое растрескивание высокопрочных сталей. В этом же ряду стоят задачи проектирования химических реакторов, повышения срока службы нефте- и газопроводов, ракетостроения, создания двигателей с высоким уровнем безопасности.

Металлы, насыщенные водородом приобретают уникальные физические свойства и являются удобными модельными объектами для изучения новых физических явлений в твердых телах. Благодаря высокой подвижности водорода в металлах перестройка водородной подрешетки в металле может происходить при низких температурах. Такие системы удобные модели для изучения фазовых переходов в твердых телах, диффузии и высокотемпературной сверхпроводимости, обусловленных квантовыми эффектами поведения водорода в металлической матрице.

Изучение аккумулирующих свойств внутренней водородной атмосферы требует достаточно подробного экспериментального изучения процессов равновесного и неравновесного энергомассообмена в системах водород-металл, в том числе при радиационной, джоулевой и термической стимуляции.

Поскольку поведение водорода в металлах, в том числе диффузия водорода, определяет физические и физико-химические свойства материалов, то важно изучить кинетические процессы в системах металл-водород, включая решение диффузионных задач. Как правило, требуется найти распределение водорода в металле, входной и (или) выходной потоки газа с учетом адсорбционно-десорбционных процессов на поверхности, предложить методы определения параметров диффузионных и адсорбционно-десорбционных процессов в экспериментах, проведенным в условиях оптимизирующих получение наиболее достоверной информации исходя из условий насыщения материалов водородом, скорости и режимов нагрева образцов, включая например радиационный нагрев, форму и размеры образцов.

В работе выполнено исследование и моделировании процессов термостимулированного газовыделения в вакуум из предварительно насыщенных водородом плоских металлических

образцов в режиме равновесного линейного, джоулевого и радиационного нагрева для определения параметров взаимодействия водорода с гидридообразующими Ti, Zr и формирующими твердые растворы Ni, Pd переходными металлами.

Степень разработанности темы.

В настоящее время исследования процесса десорбции водорода в системе металл-водород сосредоточены на трех направлениях: 1. Экспериментальное исследование механизма десорбции и процесса фазового превращения водорода в металлах с помощью метода термогазовыделения. 2. Теоретическое исследование и расчет растворимости водорода при насыщении в металлах, равновесной фазовой диаграммы и энергии активации с помощью теории функционала плотности и термодинамических моделей. 3. Моделирование процесса диффузии водорода в металле с помощью численных и аналитических методов.

При исследовании системы металл-водород с использованием метода термогазовыделения обычно в качестве образца используются металлические порошки. В серии экспериментальных работ обсуждали механизм диффузии и термодесорбции водорода из Ti, Zr, Ni, Pd и других металлов и сплавов. Традиционные исследования термодесорбции с использованием металлических пластин фокусируются на процессах диффузии водорода в объеме металла, анализе и обсуждении механизма диффузии водорода в различных металлических решетках, а также определении коэффициента диффузии и энергии активации. Порошки обычно используются в качестве образцов при изучении разложения гидридов и десорбции водорода. Это дополняет рассмотрение процессов диффузии и фазовых переходов при разложении гидридов в объеме монокристаллических материалов, и процессов рекомбинации и десорбции водорода с протяженных поверхностей металлов.

В теоретических исследованиях, основанных на теории функционала плотности, энергия активации диффузии, рекомбинации и десорбции водорода в объеме и на поверхности металла рассчитывается в соответствии с термодинамической моделью, учитывающей насыщенное растворение и равновесные фазы водорода в металле.

С развитием компьютерных технологий и улучшением вычислительной мощности стало возможным компьютерное моделирование поведения водорода в металле. В работе Rokhmanenkov, Zaika, Kong и др., процесс диффузии и десорбции водорода моделировался методом конечных разностей и другими методами в соответствии с уравнением диффузии, и анализировался механизм десорбции водорода с поверхности металла с использованием экспериментальных результатов.

В приведенных выше исследованиях механизм и характеристики различных стадий десорбции водорода из металла были глубоко изучены и проанализированы. На этой основе можно всесторонне рассмотреть весь процесс десорбции водорода из металлов, что имеет большое практическое значение. Совместное рассмотрение экспериментов, теорий и моделирования, а также взаимная проверка открывают новые перспективы для экспериментального и теоретического исследования процессов в системе металл-водород в процессах линейного, джоулевого и радиационного нагрева.

Цель диссертационной работы.

Целью настоящей работы является исследование и моделирование метода термостимулированного газовой выделения в вакуум из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов в режиме линейного, джоулевого и радиационного нагрева для определения параметров взаимодействия водорода с гидридо-образующими Ti, Zr и

формирующими твердые растворы Ni, Pd переходными металлами.

Для достижения этой цели в работе решались следующие задачи:

1. Насыщение водородом металлов методом Сиверкса, электролитическим и из водородной плазмы в безэлектродном ВЧ разряде;
2. Экспериментальное изучение термостимулированного выхода водорода из металлических пластин различной толщины в режиме линейного нагрева;
3. Исследование стимуляции выхода водорода из металла под действием электронного пучка в допороговой области и джоулева нагрева;
4. Аналитическое и численное моделирование процессов диффузионного выхода водорода в вакуум из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов в условиях их нагрева по линейному закону и выбор оптимальных условий и методик проведения экспериментов;
5. Поиск соотношений связывающих энергии активации и предэкспоненциальные множители процессов диффузии и распада гидридов с положением температурного максимума, толщиной образца, скоростью нагрева, шириной линий и положением точек перегиба на спектрах ТСГВ;
6. Сопоставление возможностей методов численного и аналитического моделирования для изучения диффузионных процессов в плоских металлических образцах различной толщины.

Научная новизна исследования.

1. Экспериментально исследован термостимулированный выход водорода в режиме линейного нагрева (1 К/с) из плоскопараллельных пластинок металлов Ti, Zr, Ni и Pd различной толщины (0,05–1 мм) предварительно насыщенных водородом электролитически и методом Сиверкса. Определена корреляция между толщиной и температурой положения пика десорбции в различных материалах. Установлено, что второй пик десорбции связан с разложением гидридной фазы в Ti, Zr.
2. Экспериментально исследовано термо-, радиационно-стимулированное и джоулево газовыделение водорода в вакуум из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов Ti, Zr, Ni, Pd в различных режимах нагрева (переменным электрическим током (50 Гц) и радиационном), определено влияние динамических составляющих электромагнитных полей и ускоренных частиц на активацию выделения водорода из металлов.
3. Рассмотрены модели нестационарных процессов диффузионного выхода водорода в вакуум из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов с учетом диффузионных и десорбционных процессов.
4. Рассмотрены программы для моделирования процесса термодесорбции, проверки и улучшения теоретической модели на основе экспериментальных данных, а также определения параметров процесса десорбции водорода из металла.
5. Получены соотношения связывающие энергии активации и предэкспоненциальные множители процессов диффузии и распада гидридов с положением температурного максимума, толщиной образца, скоростью нагрева, шириной линий и положением точек перегиба на спектрах ТСГВ. Учтены кинетические особенности процессов выхода и накопления атомов водорода на поверхности, образования молекул водорода и их десорбции при описании экспериментальных кривых ТСГВ.

Научная значимость работы.

1. Экспериментально исследован термостимулированный выход водорода при термическом, радиационном и переменным электрическим током нагреве из плоскопараллельных пластинок металлов Ti, Zr, Ni, Pd различной толщины (0.05–1 мм) предварительно насыщенных водородом электролитически и методом Сивертса;

2. Рассмотрены модели процессов диффузионного выхода водорода в вакуум из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов при термическом, радиационном и переменным электрическим током нагреве и выбора оптимальных условий и методик проведения экспериментов. Сопоставление с экспериментом проведено для Ti, Zr, Ni, Pd;

3. Создана компьютерная программа на основе MATLAB с использованием метода конечных разностей для моделирования диффузии и десорбции водорода в металле. Получены результаты для разных параметров моделирования (время диффузии, толщина пластины, энергия активации и коэффициент диффузии);

4. Показано, что следует с осторожностью пользоваться упрощенными аппроксимирующими аналитическими формулами для количественного описания экспериментальных кривых ТСГВ. Лучшее количественное согласие достигается методами численного моделирования. Но аналитические аппроксимации, дают ясное понимание физики процессов: - стимулированного выделения водорода из металлов при термическом, радиационном и джоулевом нагреве переменным электрическим током; - поведения атомов водорода в приповерхностной области и на поверхности; - зависимости плотности десорбционного потока от толщины образцов и скорости нагрева и позволяют предложить новые экспериментальные методы проверки тех или иных предположений о лимитирующих стадиях выхода водорода из металлов.

Практическая значимость работы.

1. Определено влияние условий насыщения водородом на адсорбционное состояние водорода в металлах и оптимальные параметры насыщения водорода в Ti, Zr, Ni и Pd, что поможет в разработке и применении нового поколения материалов для хранения водорода.

2. Изучен процесс десорбции водорода при различных режимах нагрева и установлено влияние способов нагрева на оптимальную температуру и скорость выделения водорода. Это способствует развитию методов обратимого хранения водорода в системах металл-водород и закладывает фундаментальные основы разработки новых накопителей водорода для стационарных и мобильных топливных элементов.

3. Исследованы процессы термостимулированного газовыделения изотопов водорода из Ti, Zr, Ni, Pd при линейном нагреве и нагреве переменным током, определена зависимость интенсивности десорбции водорода от температуры, что имеют большое значение для разработки новых методов разделения изотопов водорода.

4. Исследованные особенности десорбции водорода из металлов при нагреве электрическим током и пучком ускоренных электронов позволили предложить низкотемпературный метод удаления водорода из металла. Это способствует защите металлов используемых в качестве конструкционных материалов или материалов ядерных реакторов от водородного охрупчивания и водородной коррозии.

5. Разработана компьютерная программа для моделирования процессов диффузии и десорбции водорода, которая может прогнозировать распределение и изменение концентрации

водорода в металлах в водородной среде, процессы десорбции водорода с поверхности металлов, а также прогнозировать срок службы металлических конструкционных материалов, чтобы избежать экономических потерь.

Положения, выносимые на защиту.

1. Из-за процессов диффузии водорода в металле по мере увеличения толщины образца (0,05–1 мм), пик десорбции перемещается в высокотемпературную область и уширяется, процесс десорбции длится дольше. В титане и цирконии, насыщение водородом посредством длительного электролиза или по методу Сиверта вызывает образование гидридной фазы, что приводит к появлению второго пика десорбции.

2. По сравнению с термо-газовыделением, положение пика десорбции водорода практически не меняется в Ti и Zr, но существенно сдвигается в низкотемпературную область в Ni и Pd, в режиме нагрева переменным током (50 Гц) проходящим через образец-джоулев нагрев. В случае радиационно-стимулированного газовыделения, пик десорбции в Ti, Zr, Ni и Pd значительно смещается в низкотемпературную область, что вызвано воздействием пучка электронов, обеспечивающим подвод энергии достаточной для разрыва металлгидридных связей и ускорения диффузии водорода в объеме и на поверхности металла.

3. С учетом разложения гидроксида, диффузии и десорбции водорода процесс термогазовыделения водорода из Ti и Zr при линейном нагреве (1 °C/с) моделируется на основе уравнения диффузии и граничных условий учитывающих атомно-молекулярные процессы на поверхности:

$$D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} = \mp 2K_0' \exp\left(-\frac{E_K'}{kT}\right) n_H^2\left(\pm \frac{d}{2}, t\right),$$

$$K_0' \exp\left(-\frac{E_K'}{kT}\right) \approx \frac{\sigma_{10} \sigma_{20} \exp\left(-\frac{E_1 + E_2}{kT}\right) N_0}{v_{-10} \exp\left(-\frac{E_{-1}}{kT}\right) + v_{-s0} \exp\left(-\frac{E_{-a}}{kT}\right)} \left[1 + \frac{k_0 (\sigma_{20}/\sigma_{10}) N_0 \exp\left(\frac{E_1 - E_2 - E_L}{kT}\right)}{v_{-10} \exp\left(-\frac{E_{-1}}{kT}\right) + v_{-s0} \exp\left(-\frac{E_{-a}}{kT}\right)} \right] \frac{v_D^2}{16}$$

Получены соотношения связывающие энергии активации и предэкспоненциальные множители процессов диффузии, десорбции и распада гидридов с толщиной образца, скоростью нагрева, положением температурного максимума, полушириной термодесорбционных спектров и положением точек перегиба на спектрах ТСГВ.

4. С учетом диффузии и десорбции водорода, процесс термогазовыделения водорода из Ni и Pd при термическом и радиационном нагреве моделируется на основе уравнения диффузии и следующих дифференциальных уравнений в качестве граничных условий:

$$D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} = \mp v_{dif} n\left(\pm \frac{d}{2}, t\right) \sigma_1 N$$

$$\begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = v_{dif} n\left(\pm \frac{d}{2}, t\right) \sigma_1 N - 2KN_1^2 \\ \frac{dN_2}{dt} = KN_1^2 - v_{des} N_2 \\ N_0 = N + N_1 + N_2 \end{cases}$$

Найдены соотношения связывающие энергии активации и предэкспоненциальные множители коэффициентов диффузии и скорости десорбции с толщиной образца, скоростью нагрева, положением температурного максимума, шириной термодисорбционных спектров и

положением точек перегиба на спектрах ТСГВ. Оценено влияние ускоренных частиц на активацию ускоренного выделения водорода из металлов.

Достоверность полученных результатов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных экспериментальных методов исследования и анализа для сбора и обработки экспериментальных данных.

В процессе насыщения водородом используются газ высокой чистоты (99,999%) и высокоточные измерительные приборы, которые позволяют контролировать условия насыщения изучаемых металлов водородом.

В эксперименте по термо- и радиационно-стимулированному газовыделению используется многоступенчатая вакуумная система для поддержания экспериментальной камеры и электронной пушки в условиях высокого вакуума ($<10^{-7}$ мбар), а относительная интенсивность выделения водорода регистрируется с помощью высокоточного масс-спектрометра.

В процессе программирования для численных расчетов используется метод конечных разностей. Длина временного и пространственного шагов выбирается достаточно малой, для обеспечения точности расчета. Полученный результат соответствует теоретическим ожиданиям.

Основные параметры, используемые для моделирования, лежат в пределах диапазона значений известным из литературы. Результаты моделирования процесса термостимулированного газовыделения хорошо согласуются с надежными экспериментальными и теоретическими данными известными из других источников.

Личный вклад автора.

Постановка цели и задач исследования были выполнены совместно с научным руководителем, профессором Тюриным Ю. И. Численные расчёты, измерения, экспериментальные работы были выполнены лично или при непосредственном участии автора на базе лабораторий отделения экспериментальной физики ИЯТШ НИ ТПУ. И искренне благодарю моего коллегу Сыпченко В. С. за помощь в эксперименте.

Теоретическая модель системы металл-водород создана и усовершенствована совместно с научным руководителем.

Программы и алгоритмы моделирования нестационарных процессов диффузии на основе MATLAB разработаны автором самостоятельно. Обработка и анализ результатов экспериментальных исследований, выбор параметров моделирования, расчет разработанных нестационарных диффузионно-десорбционных процессов и сравнение с экспериментальными данными выполнены лично автором.

Апробация результатов исследования и публикации.

Основные результаты, полученные в рамках работы над диссертацией, представлены и обсуждены на следующих научных конференциях: XV Международная конференция «Перспективы развития фундаментальных наук» (Россия, Томск, 2018); 16th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2018) (China, Guangzhou, 2018); XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Россия, Томск, 2019); IX Всероссийская научно-практическая конференция «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов» (Россия, Томск, 2019); XXIII Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью» (ВИП-2019) (Россия, Москва, 2019); XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук»

(Россия, Томск, 2020); X Международной научно-практической конференции «Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине. Российский и международный опыт подготовки кадров» (Россия, Томск, 2020); XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Россия, Томск, 2021); I Международной научно-практической конференции «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов» (Россия, Томск, 2021); XXV Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью» (ВИП-2021) (Россия, Москва, 2021)

Автор завершил эту работу при финансовой поддержке Китайским стипендиальным советом (Номер сертификата: № 201708090077), Государственной программы «Наука», исследовательский проект 11.3683.2017 / в рамках Программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета и исследовательского проекта ТПУ 202–2020 «Перспективный мембранно-электродный материал для низкотемпературных электрохимических преобразователей энергии».

По результатам диссертационной работы опубликовано 13 печатных работ из них 5 статей, опубликовано в журналах, зарегистрированных в базах Scopus и WoS (3 статьи Q1) и из списка ВАК.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы, и 2 приложение. Работа изложена на 149 странице машинописного текста, содержит 53 иллюстрации и 15 таблицы. Список литературы состоит из 130 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении установлена актуальность темы исследования, сформулирована цель и задачи работы, представлены основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлены основные понятия системы металл-водород. В первой части объясняются 5 основных реакций абсорбции и десорбции и 2 состояния хранения водорода в металлах с использованием схемы реакции и одномерной диаграммы потенциальной энергии Леннарда-Джонса. Во второй части объясняются различные динамические механизмы диффузии, рекомбинации и десорбции водорода на поверхности металла и в объеме. В третьей части равновесное состояние гидрида и твердого раствора водорода в металлах объясняется с использованием метода изотерма давления-состава (PCI - pressure-composition isotherm) и уравнения Вант-Гоффа (van't Hoff equation). Наконец, представил характеристики абсорбции водорода для нескольких металлов, которые мы изучали, и суммировал результаты и опыт предыдущих исследований, обсудил пробелы в современной области исследований металл-водород.

Во второй главе изложены методы и техника для исследования термостимулированного газовыделения (ТСГВ) и радиационно-стимулированного газовыделения (РСГВ) водорода из металлов. В качестве модельных образцов в эксперименте были выбраны переходные металлы Ti (BT1-0), Zr (Э110), Ni (0.99), Pd (0.9999) вырезанные в виде плоско-параллельных пластинок различной толщины. Насыщение образцов водородом методом Сиверта осуществлялось на установке PCI «Gas Reaction Controller» при температуре (600 °C) и высоком давлении (2 атм). И электролитической насыщение проводилось в 0,1–1,0 М растворе H₂SO₄ в течение 0,5–72 часов при плотности тока 20–500 мА/см² и нормальных условиях.

Установка (рис. 1) для исследования термо- и радиационно-стимулированного выхода водорода из металлов размещается на цельносварной станине и состоит из трех систем: экспериментальная система (блок для исследования термо- и радиационно-стимулированного газовыделения), вакуумная система (высоковакуумные ячейки, безмаслянные вакуумные насосы и вакуумметры), и система управления, контроля и измерения (масс-спектрометры, блок нагрева, контроля и измерения температуры).

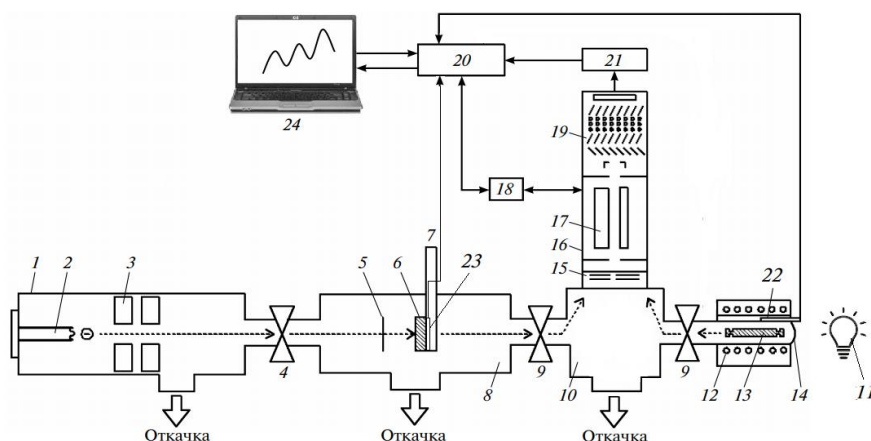


Рисунок 1. Функциональная схема экспериментальной системы. Системы контроля и измерения. 1 – электронная пушка, 2 – термокатод, 3 – электромагнитная фокусировка электронной пушки, 4 – затвор, 5 – вольфрамовый флажок для измерения тока электронов, 6 – образец для исследования радиационно-стимулированного газовыделения, 7 – нагреватель, 8 – камера, 9 – затвор, 10 – камера, 11 – ртутная лампа для ультрафиолетового облучения, 12 – нагреватель, 13 – образец для исследования термостимулированного газовыделения, 14 – металлическая или кварцевая ячейка, 15 – ионизатор масс-спектрометра, 16 – масс-спектрометра, 17 – масс-анализатор, 18 – блок питания масс-спектрометра, 19 – вторичный электронный умножитель, 20 – система on-line регистрации спектрометра, 21 – электронный усилитель, 22, 23 – термопары, 24 – компьютер.

исследования, изучаемый образец может быть помещен в металлической или кварцевой ячейке. Блок нагрева программируется и управляется компьютерной программой, позволяя осуществлять линейный нагрев образца в диапазоне 20–1000 °С со скоростью 0,1–5 °С/с.

Блок для исследования радиационно-стимулированного газовыделения (8 на рис. 1) расположен с левой стороны экспериментальной установки. Источником электронов служит электронная пушка с вольфрамовым накаливаемым катодом. Электронная пушка обеспечивает энергию пучка 10–120 кэВ для ускорения электронов, ток электронного пучка может варьироваться в пределах 1,0–150 мкА/см². Блок для исследования радиационно-стимулированного газовыделения, оснащен внутренней нагревательной печью который может линейно нагревать образец до ~ 500 °С. Блок для исследования термостимулированного газовыделения при нагреве переменным электрическим током и радиационно-стимулированного газовыделения в одной экспериментальной камере, позволяя осуществлять линейный нагрев

Вакуумная система состоит из трех ступеней откачки: форвакуумный насос Anest Iwata ISP-500C (безмасляный спиральный вакуумный насос), насос Adixen ATH300 (гибридный турбомолекулярный насос), насос Shimadzu TMP-303M (турбомолекулярный насос). Все аналитические камеры находятся в состоянии высокого вакуума <10⁻⁵ Па.

Экспериментальный блок, используемый для исследования термодесорбции, расположен с правой стороны экспериментальной установки (11–22 на рис. 1). Образец помещается в экспериментальную камеру (14 на рис. 1). В соответствии с тепловыми характеристиками и задачами проводимого

образца до $\sim 1000^\circ\text{C}$ в режиме постоянного или переменного (50Гц) тока (плотность тока до 120–420 А/см²).

В установке использовался квадрупольный масс-спектрометр MX-7304. Блоки линейного нагрева (7 и 12 на Рис. 1) и масс-спектрометр управляются компьютерной программой. Температура образца и данные масс-спектрометра записываются одновременно.

В третьей главе приведены результаты исследований термо- и радиационно-стимулированного газовыделения водорода из Ti, Zr, Ni, Pd.

На рис. 2 показаны экспериментальные результаты для термостимулированного газовыделения водорода (ТСГВ) из пластинок титана различной толщины при линейном нагреве ($1^\circ\text{C}/\text{с}$) в металлической ячейке, насыщенного электрохимическим методом в 1М растворе H_2SO_4 . При длительном (24 часа) катодном насыщении пластинки титана в спектре ТСГВ появляется второй высокотемпературный пик ($> 600^\circ\text{C}$), связанный с образованием в титане гидридной фазы, рис. 2б. На рис. 2в приведена зависимость положения низкотемпературных максимумов ТСГВ растворенного водорода из пластинок титана различной толщины.

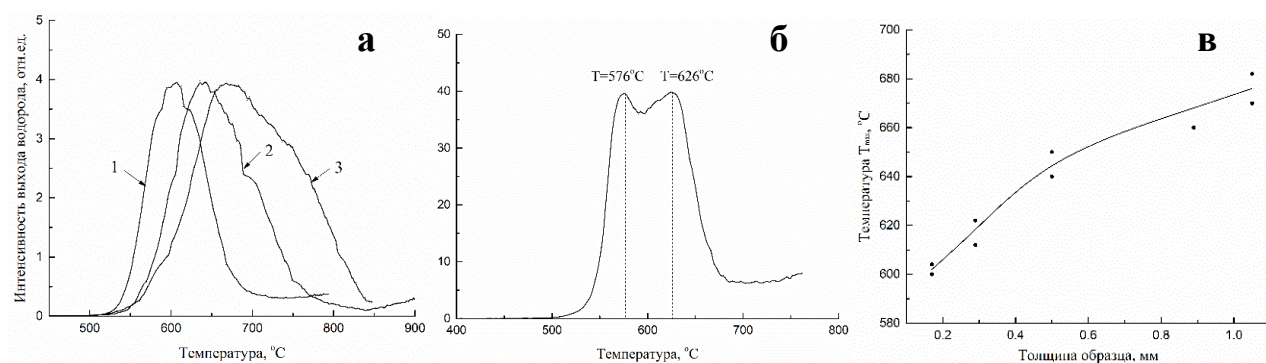


Рисунок 2. Зависимость плотности потока водорода с поверхности пластинок титана (BT1-0) различной толщины при линейном нагреве. Катодное насыщение в $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (1М): а) 1 – 0,17 мм, 2 – 0,5 мм, 3 – 1,05 мм, $t = 6$ ч, $j = 200$ мА/см²; б) $d = 0,2$ мм, $t = 24$ ч, $j = 40$ мА/см². Скорость нагрева 1 град/сек; в) Зависимость температуры T_{max} достижения максимума интенсивности термогазовыделения водорода от толщины образца титана.

На рис. 3а представлены результаты по ТСГВ водорода из циркония (Э110)-раскатанные оболочки топливных элементов для ядерных реакторов при линейном нагреве ($1^\circ\text{C}/\text{с}$) в металлической ячейке.

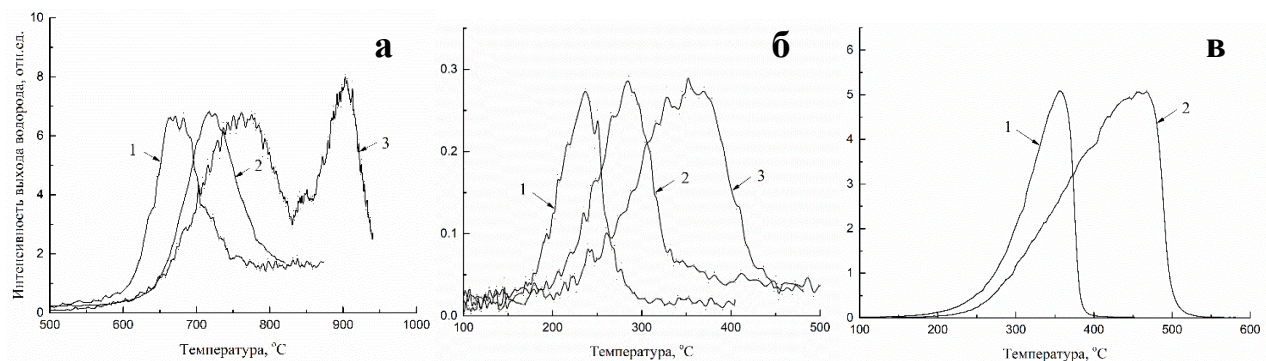


Рисунок 3. Зависимость плотности потока водорода с поверхности пластинок а) Zr: 1 – 0,05 мм, 2 – 0,27 мм, 3 – 0,8 мм; б) Ni: 1 – 0,05 мм, 2 – 0,1 мм, 3 – 0,8 мм; в) Pd: 1 – 0,05 мм, 2 – 0,2 мм при линейном нагреве 1 град/сек.

Второй, высокотемпературный пик, появляется у Zr при длительном (>20 час) катодном насыщении образцов Zr водородом и также связан с образованием и накоплением гидридных фаз. При одинаковых скоростях нагрева, положение максимума термогазовыделения у Zr смещается в высокотемпературную область с увеличением толщины образца.

Графики ТСГВ водорода из Ni, Pd представлены на рис. 3б и рис. 3в. В данных образцов переходных металлов 4-5 периодов VIIIВ группы водород может накапливаться в значительных количествах в виде твердых растворов, но второго высокотемпературного пика связанного с разложением гидридных фаз не наблюдается, даже при значительных временах насыщения их водородом.

Таблица 1. Материал образца, размеры, и параметры наводороживания.

Образец	Толщина, мм	Параметры наводороживания	Температура максимума выхода водорода T_{max} , °C
Zr	0,05	H ₂ SO ₄ (0,1M), $t = 48$ ч, $j = 20$ мА/см ²	675
	0,27	H ₂ SO ₄ (0,5M), $t = 24$ ч, $j = 100$ мА/см ²	720
	0,8	H ₂ SO ₄ (1M), $t = 21$ ч, $j = 200$ мА/см ²	771, 902
Ni	0,05	H ₂ SO ₄ (1M), $t = 20$ ч, $j = 120$ мА/см ²	237
	0,1		285
	0,2		352
Pd	0,05	H ₂ SO ₄ (0,5M), $t = 0,5$ ч, $j = 100$ мА/см ²	356
	0,2	H ₂ SO ₄ (0,1M), $t = 20$ ч, $j = 90$ мА/см ²	461

Больших концентраций водорода в титане и образования в нем гидридных фаз можно достичь, насыщением образцов титана в водород под давлением при повышенных температурах. На рис. 4 приведены экспериментальные результаты термостимулированного газовыделения водорода из образцов титана различной толщины после насыщения водородом методом Сиверта при давлении 2 атм, в течение 20 мин, при температуре 600 °C.

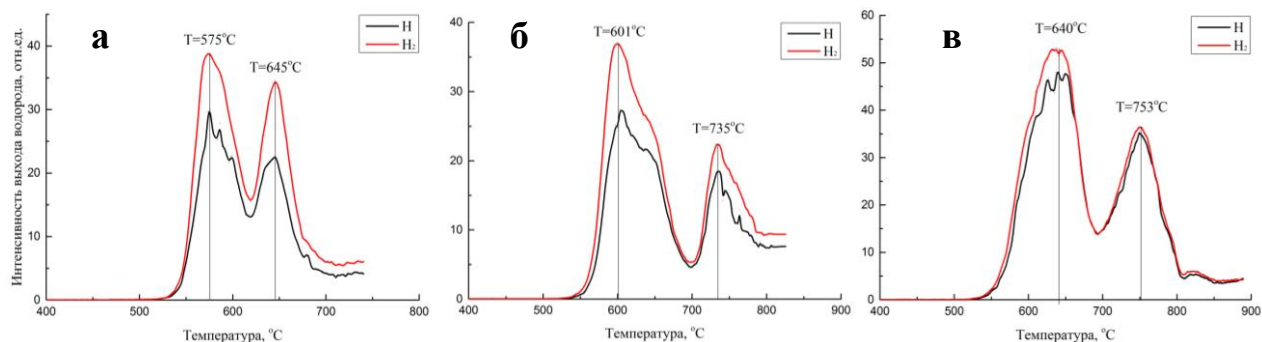


Рисунок 4. Зависимость плотности потока водорода с поверхности пластинок титана (BT1-0) различной толщины при линейном нагреве. Насыщение водородом методом Сиверта: а) $d = 0.15$ мм, $n = 0.56$ масс%; б) $d = 0.51$ мм, $n = 0.53$ масс%; в) $d = 0.93$ мм, $n = 0.33$ масс%.

На рис. 5 приведена зависимость положения T_{max} низкотемпературных и высокотемпературных пиков ТСГВ для пластинок титана различной толщины насыщенных водородом методом Сивертса. Положение низкотемпературных пиков коррелирует с результатами полученными для катодного насыщения (растворенный водород), рис. 2.

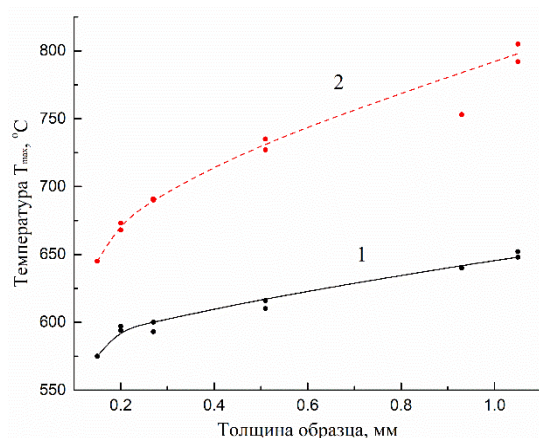


Рисунок 5. Зависимость температуры T_{max} достижения максимума интенсивности термостимулированного газовыделения водорода от толщины образца титана. Насыщение водородом методом Сивертса: $P_{H_2} = 2$ атм; $t = 20$ мин; $T = 600$ °C. 1 — первый пик, 2 — второй пик.

При исследовании радиационно-стимулированного газовыделения водорода из Ti, Zr, Ni и Pd, образцы в виде фольги толщиной в 0,05 – 0,3 мм облучались пучком электронов с энергией 35 – 40 кэВ и плотностью тока пучка $j = 3,0 - 75$ мкА/см² (рис. 6а, где 1 — термостимулированное газовыделение; 2 — радиационно-стимулированное газовыделение). Насыщение водородом образцов осуществлялось в электрохимической ячейке в 0,1–1 М растворе серной кислоты в течение 1 – 48 часов, плотность тока $j = 20 - 500$ мА/см². Видно, что в случае радиационно-стимулированного газовыделения пики интенсивности выхода водорода существенно сдвинуты в низкотемпературную область в Ti, Zr, Ni и Pd по сравнению с пиками ТСГВ.

На рис. 6б показана зависимость плотности потока водорода радиационно-стимулированного газовыделения и температуры от времени. Видно, что после включения облучения электронным пучком при повышении температуры, большое количество водорода десорбируется из металла за короткое время.

В эксперименте по радиационной десорбции водорода из Ti и Zr (рис. 6б) использовался режим перекрытия электронного пучка во время процесса нагрева. Видно, что при понижении температуры плотность потока водорода уменьшается почти до нуля за очень короткое время, а затем быстро восстанавливается с повторным открытием облучения электронным пучком. Материал и размер образца, параметры эксперимента и насыщения водородом приведены в таблице 2.

Таблица 2. Экспериментальные условия для исследования газовыделения водорода из Ti, Zr, Ni, Pd при термическом и радиационном нагреве.

Образец	Размеры, мм	Наводороживания	ТСГВ	РСГВ
Ti (BT1-0) $n_0 \approx 8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$	0,2×10×20	H ₂ O + H ₂ SO ₄ (1M), $t = 20$ ч, $j = 120$ мА/см ² .	$\beta = 1^\circ\text{C} \cdot \text{с}^{-1}$, $j = (120-420) \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$.	$E = 40$ кэВ, $j = 60$ мкА·см ⁻² .
Zr (E110) $n_0 \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$	0,05×10×10	H ₂ O + H ₂ SO ₄ (0,1M), $t = 48$ ч, $j = 20$ мА/см ² – ТСГВ; H ₂ O + H ₂ SO ₄ (1M), $t = 1$ ч, $j = 500$ мА/см ² – РСГВ.	$\beta = 1^\circ\text{C} \cdot \text{с}^{-1}$, $j = (120-620) \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$.	$E = 35$ кэВ, $j = 30$ мкА·см ⁻² .
Ni (0.99) $n_0 \approx 4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$	0,3×10×10	H ₂ O + H ₂ SO ₄ (0,1M), $t = 20$ ч, $j = 20$ мА/см ² .	$\beta = 1^\circ\text{C} \cdot \text{с}^{-1}$, $j = (120-420) \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$.	$E = 35$ кэВ, $j = 75$ мкА·см ⁻² .
Pd (0.9999) $n_0 \approx 10^{22-23} \text{ см}^{-3}$	0,2×10×10	H ₂ O + H ₂ SO ₄ (0,1M), $t = 20$ ч, $j = 90$ мА/см ² .	$\beta = 1^\circ\text{C} \cdot \text{с}^{-1}$, $j = (120-420) \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$.	$E = 35$ кэВ, $j = 75$ мкА·см ⁻² .

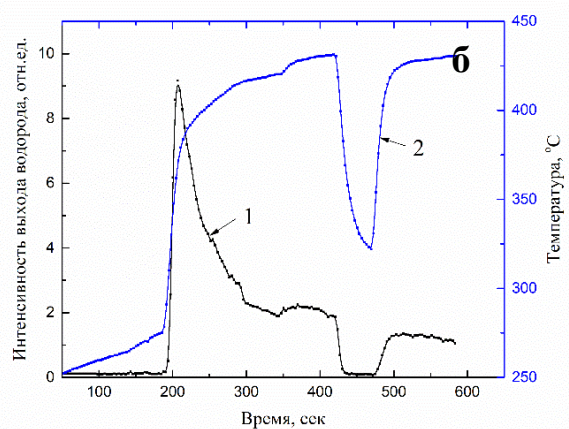
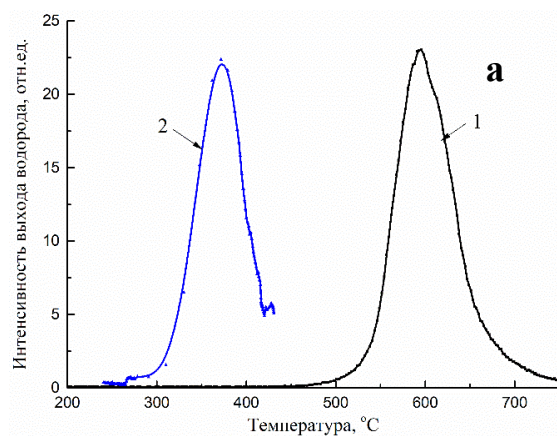
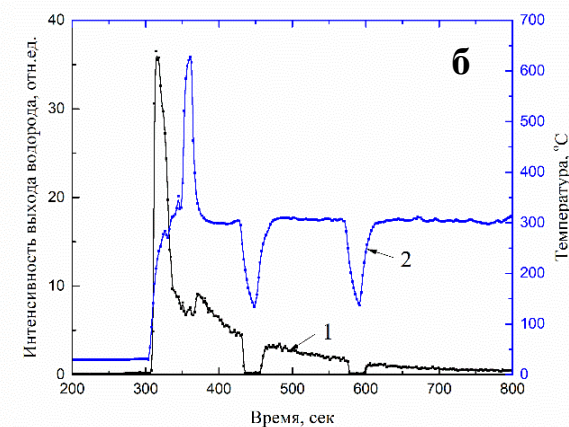
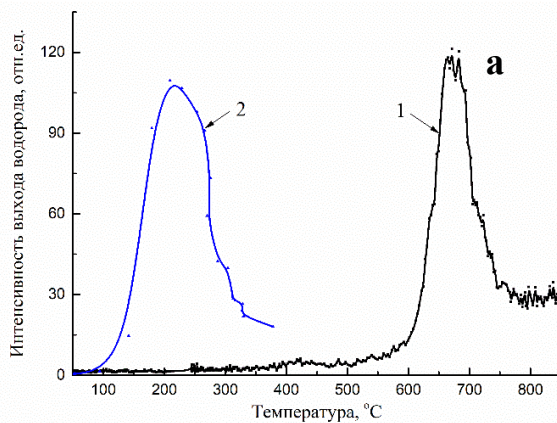
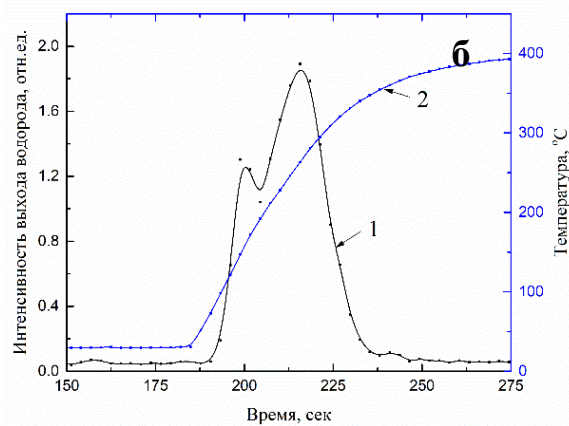
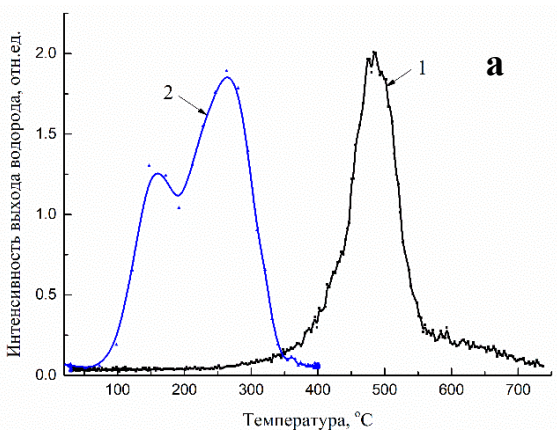
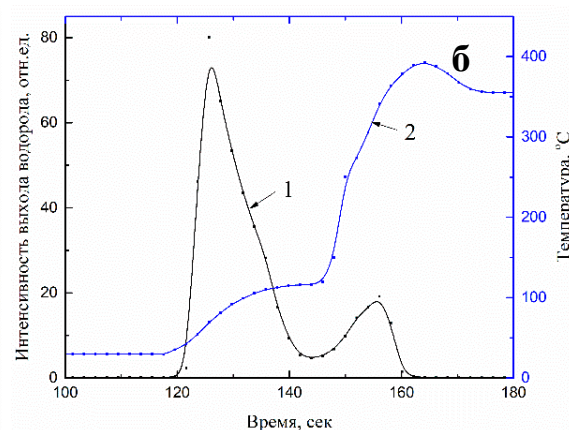
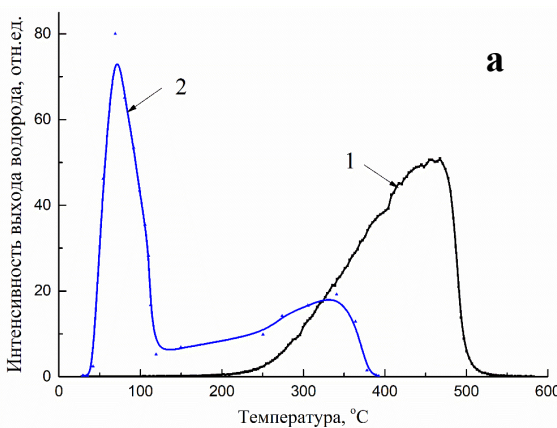
Ti:**Zr:****Ni:****Pd:**

Рисунок 6. Экспериментальные результаты термо- и радиационно-стимулированного газовыделения из Ti, Zr, Ni, Pd. а) Зависимость плотности потока водорода от температуры: 1 – ТСГВ, 2 – РСГВ. б) Экспериментальные результаты процесса РСГВ: 1 – Зависимости плотность потока водорода от времени, 2 – Зависимости температуры от времени.

Исследован процесс термостимулированного газовыделения водорода в режиме нагрева переменным током из образцов Ti, Zr, Ni и Pd изготовленных в виде узких (2–3 мм) пластинок фольги толщиной в 0,05–0,27 мм. Насыщение водородом образцов осуществлялось в электрохимической ячейке: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (0,5–1 М), $t = 0,5\text{--}72\text{ч}$, $j = 100\text{--}200\text{ мА/см}^2$. Из рис. 7 следует, что пик ТСГВ показывает большую ширину в режиме нагрева переменным током по сравнению с пиком в режиме линейного нагрева. Это связано с охлаждением краев образцов токоподводами при нагреве током. Это уширение можно значительно уменьшить, если насыщать водородом только центральную часть образцов, что и было сделано для палладия (рис. 7г, кривая 2). Насыщение образца по всей длине приводит к появлению широких пиков без изменения положения максимума и связано с краевыми эффектами.

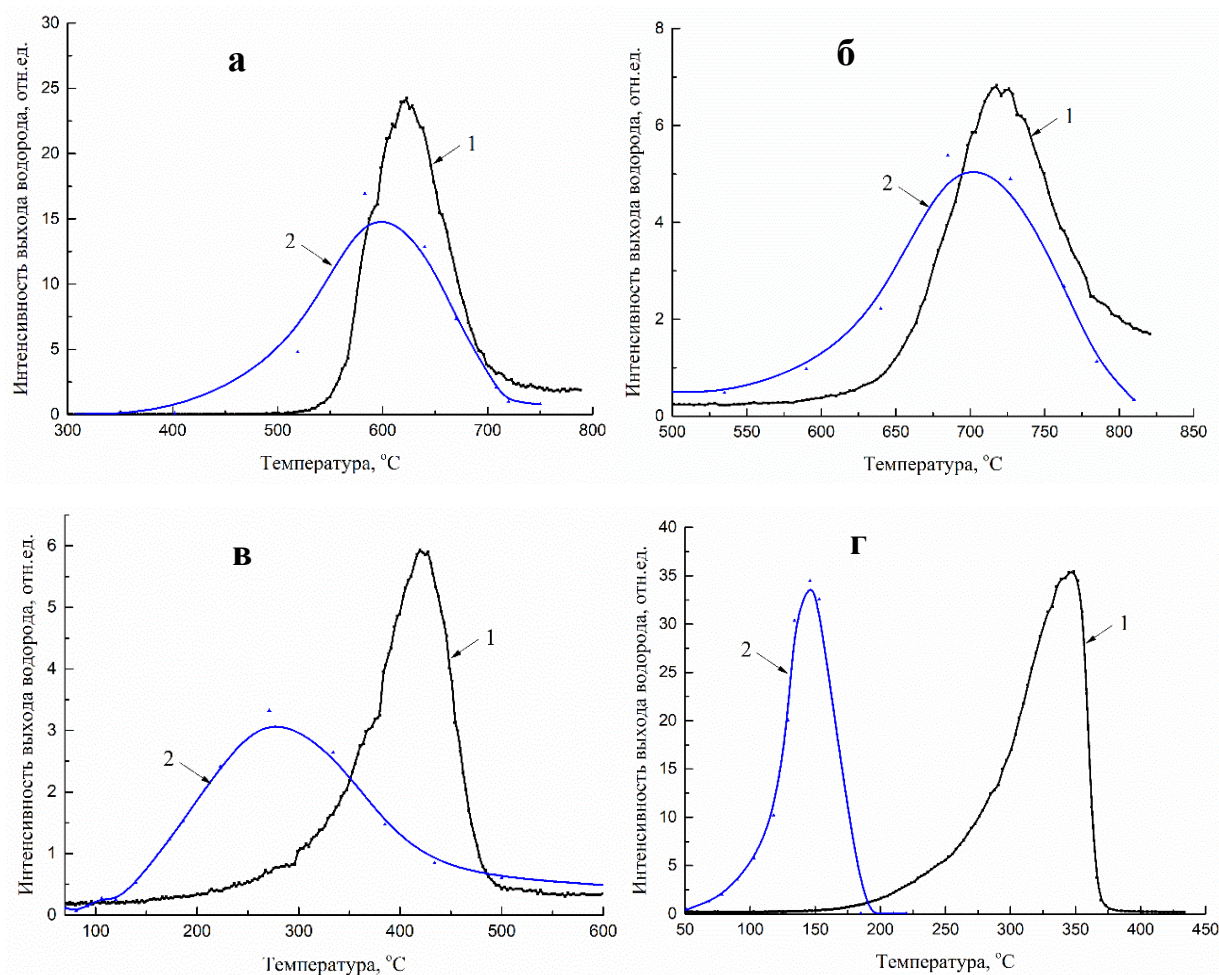


Рисунок 7. Экспериментальные результаты термостимулированного газовыделения водорода и в режиме нагрева переменным током (50Гц) из пластинок Ti, Zr, Ni, Pd. 1 – ТСГВ, 2 – Нагрев переменным электрическим током (джоулево тепло).

Как видно из рис. 7г (кривые 2), не наблюдается большой ширины пиков по сравнению с наблюдаемыми на рис. 7а–в (кривые 2), что объясняется охлаждением краев образцов токопроводами при нагревании. Это уширение было значительно уменьшено за счет насыщения водородом только центральной части исследуемых образцов. Насыщение образца по всей длине приводит к появлению широких пиков без изменения положения максимума и связано с краевыми эффектами. При термическом нагреве и нагреве переменным током (50 Гц) разница температур в максимумах выхода водорода составляет $\Delta T_{\text{max}} = (198 \pm 5)^\circ\text{C}$ для палладия.

Видно, что в этом случае пики газовыделения существенно сдвинуты в низкотемпературную область в Ni и Pd по сравнению с пиками ТСГВ. Для Ni и Pd (рис. 7в и рис. 7г) смещение пиков значительно больше той же величины, что наблюдается для металлов IVB группы Ti и Zr (рис. 7а и рис. 7б).

Таблица 3. Экспериментальные условия для исследования газовой выделения водорода из Ti, Zr, Ni, Pd при термическом и переменным электрическим током нагреве.

Образец	Размеры, мм.	Наводороживания	ТСГВ	Переменный ток
Ti (BT1-0) $n_0 \approx 8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$	0,27×1,5×25	H ₂ O + H ₂ SO ₄ (1M), $t = 6 \text{ ч}$, $j = 200 \text{ мА/см}^2$ – ТСГВ; H ₂ O + H ₂ SO ₄ (0,5M), $t = 24 \text{ ч}$, $j = 140 \text{ мА/см}^2$ – Ток.	$\beta = 1^\circ\text{C} \cdot \text{с}^{-1}$, $j = (120-420) \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$.	$\beta = 1^\circ\text{C} \cdot \text{с}^{-1}$, $j = (40-80) \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, $U = (1-20) \text{ В}$.
Zr (E110) $n_0 \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$	0,27×1,5×25	H ₂ O + H ₂ SO ₄ (0,5M), $t = 24 \text{ ч}$, $j = 100 \text{ мА/см}^2$ – ТСГВ; H ₂ O + H ₂ SO ₄ (0,5M), $t = 20 \text{ ч}$, $j = 100 \text{ мА/см}^2$ – Ток.	$\beta = 1^\circ\text{C} \cdot \text{с}^{-1}$, $j = (120-620) \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$.	$\beta = 1^\circ\text{C} \cdot \text{с}^{-1}$, $j = (40-100) \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, $U = (1-20) \text{ В}$.
Ni (0.99) $n_0 \approx 4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$	0,2×2×25	H ₂ O + H ₂ SO ₄ (0,5M), $t = 72 \text{ ч}$, $j = 160 \text{ мА/см}^2$.	$\beta = 1^\circ\text{C} \cdot \text{с}^{-1}$, $j = (120-420) \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$.	$\beta = 1^\circ\text{C} \cdot \text{с}^{-1}$, $j = (40-80) \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, $U = (1-15) \text{ В}$.
Pd (0.9999) $n_0 \approx 10^{22-23} \text{ см}^{-3}$	0,05×3×25	H ₂ O + H ₂ SO ₄ (0,5M), $t = 0,5 \text{ ч}$, $j = 100 \text{ мА/см}^2$.	$\beta = 1^\circ\text{C} \cdot \text{с}^{-1}$, $j = (120-420) \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$.	$\beta = 1^\circ\text{C} \cdot \text{с}^{-1}$, $j = (30-70) \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, $U = (1-15) \text{ В}$.

Во четвертой главе представлены теоретические модели и механизмы термо- и радиационно-стимулированного газовой выделения водорода из Ti, Zr, Ni, Pd.

Рассмотрим модель процесса термостимулированного выхода водорода из металлической пластины в режиме линейного нагрева с учетом рекомбинации атомов и десорбции молекул водорода с поверхности пластины. Диффузионную составляющую опишем одномерным уравнением диффузии. Координата x направлена перпендикулярно боковым граням пластины, начало координат $x = 0$ в центре пластины:

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2}, \quad D(t) = D_0 \exp \left[-\frac{E_a}{k(T_0 + \beta t)} \right],$$

где T_0 – исходная температура образца, β – скорость нагрева (град/с). В нашем случае нагрев линейный и β постоянна.

Масс-спектрометрические измерения показывают, что водород десорбируется в молекулярной форме, в то время как в объеме металла водород преимущественно находится в атомарной форме или даже отдает свой электрон решетке. Десорбироваться с поверхности в атомарной форме водороду энергетически очень невыгодно. Существенный энергетический выигрыш достигается после рекомбинации атомов на поверхности в молекулу. Кинетический механизм, описывающий диффузионный выход атомов водорода на поверхность, ударную или диффузионную рекомбинацию атомов и десорбцию молекул включает следующие стадии:

1. $H + L_S \xrightarrow{v_1} HL_S$ – Диффузионный выход атомов H из объема на поверхность;

2. $HL_S \xrightarrow{\nu_{-1}} H + L_S$ – Десорбция атомов Н с поверхности;
3. $HL_S \xrightarrow{\nu_{-s}} H + L$ – Диффузионный уход атома Н с поверхности в объем;
4. $H + HL_S \xrightarrow{\nu_2} H_2L_S$ – Ударная рекомбинация (Механизм Или–Ридила) атомов Н;
5. $HL_S + HL_S \xrightarrow{K} H_2L_S + L_S$ – Диффузионная рекомбинация (Механизм Лэнгмюра–Хиншельвуда) атомов Н;
6. $H_2L_S \xrightarrow{\nu_{-3}} H_2 + L_S$ – Десорбция молекулы H_2 .

Надстрелками указаны относительные вероятности ν_i (c^{-1}) и скорости K (cm^2c^{-1}) процессов. Введем обозначения для поверхностных концентраций:

$$L_S \rightarrow N(t), \quad L_S H \rightarrow N_1(t), \quad L_S H_2 \rightarrow N_2(t)$$

и запишем систему кинетических уравнений, описывающую процессы диффузионного выхода и рекомбинации атомов на поверхности, процессы десорбции атомов и молекул с поверхности в вакуум:

$$\begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = \nu_1 N(t) - \nu_2 N_1(t) - 2KN_1^2(t) - \nu_{-1} N_1(t) - \nu_{-s} N_1(t) \\ \frac{dN_2}{dt} = \nu_2 N_1(t) + KN_1^2(t) - \nu_{-3} N_2(t) \end{cases}$$

$$\nu_{1,2} = \sigma_{1,2} J_H(\pm \frac{d}{2}, t), \sigma_{1,2} = \sigma_{10,20} \exp(-\frac{E_{1,2}}{kT}), \nu_{-s} = \nu_{-s0} \exp(-\frac{E_{-s}}{kT})$$

$$\nu_{-1,-3} = \nu_{-10,-30} \exp(-\frac{E_{-1,-3}}{kT}), K = K_0 \exp(-\frac{E_L}{kT})$$

где $\sigma_{1,2}, E_{1,2}, E_L$ – сечения и энергии активации абсорбции и рекомбинации атомов на поверхности; $\nu_{-10,-30}, E_{-1,-3}$ – частотные факторы и энергии активации десорбции атомов и молекул водорода с поверхности пластины; ν_{-s0}, E_{-s} – частотные факторы и энергии активации диффузии атомов водорода с поверхности в объем.

Полное число мест адсорбции N_0 на поверхности будем считать постоянным:

$$N(t) + N_1(t) + N_2(t) = N_0.$$

Учет процессов рекомбинации атомов на поверхности в реакциях первого и второго порядка, десорбции молекул H_2 позволяет качественно и количественно верно описать кривые ТСГВ для Ti и Zr при значениях параметров и граничных условиях приведенных.

$$D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} = \mp 2K_0 \exp\left(-\frac{E_K}{kT}\right) N_1^2(t);$$

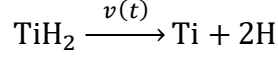
$$D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} = \mp 2K_0' \exp\left(-\frac{E_K'}{kT}\right) n_H^2\left(\pm \frac{d}{2}, t\right).$$

Для Ni и Pd (рис. 24 и 25) следует учесть момент отсутствия квазиравновесия между выходом водорода из объема металла на поверхность и десорбцией молекулы H_2 с поверхности:

$$D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} = \mp \nu_{dif} n\left(\pm \frac{d}{2}, t\right) \sigma_1 N$$

$$\begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = v_{dif} n \left(\pm \frac{d}{2}, t \right) \sigma_1 N - 2KN_1^2 \\ \frac{dN_2}{dt} = KN_1^2 - v_{-3} N_2 \\ N_0 = N + N_1 + N_2 \end{cases}.$$

Причиной появления второго максимума на кривой термогазовыделения из титана (рис. 26), насыщенного водородом методом Сивертса, может служить разложение гидрида титана при температурах выше 600 °C:



В этом случае каждая точка внутри плоского образца служит источником водорода с производительностью $\psi(x, t) = 2v(t) f(x, t)$, ($\text{см}^{-3}\text{с}^{-1}$), где $f(x, t)$ – концентрация TiH_2 в точке с координатой x в момент времени t определяется уравнением первого порядка:

$$\frac{df(x, t)}{dt} = -v(t)f(x, t), \quad v(t) = v_0 \exp \left[-\frac{E_{dec}}{k(T_0 + \beta t)} \right]$$

Решением уравнения служит функция:

$$f(x, t) = f(x, 0) \exp \left[-\int_0^t v(\tau) d\tau \right].$$

В этом случае концентрация атомов водорода определяется неоднородным уравнением диффузии:

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} - D(t) \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} = \psi(x, t),$$

Рассмотреть модель процесса радиационно-стимулированного газовыделения водорода (РСГВ) металлической пластины с учетом рекомбинации атомов и десорбции молекул водорода с поверхности пластины, диффузионную составляющую описать одномерным уравнением диффузии. Координата x направлена перпендикулярно боковым граням пластины, начало координат $x = 0$ в центре пластины:

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2}, \quad D(t) = D_0 \exp \left[-\frac{E_a}{k(T_0 + \beta t) + \hbar \omega_p(t)} \right],$$

где T_0 – исходная температура образца, β – скорость нагрева (град/с).

В этом случае:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{2n(e^*)^2}{m_p \varepsilon_0}},$$

ω_p – совпадает с «плазменной» частотой колебаний изоэнергетических состояний протонов ω_p . При $n \approx 10^{23} \text{ см}^{-3}$ – один протон на один атом Pd, $\hbar \omega_p \approx 0,2 \text{ эВ}$, что близко к экспериментальным значениям энергии эффективной миграции водорода в Pd при облучении электронами. Выделяющаяся при внешней стимуляции энергия флуктуации электрического поля в объеме V , содержащим протоны с эффективным зарядом $+e^* = eZ^*$, где Z^* – эффективная валентность

водорода и концентрацией n равна колебательной энергии протонов в V объеме.

$$2 \frac{E^2 \varepsilon_0}{2} V = 2 \left(\frac{n_p e^*}{\varepsilon_0} A \right)^2 \frac{\varepsilon_0}{2} V = \frac{n_p m_p (\omega A)^2}{2} V, \hbar \omega_p(t) = \hbar \sqrt{\frac{2(e^*)^2 n_p(t)}{\varepsilon_0 m_p}}$$

При решении диффузионного уравнения нужно учесть зависимость $\hbar \omega_p(t)$ от времени с учетом процессов адсорбции и рекомбинации атомов водорода и дейтерия на поверхности. Следует учесть, что $\hbar \omega_p(t)$ максимально при $t = 0$, когда концентрация введенного водорода и дейтерия наибольшая и в дальнейшем убывает до момента времени:

$$k(T_0 + \beta t) \approx \hbar \omega_p \Rightarrow k(T_0 + \beta t) \approx \hbar \sqrt{\frac{2n_p(t)(e^*)^2}{m_p \varepsilon_0}}.$$

Во пятой главе представлены результаты рассмотрения термо- и радиационно-стимулированного газовыделения водорода из Ti, Zr, Ni, Pd. Для моделирования нестационарных процессов диффузии водорода была написана специальная программа с использованием профессионального программного обеспечения «MATLAB», основанная на установленных физических и математических моделях. Как основной метод, мы применили метод конечных разностей, который является численным методом решения дифференциальных уравнений, основанный на замене производных разностными схемами.

На рис. 8 представлены расчетные результаты по диффузии водорода при $d = 0,1$ мм, $a = 0,6$ °C/c, $D_0 = 3,71 \cdot 10^{-3}$ см²/с, $E_a = 0,4$ эВ, $t = 500, 600, 700, 800$ с, и в толстом материале.

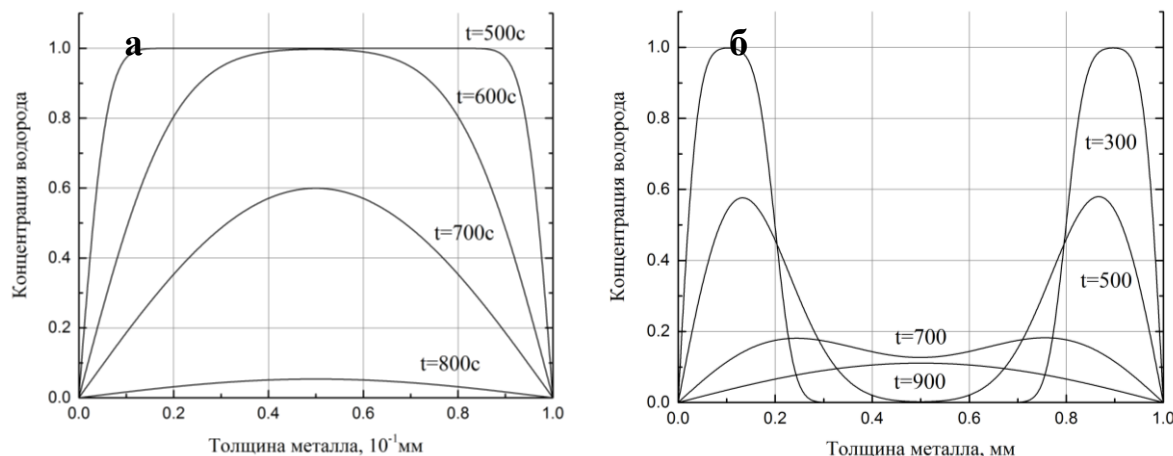


Рисунок 8. Результат моделирования диффузионного распределения водорода. а) в образце $d = 0,1$ мм, $D_0 = 3,71 \cdot 10^{-3}$ см²/с, $E_a = 0,4$ эВ, $t = 500, 600, 700, 800$ с; б) в толстом материале, исходно насыщенном водородом только в приповерхностном слое $0,2$ мм ($d = 1$ мм, $t = 300 - 900$ с, $E_a = 0,45$ эВ, $D_0 = 10^{-3}$ см²/с).

Учет процессов рекомбинации атомов на поверхности в реакциях первого и второго порядка, десорбции молекул H_2 позволяет качественно и количественно верно описать кривые ТСГВ для Ti (рис. 9а) и Zr (рис. 9б) при значениях параметров и граничных условиях приведенных в таблице 4.

На рисунке красная линия является экспериментальными относительными количествами плотности потока водорода, выходящего из образца; черная линия – расчетные результаты. Видно, что 1) максимум газовыделения в образцах различной толщины достигается при тем

больших температурах, чем толще образец; 2) расчетные результаты хорошо соответствуют экспериментальным данным при Ti (0,17 – 1,05 мм) и Zr (0,05 – 0,8 мм); 3) пики газовыделения существенно сдвигаются в низкотемпературную область с уменьшением толщины пластины.

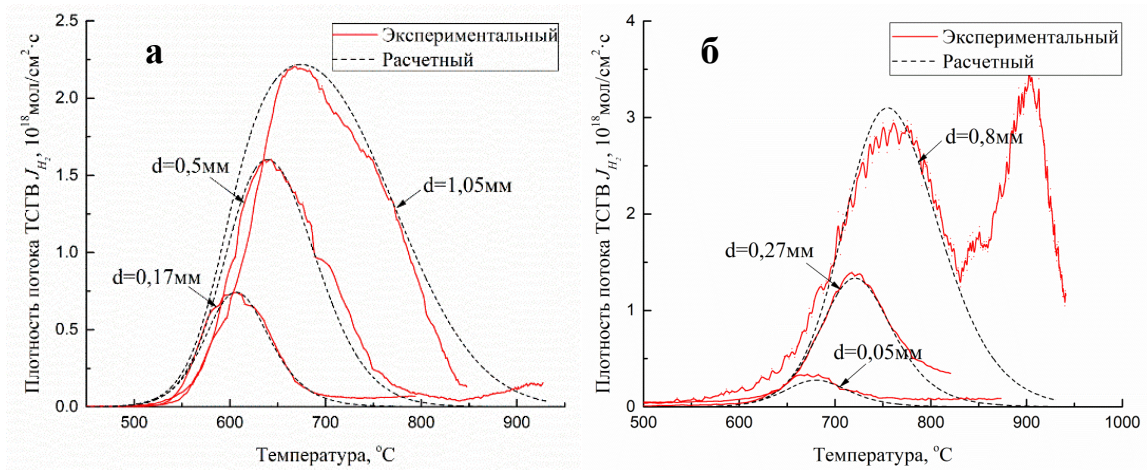


Рисунок 9. Экспериментальные и расчетные зависимости плотности потока водорода термостимулированного газовыделения из пластинок а) Ti: $d = 0,17\text{--}1,05$ мм, катодное насыщение: $t = 6$ ч, $j = 200$ мА/см², H₂O + H₂SO₄ (1М); б) Zr: $d = 0,05\text{--}0,8$ мм, катодное насыщение: $t = 21\text{--}48$ ч, $j = 20\text{--}200$ мА/см², H₂O + H₂SO₄ (0,1–1М). Скорость нагрева 1 град/сек.

Таблица 4. Параметры в результатах моделирования диффузии водорода в Ti и Zr.

Образец	Ti	Zr
Граничное условие	$D \frac{\partial n}{\partial x} \Big _{x=\pm \frac{d}{2}} = \mp 2K_0 \exp\left(-\frac{E_K}{kT}\right) N_1^2(t);$ $D \frac{\partial n}{\partial x} \Big _{x=\pm \frac{d}{2}} = \mp 2K_0' \exp\left(-\frac{E_K'}{kT}\right) n_H^2\left(\pm \frac{d}{2}, t\right).$	
$n_{(H)}, \text{см}^{-3}$	$8 \cdot 10^{21}$	$1 \cdot 10^{22}$
$E_a, \text{эВ}$	0,55	0,43
$D_0, 10^{-3} \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	10	3,7
$K_0', \text{см}^4 \cdot \text{с}^{-1}$	$8 \cdot 10^{-9}$	$2,8 \cdot 10^{-9}$
$E_K', \text{эВ}$	3	3,3

Аппроксимирующие кривые процессов ТСГВ водорода из палладия получены с учетом процессов диффузионного выхода атомарного водорода на поверхность, рекомбинации на поверхности атомов водорода в молекулы и десорбции молекул водорода,

$$D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} = \mp v_D n\left(\pm \frac{d}{2}, t\right) \sigma_1 N,$$

$$\begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = v_D n\left(\pm \frac{d}{2}, t\right) \sigma_1 N - 2KN_1^2 \\ \frac{dN_2}{dt} = KN_1^2 - v_{des}N_2 \\ N_0 = N + N_1 + N_2 \end{cases}$$

показаны на рис. 10. Используемые при расчетах значения параметров приведены Таблице 5.

Таблица 5. Подгоночные параметры, использованные при моделировании выхода водорода из Pd и Ni.

Образец	$D_0, 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$\sigma_{10}, \text{ см}^2$	$K_0, \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$v_{30}, \text{ с}^{-1}$
Pd	1,7	10^{-17}	10^{-8}	10^6
Ni	8	$6 \cdot 10^{-14}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^8$
$n_{(H)}, \text{ см}^{-3}$	$E_a, \text{ эВ}$	$E_1, \text{ эВ}$	$E_K, \text{ эВ}$	$E_{des}, \text{ эВ}$
$8 \cdot 10^{22}$	0,23	0,38	0,47	0,25
$4 \cdot 10^{21}$	0,5	0,37	0,3	0,4

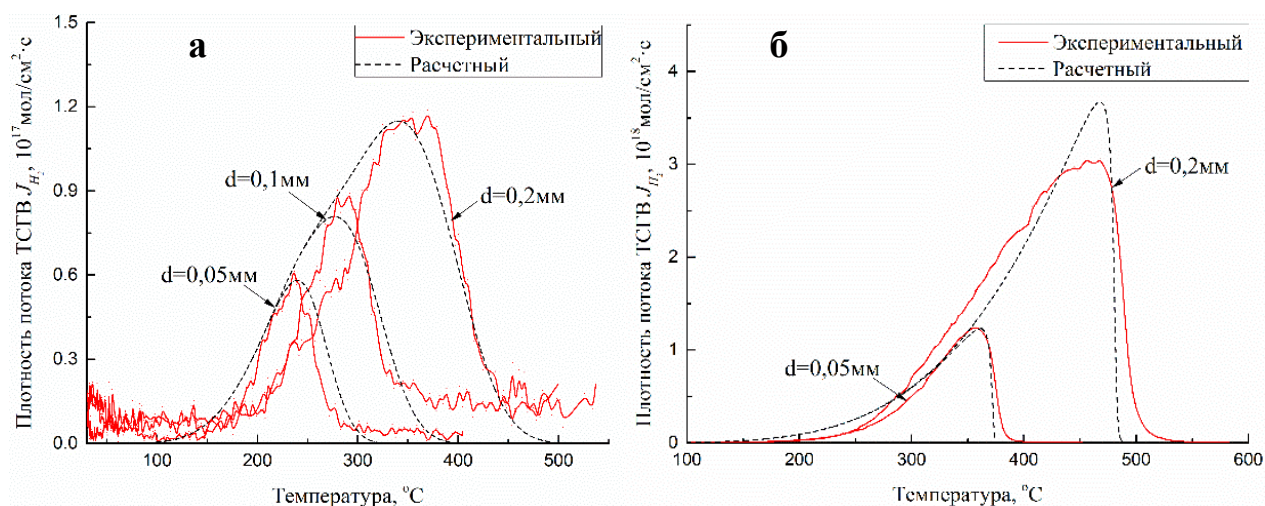


Рисунок 10. Экспериментальные и расчетные зависимости плотности потока водорода термостимулированного газовыделения из пластинок а) Ni: $d = 0,05\text{--}0,2$ мм, катодное насыщение: $t = 20$ ч, $j = 120$ мА/см², $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (1М); б) Pd: $d = 0,05\text{--}0,2$ мм, катодное насыщение: $t = 0,5\text{--}20$ ч, $j = 90\text{--}120$ мА/см², $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (0,1–0,5 М). Скорость нагрева 1 град/сек.

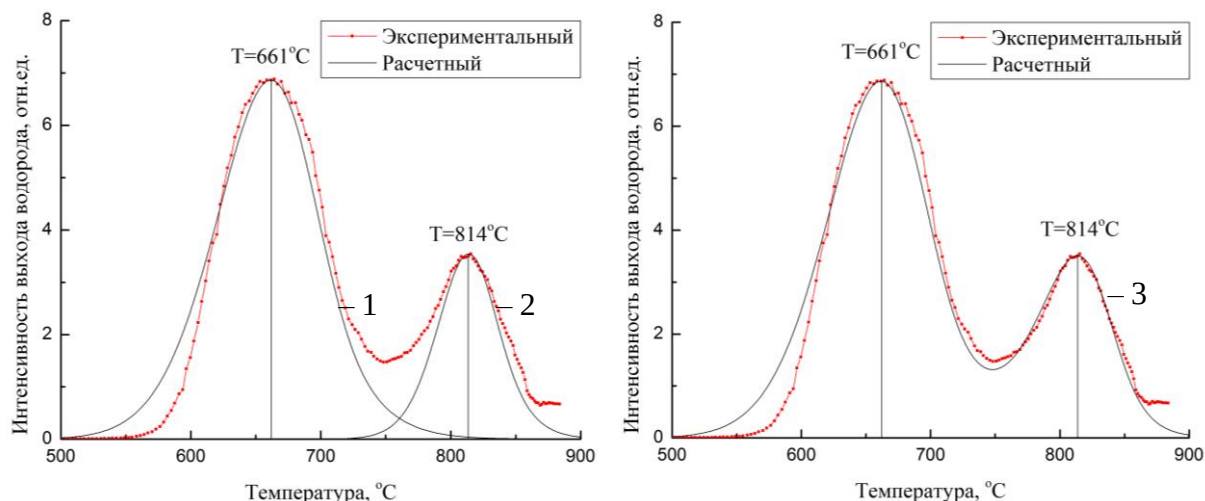


Рисунок 11. Экспериментальные и расчетные зависимости плотности потока водорода термостимулированного газовыделения из Ti, насыщенного водородом по методу Сиверта: 1 – диффузия, 2 – разложение гидрида титана, 3 – диффузия + разложение гидрида титана. Параметры процесса термодесорбции водорода из Ti: $d = 0,93$ мм, $C = 0,33$ масс%, $D_0 = 10^{-2} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $E_a = 0,49$ эВ, $K_0' = 8 \cdot 10^{-9} \text{ см}^4 \cdot \text{с}^{-1}$, $E_K' = 3,04$ эВ, $v_0 = 6 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $E_{dec} = 3,06$ эВ.

На рис. 11 представлены расчетные результаты термостимулированного газовыделения водорода из титана, насыщенного водородом по методу Сиверта. Энергия активации диффузии

водорода составляет 0,49–0,55 эВ, что согласуется с экспериментальными данными для энергии диффузии водорода в титане $E_d = 0,53$ эВ. Энергия активации десорбции водорода находится в интервале 2,85–3,04 эВ, и согласуется с результатом Рохманенкова $E = 2,702$ эВ. Энергия активации разложения гидрида в титановых пластинах находится в диапазоне 2,58–3,06 эВ, что значительно выше, чем в порошке гидрида титана 0,97–1,72 эВ.

Результаты моделирования радиационно-стимулированного газовыделения водорода из пластинок Ti и Pd под действием излучения электронного пучка показан на рис. 12. При моделировании используются те же параметры, что и в ТСГВ, а изменение температуры определяется кривой зависимости температуры от времени в эксперименте. Эффективная валентность водорода $Z^* = 0,155$ (для Ti) и 0,205 (для Pd).

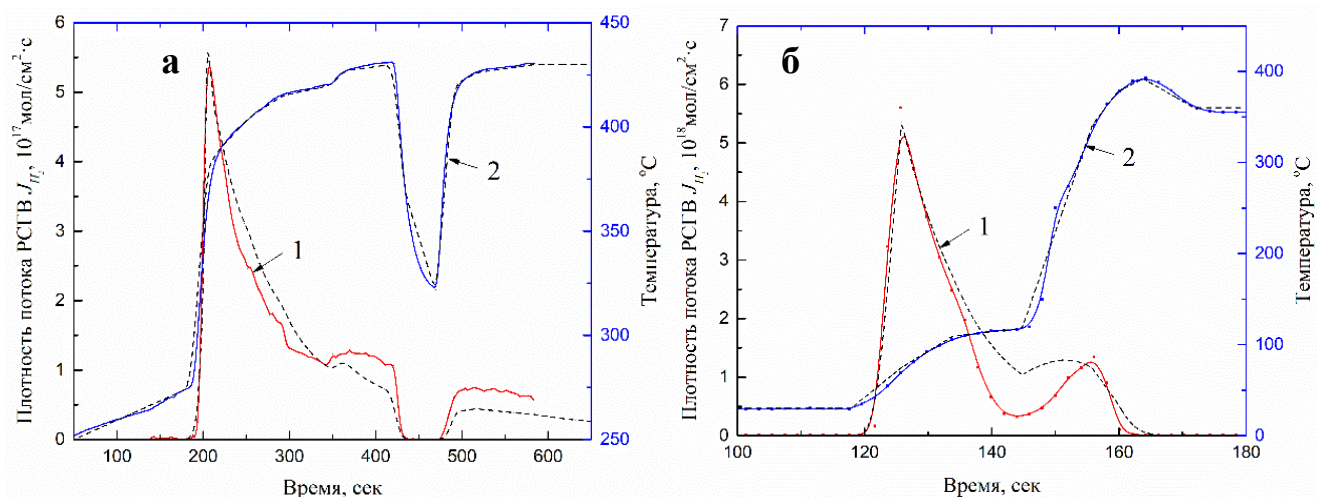


Рисунок 12. Экспериментальные (сплошные красные и синие линии) и расчетные (пунктирные черные линии) зависимости плотности потока водорода радиационно-стимулированного газовыделения и температуры от времени из а) Ti: $Z^* = 0,155$; и б) Pd: $Z^* = 0,205$. 1 – Зависимости плотность потока водорода РСГВ от времени, 2 – Зависимости температуры от времени.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Экспериментально исследован термостимулированный выход водорода в режиме линейного нагрева (1 К/с) из плоскопараллельных пластинок металлов Ti, Zr, Ni и Pd различной толщины (0,05–1 мм) предварительно насыщенных водородом электролитически и методом Сивертса.

2. Получены корреляции между толщиной образца, скоростью нагрева и положением температурного максимума плотности потока выделяющегося водорода для Ti, Zr, Ni, Pd в условиях диффузионной и десорбционной лимитирующих стадий. Показано, что второй пик кривой термодесорбции у Ti, Zr может быть связан с разложением гидридной фазы.

3. Методами термо- и радиационно-стимулированного газовыделения изучен выход водорода в вакуум из предварительно насыщенных водородом (электролитический метод) плоских металлических образцов Ti, Zr, Ni, Pd при нагреве джоулевым теплом (переменный электрический ток 50Гц) и пучком ускоренных электронов. Определено влияние динамических составляющих электромагнитных полей и ускоренных частиц на активацию выделения водорода из металлов.

4. Рассмотрены аналитические и численные модели нестационарных процессов диффузионного выхода водорода в вакуум из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов с учетом диффузионных и десорбционных процессов.

5. Предложены, разработаны и освоены программы для численного моделирования процессов термодесорбции. Проверены и скорректированы теоретические модели на основе экспериментальных данных. Освоены расчетные методы определения параметров процесса десорбции водорода из металла на основе обработки экспериментальных кривых ТСГВ и РСГВ.

6. Получены соотношения связывающие энергии активации и предэкспоненциальные множители процессов диффузии и распада гидридов с положением температурного максимума, толщиной образца, скоростью нагрева, шириной линий и положением точек перегиба на спектрах ТСГВ. Учтены кинетические особенности процессов выхода и накопления атомов водорода на поверхности, образования молекул водорода и их десорбции при описании экспериментальных кривых ТСГВ.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ

1. Tyurin Y. I. Comparative study of the hydrogen isotopes yield from Ti, Zr, Ni, Pd, Pt during thermal, electric current and radiation heating / Y. I. Tyurin, V. S. Sypchenko, N. N. Nikitenkov, H. Zhang, I. P. Chernov // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44, № 36. – С. 20223–20238. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.185
2. Tyurin Y. I. Data on hydrogen isotopes yield from Pd under thermal, electric current, radiation and UV stimulations / Y. I. Tyurin, V. S. Sypchenko, N. N. Nikitenkov, H. Zhang, I. P. Chernov // *Data in Brief*. – 2020. – V. 28. – С. 104850. DOI: 10.1016/j.dib.2019.104850
3. Тюрин Ю. И. Выход изотопов водорода из Pd при радиационном, джоулевом и термическом воздействии / Ю. И. Тюрин, В. С. Сыпченко, Н. Н. Никитенков, Ч. Хунжу, И. П. Чернов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2020. – № 12. – С. 33–38. DOI: 10.31857/S1028096020100179
4. Tyurin Y. I. Release of Hydrogen Isotopes from Pd under Radiation, Joule, and Thermal Exposure / Y. I. Tyurin, V. S. Sypchenko, N. N. Nikitenkov, Z. Hongzhu, I. P. Chernov // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2020. – V. 14, № 6. – С. 1264–1269. DOI: 10.1134/S1027451020050389
5. Tyurin Y. I. Study and modeling of hydrogen release from Ti, Zr, Ni, Pd, Pt during linear heating / Y. I. Tyurin, N. N. Nikitenkov, V. S. Sypchenko, Z. Hongru, M. Syaole // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46, № 37. – С. 19523–19541. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.03.099