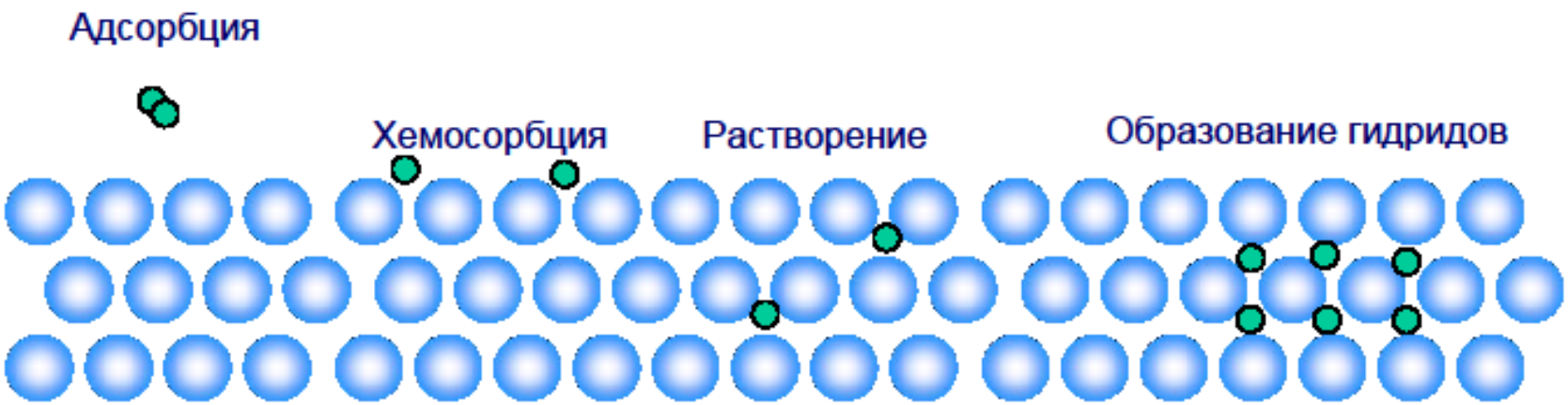
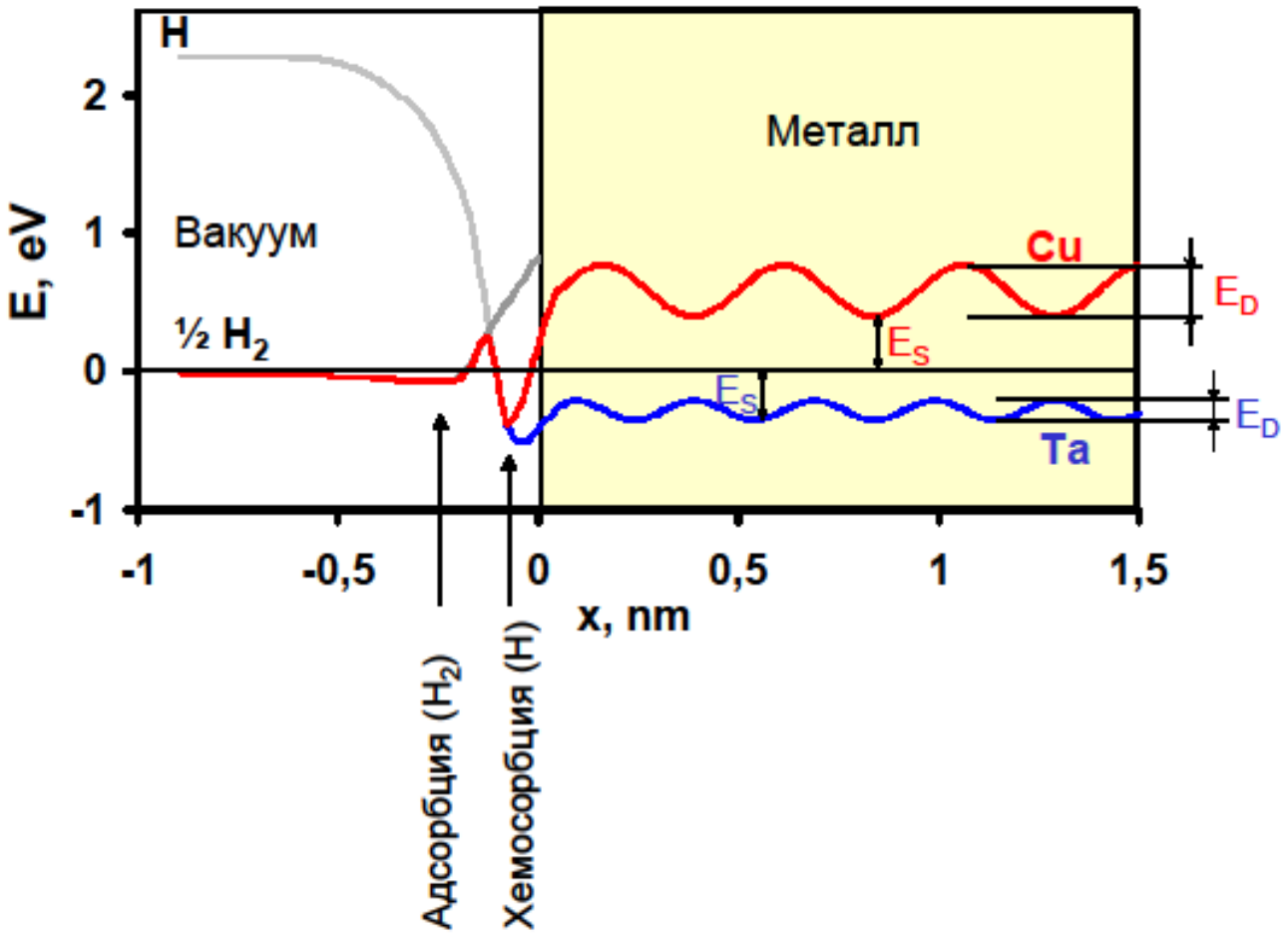
Водород в металлах
практика 0БМ91 23 11 2020

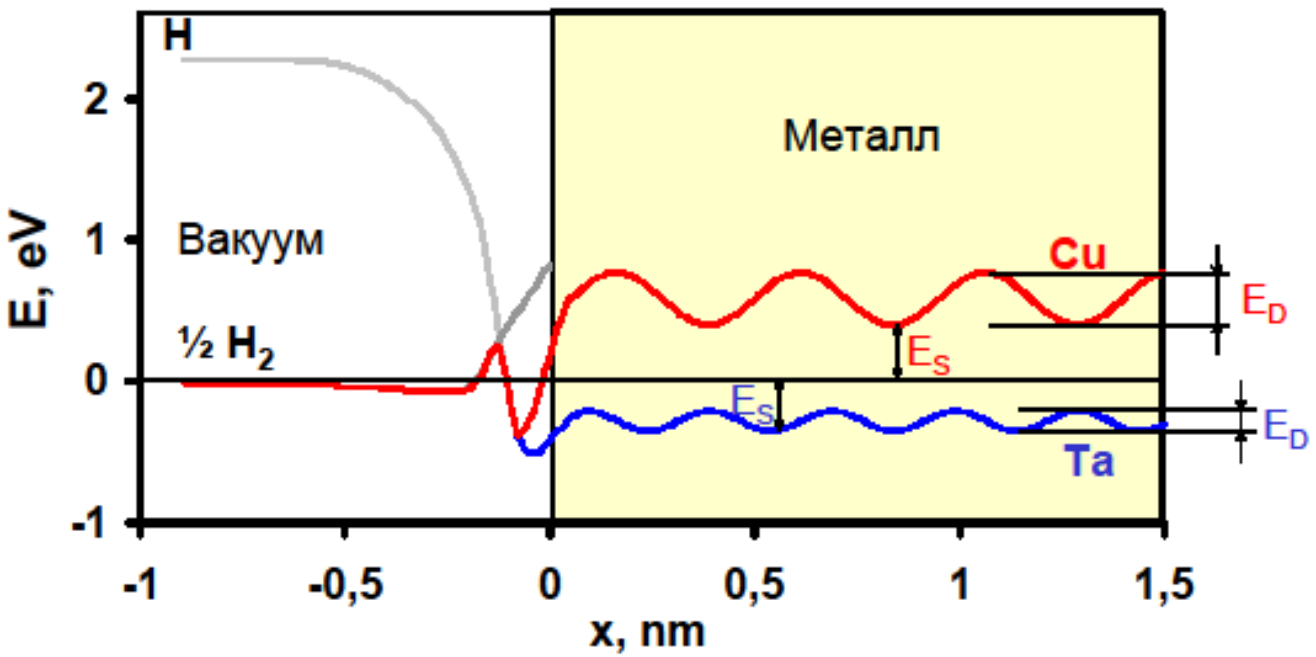
Поглощение водорода металлами



Энергетическая диаграмма водорода в металле



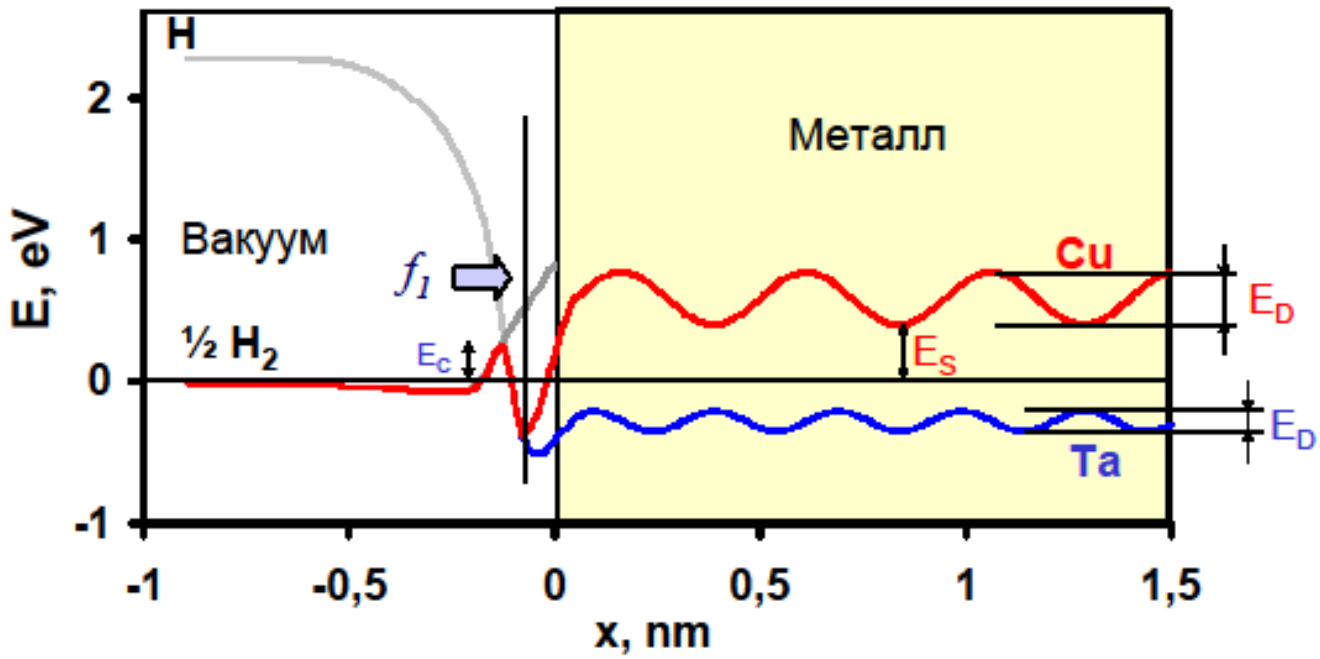
Энергетическая диаграмма водорода в металле



Поток молекул водорода на поверхность металла

$$\Gamma_{H_2[см^{-2}c^{-1}]} = \frac{1}{4} n\hat{v} = \frac{1{,}9 \cdot 10^{20}}{\sqrt{T}} p_{[Па]} = \phi \cdot p$$

Поглощение на поверхности металлов



Поглощенный поток (хемосорбция)

$$f_1 = 2\Gamma_{H_2} \cdot s \cdot (1-\theta)^2$$

$$\theta = \frac{\sigma_H}{n_m^{2/3}}$$

σ_H – поверхностная плотность водорода в хемосорбированном состоянии

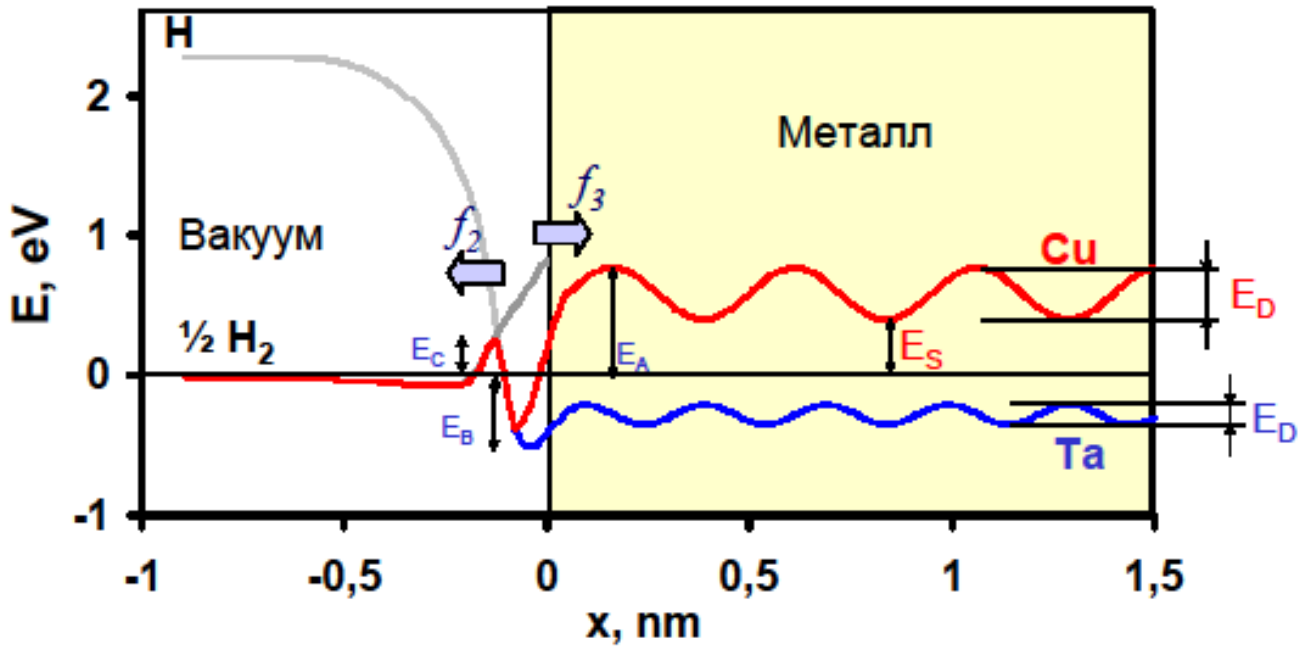
Коэффициент прилипания (sticking)

$$s = s_0 \cdot \exp\left(-\frac{2E_C}{kT}\right)$$

Чистая поверхность E_C=0, s=1

Загрязненная поверхность E_C~0,1 эВ

Поглощение на поверхности металлов



Поток водорода в вакуум

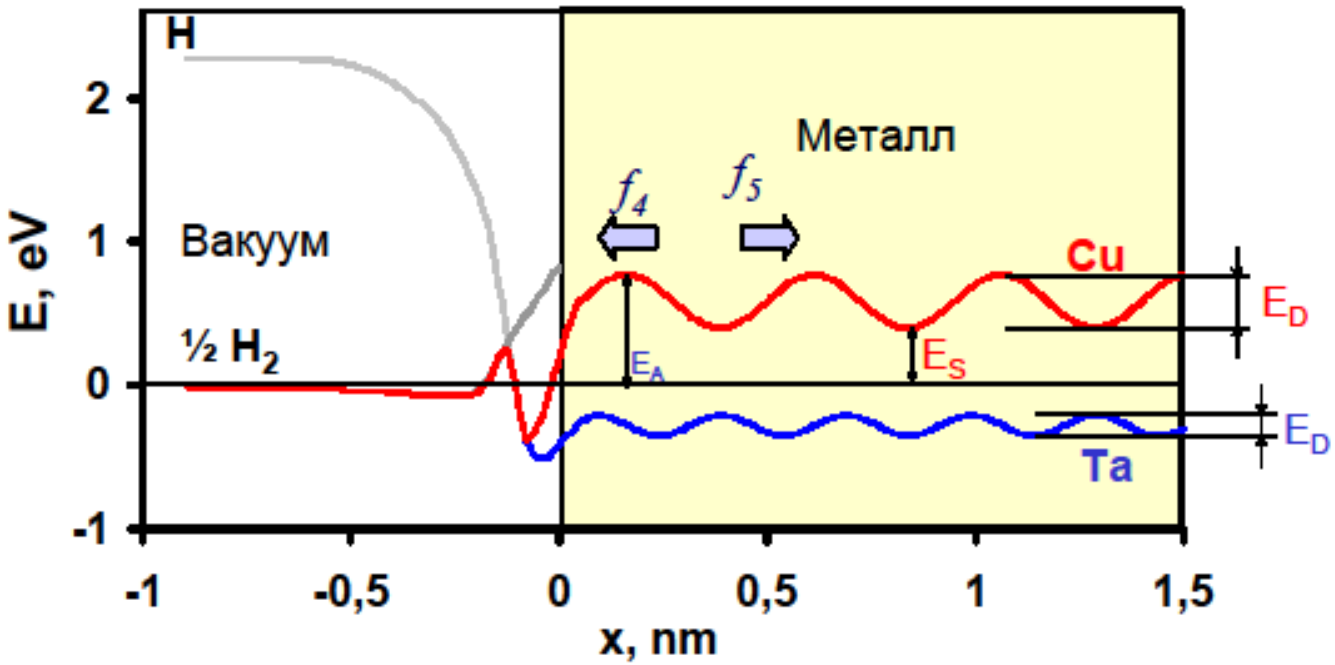
$$f_2 = 2\nu \cdot n_m^{2/3} \cdot \theta^2 \cdot \exp\left(-\frac{2(E_B + E_C)}{kT}\right)$$

Уход с поверхности в толщу металла

$$f_3 = \nu \cdot n_m^{2/3} \cdot \theta \cdot \exp\left(-\frac{E_A + E_B}{kT}\right)$$

n_m – концентрация атомов металла
$\nu \sim 10^{13}$ c^{-1} – частота колебаний атома водорода

Диффузия в толщу металла



Выход из толщи металла на поверхность

$$f_4 = (1-\theta)\cdot n_m^{-1/3} n_H \cdot \nu \cdot \exp\left(-\frac{E_A - E_S}{kT}\right)$$

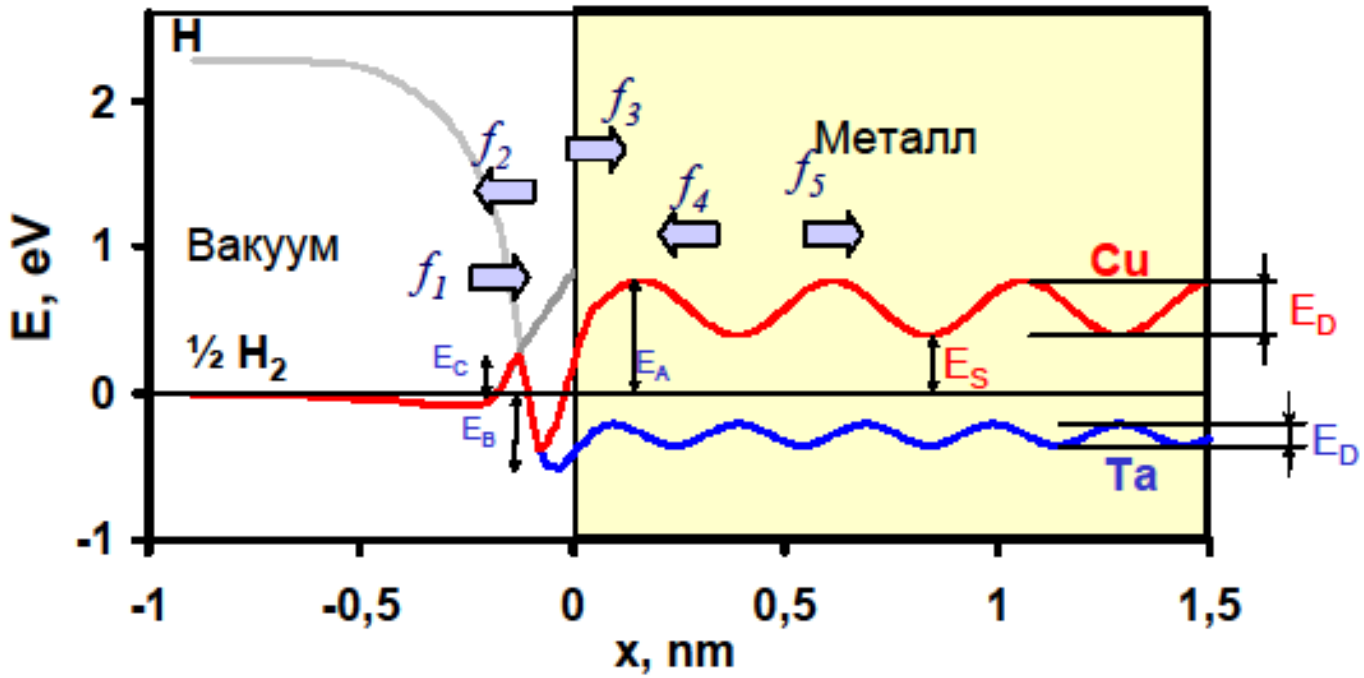
n_m – концентрация атомов металла
$\nu \sim 10^{13}$ c^{-1} – частота колебаний атома водорода

Диффузия внутрь металла

$$f_5 = -D\frac{\partial n_H}{\partial x}$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right)$$

Равновесная концентрация



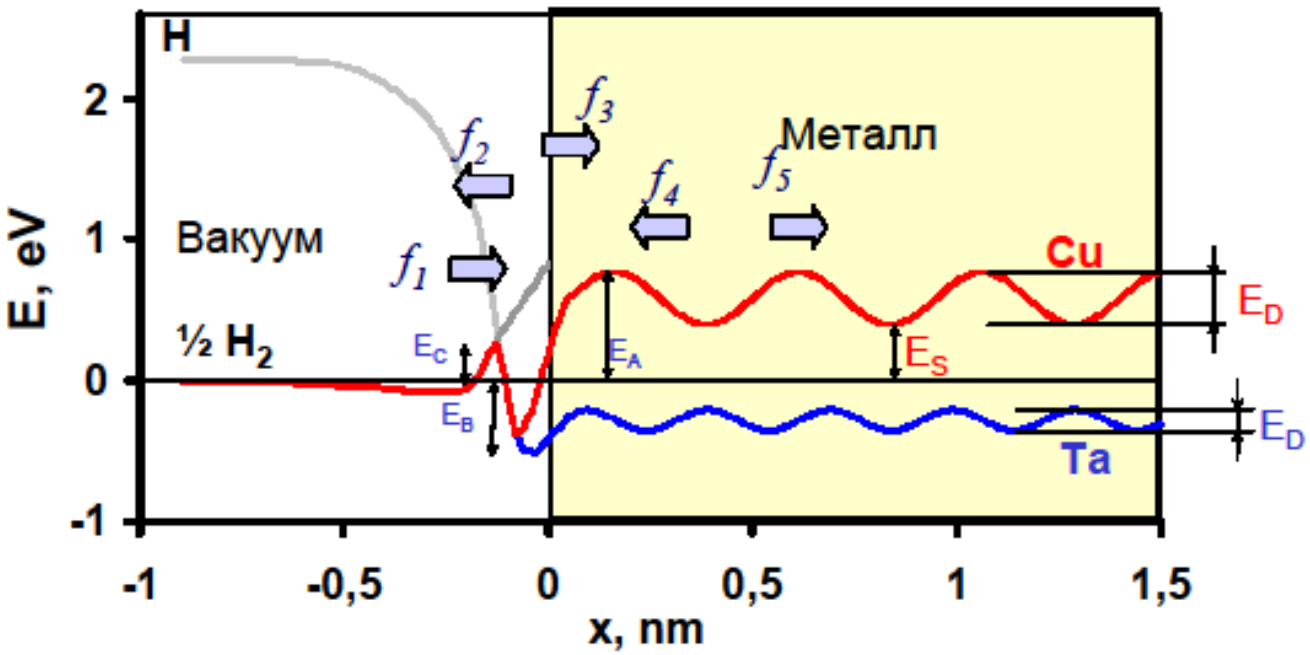
$$f_5 = 0$$

$$f_1 = f_2 \Rightarrow \frac{\theta}{1-\theta} = \left(\frac{\Gamma_{H_2} s_0 \exp(-2E_C/kT)}{\nu \cdot n_m^{2/3} \exp(-2(E_B + E_C)/kT)} \right)^{0,5}$$

$$f_3 = f_4 \Rightarrow n_H = \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) n_m \exp\left(-\frac{E_B + E_S}{kT} \right)$$

$$n_H = \sqrt{\frac{\Gamma_{H_2} s_0}{\nu}} n_m^{2/3} \exp\left(-\frac{E_S}{kT} \right)$$

Равновесная концентрация



$$n_H = K_{s0} \cdot p^{1/2} \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right)$$

- Закон Сивертса

Энергия растворимости

E_S>0 эндотермическое растворение (большинство металлов, Cu, Al, нерж.сталь)

E_S<0 экзотермическое растворение (переходные металлы, Pd, Ta, V, Nb, Zr)

	Энергия активации диффузии E_D, эВ	Энергия растворения, E_S, эВ
V	0.045	-0.34
Ta	0.14	-0.35
Pd	0.23	-0.11
W	0.39	1.03
Cu	0.4	0.37

$$n_H = K_{s0} \cdot p^{1/2} \exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right)$$ - Закон Сивертса

Поглощение молекулярного и атомарного водорода

Молекулярный водород

$$n_H = \sqrt{\frac{\Gamma_{H_2} s_0}{\nu}} n_m^{2/3} \exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right)$$

Атомарный водород
$\theta \Rightarrow 0$

$$n_H = \sqrt{\frac{\Gamma_H s_0}{\nu}} n_m^{2/3} \exp\left(-\frac{E_S - E_C}{kT}\right)$$

Чистая поверхность – идентичное поведение для молекулярного и атомарного потока
Загрязненная поверхность (1 монослой) – отличие $10\text{-}10^5$ раз, температурная зависимость

Диффузия водорода в металле

$$n(x,t) = \frac{\Phi\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

Характерное время диффузии через 100 мкм мембрану для разных материалов при T=400 K

W	6000 с
Ti	57000 с
Ni	2200 с
Be	9000 с
V	1.2 с
Ta	14 с
Nb	6.5 с

Существуют вещества с очень большой скоростью диффузии

Диффузионные натекатели

Избирательная проницаемость материалов для различных газов

Водород – палладий, палладий-серебро
Напуск чистого водорода

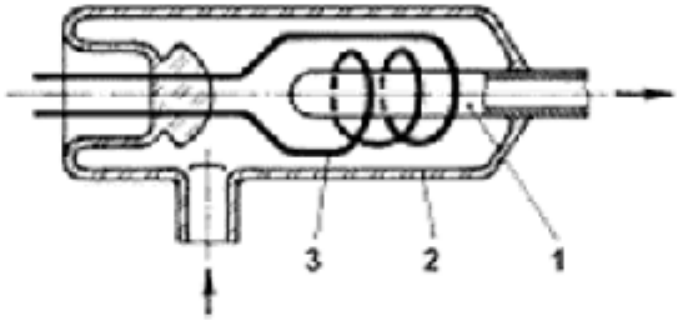


Рис. 7. Термодиффузионный натекатель [10]: 1- палладиевая трубка, 2- стеклянный баллон, 3- нагреватель.

Сверхпроницаемость

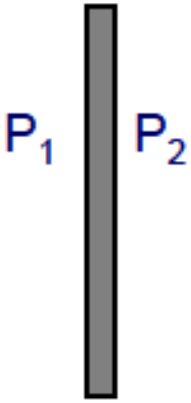
Если скорость диффузии в мембране велика, поток водорода будет определяться рекомбинацией на поверхности

$$n_H = \sqrt{\frac{\Gamma_{H_2} s_0}{\nu}} n_m^{2/3} \exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right)$$

$$\Gamma_{H_2[см^{-2}c^{-1}]} = \frac{1}{4} n\hat{v} = \frac{1{,}9 \cdot 10^{20}}{\sqrt{T}} p_{[Па]} = \phi \cdot p$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{s_2}{s_1}$$

Управляя свойствами поверхности, можно добиться одностороннего пропускания водорода



Диффузия в присутствии радиационных дефектов

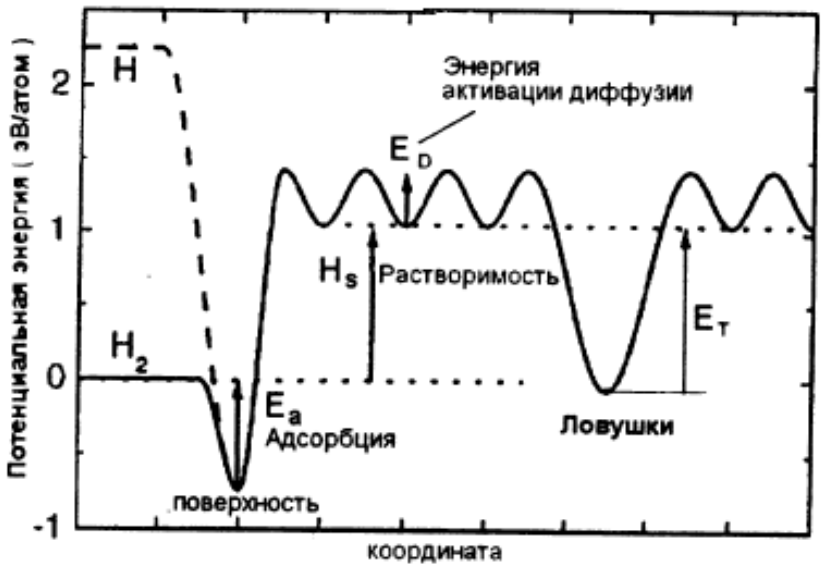


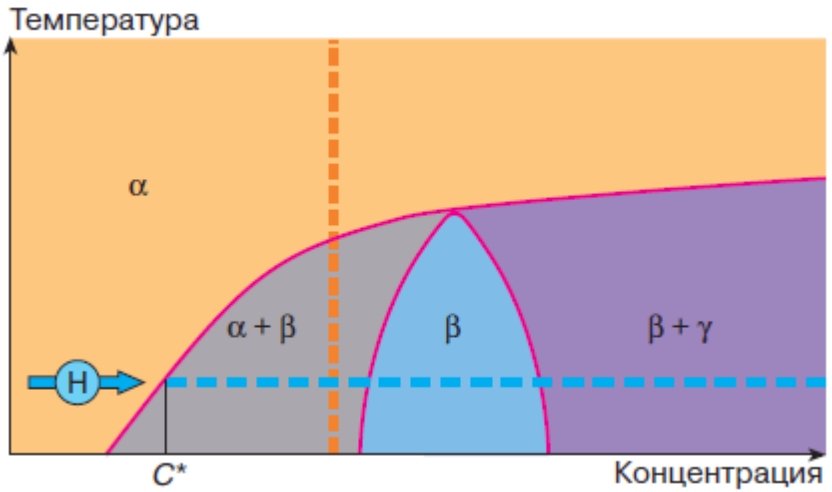
Рис.2.5 Диаграмма потенциальной энергии для случая взаимодействия атомарного и молекулярного водорода с чистой поверхностью вольфрама

Радиационные повреждения создают ловушки для атомов водорода с энергиями 1-3 эВ

Диффузия при низкой концентрации (ловушки не заполнены) определяется энергией ловушек, при высокой – энергией диффузии

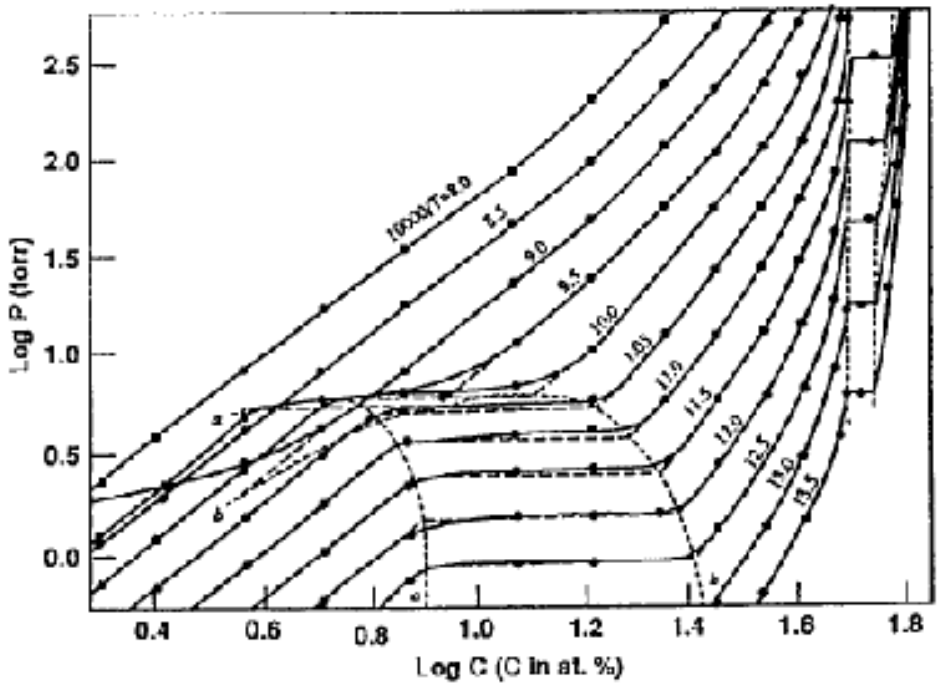
Образование гидридов

При больших концентрациях водорода могут образовываться упорядоченные структуры (гидриды)



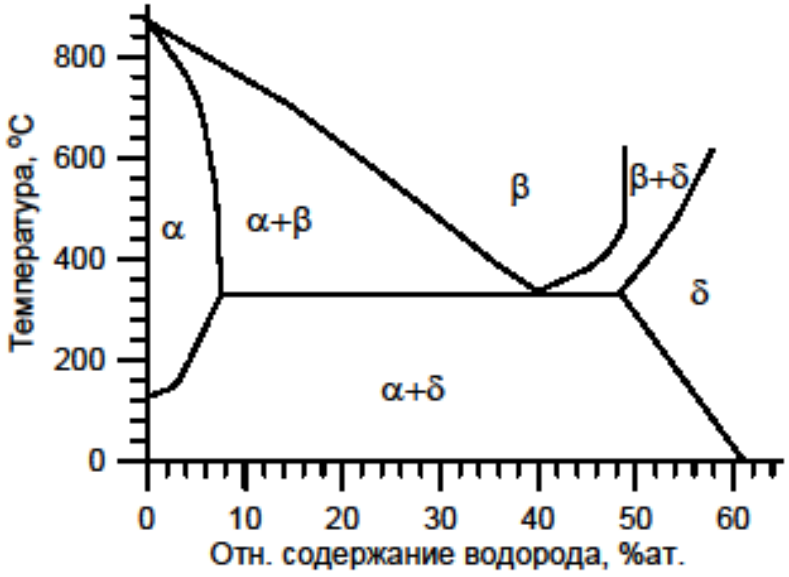
α-фаза – неупорядоченный твердый раствор водорода в металле
β,γ-фазы – упорядоченные растворы

Диаграмма накопления водорода в металле



Terminal solid solubility (TSS) –
предельное содержание в виде твердого раствора
Если концентрация превышает TSS, часть водорода образует гидрид (упорядоченную структуру)

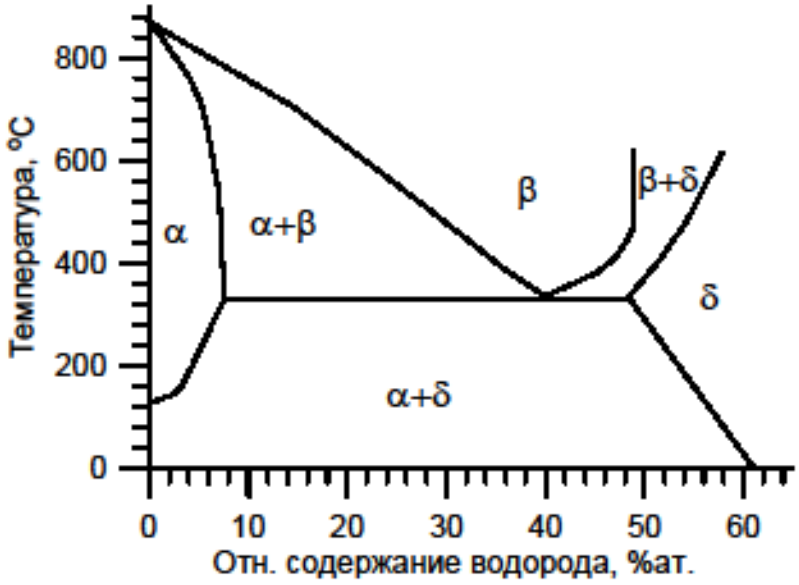
Накопление водорода в титане



α– фаза – эндотермчески растворяет водород, предельная концентрация 0,002% вес

При нагреве (800 градусов) переходит в β – фазу
Экзотермически растворяет водород, стабилизируется водородом
Предельная концентрация 0,2% вес

Накопление водорода в титане

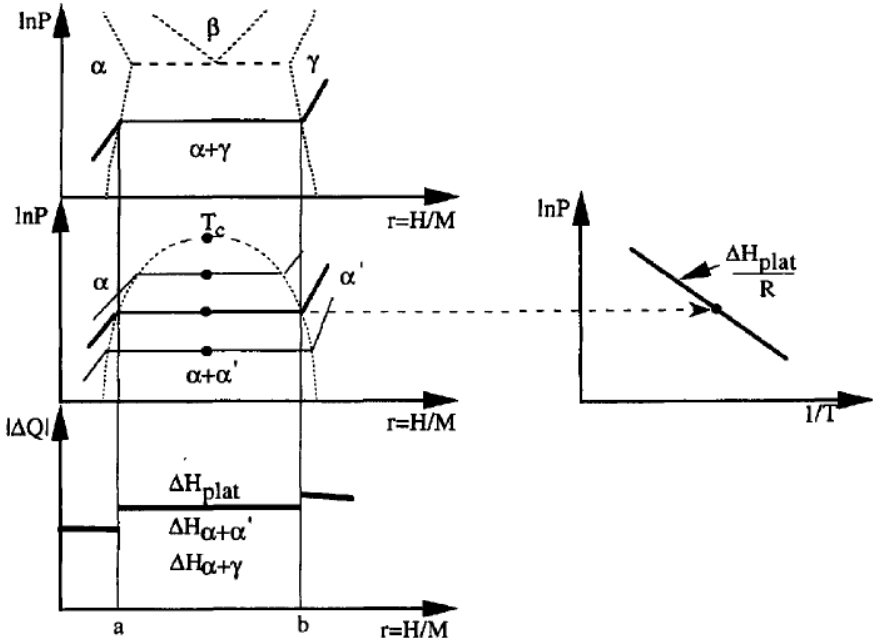


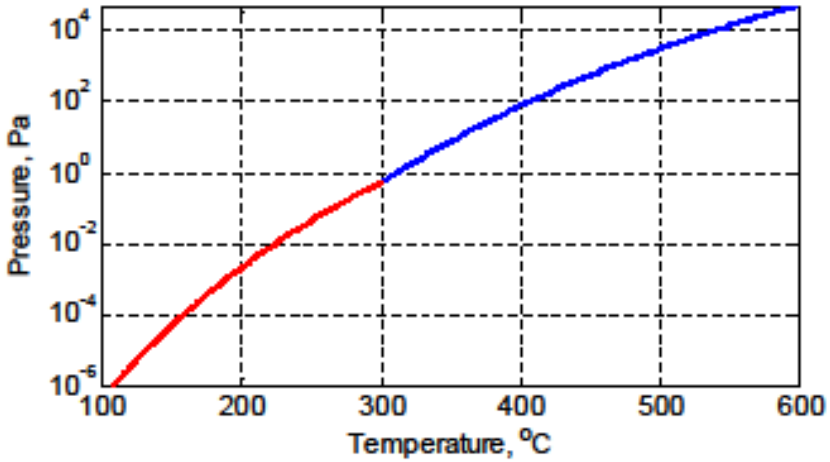
Стадии насыщения титана:

Нагрев до 800 градусов
Охлаждение в атмосфере водорода

Накопление водорода в титане

Равновесное давление разложения гидрида



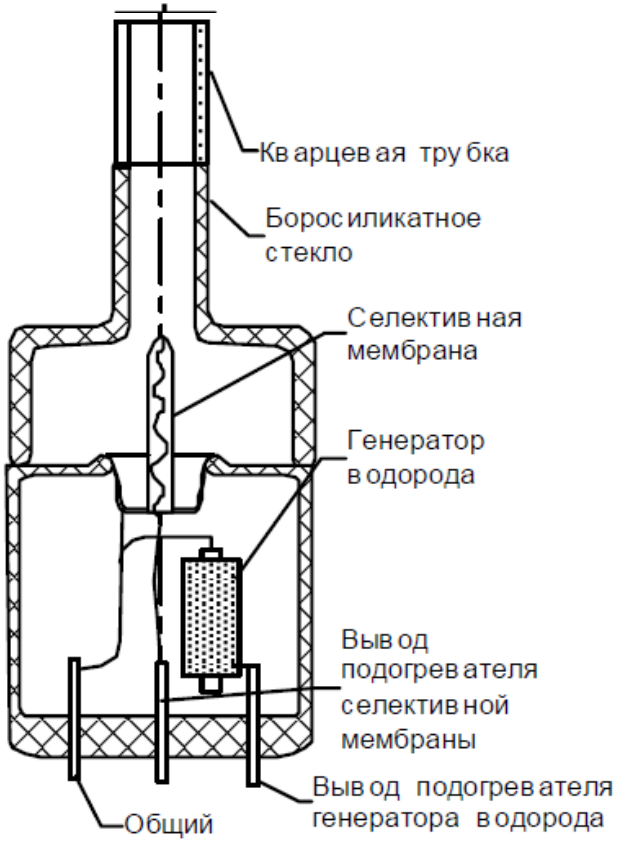


Хим.потенциал молекулярного водорода $\mu = RT\ln\left(p^{1/2}\right)$

Хим.потенциал водорода в гидриде $\mu = \Delta H - T\Delta S$

Формула Вант Хоффа $P[Па] = 2{,}2\cdot 10^{14}\exp\left(-\frac{1.6[эВ]}{kT}\right)$

Селективный реверсируемый натекатель водорода



Генератор водорода – пористый титан