

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Чжан Хунжу

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

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
Доктор физико-математических наук, профессор
Тюрин Юрий Иванович

Томск – 2021

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Абсорбция, десорбция и состояние водорода в металлах.	
Литературный обзор. Постановка задачи	16
1.1 Обзор металл-водородных систем.....	16
1.1.1 Механизм абсорбции и десорбции водорода в металлах.....	17
1.1.2 Абсорбционное состояние водорода в металле: твердый раствор и металлогидрид.....	20
1.2 Термическая десорбция из состояния твердого раствора водорода в металлах.....	23
1.2.1 Водород на поверхности: поверхностная диффузия, рекомбинация, десорбция.....	23
1.2.2 Водород в объеме: диффузия	25
1.3 Образование и разложение гидридов металлов	27
1.4 Водород в металлах.....	29
1.4.1 Водород в титане.....	31
1.4.2 Водород в цирконии	35
1.4.3 Водород в никеле и палладии.....	37
1.5 Постановка задачи.....	42
Глава 2. Методы и установка для исследования термостимулированного газовыделения (ТСГВ) и радиационно-стимулированного газовыделения (РСГВ) водорода из металлов	44
2.1 Методы насыщения водородом.....	44
2.1.1 Насыщение водородом из газовой фазы (Метод Сивертса).....	45
2.1.2 Электролитическое насыщение водородом.....	47
2.2 Экспериментальные методы: ТСГВ и РСГВ	48
2.2.1 Термостимулированное газовыделение (ТСГВ)	48
2.2.2 Радиационно-стимулированное газовыделение (РСГВ).....	49

2.2.3 Термостимулированное газовыделение при нагреве электрическим током.....	51
2.3 Установка для исследования ТСГВ и РСГВ.....	52
2.3.1 Вакуумная система.....	52
2.3.2 Система управления и регистрации.....	54
2.3.3 Масспектрометрия и блок линейного нагрева.....	57
Выводы.....	58
Глава 3. Экспериментальные результаты термо- и радиационно-стимулированного газовыделения водорода из Ti, Zr, Ni, Pd.....	59
3.1 Термостимулированный выход водорода из Ti, Zr, Ni, Pd при линейном нагреве.....	59
3.2 Термогазовыделение водорода из Ti насыщенного водородом по методу Сивертса.....	64
3.3 Радиационно-стимулированный выход водорода из Ti, Zr, Ni, Pd.....	66
3.4 Выход водорода из Ti, Zr, Ni, Pd при нагреве переменным электрическим током (50Гц).....	72
Выводы.....	76
Глава 4. Теоретические модели и механизмы диффузии и десорбции.....	77
4.1 Одномерная модель диффузии водорода в процессе термо-газовыделения.....	77
4.2 Аналитические приближения решений уравнений диффузии и десорбции водорода.....	81
4.3 Особенности точки и свойства аппроксимирующих кривых.....	84
4.4 Атомно-молекулярная система водорода на поверхности металла.....	88
4.5 Полубесконечный образец.....	94
4.6 Разложение гидрида в титане.....	96
4.7 Механизм радиационно-стимулированного газовыделения.....	98
Выводы.....	99
Глава 5. Численное моделирование нестационарной диффузии и расчетные результаты.....	100
5.1 Моделирование процессов термогазовыделения.....	100

5.2 Конечно-разностный метод.....	102
5.2.1 Решение уравнения для Ti и Zr при граничных условиях второго порядка.....	104
5.2.2 Решение уравнения для Ni и Pd при сложных граничных условиях.....	105
5.2.3 Решение уравнения диффузии с учетом разложения гидрида	108
5.2.4 Блок-схема программы	110
5.3 Расчетные результаты термо- и радиационно-стимулированного газовыделения водорода из Ti, Zr, Ni, Pd.....	111
5.3.1 Общие результаты при изменениях параметры диффузии водорода	112
5.3.2 Расчетные результаты термостимулированного газовыделения водорода из титана и циркония при линейном нагреве.....	114
5.3.3 Расчетные результаты термостимулированного газовыделения водорода из никеля и палладия при линейном нагреве.....	116
5.3.4 Результаты модельных расчетов термостимулированного газовыделения водорода из титана насыщенного водородом методом Сивертса.....	118
5.3.5 Результаты модельных расчетов радиационно-стимулированного газовыделения водорода из титана и палладия.....	121
Выводы.....	123
Заключение	124
Список литературы.....	126
Приложение 1: Текст программы для Ti и Zr	139
Приложение 2: Текст программы для Ni и Pd.....	145

Введение

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 [1-4], материаловедческие аспекты применения водорода в ядерной, термоядерной и водородной энергетике [5,6], использование систем металл-водород в качестве сенсоров и катализаторов [7,8], для получения новых материалов с особой микроструктурой и улучшенными механическими свойствами [9], управления пластическими свойствами металлов [10], для очистки водорода и разделения его изотопов [11,12].

Внедрение водорода в металлы имеет и большой практический интерес. Это связано с изменением механических свойств металлов. Так водородная хрупкость металлов [13], 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 [14], а также стальных конструкций морских сооружений. Под действием водорода происходит катастрофическое растрескивание высокопрочных сталей [15]. 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 [16].

Изучение аккумулирующих свойств внутренней водородной атмосферы требует достаточно подробного экспериментального изучения процессов равновесного и неравновесного энергообмена в системах водород-металл, в том числе при радиационной, джоулевой и термической стимуляции [3].

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 [17]. Как правило, требуется найти распределение водорода в металле, входной и (или) выходной потоки газа с учетом адсорбционно-десорбционных процессов на поверхности [18], 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 [19], 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, джоулева 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 [20-30], Zr [31-36], Ni [36], Pd [37, 38] и других металлов и сплавов [20, 39-41]. 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 [42-50], 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. [51-60], 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, джоулева и радиационного нагрева.

Цель диссертационной работы.

Целью настоящей работы является исследование и моделирование метода термостимулированного газовыделения в вакуум из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов в режиме линейного, джоулева 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 Сивертса, 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 Сивертса. 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 (50Гц) 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 (50Гц) 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 гидрида, диффузии и десорбции водорода процесс термогазовыделения водорода из Ti и Zr при линейном нагреве (1 °C/c) моделируется на основе уравнения диффузии и граничных условий учитывающих атомно-молекулярные процессы на поверхности:

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

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

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:

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

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

Найдены соотношения связывающие энергии активации и предэкспоненциальные множители коэффициентов диффузии и скорости десорбции с толщиной образца, скоростью нагрев, положением температурного максимума, шириной термодиссорбционных 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.

Глава 1. Абсорбция, десорбция и состояние водорода в металлах.

Литературный обзор. Постановка задачи

Проблема водорода в металлах актуальна в вопросах связанных с его хранением в металлгидридах, в материаловедческих проблемах машиностроения (Ti, Ni, Zr), транспортировки углеводородов, технологиях ядерной (Ti, Zr), термоядерной и водородной энергетики (Ti, Ni, Zr, Pd).

В этой 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.

1.1 Обзор металл-водородных систем

По сравнению с другими средами для хранения водорода основное преимущество металл-водородных систем состоит в том, что они могут поглощать, хранить и выделять водород обратимым, безопасным и чистым способом, что является важным фактором при рассмотрении водорода для мобильных приложений. Металлы, которые мы изучали (Ti, Zr, Ni, Pd), являются важными материалами для обратимого поглощения водорода. Среди них переходные металлы группы IVB (Ti, Zr) могут получать более высокую плотность накопления водорода путем образования гидридов металлов, тогда как

переходные металлы группы VIII (Ni, Pd) являются хорошими абсорбционными средами для водорода. В процессе абсорбции, водород адсорбируется, диссоциирует на атомы и диффундирует в объём металла. В объёме водород хранится в состоянии твердого раствора или в форме гидрида металла. В процессе десорбции, наоборот, гидрид металла разлагается в состояние твердого раствора, а затем атомарный водород диффундирует к поверхности металла, где атомы водорода рекомбинируют в молекулы и десорбируются в виде молекулярного водорода в газовую фазу. В этом разделе описываются процессы абсорбции, накопления и десорбции водорода из металлов Ti, Zr, Ni, Pd.

1.1.1 Механизм абсорбции и десорбции водорода в металлах

Процесс абсорбции и десорбции водорода металлами является обратимым и включает адсорбцию молекул водорода на поверхности, диссоциацию молекул водорода и диффузию атомов водорода в объём материала. В некоторых металлах, таких как Ti и Zr, образуются гидриды металлов после того, как твердый раствор водорода достигает критической концентрации при определенных величинах давления водорода и температурах образца.

Процесс десорбции водорода можно объяснить обратным процессом абсорбции, регулируемым изменением направления градиента концентрации водорода, например вакуумированием внешнего объема. Основные реакции, связанные с процессами водородного обмена на гетерогенной границе водород-поверхность металла представлены на рис. 1 [61].

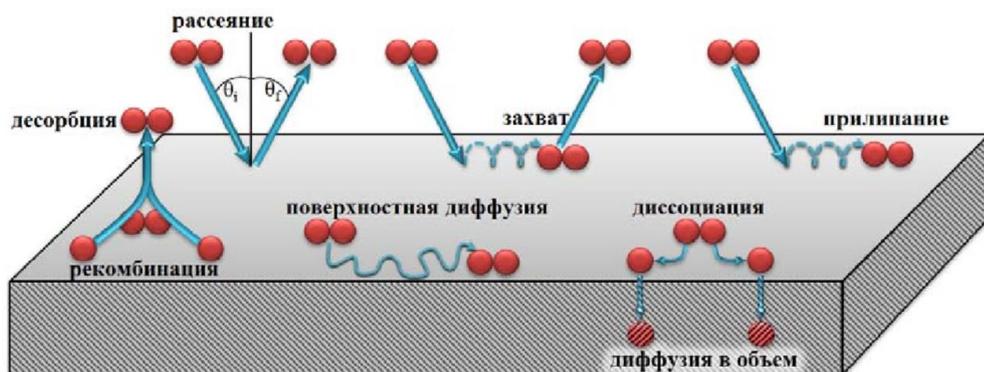
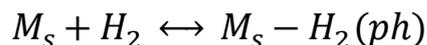


Рисунок 1. Реакции на поверхности газ/поверхность [62].

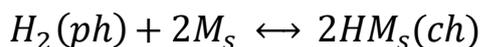
Реакции включают следующие стадии [12, 63-66]:

1. Адсорбция (прямая) или десорбция (обратная) молекулярного водорода:



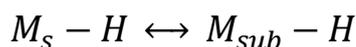
На этом этапе молекулы водорода адсорбируются/десорбируются на поверхности металла (M_s). Физическая адсорбция основана на взаимодействии Ван-дер-Ваальса между молекулярным водородом и атомами металла. Энергия активации физической адсорбции обычно отрицательна, для многих металлов близка к -5 кДж/моль Н (-0,05 эВ). Из-за низкой энергии активации, необходимой для физической адсорбции и десорбции молекул газа на поверхности, под высоким давлением молекулы водорода имеют очень высокую скорость захвата (физической адсорбции) на поверхности, а при низком давлении молекулярного водорода в газовой фазе будет преобладать десорбция молекулярного водорода.

2. Диссоциация и хемосорбция (прямая реакция) или рекомбинация (обратная реакция):



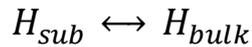
Молекулы водорода диссоциируют на атомы водорода и адсорбируются на поверхности металла. Обратный процесс представляет собой рекомбинацию хемосорбированных атомов водорода и образование физически сорбированных молекул водорода.

3. Подповерхностная абсорбция (прямая реакция) или десорбция (обратная реакция):



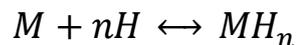
Хемосорбированный атом водорода абсорбируется под поверхностью. На этом этапе перенос атомов водорода между поверхностью и первым подповерхностным атомным слоем металла можно рассматривать как диффузионный скачок. Однако его энергия активации отличается от энергии активации диффузии атомарного водорода в объеме.

4. Диффузия водорода в объеме:



На этом этапе водород диффундирует в объеме металла в зависимости от градиента концентрации водорода. Во время насыщения водородом из-за высокой концентрации водорода на поверхности, атомы водорода диффундируют в объем и образуют твердый раствор. Если поверхность образца вакуумируется, то на поверхности преобладают процессы десорбции молекулярного водорода, концентрация водорода на поверхности уменьшается, градиент концентрации водорода направлен в сторону поверхности, и атомы водорода диффундируют из объема металла на поверхность.

5. Образование (прямая реакция) и разложение (обратная реакция) гидрида:



В процессе насыщения металла водородом при критических давлении и температуре, когда водород в твердом растворе достигает критической концентрации, в металле начинает образовываться гидрид металла, и система металл-водород изменяется от α -фазы (фаза твердого раствора) к $\alpha+\beta$ -фазе (твердый раствор + гидрид), пока она полностью не превратится в β -фазу (фаза гидрида). В процессе десорбции, концентрация водорода уменьшается с десорбцией водорода, гидрид металла разлагается, и система металл-водород изменяется от $\alpha+\beta$ -фазы к α -фазе.

В описанном выше процессе абсорбции и десорбции водорода в металле, этапы 1–3 протекают на поверхности металла и включают адсорбцию/десорбцию, диссоциацию/рекомбинацию и приповерхностную диффузию, которые мы подробно рассмотрим в разделе 1.2.1. Этап 4 происходит в объеме и представляет диффузию водорода в металле, которая может быть описана уравнением диффузии (раздел 1.2.2). Этап 5 - конверсия и равновесие водорода между состоящим из твердого раствора и гидридом в металле (раздел 1.3). Стоит отметить, что процесс образования и разложения гидридов реализуется не во всех металлах. В наших исследованиях Ti и Zr группы IVB имеют стабильные гидриды TiH₂ и ZrH₂ (раздел 1.4.1 и 1.4.2), в то время как для группы VIIB стабильные

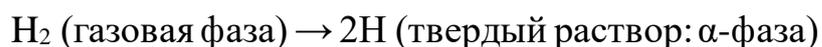
гидриды не образуется в Ni, а Pd имеет стабильную свободную фазу PdH_{0,7} при нормальном давлении (разделы 1.4.3).

В процессе абсорбции и десорбции водорода металлом один из этапов 1–5 может быть намного медленнее, чем другие этапы, который называется лимитирующим этапом (процессом). При различных экспериментальных условиях (постоянная/переменная температура, скорость нагрева, давление и т. д.) или на разных стадиях абсорбции/десорбции (температура, давление, концентрация водорода, концентрация гидридов и т. д.), лимитирующие процессы будут меняться. Благодаря изменениям концентрации веществ на левой и правой сторонах реакции вся система металл-водород находится в динамическом равновесии. (Глава 4. Теоретические модели и механизмы диффузии и десорбции).

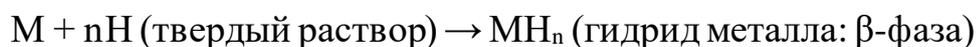
1.1.2 Абсорбционное состояние водорода в металле: твердый раствор и металлогидрид

Водород хранится в металле в форме твердого раствора и гидрида металла: растворение атомов водорода в металлической фазе известно как твердый раствор (α -фаза); атомы водорода располагаются в определенной конфигурации с атомами металла, образуя гидридную фазу (β -фазу) [62]. В пяти реакциях, представленных в предыдущем разделе, абсорбция и десорбция водорода из состояния твердого раствора включает этапы 1–4, и этап 5 – образование и разложение гидридов металлов. Следовательно, процесс абсорбции и десорбции водорода может быть упрощен на 2 реакции [12]:

1. Абсорбция с образованием твердого раствора водорода



2. Конверсия и достижение динамического равновесия твердого раствора водорода и гидрида:



В процессе насыщения металла водородом при постоянной температуре, водород первоначально абсорбируется в форме твердого раствора (α -фаза), а

концентрация растворенного водорода положительно коррелирует с давлением водорода в газовой фазе. После того как давление достигает определенного значения и концентрация твердого раствора водорода в металле достигает насыщения, гидрид металла начинает образовываться. В это время твердый раствор водорода и гидрид металла сосуществуют в металле и находятся в равновесии ($\alpha + \beta$ -фаза). Положение равновесия твердого раствора и гидрида металла в фазе $\alpha + \beta$ зависит от температуры и давления (раздел 1.3). При дальнейшем увеличении давления, атомное отношение Н/М продолжает увеличиваться до тех пор, пока водород в металле полностью не превращается в форму гидрида MH_n (β -фаза).

При низкой температуре процесс термодесорбции, связан с диффузией водорода твердого раствора к поверхности металла с последующим образованием молекулярного водорода на поверхности и термодесорбцией H_2 . По мере того, как металл насыщенный водородом разогревается концентрация водорода в металле уменьшается и гидрид начинает разлагаться, образующийся при этом диффундирует на поверхность, рекомбинирует в молекулы и десорбируется.

Процесс поглощения водорода металлом из газовой фазы можно описать упрощенной одномерной кривой потенциальной энергии (рис. 2) [67, 68], которая соответствует 1–4 стадиям абсорбции водорода [69, 70].

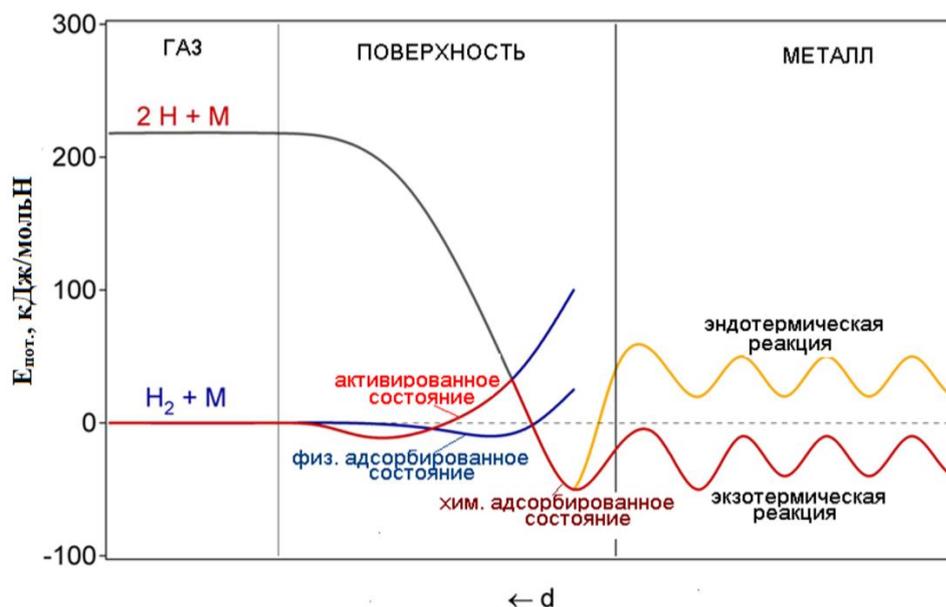


Рисунок 2. Энергетическая диаграмма абсорбции водорода металлом [67].

В газовой фазе для диссоциации молекулы водорода ($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$) требуется преодоление высокого активационного барьера: $E_d = 435,99$ кДж·моль⁻¹. При приближении к металлу, молекулы водорода сначала формируют физически сорбированное состояние ($E_{ph} \approx 10$ кДж·моль⁻¹) на поверхности металла (приблизительно на расстоянии одного радиуса молекулы адсорбата $\approx 0,2$ нм) под действием силы Ван-дер-Ваальса [71]. Молекулярный водород затем диссоциирует на атомы и образует хемосорбированное состояние ($E_{ch} \approx 50$ кДж·моль⁻¹ H_2). Активационный барьер реакции диссоциации H_2 зависит от элементного состава поверхности металла. Поглощенные в подповерхностный слой, хемосорбированные атомы водорода перемещаются в периодическом потенциале кристаллической решетки и диффундируют против градиента концентрации и потенциала в объем решетки [69, 72].

При небольшом отношении концентраций водорода и металла (атомное отношение $\text{H}/\text{M} < 0,1$) водород экзотермически растворяется в металле (твердый раствор, α -фаза). Металлическая решетка расширяется пропорционально концентрации водорода примерно на 2–3 Å на атом водорода [73]. При более высоких концентрациях водорода в металле ($\text{H}/\text{M} > 0,1$) сильное $\text{H}-\text{H}$ взаимодействие становится важным из-за расширения решетки, а гидридная фаза (β -фаза) зарождается и растет. Объемное расширение между сосуществующими α - и β -фазами во многих случаях соответствует 10–20% металлической решетки. Таким образом, на границе раздела фаз нарастает большое напряжение, которое часто приводит к разрушению хрупких металлов-хозяев, таких как интерметаллические соединения. Конечный гидрид представляет собой порошок с типичным размером частиц 10–100 мкм. Например, гидриды Ti и Zr с атомным отношением H/M близким к 2 (TiH_2 и ZrH_2) обычно находятся в форме порошка.

Многие гидриды переходных металлов являются нестехиометрическими соединениями или не имеют идеальных стехиометрических соотношений ($\text{H}/\text{M} = 1, 2, 3$), и существуют в виде многофазных систем. Некоторые металлы имеют разные решетчатые структуры при разных атомных соотношениях водород/металл. В этих бинарных гидридах металлов, атомы водорода занимают

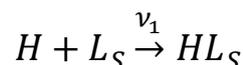
тетраэдрическое или октаэдрическое промежуточное положение в металлической решетке или их комбинации, и общие гидриды проявляют металлоподобную проводимость, поэтому их также называют интерстициальным гидридом (interstitial hydride) или металлогидридом (metallic hydride). Водород несет частичный отрицательный заряд, в зависимости от металла, но исключением является Pd. Pd может образовывать стабильную рыхлую фазу с водородом при соответствующем давлении, и его состав составляет PdH_n ($n_{max} = 0,7$ при 1 атм). Но Ni образует гидриды металлов только под очень высоким давлением.

1.2 Термическая десорбция из состояния твердого раствора водорода в металлах

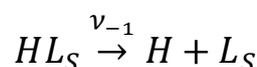
1.2.1 Водород на поверхности: поверхностная диффузия, рекомбинация, десорбция

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 [19, 74]:

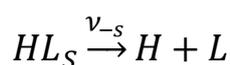
1. Диффузионный выход атомов H из объема на поверхность:



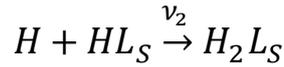
2. Десорбция атомов H с поверхности:



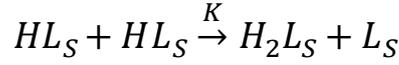
3. Диффузионный уход атома H с поверхности в объем:



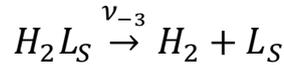
4. Ударная рекомбинация (Механизм Или-Ридила) атомов H:



5. Диффузионная рекомбинация (Механизм Лэнгмюра-Хиншельвуда) атомов H:



6. Десорбция молекулы H₂:



Над стрелками указаны относительные вероятности ν_i , τ^{-1} (с⁻¹) и скорости K (см²с⁻¹) процессов. Введем обозначения для поверхностных концентраций:

$$L_S \rightarrow N(t),$$

$$L_S H \rightarrow N_1(t),$$

$$L_S H_2 \rightarrow N_2(t)$$

Полное число мест абсорбции N_0 на поверхности будем считать постоянным:

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

Запишем систему кинетических уравнений, описывающую процессы диффузионного выхода и рекомбинации атомов на поверхности, процессы десорбции атомов и молекул с поверхности в вакуум [18]:

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

$$\nu_1 = \sigma_1 J_H(\pm \frac{d}{2}, t), \nu_2 = \sigma_2 J_H(\pm \frac{d}{2}, t), \sigma_{1,2} = \sigma_{10,20} \exp(-\frac{E_{1,2}}{kT}),$$

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

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.

Возможным проявлением процессов на поверхности может служить десорбция молекул H_2 , накопившихся на поверхности в процессе насыщения материала водородом или диффузионного выхода водорода из объема металла при низких температурах, недостаточных для быстрой десорбции молекул.

1.2.2 Водород в объеме: диффузия

Видная роль в изучении особенностей взаимодействия водорода с металлами в неравновесных условиях отводится новым методам изучения и аналитического исследования процессов диффузия водорода. Диффузия водорода в металлах является одной из актуальных фундаментальных и прикладных проблем материаловедения.

Диффузия водорода в металле подчиняется закону Фика, а диффузионный поток связан с градиентом концентрации и коэффициентом диффузии водорода в металле:

$$J = -D \frac{\partial n}{\partial x},$$

где J - диффузионный поток, количество вещества, которое будет протекать через единицу площади за единичный интервал времени; D - коэффициент диффузии; n – концентрация; x - позиция.

В физике законы Фика описывают макроскопическое поведение многих микрочастиц в броуновском движении, возникающее в результате случайных движений и столкновений частиц. Уравнение диффузии, полученное из этого, представляет собой параболическое уравнение в частных производных:

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot [D(n, \mathbf{r}) \nabla n(\mathbf{r}, t)]$$

где $n(\mathbf{r}, t)$ - плотность диффундирующего материала в точке \mathbf{r} и время t , а $D(n, \mathbf{r})$ - коэффициент коллективной диффузии для плотности n в точке \mathbf{r} ; а ∇ представляет собой векторный дифференциальный оператор набла:

$$\nabla = \sum_i^n \vec{e}_i \frac{\partial}{\partial x_i} = \left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial x_n} \right)$$

Уравнение диффузии в одном измерении (плоская однородная по координатам y, z пластина) может быть записано в виде

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

Согласно уравнению диффузии, помимо градиента концентрации, скорость диффузии водорода также связана с коэффициентом диффузии, который зависит от природы и структуры металла. Согласно установившемуся мнению, диффузия водорода в металлах происходит в атомном состоянии [75]. При перескоке атомов через барьер температурная зависимость коэффициента диффузии атомов (молекул) газа описывается уравнением Аррениуса [39]:

$$D = D_0 \exp(-E/kT)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель в коэффициенте диффузии атомов (молекул) газа в рассматриваемом материале, E – энергия активации, k – постоянная Больцмана, ($k = 8,617 \cdot 10^{-5}$ эВ·К⁻¹).

Таблица 1. Энергия активации диффузии атома Н и коэффициент диффузии Н в разных металлах.

Металл	$E, \text{эВ}$	$D_0, 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$
Ti/H [53, 76]	0,47-0,56	3,6-15
Zr/H [77, 78]	0,36-0,49	1,73-7,9
Ni/H [79]	0,4-0,44	4,8-8,7
Pd/H [42]	0,19-0,25	1,7-9,2

Диффузионная подвижность атомов растворенных элементов повышается с уменьшением их радиуса. В таблице 1 показаны энергия активации диффузии и коэффициент диффузии атома Н в металлах. В то же время, когда концентрация водорода высока, с образованием гидридной фазы (δ -фазы) энергия активации диффузии атомов водорода в металле значительно увеличивается. Это означает, что в процессе термо-газовыделения водород в гидридной фазе может диффундировать к поверхности только после распада гидроксида.

1.3 Образование и разложение гидридов металлов

Процесс абсорбции-десорбции металлгидридных систем представлен с помощью изотермы давления-состава (PCI - Pressure Composition Isotherm) [3, 12]. Общая кривая PCI показана на рис. 3а.

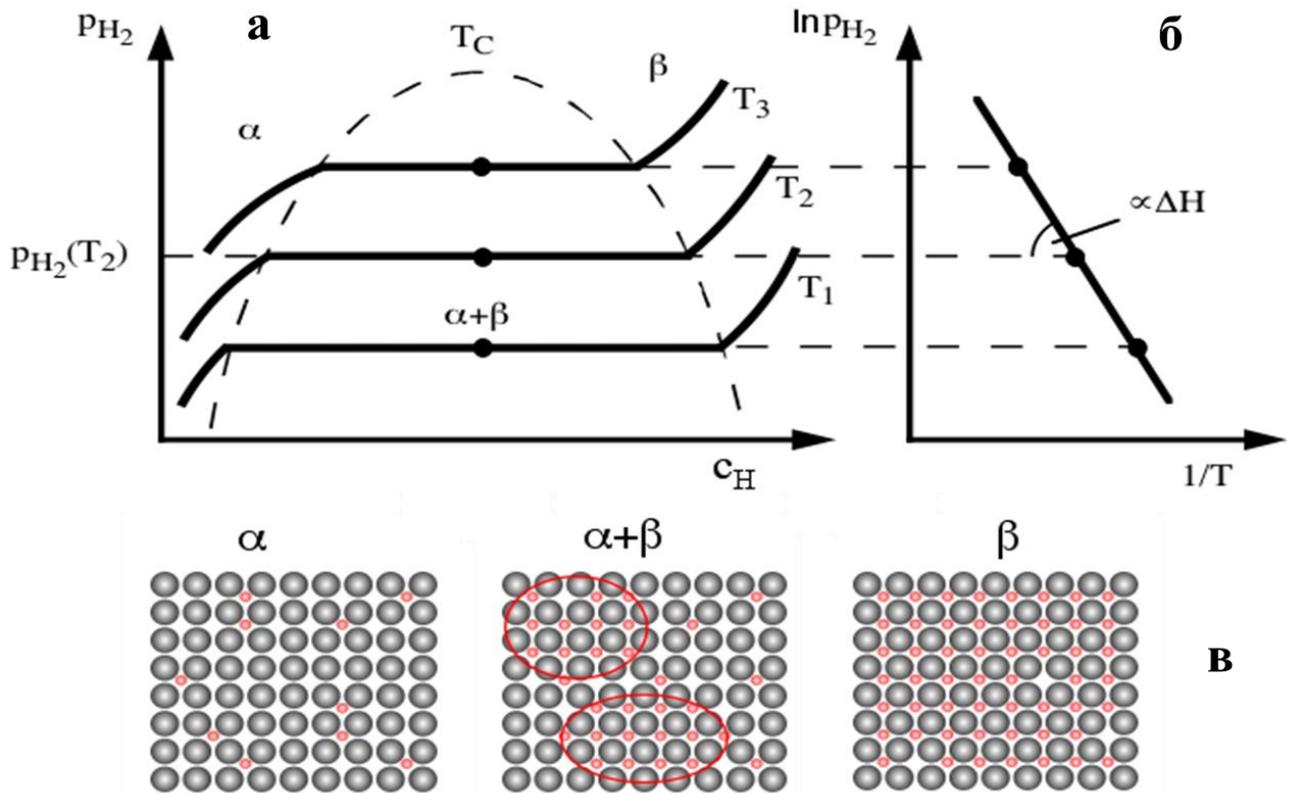


Рисунок 3. Изотермы давления-состава водорода в металле (а), графика Вант-Гоффа (б), и принципиальная схема твердого раствора (α -фаза), гидридной фазы (β -фаза) и области сосуществования двух фаз (в) [81].

Эта кривая описывает давление диссоциации водорода (давление абсорбции/десорбции, давление равновесия водорода или давление плато), P_{H_2} (P_{eq}) как функцию концентрации водорода [80]. При первоначальном повышении давления водорода в изотермических условиях поглощенное количество водорода (Н/М - стехиометрическое отношение водорода к металлу) будет увеличиваться лишь незначительно. Это соответствует образованию твердого раствора водорода α -фаза [2]. При одном определенном давлении начинается реакция гидрирования,

и металл начинает поглощать большие количества водорода при постоянном давлении (давление плато). После того, как металл полностью превратился в гидрид металла β -фаза, дальнейшее повышение давления водорода теперь приведет к незначительному увеличению поглощенного количества водорода [72].

В результате этого фазового перехода гидриды металлов могут поглощать большое количество водорода при постоянном давлении, то есть давление не увеличивается с количеством поглощенного водорода. Когда твердый раствор и гидридные фазы сосуществуют, в изотермах возникает плато, длина которого определяет количество накопленного водорода. Стабильность гидридов металлов обычно связанные с изменениями энтальпии ΔH и энтропии ΔS , и представлена в виде графиков Вант-Гоффа [12, 82] (рис. 3б) в соответствии с уравнением [81, 83]:

$$\ln\left(\frac{P_{eq}}{P_0}\right) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$$

Поскольку изменение энтропии в основном соответствует переходу от газообразного молекулярного водорода к растворенному твердому водороду, оно приблизительно равно стандартной энтропии водорода ($S_0 = 130 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$) и, следовательно, составляет $\Delta S_f \approx -130 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1} \text{ моль}^{-1} \text{ H}_2$ для всех систем металл-водород. Термин энтальпии характеризует стабильность водородной связи металла, чтобы достичь равновесного давления 1 бар при 300 К, ΔH должен составить $39,2 \text{ кДж моль}^{-1} \text{ H}_2$ [67, 72]. Энтропия образования для гидридов металлов приводит к значительному выделению тепла $\Delta Q = T \cdot \Delta S$ (экзотермическая реакция) при поглощении водорода. Такое же тепло должно быть обеспечено для гидрида металла для десорбции водорода (эндотермическая реакция). Относительная стабильность бинарных соединений водорода и сплавов при стандартных температуре и давлении может быть выведена из их стандартной энтальпии образования. На рис. 4 показаны диаграммы Вант-Гоффа некоторых бинарных гидридов металлов, рассчитанные по уравнению Вант-Гоффа.

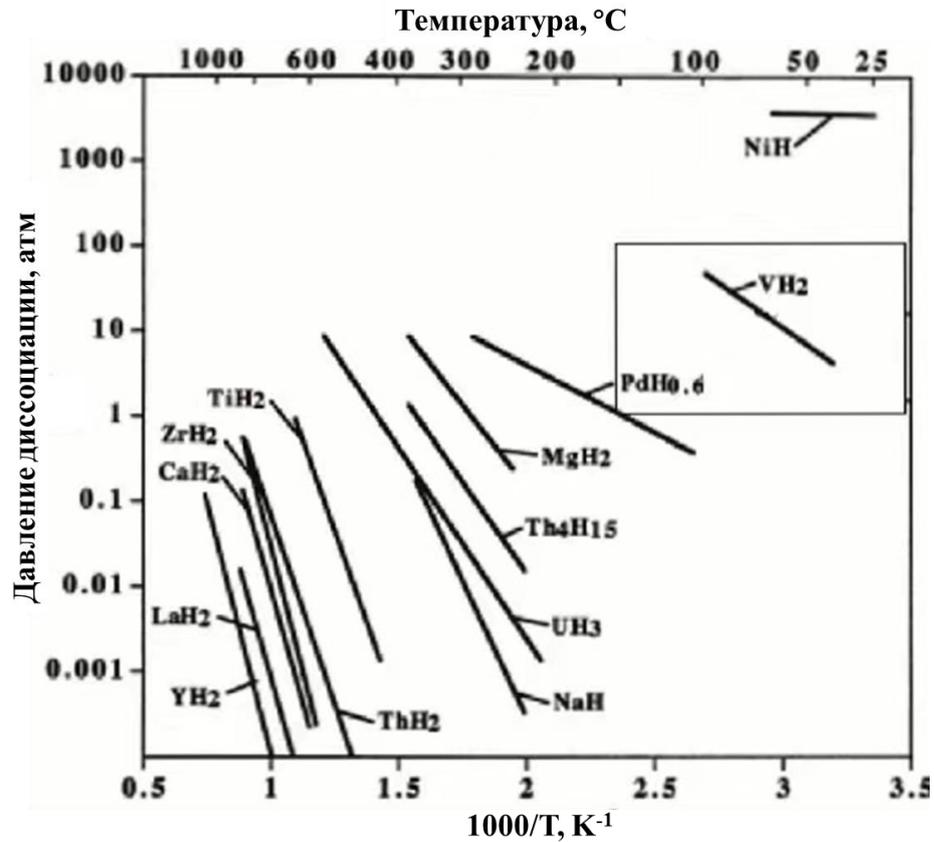


Рисунок 4. Линия Вант-Гоффа гидридов некоторых металлических элементов [84].

1.4 Водород в металлах

Водород - элемент с высокой реакционной способностью, он реагирует с большинством металлов и металлических сплавов и образует гидриды. Электроположительные элементы, такие как лантаноиды, актиниды и члены группы титана и ванадия, являются наиболее реакционноспособными элементами, которые легко образуют гидриды. В зависимости от природы водородной связи с решеткой-металла гидриды подразделяются на четыре категории: ковалентные, ионные, промежуточные, и металлические (рис. 5). Хотя эти термины не использовались повсеместно, они все же полезны для понимания различий в гидридах. Гидриды металлов обладают высокой теплопроводностью, высоким удельным сопротивлением и, в отличие от металлов, обычно хрупкие [20].

H ₂ 0																			He
LiH -91	BeH ₂ negative													BH ₃ 41	CH ₄ -74.8	NH ₃ -46.8	H ₂ O -243	HF -272	Ne
NaH -57	MgH ₂ -75													AlH ₃ -46	SiH ₄ 31	PH ₃ 5.4	H ₂ S -20.7	HCl -93	Ar
KH -58	CaH ₂ -174	ScH ₂	TiH ₂	VH	CrH	Mn	Fe	Co	NiH	CuH	ZnH ₂	GaH ₃	GeH ₄ 92	AsH ₃ 67	H ₂ Se 30	HBr -36.5			Kr
RbH -47	SrH ₂ -177	YH ₂	ZrH ₂	NbH	Mo	Tc	Ru	Rh	PdH	Ag	CdH ₂	InH ₃	SnH ₄ 163	SbH ₃ 146	H ₂ Te 100	HI 26.6			Xe
CsH -50	BaH ₂ -172		HfH ₂	TaH	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	PbH ₄ 252	BiH ₃ 247	H ₂ Po 167	HAt positive			Rn
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts			Og
↓																			
LaH ₂	CeH ₂	PrH ₂	NdH ₂	PmH ₂	SmH ₂	EuH ₂	GdH ₂	TbH ₂	DyH ₂	HoH ₂	ErH ₂	TmH ₂	YbH ₂	LuH ₂					
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

Бинарные соединения водорода

Ковалентные гидриды	Металлические гидриды
Ионные гидриды	Промежуточные гидриды

Рисунок 5. Периодическая таблица стабильных бинарных гидридов [42, 83].

Также могут образовываться интерметаллические гидриды. Интерметаллические соединения состоят из более чем одного металла, например LaNi₅ и FeTi. Обычно они конструируются путем легирования металла, который легко образует стабильный гидрид, с другим элементом, который не образует стабильный гидрид. Интерметаллические гидриды могут поглощать и десорбировать водород при температуре и давлении окружающей среды. Таблица 2 показывает несколько семейств интерметаллических гидридов, которые представляют интерес для хранения водорода, где А представляет собой элемент с высоким сродством Н, а элемент В с низким сродством к водороду [12]. (В таблице 2 нет самой главной информации об этих соединениях - какие температуры насыщения и выхода водорода, какой массовый процент накопления водорода и устойчивость к термоциклированию)

Таблица 2. Интерметаллические соединения для хранения водорода [67, 81].

Интерметаллические соединения	Опытный образец
A ₂ B	Mg ₂ Ni, Ti ₂ Ni
AB	TiFe, ZrNi
AB ₂	ZrV ₂ , ZrMn ₂ , TiMn ₂
AB ₃	CeNi ₃ , YFe ₃
A ₂ B ₇	Y ₂ Ni ₇ , Th ₂ Fe ₇
A ₆ B ₂₃	Y ₆ Fe ₂₃
AB ₅	LaNi ₅

Интерметаллические гидриды обладают высокой объемной емкостью, но основным недостатком является то, что большинство из них имеют низкую гравиметрическую емкость, ограниченную менее 3 мас.%. Гравиметрическая и объемная плотность некоторых металлических и интерметаллических гидридов показана на рис. 6. Гидриды металлов - многообещающий способ безопасного и эффективного хранения водорода. Плотность энергии водорода в гидридах металлов часто выше плотности в его жидкой или газовой фазе [43, 85].

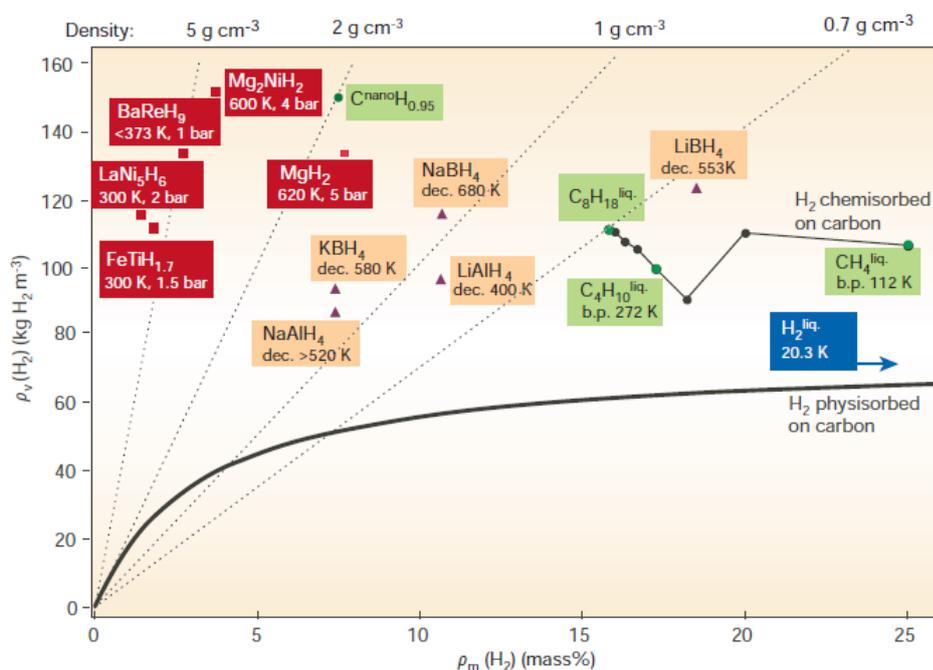


Рисунок 6. Объемная и гравиметрическая концентрация гидридов металлов [3].

1.4.1 Водород в титане

Чистый титан считается элементом с высоким сродством к водороду. Из-за его малого веса и обратимой реакции с водородом, Ti и сплавы Ti являются перспективными материалами для хранения водорода. Однако для насыщения водорода этим материалом необходимо использовать высокую температуру [86].

Максимальная водородная емкость материала зависит от количества мест, доступных для заполнения водородом. На рис. 7 показаны микрофотографии сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) чистого титана (а) и сплава Ti-6Al-4V (б). Чистый титан имеет гексагональную кристаллическую структуру с

закрытой упаковкой (ГПУ/hcp); между тем, сплав Ti-6Al-4V имеет α -фазу (ГПУ/hcp), состоящую из Ti и Al, которая выглядит как темная зона на рисунке 1b, окруженная β -фазой (ОЦК/bcc), состоящей из Ti и V [62].

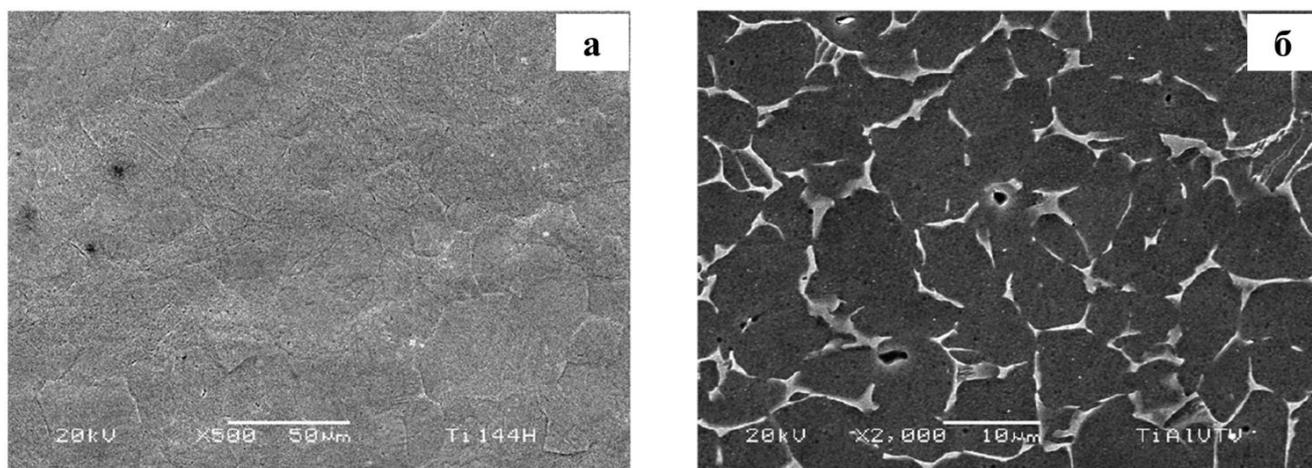
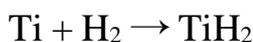


Рисунок 7. СЭМ-микрофотографии (а) чистого титана и (б) сплава Ti-6Al-4V [87].

В промышленном процессе производства нестехиометрического $TiH_{(2-x)}$, губку титана обрабатывают газообразным водородом при атмосферном давлении и температуре от 300 до 500 °C. Поглощение водорода является экзотермическим и быстрым. Хрупкий продукт измельчают до порошка, который имеет состав около $TiH_{1,95}$ [88]. В лаборатории гидрид титана получают путем нагревания порошка титана в токе водорода при 700 °C. Идеализированное уравнение выглядит следующим образом [21]:



Другие методы производства гидрида титана включают электрохимические методы и методы измельчения в шаровой мельнице [22, 23].

Когда TiH_x приближается к стехиометрии, он принимает искаженную объемно-центрированную тетрагональную структуру, называемую ϵ -формой с осевым отношением менее 1. Термодинамические свойства этого состава очень нестабильны, если он находится не в среде чистого водорода. В противном случае ϵ -гидрид быстро разлагается при комнатной температуре до тех пор, пока не будет достигнут приблизительный состав $TiH_{1,74}$. Этот состав принимает

структуру флюорита и называется δ -формой, и только очень медленно термически разлагается при комнатной температуре до тех пор, пока не будет достигнут приблизительный состав $TiH_{1,47}$. В это время начинают появляться включения α -фазы с гексагональной плотной упаковкой, как у чистого титана.

Различные этапы описаны в таблице 3. α -Титан имеет гексагональную плотноупакованную (ГПУ/hcp) структуру при комнатной температуре. Первоначально водород занимает тетраэдрические междуузлия в титане. Когда отношение H/Ti приближается к 2, материал принимает β -форму в гранцентрированную кубическую (ГЦК/fcc), δ -форму, причем атомы H в конечном итоге заполняют все тетраэдрические узлы, давая предельную стехиометрию TiH_2 . Если гидрид титана содержит 4,0% водорода при температуре ниже 40 °С, он превращается в гранцентрированную тетрагональную (ГЦТ/fct) структуру, называемую ϵ -титаном [89].

На рис. 8 показана фазовая диаграмма и изобары температура-состав системы Ti-H. Пунктирные линии на рисунке представляет тенденцию изменения температуры/концентрации водорода, измеренную в процессе термодесорбции, начиная с различных начальных концентраций водорода. На рис. 9 показана изотермы «давление-состав» системы Ti-H.

Таблица 3. Кристаллографические данные система Ti-H [90].

Фаза	Структура	Символ Пирсона	Пространственная группа	Strukturbericht обозначение	Параметры решетки
α	ГПУ	<i>hP2</i>	<i>P6₃/mmc</i>	A3	$a = 0,2951$ нм; $c = 0,4740$ нм
β	ОЦК	<i>cI2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>	A2	$a = 0,3317$ нм при 1357К
δ	ГЦК	<i>cF12</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	C1	$a = 0,4397$ нм
ϵ	ГЦТ	<i>tI6</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>L2_b</i>	$a = 0,4528$ нм; $c = 0,4279$ нм при 79К
Метастабильные фазы					
γ	ГЦТ	<i>tP6</i>	<i>P4₂/n</i>	-	$a = 0,421$ нм; $c = 0,460$ нм

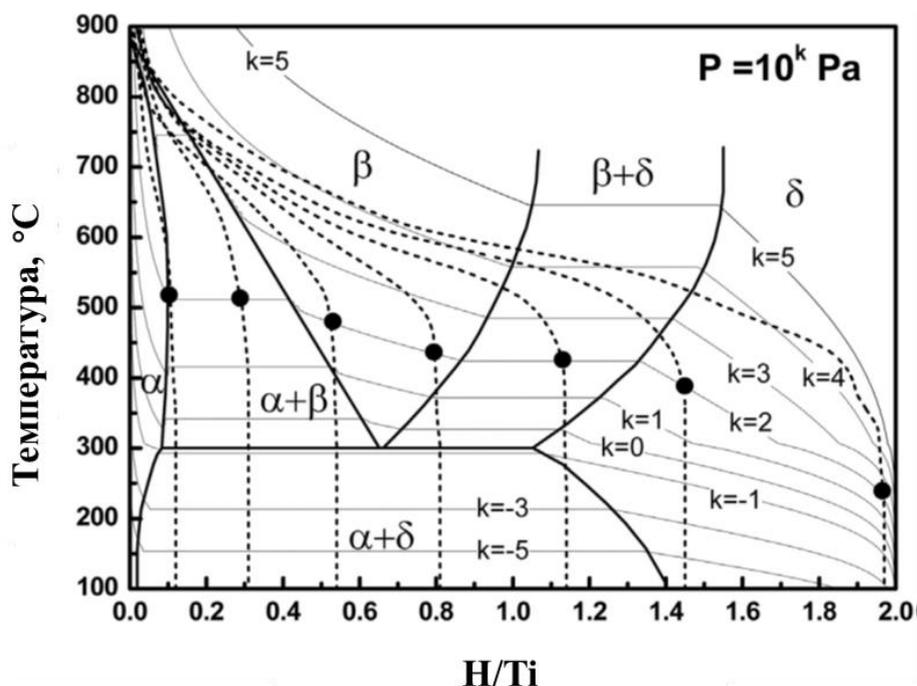


Рисунок 8. Диаграмма фазовых состояний в системе Ti-H [91].

Короткие пунктирные линии представляют собой тенденции изменения температуры/концентрации водорода для различных начальных концентраций водорода, полученные из термодесорбционных измерений. Точки представляют температуры, соответствующие $P_{eq} = 10^2 \text{ Pa}$.

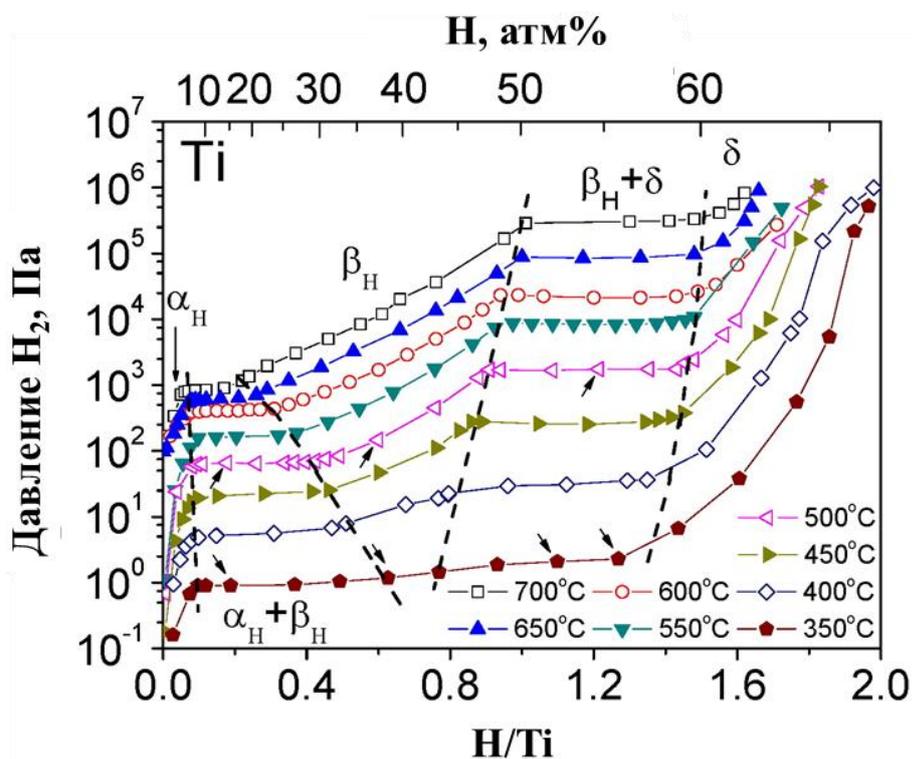


Рисунок 9. Изотермы давление-состав системы Ti-H в диапазоне 350-700 °C [92, 93].

1.4.2 Водород в цирконии

Цирконий активно поглощает водород при температуре, когда еще нет взаимодействия циркония с кислородом [94]. Результатом поглощения водорода сплавом циркония является коррозия, так что поведение циркония и циркониевых сплавов в атмосфере водорода или паров воды имеет важное инженерное значение. Растворимость водорода в циркониевых сплавах является очень ограниченной, избыточный водород в твердом растворе будет выпадать в осадок в виде фазы гидрида циркония [51]. Так как эта фаза является хрупкой, в особенности, при температуре ниже 150°C, наибольшее влияние на проблемы в изменении механических свойства изделий оказывает повышение их хрупкости. В топливных элементах для ядерных реакторов с водяным охлаждением сплава циркония (Zr1%Nb), поглощение водорода неизбежно. Таким образом, хрупкое повреждение оболочки является актуальной проблемой при перегреве активной зоны реактора [95].

Для того, чтобы лучше понять поведение водорода в цирконии, используется диаграмма фазовых состояний в Zr-H. Данная диаграмма постоянно уточняется, несмотря на то, что в настоящее время хорошо отработана методика расчета положения линий (границ раздела) на фазовой диаграмме. Диаграмма фазовых состояний и изотермы давление-состав в системе Zr-H представлена на рисунке 10 и 11.

Таблица 4. Кристаллографические данные [61, 96].

Фаза	Формула	Структура	Символ Пирсона	Пространственная группа	Точечная группа	Параметры решетки
α -Zr	Zr	ГПУ	<i>hP2</i>	<i>P6₃/mmc</i> (№194)	$D_{ch}^1; 6/mmm$	$a = 0,3232$ нм; $c = 0,5147$ нм
β -Zr	Zr	ОЦК	<i>cI2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i> (№229)	$O_h^9; m\bar{3}m$	0,36090 нм при 862°C, 0,35453 нм при 20°C
δ	ZrH _{1,66}	ГЦК	<i>cF14</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i> (№225)		0,4781 нм
ϵ	ZrH ₂	ГЦТ	<i>tI6</i>	<i>I4/mmm</i> (№139)	$D_{4h}; 4/mmm$	$a = 0,3520$ нм; $c = 0,4450$ нм
Метастабильные фазы						
γ	ZrH	ГЦТ	<i>tP6</i>	-	-	$a = 0,3520$ нм; $c = 0,4450$ нм

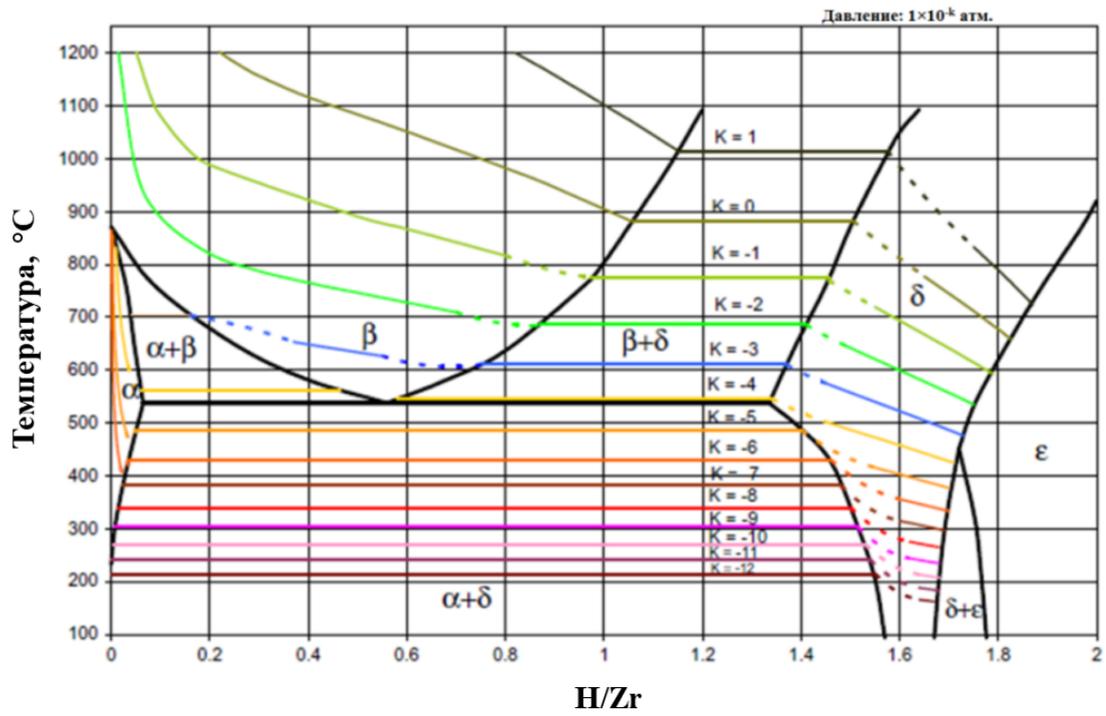


Рисунок 10. Диаграмма фазовых состояний в системе Zr-H [34].

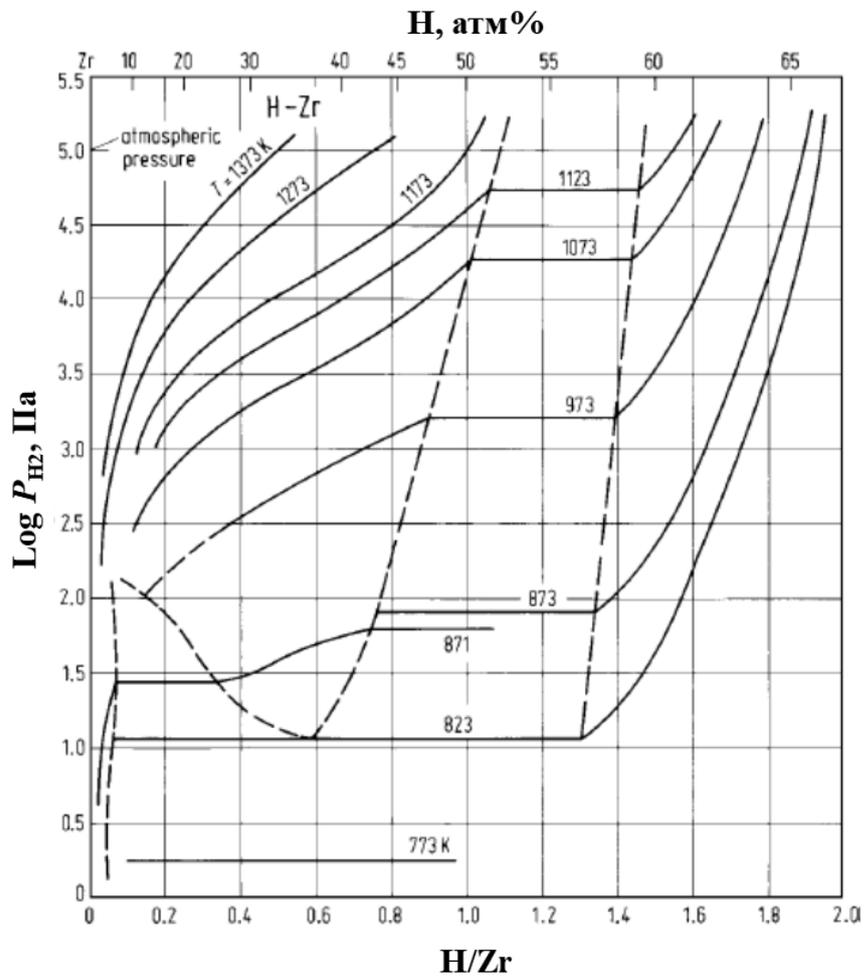


Рисунок 11. Изотермы давление-состав системы Zr-H [97]

Kearns [98] провел систематизацию и анализ сведений по термической растворимости водорода в Zr, полученных при исследовании абсорбции и диффузии водорода в цирконии при изотермических условиях, и получил следующее уравнение, описывающее температурную зависимость концентрации водорода на границе:

$$C_H^{\alpha/\alpha-\delta} (\text{ppm}) = 1,61 \cdot 10^5 \exp(-37447/RT),$$

Где $C_H^{\alpha/\alpha-\delta}$ – концентрация водорода на границе $\alpha/\alpha-\delta$ (ppm); R – газовая постоянная ($R = 8,314462$ Дж/(моль·К)).

В высокотемпературном β -Zr (ОЦК) растворяется вплоть до ~ 50 ат. % водорода [97].

Систематизация и критический анализ изотермических кривых абсорбции с эмпирической подгонкой положения линий на фазовой диаграмме проведены Zuzek и др. [97].

Большое внимание уделяется созданию баз данных для термодинамического описания фаз и расчету фазовой диаграммы системы Zr-H. Для описания термодинамического состояния твердых растворов и гидридов циркония используется подрешеточная модель Хиллерта-Стаффанссона [99], в которой твердые растворы водорода в цирконии и гидриды рассматриваются как соединения с двумя подрешетками, первая из которых полностью заполнена атомами металла (Zr), а вторая - атомами внедрения (H) и вакансиями, которые обозначаются V_H . Используемые методы расчета и термодинамические параметры фаз, образующихся в системе Zr-H, обычно принимаются за основу при проведении термодинамических расчетов [100].

1.4.3 Водород в никеле и палладии

Системы металл-водород Ni-H и Pd-H представляют особый интерес с фундаментальной и прикладной точек зрения. [101]. Палладий и никель используются во многих водородных технологиях, таких как сплавы для хранения водорода [102, 103], обнаружение водорода [104], очистка [105], разделение

изотопов и накопитель или электрод для никель-металл-гидридных батарей [106, 107].

По сравнению с Ti и Zr металлы Ni и Pd могут абсорбировать водород при более низкой температуре, не вызывая изменения кристаллической решетки. Фазовые диаграммы системы Ni-H и Pd-H, полученные методом Calphad по экспериментальным данным, представлены на рис. 12 и 14.

В то же время, из-за простых систем фазового перехода системы Ni-H и Pd-H в невысокотемпературной области, их изотермы давление-состав (рис. 13 и 15) больше соответствуют классической диаграмме PCI, упомянутой выше (рис. 3б).

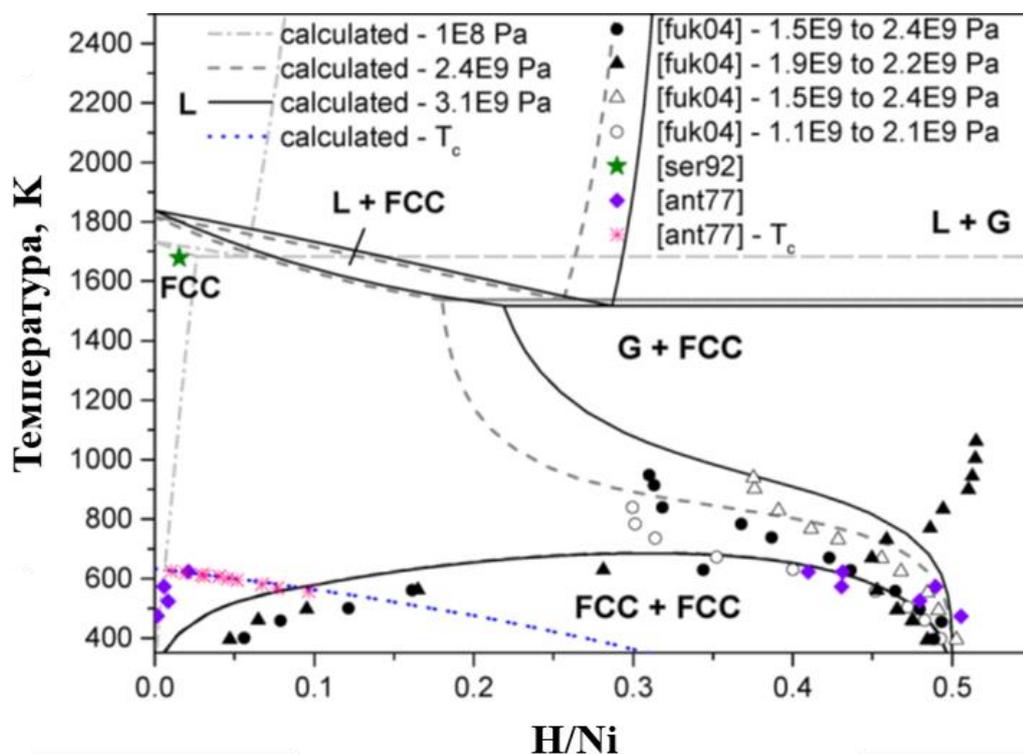


Рисунок 12. Диаграмма фазовых состояний в системе Ni-H при различных давлениях [108]. Экспериментальные данные растворимости в насыщенной водородом ГЦК (fcc) фазе, измеренные на гидрированном образце во время охлаждения (пустые символы) или нагревания (закрашенные символы).

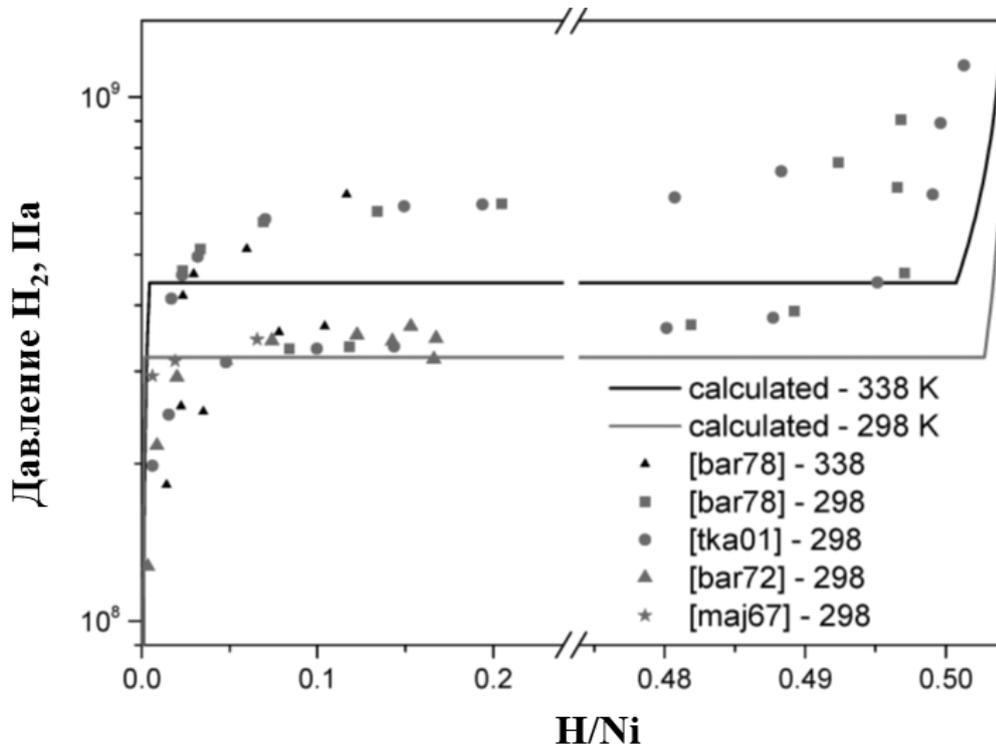


Рисунок 13. Изотермы давление-состав системы Ni-H, измеренные в процессе абсорбции и десорбции водорода при 25 и 65 °C [108].

Ni и Pd изоэлектронны, и фазовые диаграммы систем Pd-H и Ni-H схожи: они соответствуют твердому раствору водорода, занимающему октаэдрические узлы гранцентрированной кубической (ГЦК/fcc) металлической решетки. Это было показано как экспериментально, так и теоретически [101]. В обеих системах присутствует разрыв смешиваемости, наблюдаемый при атмосферном давлении в Pd-H и выше 340 МПа в Ni-H. Это соответствует двухфазному равновесию между бедной водородом α ($H/Ni < 0,04$; $H/Pd < 0,02$ при комнатной температуре) и богатой α' ($H/Ni > 0,49$; $H/Pd > 0,58$ при комнатной температуре) фазами с одинаковой ГЦК-структурой (рис. 13 и 15).

Из-за различные структуры гидрид Ni имеет узкое стехиометрическое соотношение ($H/Ni < 0,5$ при 10^9 Па и комнатной температуре). При комнатной температуре наиболее стабильная форма Ni является α -никель с гранцентрированной кубической (ГЦК/fcc) структурой. Это относительно мягкий металлический материал, который может растворять только очень

небольшую концентрацию водорода (не более 0,002% по весу при 1455 °С и 0,00005% при 25 °С) [109].

Кристаллографически отчетливая фаза гидрида никеля β -фазы получается под высоким давлением водорода 600 МПа при 25 °С [4], или при насыщении по электролитическому методу [110]. Кристаллическая форма гидрида никеля β -фазы гранцентрированная кубическая (ГЦК/fcc). Атомные отношения H/Ni составляют до 1, причем водород занимает октаэдрическую позицию. Плотность β -гидрида 7,74 г/см³, серый цвет [111].

При плотности тока 10 мА/см² в 0,5 моль/л серной кислоты и тиомочевины, поверхностный слой никеля превратится в гидрид. На поверхности появляются трещины длиной до миллиметра. Направление растрескивания находится в плоскости {001} исходных кристаллов никеля. Постоянная решетки гидрида никеля составляет 3,731 Å, что на 5,7% больше, чем у чистого никеля [110]. Гидрид никеля β -фаза (H/Ni близко к 1) нестабильна и теряет водород при давлениях ниже 340 Мпа [109].

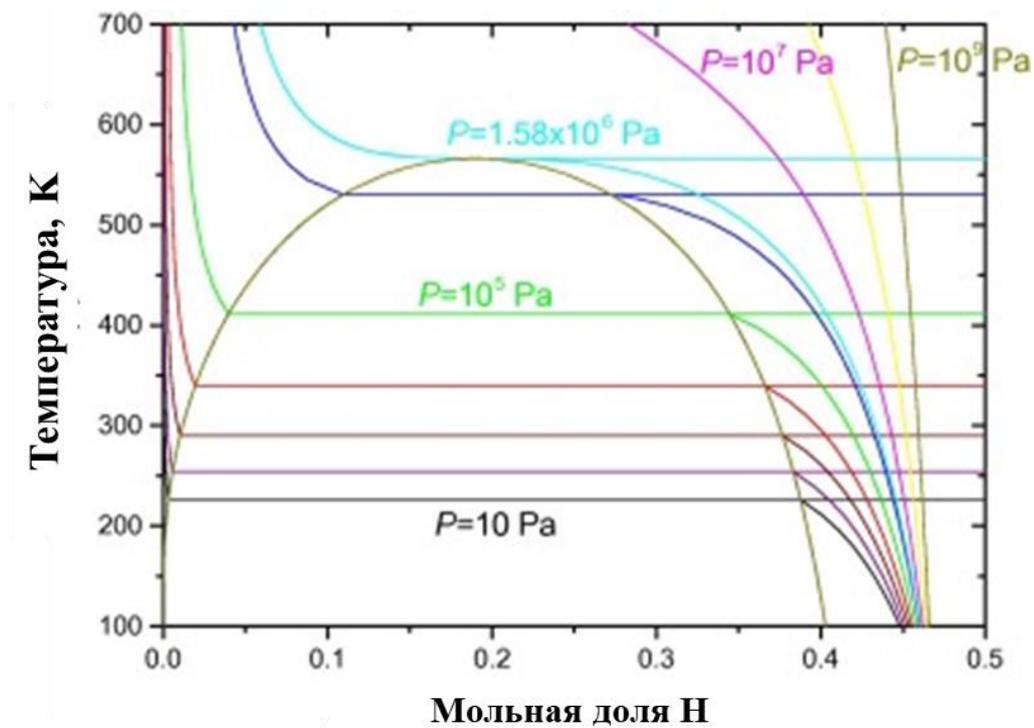


Рисунок 14. Диаграмма фазовых состояний в системе Pd-H, рассчитанная по термодинамическим данным при различных давлениях $P = 10$ - 10^9 Па [112].

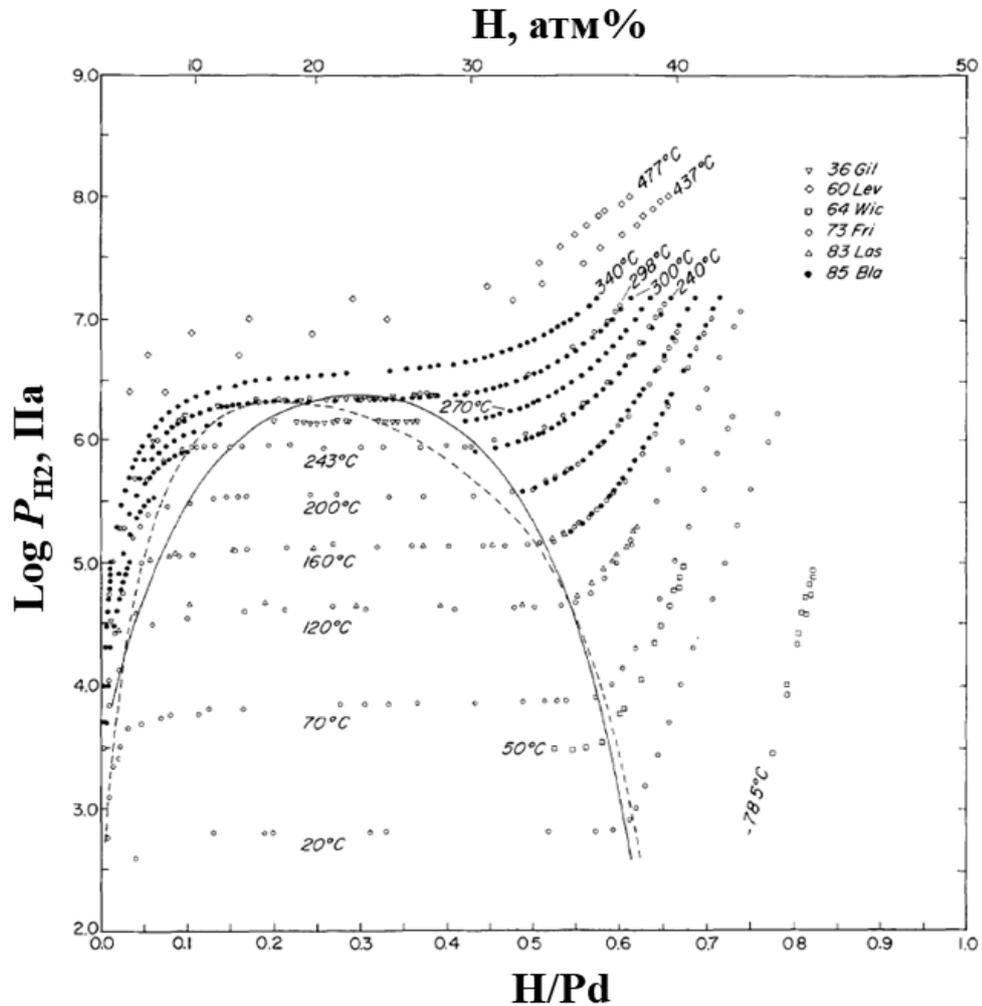


Рисунок 15. Изотермы давление-состав системы Pd-H [113].

Для Pd поглощение водорода дает две разные фазы α - и β -фазы, каждая из которых содержит атомы палладия в гранцентрированной кубической (ГЦК/fcc) решетке, которая имеет ту же структуру, что и чистый Pd. При низких концентрациях водорода до PdH_{0.02} (α -фаза) решетка палладия немного расширяется, от 388,9 до 389,5 мкм. Выше этой концентрации появляется β -фаза с постоянной решетки 402,5 мкм. Обе фазы сосуществуют до PdH_{0.58}, когда альфа-фаза исчезает [113]. Исследования дифракции нейтронов показали, что атомы водорода случайным образом занимают октаэдрические промежутки в решетке Pd.

Предел поглощения при нормальном давлении составляет PdH_{0,7}, что указывает на то, что примерно 70% октаэдрических промежутков занято [114]. При низкотемпературном (77K) насыщении водорода из газовой фазы или по электролитическому методу, атомное отношение H/Pd может достигаться близко

к 1 [115], когда октаэдрические промежутки заполняются полностью. Для Pd поглощение водорода обратимо, и водород быстро диффундирует через решетку металла.

1.5 Постановка задачи

В последние годы из-за потребности в новой энергии без углеродного следа и применения водорода в качестве энергоносителя было проведено множество экспериментов и теоретических исследований системы металл-водород. Эти исследования объясняют фазовый переход и процесс диффузии водорода в объеме металла и процесс десорбции с поверхности, а также состояние водорода в различных металлах.

Эти исследования показывают:

1. Водород существует в виде твердого раствора и гидрида в металлах, и равновесие реакции следует уравнению Вант-Гоффа.

2. При десорбции водорода из металлов образующих с водородом твердый раствор следует учитывать следующие процессы:

- Диффузию водорода твердого раствора из объема металла к поверхности за счет градиента концентрации;

- Диффузию атомов водорода из подповерхности к поверхности, рекомбинацию на поверхности атомов водорода в молекулы, и десорбцию молекул водорода;

Установлено, что:

3. Диффузия водорода в металлах подчиняется уравнению диффузии, а скорость диффузии определяется коэффициентом диффузии и энергией активации диффузии.

4. Водород рекомбинирует в молекулярную форму на поверхности металла и десорбируется, а рекомбинация и десорбция водорода с поверхности металла может лимитировать диффузионный выход водорода на поверхность металлов.

5. По сравнению с Ni и Pd необходимо учитывать разложение гидрида при изучении десорбции водорода из Ti и Zr.

Таким образом, необходимо всесторонне рассмотреть все процессы водорода в объеме и на поверхности металла, а также провести сравнительное исследование процесса десорбции водорода из различных металлов.

Целью исследования является изучение и моделирование метода термостимулированного газовыделения в вакуум из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов в режиме равновесного линейного нагрева и неравновесного радиационного и джоулева нагрева для определения параметров взаимодействия водорода с гидридообразующими Ti, Zr и формирующими твердые растворы Ni, Pd переходными металлами.

Глава 2. Методы и установка 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.

Выбор материалов определялся их актуальностью в задачах ядерной, термоядерной и водородной энергетики, существенно различными гидридо-образующими свойствами между металлами четвертой и десятой (VIII) групп периодической таблицы Менделеева. Форма и толщина образцов обеспечивала простоту эксперимента, аналитического и численного моделирования адсорбционных и диффузионных процессов взаимодействия водорода с металлами.

Образцы проходили предварительную шлифовку и полировку поверхности с использованием шлифовальных бумаг. Насыщение водородом образца происходит электрохимическим методом в 0,1–1,0 М растворе серной кислоты или методом Сивертса при температуре (600 °С) и высоком давлении (2 атм).

Для изучения процессов диффузионного выхода водорода из плоских металлических пластин были выполнены эксперименты по термо- и радиационно-стимулированному газовыделению (ТСГВ и РСГВ) водорода из образцов различной толщины в вакуум ($<10^{-5}$ Па). Регистрация выхода водорода при ТСГВ осуществлялась квадрупольными масс-спектрометром.

2.1 Методы насыщения водородом

Самым распространенным методом насыщения металлических образцов водородом до больших концентраций является, наводороживание из газовой (водородной) атмосферы при высоком давлении и температуре (метод Сивертса). Насыщение образцов водородом методом Сивертса осуществлялось на установке PCI «Gas Reaction Controller» [116-118].

Не менее известным способом является электролитическое насыщение металлов и полупроводников водородом (катодное насыщение). Электролитическое наводороживание позволяет добиться концентрации ионов водорода на катоде, эквивалентной давлению в сотни атмосфер при комнатной температуре или очень высокой температуре при атмосферном давлении [119]. Электролитическое насыщение проводилось в 0,1–1,0 М растворе H_2SO_4 в течение 0,5–72 часов при плотности тока 0,02–0,2 А/см² и нормальных условиях.

2.1.1 Насыщение водородом из газовой фазы (Метод Сивертса)

Метод Сивертса – основан на непосредственном определении объема газа, поглощенного металлом при известных условиях. Принципиальная схема установки, применяющейся в этом случае, состоит из реакционного сосуда, содержащего образец металла, нагретого до заданной температуры, и измерительной системы, включающей вакуумметр, барометрическую трубку или другое устройство для измерения давления. Реакционная система подключается к вакуумным насосам и к источнику газа, растворимость которого предполагают измерить.

В подготовленную к опыту реакционную систему впускают измеренное количество газа. Если объем системы и распределение температур в ней известны, то по газовым законам может быть рассчитано начальное давление в системе. Конечное давление измеряется непосредственно после окончания поглощения. По разности начального и конечного давлений определяется объем поглощенного газа.

В тех случаях, когда ограничиваются измерением растворимости при атмосферном давлении, количество газа в реакционной системе по мере его поглощения пополняется из измерительной бюретки. Аналогичным образом можно определять растворимость газа и при различных давлениях, подавая в реакционную систему известный состав смеси азота или водорода с аргоном.

В нашем исследовании, насыщение образцов водородом по методу Сивертса (из газовой атмосферы) осуществлялось на установке PCI «Gas Reaction

Controller», схема установки представлена на рис. 16. Согласно этому методу, образец помещается в рабочую камеру 7 и камера откачивается до $\sim 10^{-3}$ торр с последующим заполнением рабочего объема чистым водородом, после чего производится нагрев камеры, приводящий к увеличению давления водорода. Для большинства металлических материалов наводороживание на самом деле не происходит (или происходит очень медленно) в такой установке при нормальной температуре и давлении. Согласно диаграмме PCI, при увеличении давления водород имеет более высокую равновесную растворимость в металлах, а при повышении температуры, хотя равновесная концентрация будет уменьшаться, но скорость растворения водорода и образования гидридов может быть значительно увеличенным.

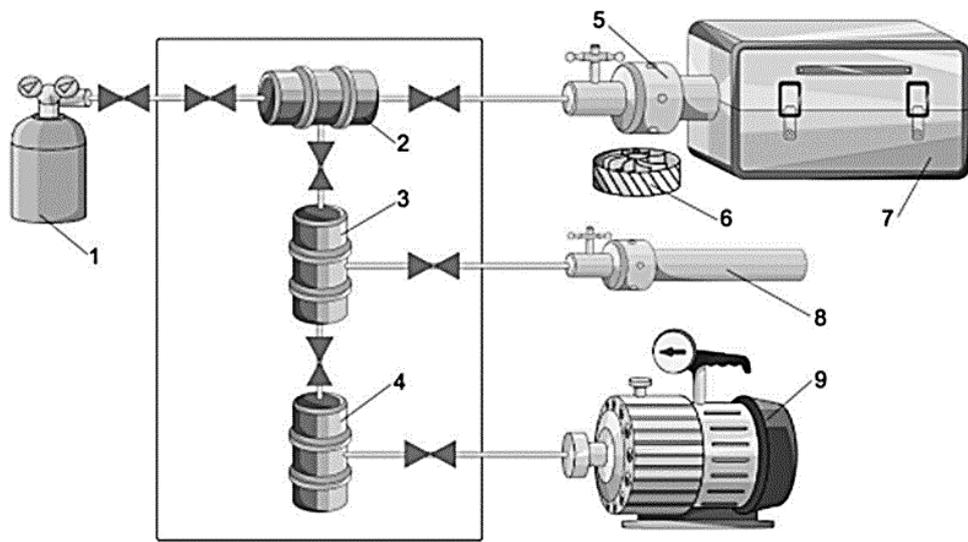


Рисунок 16. Схема автоматизированного комплекса «Gas Reaction Controller»: 1 – генератор водорода; 2, 3, 4 – каналы подачи/откачки водорода; 5 – большая камера (175 см^3); 6 – вентилятор; 7 – печь; 8 – малая камера (2 см^3); 9 – вакуумный насос.

Комплекс «Gas Reaction Controller» позволяет определять массовое содержание водорода во время насыщения в рабочей камере с помощью вакуумных датчиков, что позволяет получать данные по сорбции-десорбции газов. Термостимулированная десорбция газов регистрируется квадрупольным масс-спектрометром.

2.1.2 Электролитическое насыщение водородом

Электролитическое наводороживание аналогично высокотемпературному наводороживанию (по методу Сивертса). Путем подбора концентрации электролита, плотности тока и времени экспозиции можно добиться такой концентрации ионов водорода на катоде, которая в отношении эффекта наводороживания эквивалентна давлению в тысячи атмосфер при комнатной температуре или очень высокой температуре при нормальном давлении. Кроме того, электрическое поле способствует более энергичному внедрению водорода в решетку металла.

Высокие концентрации водорода в металлах и сплавах при электролизе определяют следующие факторы:

1. Состав и состояние электролита;
2. Состояние и форма поверхности наводороживаемого металла;
3. Химический состав и структура металла;
4. Наличие напряжений и деформаций;
5. Время наводороживания;
6. Условия, препятствующие десорбции водорода.

Плотность тока при наводороживании определяет интенсивность миграции ионов водорода к катоду. Электролитическое насыщение проводилось в 0,1–1M растворе H_2SO_4 в течение $t = 0,5–72$ часов при плотности тока $j = 20–500$ mA/cm^2 при комнатной температуре.

Установка для электрохимического насыщения водородом металлических образцов состоит из электролитической ячейки с блоком для крепления образцов и анодом, выполненным из платины и стабилизированного источника тока GPS-1830D. Катодом в электролитической ячейке служит насыщаемый водородом образец. Выходной ток плавно регулируется от 0 до 3 А. Предел допускаемой погрешности установки выходного тока не превышает 2 %.

Электролитическое наводороживание при малых токах и длительном насыщении способствует более равномерному распределению водорода в объеме

образца и может быть использовано при исследовании выхода водорода лимитированного процессами диффузии.

2.2 Экспериментальные методы: ТСГВ и РСГВ

2.2.1 Термостимулированное газовыделение (ТСГВ)

Взаимодействие между материалом и водородом играет важную роль во многих областях науки и техники. Хотя хорошо известно, что водород может вызвать серьезное ухудшение свойств материала, до сих пор ведутся серьезные споры о том, почему эти материалы подвержены повреждениям, связанным с водородом. Это противоречие является следствием сложного характера воздействия водорода на материалы при их взаимодействии; вопросы связаны с растворимостью водорода, возможным образованием гидридов, подвижностью водорода, влиянием водорода на стабильность существующих фаз, взаимодействием между водородом и микроструктурными дефектами. Для углубления знаний по этим темам решающее значение имеет тщательная характеристика присутствия и поведения водорода. Для этой цели широко использовался метод термостимулированного газовыделения (ТСГВ, thermal desorption spectroscopy (TDS)).

Первоначально ТСГВ был разработан для предоставления информации о исследованиях кинетики адсорбции и десорбции адсорбционных слоев и для определения состояний связывания абсорбатов или термической эволюции слоя адсорбата, как было описано Шлихтингом и Мензелем [120]. Те же авторы применили этот метод для изучения кинетики адсорбции или десорбции Ne, Ar, Kr и Xe на поверхностях Ru (001). Что касается проблемы водорода, этот метод использовался как для поверхностных, так и для объемных измерений.

ТСГВ используется для оценки распределения водорода в металлической кристаллической решетке, более конкретно для оценки способности захвата водорода различными микроструктурными характеристиками или дефектами, такими как границы зерен, дислокации и частицы второй фазы.

ТСГВ является неизотермическим методом и обычно используется для изучения кинетического механизма, адсорбционных и десорбционных характеристик абсорбированного водорода в металлах путем изучения термодесорбционных кривых выделяющегося водорода при заданном режиме программируемого нагрева: импульсный, линейный, стационарный, знакопеременный. Во время нагрева плотность потока газа, десорбирующегося из образца, регистрируется масс-спектрометром.

Зависимость плотности потока изотопов водорода десорбирующегося из образца от температуры, дает спектр TDS. Спектр TDS обычно состоит из нескольких термодесорбционных пиков, обусловленных разнообразием мест локализации водорода в образце (объем, поверхность, межфазовые границы, дефекты различной размерности), фазовых состояний водорода в металле (гидриды, растворы), и особенностями выбранного режима нагрева.

В наших исследованиях были выбраны различные режимы (термический нагрев и нагрев переменным током) линейного нагрева металлических образцов, насыщенных изотопами водорода. Различные режимы нагрева и скорости линейного нагрева позволяли разделить лимитирующие стадии и физические процессы в спектрах термогазовыделения (адсорбция, десорбция, диффузия) и облегчали моделирование и реализацию аналитической и численной аппроксимации термодесорбционных процессов.

2.2.2 Радиационно-стимулированное газовыделение (РСГВ)

Информация, получаемая с помощью электронно-стимулируемой десорбции (ЭСД), отлична от термодесорбционной, хотя в принципе, пороговые энергии таких процессов и распределения десорбированных частиц по энергии дают ту же информацию о связанном состоянии, что и при термодесорбции. Частотные факторы и энергии активации десорбции для различных состояний адсорбции иногда на одной и той же поверхности оказываются значительно (на несколько порядков величины) отличающимися друг от друга. Например, частицы, адсорбированные на дефектах и регулярных узлах решетки. Это

означает, что в спектрах ЭСД могут преобладать сигналы от частиц, находящихся на поверхности в малых концентрациях, при этом измерение ЭСД может быть ценным способом слежения за заполнением таких состояний [121].

Миграция, диффузия и выход водорода и его изотопов из металлов и сплавов изучались, в основном, при равновесном термическом воздействии. Однако проведенные исследования показали, что неравновесная миграция и выход водорода и его изотопов наблюдаются и при воздействии на металлы электронного пучка в допороговой области. Обнаружено, что в металл-водородных соединениях водороду принадлежит активирующая роль, и это связано с запасанием подводимой электронным пучком энергии в долгоживущих ($>10^{-10-12}$ с) квазиизолированных колебательно-возбужденных состояний водорода и его изотопов.

Исследования динамики процессов выхода водорода и его изотопов из металлов и сплавов в ходе облучения представлены в работах [74, 122-124]. В работе [122] образцы из нержавеющей стали насыщались электролитически и из газовой фазы, что позволило изучить газовыделение с атомарно чистой поверхности. Результаты экспериментального исследования газовыделения под действием электронного пучка с энергией 20-40 кэВ и значениями токов 10, 20, 50, 100, 150 мкА/см² показали, что средняя скорость выхода водорода под действием электронного пучка растет сверхлинейно с увеличением тока пучка. В этих измерениях температура внешней стороны образца под действия электронного пучка не поднималась выше 60°C. Равновесный выход водорода при данных температурах в отсутствие электронного пучка незначителен.

Обнаружено также, что линейный нагрев с одновременным воздействием электронного пучка сопровождается у всех образцов сдвигом температурного максимума интенсивности в низкотемпературную область. Так, у нержавеющей стали [74, 119] максимум газовыделения при линейном нагреве без воздействия электронным пучком приходится на 180 °С, с пучком – на 80 °С.

Изучение неравновесного выхода водорода и дейтерия из металлов при облучении электронами показало эффективность этого вида стимуляции. Так,

облучение палладия, насыщенного водородом увеличивает в тридцать раз скорость выхода водорода по сравнению с термически равновесным нагревом [124, 125].

2.2.3 Термостимулированное газовыделение при нагреве электрическим током

Разница между термогазовыделением при нагреве электрическим током и термогазовыделением при внешнем нагреве заключается в том, что процесс линейного нагрева металла электрическим током, связан с направленным движением электронов низкой энергии. Из-за больших сечений рассеяния электронов проводимости на атомах водорода, возможность передачи энергии от электрона легкому примесному атому при каждом столкновении значительно выше, чем тяжелому атому или фононам за счет рассеяния. При плотностях тока проводимости $\sim 40 \text{ А} \cdot \text{см}^2$, как и в наших экспериментах, удельное сопротивление составляет $120 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ($300 \text{ }^\circ\text{C}$), плотность свободных электронов вблизи уровня Ферми $6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, подводимая плотность энергии достаточна, чтобы нагреть проводник до температур, соответствующих равновесному термостимулированному диффузионному выделению водорода из металлов.

В этих условиях наличие легкой подвижной водородной атмосферы в металлах Ni, Pd не образующих гидридов, создает условия для реализации процессов неравновесного выделения водорода из металлов: электромиграция [126], стимулирующие эффекты проявляющиеся в баллистической электронной эмиссионной спектроскопии и анализе с помощью сканирующего туннельного микроскопа [127, 128], электромагнитные стимулирующие эффекты в ИК-диапазоне [129].

А в металлах, где атомы водорода закреплены в решетке химической связью (например, в металлах, образующих гидрид: Zr, Ti), электроны с низкой энергией не могут вызвать разрыв связи М-Н и значительного смещения пика десорбции в низкотемпературную область, вызванный прохождением электрического тока, не произойдет. А при радиационно-стимулированном газовыделении металлы

нагреваются электронным пучком с энергией в десятки кэВ, легкий электрон может передавать протону энергию, достаточную для разрыва химической связи, и стимулировать не только низкотемпературный выход молекулы водорода из металлов, но и также десорбцию атомов водорода и испускание протонов [17].

2.3 Установка для исследования ТСГВ и РСГВ

Установка (рис. 17) для исследования термо- и радиационно-стимулированного выхода водорода из металлов размещается на цельносварной станине (20 на рис. 17) 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).

2.3.1 Вакуумная система

Вакуумная система состоит из трех ступеней откачки. Первая ступень - форвакуумный насос Anest Iwata ISP-500C (безмасляный спиральный вакуумный насос (13 на рис. 17) откачивает систему от атмосферного давления до низкого вакуума (менее 1 Па), вторая ступень - насос Adixen АТН300 (гибридный турбомолекулярный насос, максимальное давление на входе 10 Па (12 на рис. 17) откачивает экспериментальную зону до высокого вакуума ($<10^{-5}$ Па), насос третьей ступени Shimadzu TMP-303M (турбомолекулярный насос, максимальное давление на входе 1,3 Па (11 на рис. 17) специально используется для поддержания высокого вакуума в электронной пушке. Минимальное давление вторичного и третичного насосов может достигать 10^{-8} Па, чтобы гарантировать, что все аналитические камеры находятся в состоянии высокого вакуума $<10^{-5}$ Па.

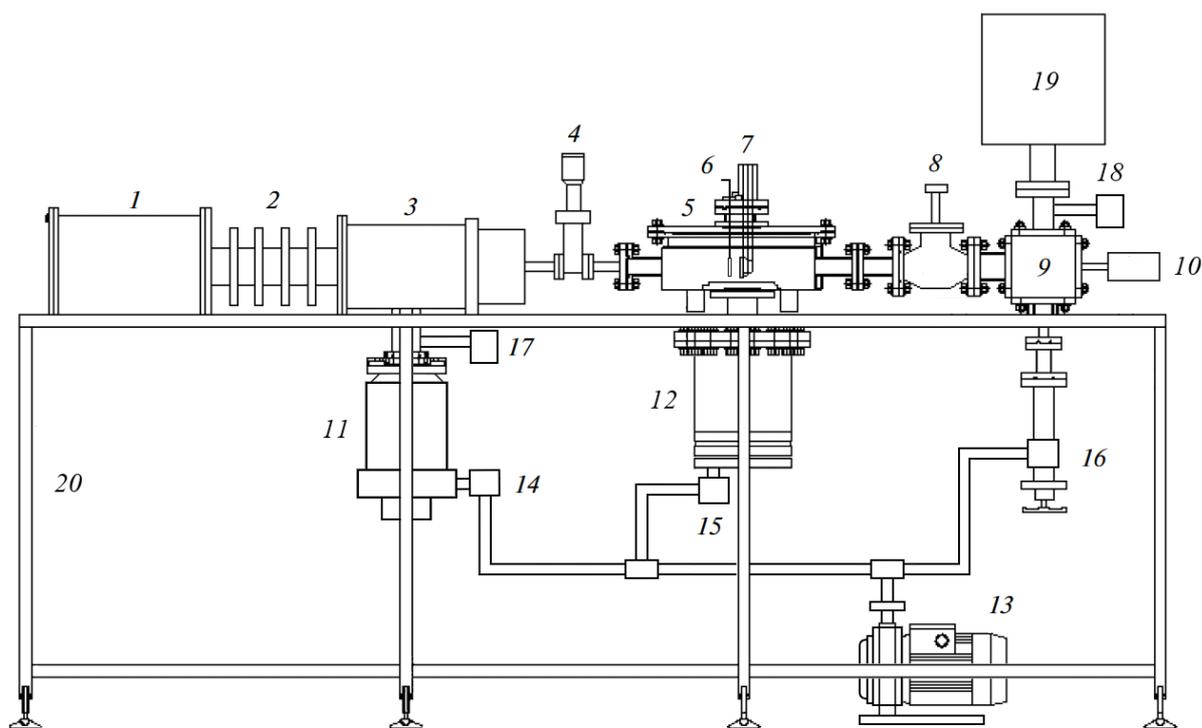


Рисунок 17. Схема установки для исследования термо- и радиационно-стимулированного газовыделения. Экспериментальная система: 1 – блок питания электронной пушки; 2 – изолятор электронной пушки; 3 – вакуумная камера для электронной пушки; 4 – высоковакуумный затвор; 5 – камера; 6 – вольфрамовая фольга для измерения тока электронов; 7 – ячейка для исследования радиационно-стимулированного газовыделения; 8 – высоковакуумный вентиль; 9 – камера; 10 – ячейка для исследования термостимулированного газовыделения. Вакуумная система: 11 – турбомолекулярный насос Shimadzu TMP-303M; 12 – гибридный турбомолекулярный насос Adixen ATH300; 13 – безмасляный спиральный вакуумный насос Anest Iwata ISP-500C; 14, 15 – магнитные клапаны; 16 – высоковакуумный вентиль; 17, 18 – вакуумметры. Система контроля и измерения: 19 – масс-спектрометр (MX-7304, MKS RGA – Microvision Plus Residual Gas Analyzers); 20 – цельносварная станина.

Вакуумная система управляется контроллером, согласованным с каждым вакуумным насосом (ATH300: АСТ 600 ТН; TMP-303M: EI S04M), вакуумметром (СС-10 широкодиапазонный вакуумметр (18 на рис. 17), датчиками вакуума MKS HPS Serise 979B и MKS PDR900 (17 на рис. 17)). Подробные параметры вакуумных насосов приведены в таблице 5.

Таблица 5. Параметры вакуумных насосов.

Вакуумный насос		Anest Iwata ISP-500C	Adixen ATH300	Shimadzu TMP-303M
Тип		Безмасляный спиральный	гибридный турбомолекулярный	турбомолекулярный
Предельное разряжение, Па		≤ 1	$5 \cdot 10^{-8}$	10^{-8}
Максимальное давление на входе, Па		10^5	10	1.3
Скорость откачки	N ₂	500L/min	250 Л/с	320 Л/с
	He		215 Л/с	340 Л/с
Степень сжатия	N ₂	-	$>10^9$	$1 \cdot 10^9$
	He		10^5	$8 \cdot 10^4$
Скорость вращения, об/мин		-	42000	45000 rpm

2.3.2 Система управления и регистрации

Функциональная схема управления и регистрации представлена на рис. 18. Экспериментальный блок, используемый для исследования термо-десорбции, расположен с правой стороны экспериментальной установки (11–22 на рис. 18). Образец помещается в экспериментальную камеру (14 на рис. 18). В соответствии с тепловыми характеристиками и задачами проводимого исследования, изучаемый образец может быть помещен в металлической или кварцевой ячейке.

Снаружи измерительной ячейки (14 на рис. 18) находится съемный внешний нагревательный блок (12 на рис. 18), который состоит из кварцевой трубки с намотанной спиралью из хромоникелевого сплава. Спираль закрыта теплоизолирующим материалом. Блок нагрева программируется и управляется компьютерной программой, позволяя осуществлять линейный нагрев образца в диапазоне 20–1000 °C со скоростью 0,1–5 °C/с. Температура образца измеряется термопарой из хромель-алюмелевого сплава, расположенной между нагревателем (12 на рис. 18) и камерой (14 на рис. 18). В блоке для исследования термо-

газовыделения предусмотрена возможность включения внешнего магнитного поля, при изучении влияния магнитного поля на ТСГВ. При использовании экспериментальной камеры с кварцевой трубкой предусмотрено воздействие на образец светом внешней ртутной лампы для изучения воздействия ультрафиолета на стимулированную десорбцию изотопов водорода из систем газ-металл/неметалл и особенностей термогазовыделения при нагреве ультрафиолетом.

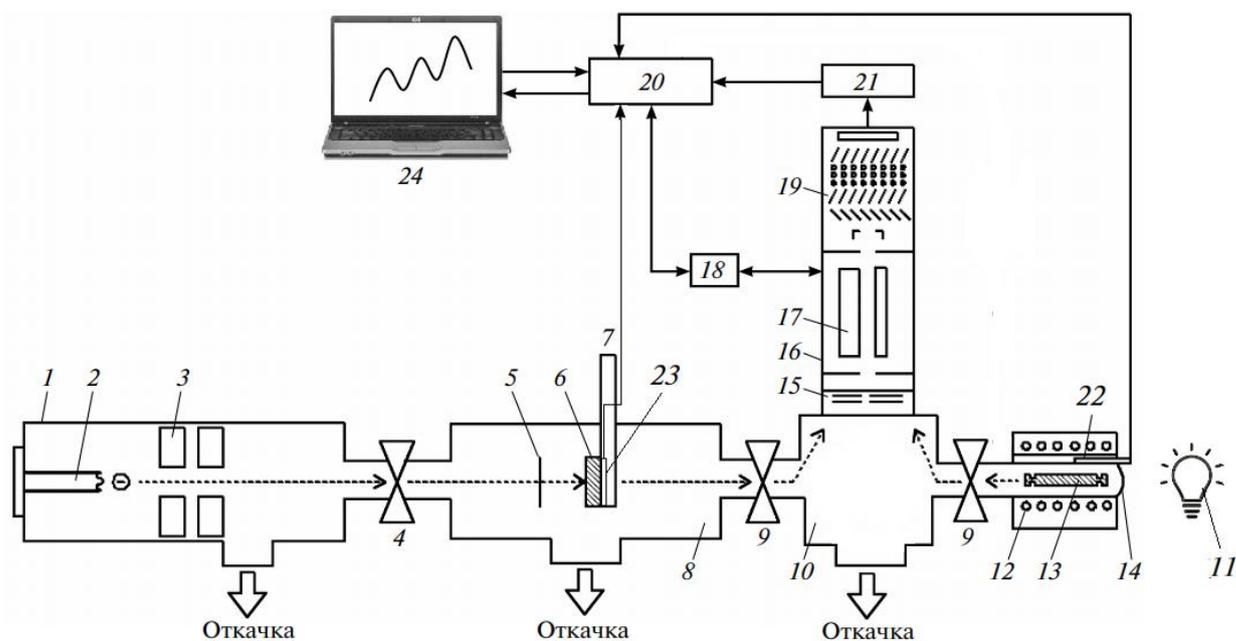


Рисунок 18. Функциональная схема экспериментальной системы. Системы контроля и измерения. 1 – электронная пушка, 2 – термокатод, 3 – электромагнитная фокусировка электронной пушки, 4 – затвор, 5 – вольфрамовый флажок для измерения тока электронов, 6 – образец для исследования радиационно-стимулированного 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.

Как показано на рис. 18, блок для исследования радиационно-стимулированного газовыделения (8 на рис. 18) расположен с левой стороны экспериментальной установки. Схема блока представлена на рис. 19. 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. Электронный ток измеряется непосредственно на образце. Плотность тока электронного пучка на образец регулируется фокусирующей системой (3). Поворотный флажок (5 на рис. 18) из вольфрамовой фольги, расположенной около образца, можно использовать для измерения тока электронного пучка, перекрытия электронного пучка, генерации тормозного рентгеновского излучения направляемого на образец (6 на рис. 17 и 5 на рис. 18).

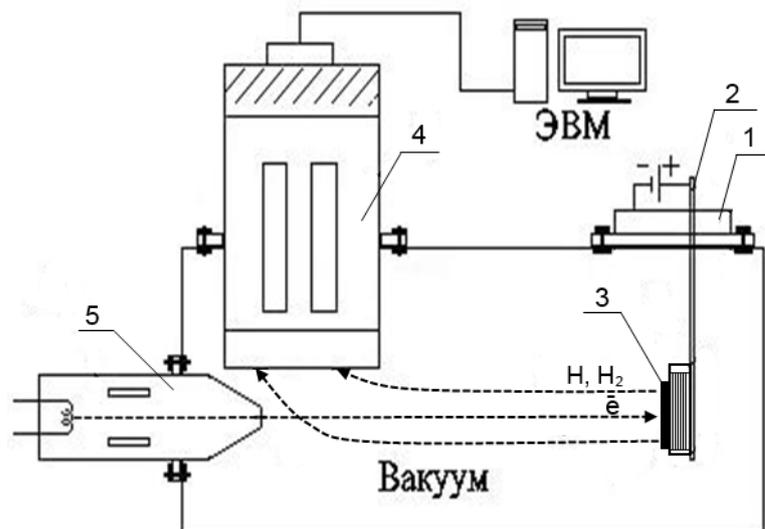


Рисунок 19. Схема установки для исследования радиационно-стимулированного газовыделения: 1 – съёмный фланец с нагревателем образца; 2 – источник питания нагревательного элемента; 3 – образец; 4 – масс-спектрометр; 5 – электронная пушка.

Блок для исследования радиационно-стимулированного газовыделения, оснащен внутренней нагревательной печью, который может линейно нагревать образец до ~ 500 °С. Температура образца измеряется термопарами с тыльной и

лицевой (облучаемой) стороны образца.

Используются три режима нагрева: линейный микронагревателем, электронным пучком, электронным пучком исходно разогретого до требуемой температуры образца с возможностью поддержания температуры образца постоянной. Режим выбирается в зависимости от задач эксперимента.

Блок для исследования термостимулированного газовыделения при нагреве переменным электрическим током и радиационно-стимулированного газовыделения в одной экспериментальной камере, позволяя осуществлять линейный нагрев образца до ~ 1000 °С в режиме постоянного или переменного (50Гц) тока (плотность тока до 120–420 А/см²).

2.3.3 Масспектрометрия и блок линейного нагрева

В установке, в зависимости от поставленной задачи использовался один из двух масс-спектрометров: квадрупольный масс-спектрометр MX-7304- (принцип действия масс-спектрометра MX7304 основан на разделении ионов по величине отношения массы к заряду в поперечном высокочастотном электрическом поле гиперболической формы.), либо квадрупольный масс-спектрометр – анализатор остаточной атмосферы MKS RGA – Microvision Plus Residual Gas Analyzers. Квадрупольный масс-спектрометр позволяет анализировать состав газовых смесей путем регистрации сигнала, пропорционального парциальным давлениям компонентов смеси. Измеряемые парциальные давления: до 10^{-11} Торр для моделей с цилиндром Фарадея, до 10^{-14} Торр для моделей с электронным умножителем (дооснащение масс-спектрометров электронным умножителем – пользовательская процедура, которая может проводиться без специального обучения при наличии комплекта необходимых запасных частей. Этот прибор, обладает минимальным температурным дрейфом и быстрым выходом на режим, обеспечивает высокоскоростное сканирование в широком диапазоне а.е.м. И мгновенным определением отклонения парциального давления газа.

Блоки линейного нагрева (7 и 12 на Рис. 18) и масс-спектрометр

управляться компьютерной программой. Температура образца и данные масс-спектрометра записываются одновременно. Система позволяет непрерывно и одновременно регистрировать относительную интенсивность до шести компонентов газа (рис. 20) с различными относительными молекулярными массами, выделяемых из образца в трех режимах нагрева, а временной шаг измерения может составлять всего 0,01 с.

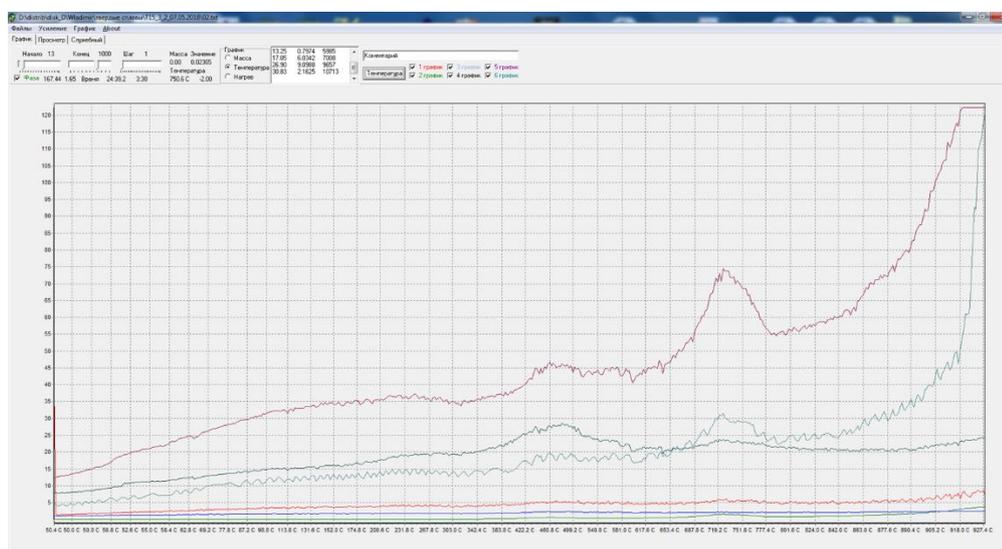


Рисунок 20. Интерфейс компьютерной программы для регистрации масс-спектров

Выводы

В этой главе представлены и сравниваются два метода насыщения водородом: электрохимический метод и метод Сивертса. Описаны основные блоки экспериментального оборудования, используемого для исследования термо-, джоулевого- и радиационно-стимулированного газовыделения. Все экспериментальное оборудование находится в состоянии высокого вакуума, чтобы гарантировать точность результатов экспериментов. Экспериментальное оборудование позволяет использовать различные режимы нагрева для изучения процесса десорбции металлов и регистрации экспериментальных данных в реальном времени с помощью масс-спектрометра, подключенного к компьютеру.

Глава 3. Экспериментальные результаты термо- и радиационно-стимулированного газовыделения водорода из Ti, Zr, Ni, Pd

При различных методах и условиях насыщения водородом водород адсорбируется в образце в разных состояниях, и присутствие гидридов в образце вызывает второй пик десорбции в спектре термогазовыделения.

В то же время различные режимы нагрева и параметры эксперимента также оказывают существенное влияние на процесс десорбции водорода. Электронный пучок и нагрев электрическим током обеспечивают подвод дополнительной энергии для десорбции водорода, что приведет к десорбции водорода из металла при более низкой температуре.

В этой главе представлены экспериментальные результаты термо- и радиационно-стимулированного газовыделения водорода из Ti, Zr, Ni, Pd при различной толщине образцов и различных методах насыщения водородом и режимах нагрева, проанализированы и сопоставлены причина и механизм смещения положения пика десорбции.

3.1 Термостимулированный выход водорода из Ti, Zr, Ni, Pd при линейном нагреве

На рис. 21 показаны экспериментальные результаты для термостимулированного газовыделения водорода (ТСГВ) из пластинок титана различной толщины при линейном нагреве (1 град/сек) в металлической ячейке (10 на рис. 17 и 14 на рис. 18), насыщенного электрохимическим методом в 1 М растворе H_2SO_4 . При длительном (24 часа) катодном насыщении пластинки титана в спектре ТСГВ появляется второй высокотемпературный пик (> 600 °C), связанный с образованием в титане гидридной фазы, рис. 21б.

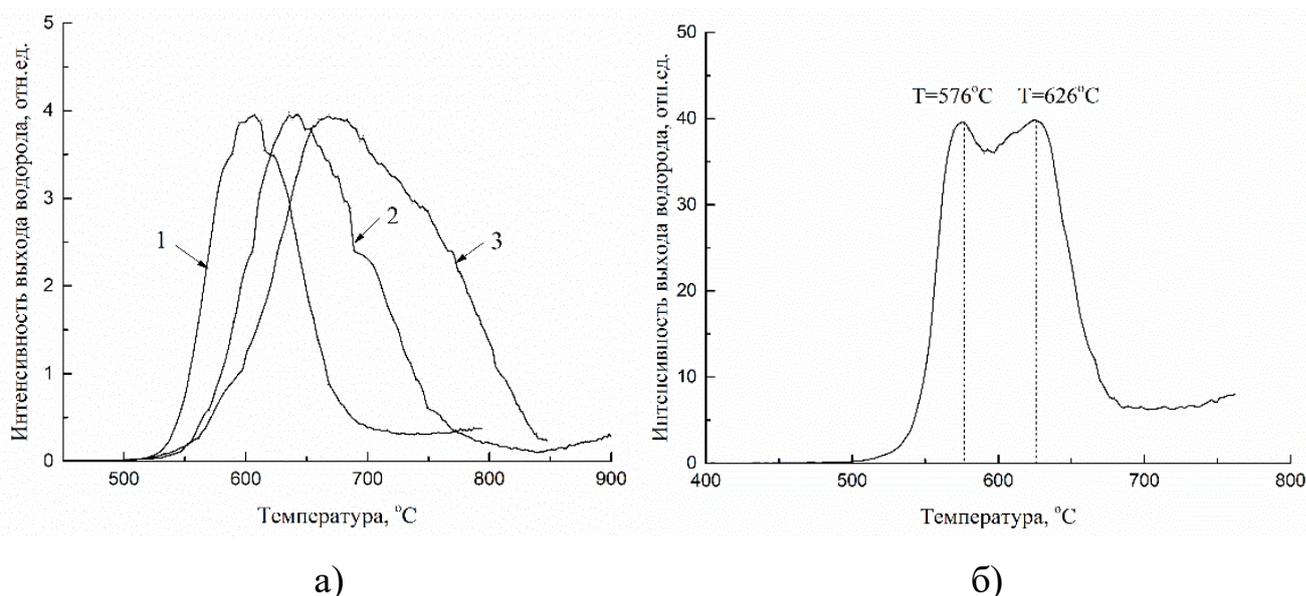


Рисунок 21. Зависимость плотности потока водорода с поверхности пластинок титана (BT1-0) различной толщины при линейном нагреве. Катодное насыщение в $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (1M): а) 1 – $d = 0,17$ мм, 2 – $d = 0,5$ мм, 3 – $d = 1,05$ мм, $t = 6$ ч, $j = 200$ mA/cm^2 ; б) $d = 0,2$ мм, $t = 24$ ч, $j = 40$ mA/cm^2 . Скорость нагрева 1 град/сек.

На рис. 22 приведена зависимость положения низкотемпературных максимумов ТСГВ растворенного водорода из пластинок титана различной толщины.

Таблица 6. Зависимость температуры T_{max} достижения максимума интенсивности термостимулированного газовыделения водорода от толщины образца титана (насыщение водородом с помощью электрохимического метода: $\text{H}_2\text{SO}_4(1\text{M})$; $t=6\text{h}$; $j = 200$ mA/cm^2)

Толщина материала, мм	Температура максимума выхода водорода T_{max} , °C	
	1	2
0,17	600	604
0,29	612	622
0,50	640	650
0,89	660	670
1,05	670	682

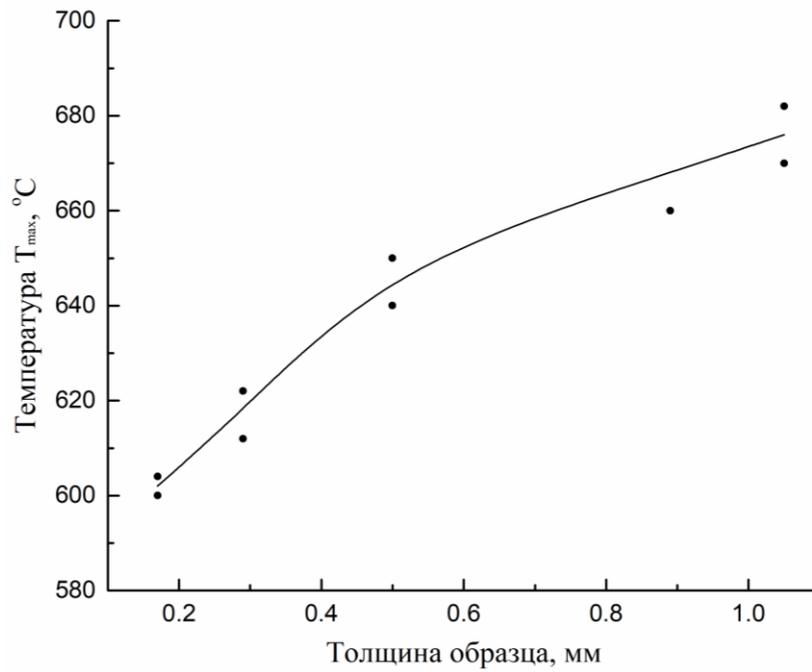


Рисунок 22. Зависимость температуры T_{max} достижения максимума интенсивности термостимулированного газовыделения водорода от толщины образца титана (катодное насыщение водородом: $H_2O + H_2SO_4$ (1M), $t = 6$ ч, $j = 200$ mA/cm^2)

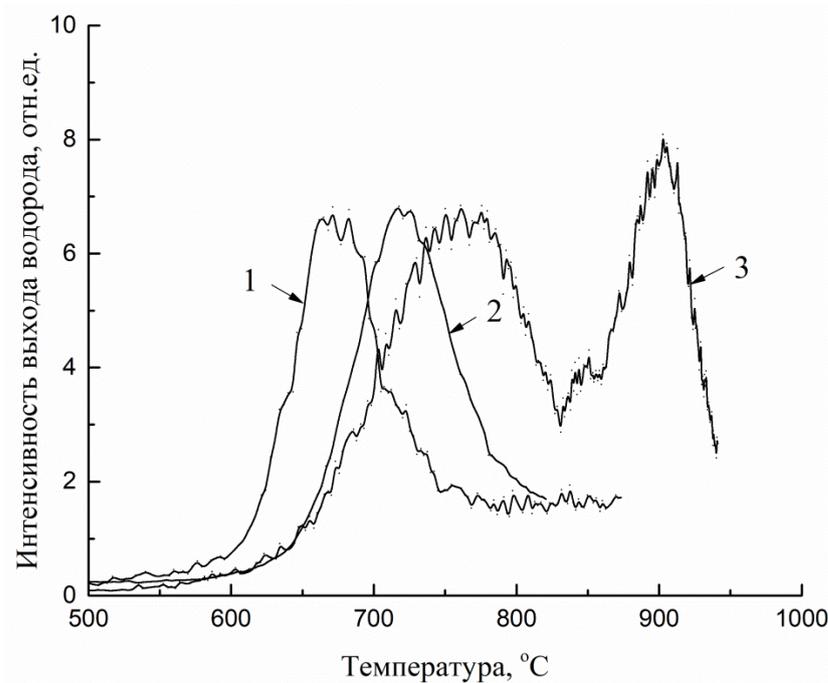


Рисунок 23. Зависимость плотности потока водорода с поверхности пластинок циркония различной толщины при линейном нагреве. Катодное насыщение: 1 – $d = 0,05$ мм, $t = 48$ ч, $j = 20$ mA/cm^2 , $H_2O + H_2SO_4$ (0,1M); 2 – $d = 0,27$ мм, $t = 24$ ч, $j = 100$ mA/cm^2 , $H_2O + H_2SO_4$ (0,5M); 3 – $d = 0,8$ мм, $t = 21$ ч, $j = 200$ mA/cm^2 , $H_2O + H_2SO_4$ (1M). Скорость нагрева 1 град/сек.

На рис. 23 представлены результаты по ТСГВ водорода из циркония (Э110)-раскатанные оболочки топливных элементов для ядерных реакторов при линейном нагреве (1 град/сек) в металлической ячейке (10 на рис. 17 и 14 на рис. 18). 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. 24-25. 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.

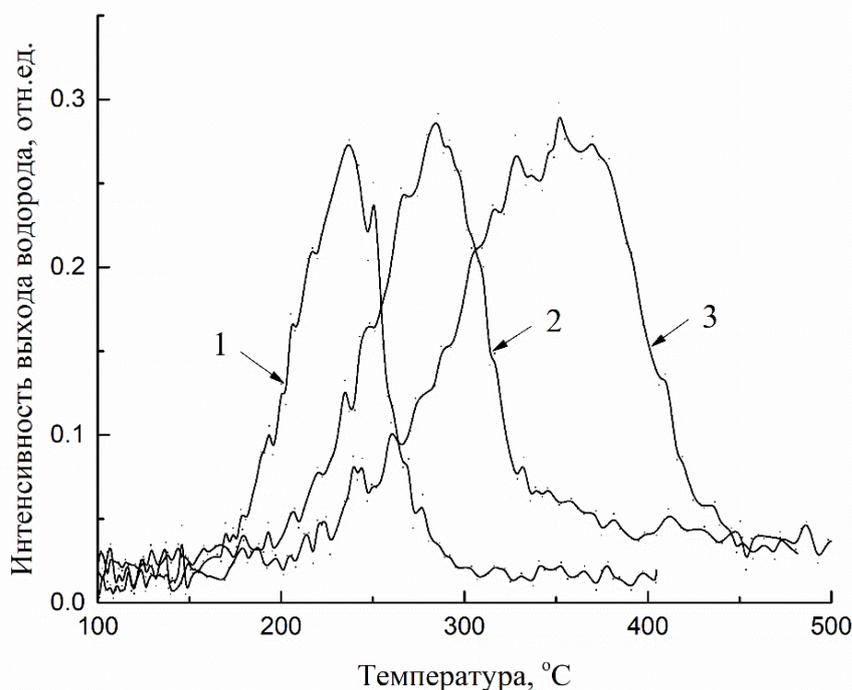


Рисунок 24. Зависимость плотности потока водорода с поверхности пластинок никеля различной толщины при линейном нагреве. Катодное насыщение в $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (1M): а) 1 — $d = 0,05$ мм, 2 — $d = 0,1$ мм, 3 — $d = 0,2$ мм, $t = 20$ ч, $j = 120$ mA/cm^2 . Скорость нагрева 1 град/сек.

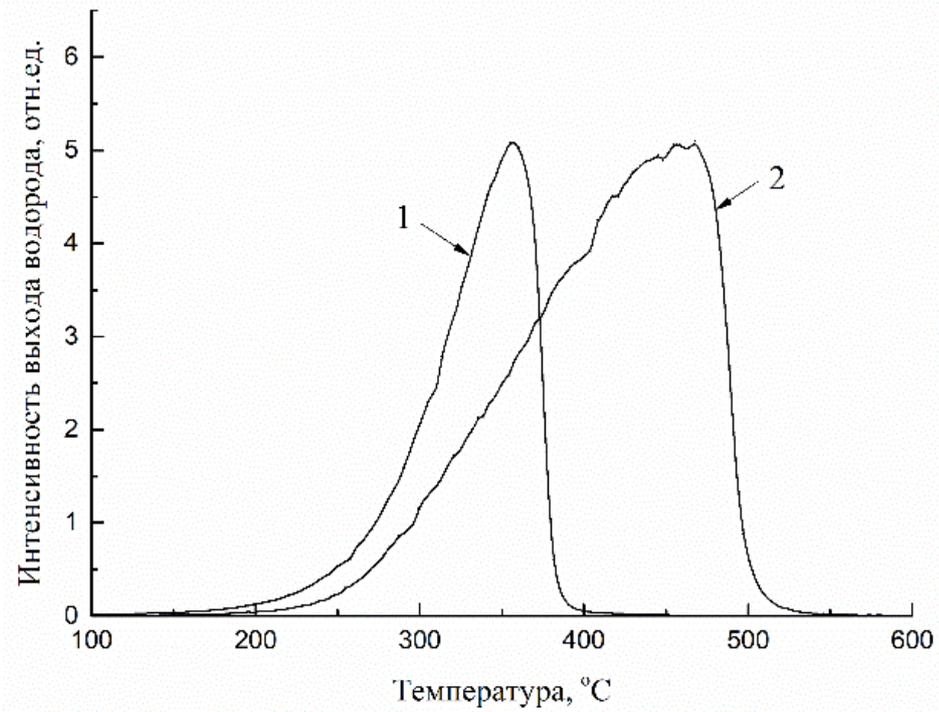


Рисунок 25. Зависимость плотности потока водорода с поверхности пластинок палладия различной толщины при линейном нагреве. Катодное насыщение: 1 – $d = 0,05$ мм, $t = 0,5$ ч, $j = 100$ мА/см², H₂O + H₂SO₄ (0,5M); 2 – $d = 0,2$ мм, $t = 20$ ч, $j = 90$ мА/см², H₂O + H₂SO₄ (0,1M). Скорость нагрева 1 град/сек.

Таблица 7. 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

3.2 Термогазовыделение водорода из Ti насыщенного водородом по методу Сивертса

Больших концентраций водорода в титане и образования в нем гидридных фаз можно достичь, насыщением образцов титана в водороде под давлением при повышенных температурах. На рис. 26 приведены экспериментальные результаты термостимулированного газовыделения водорода из образцов титана различной толщины после насыщения водородом методом Сивертса при давлении 2 атм, в течение 20 мин, при температуре 600°C.

В таблице 8 и на рис. 27 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. 22.

Таблица 8. Зависимость температуры T_{max} достижения максимума интенсивности термостимулированного газовыделения водорода от толщины образца титана. (насыщение водородом методом Сивертса: $P=2\text{атм}$; $t=60\text{мин}$; $T=600^\circ\text{C}$)

Толщина материала, мм		Концентрация водорода, масс%	Температура максимума выхода водорода $T_{max}, ^\circ\text{C}$	
			первый пик	второй пик
0,15		0,56	575	645
0,20	1	0,42	594	673
	2		597	668
0,27	1	0,54	600	690
	2		593	691
0,51	1	0,53	601	735
	2		616	727
0,93		0,33	640	753
1,05	1	0,32	652	792
	2		648	805

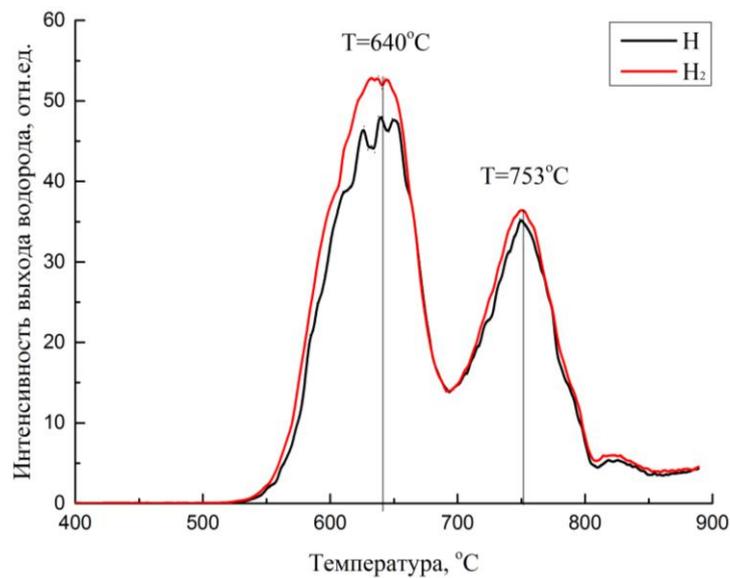
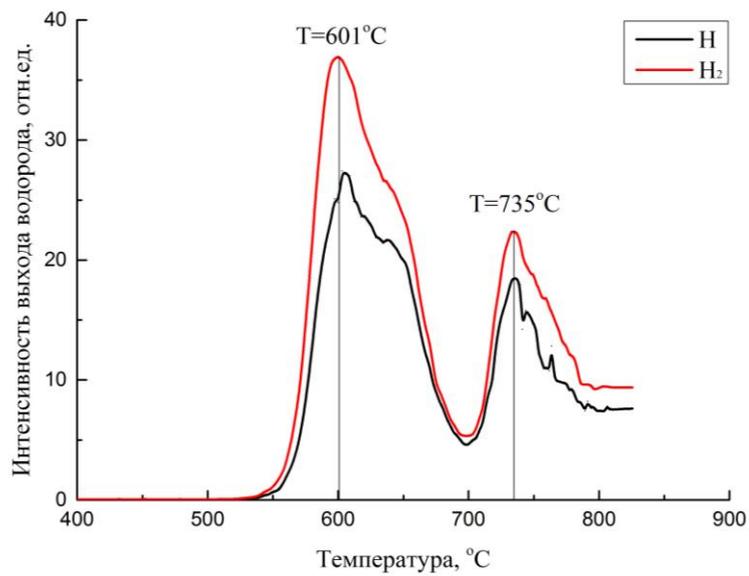
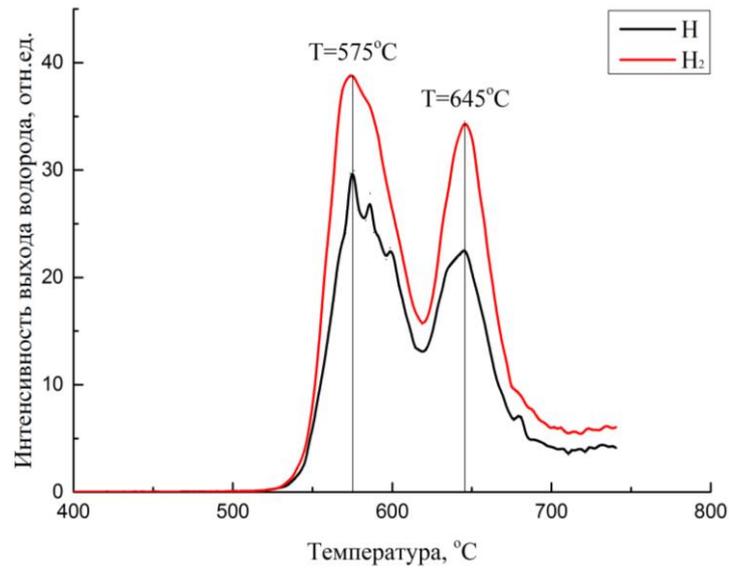


Рисунок 26. Зависимость плотности потока водорода с поверхности пластинок титана (BT1-0) различной толщины при линейном нагреве. Насыщение водородом методом Сиверса: $d = 0,15$ 0,51 и 0,93 мм, $n = 0,56$ 0,53 и 0,33 масс%.

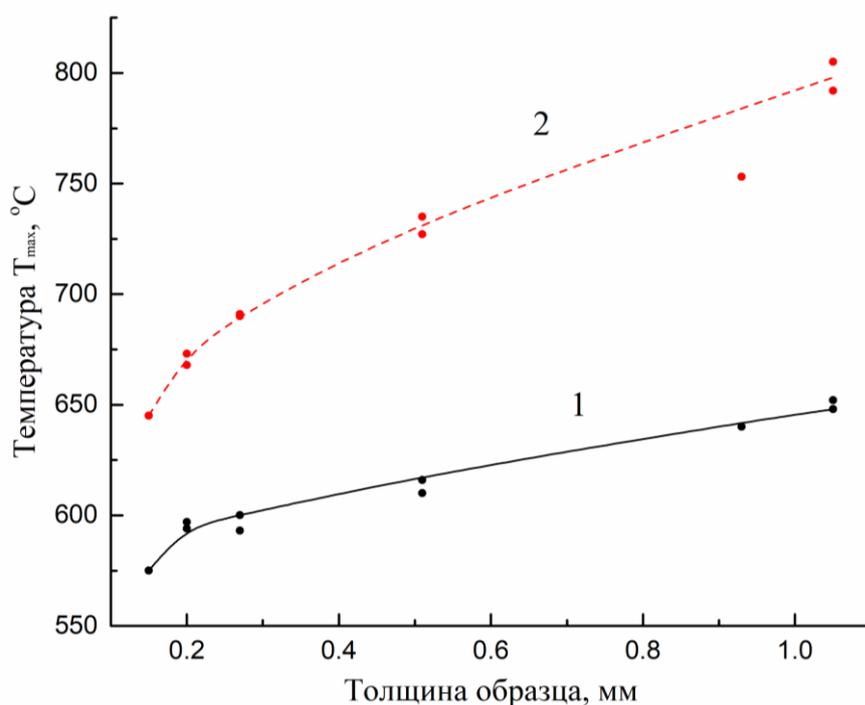


Рисунок 27. Зависимость температуры T_{max} достижения максимума интенсивности термостимулированного газовыделения водорода от толщины образца титана. Насыщение водородом методом Сиверса: $P_{H_2}=2\text{атм}$; $t=20\text{мин}$; $T=600^\circ\text{C}$. 1 – первый пик, 2 – второй пик.

3.3 Радиационно-стимулированный выход водорода из Ti, Zr, Ni, Pd

При исследовании радиационно-стимулированного газовыделения водорода из Ti, Zr, Ni и Pd, образцы в виде плоских пластинок толщиной в 0,05–0,3 мм облучались пучком электронов с энергией 35–40 кэВ и плотностью тока пучка $j = 3,0\text{--}75 \text{ мкА/см}^2$ (рис. 28-31, 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 $j = 20\text{--}500 \text{ мА/см}^2$. 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.

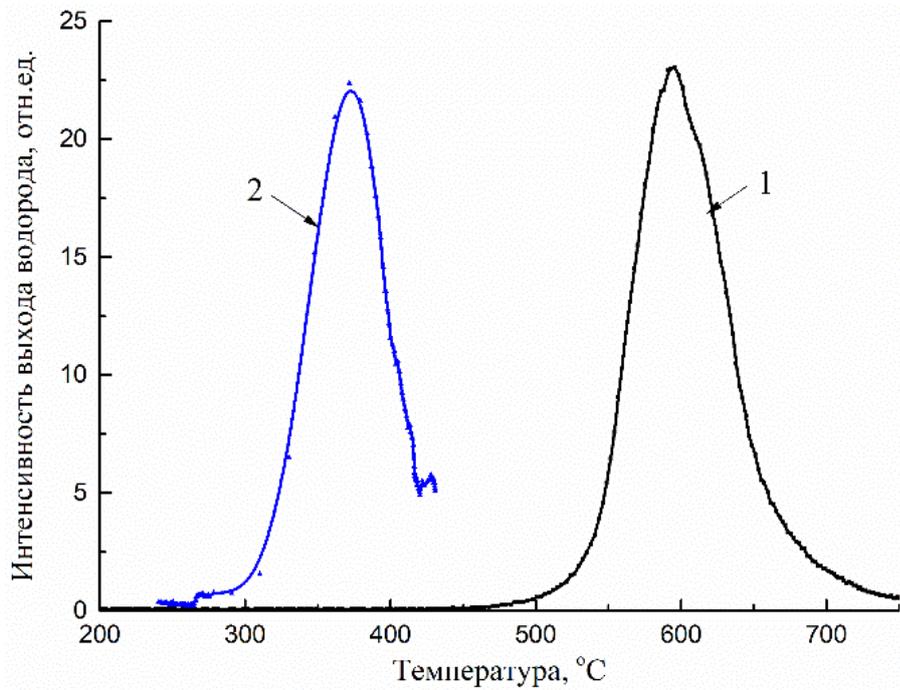


Рисунок 28. Зависимость плотности потока водорода с поверхности пластинок титана (BT1-0) при термо- и радиационном-нагреве. Катодное насыщение: $d = 0,2$ мм, $t = 20$ ч, $j = 120$ мА/см², H₂O + H₂SO₄ (1M). 1 – ТСГВ, 2 – РСГВ.

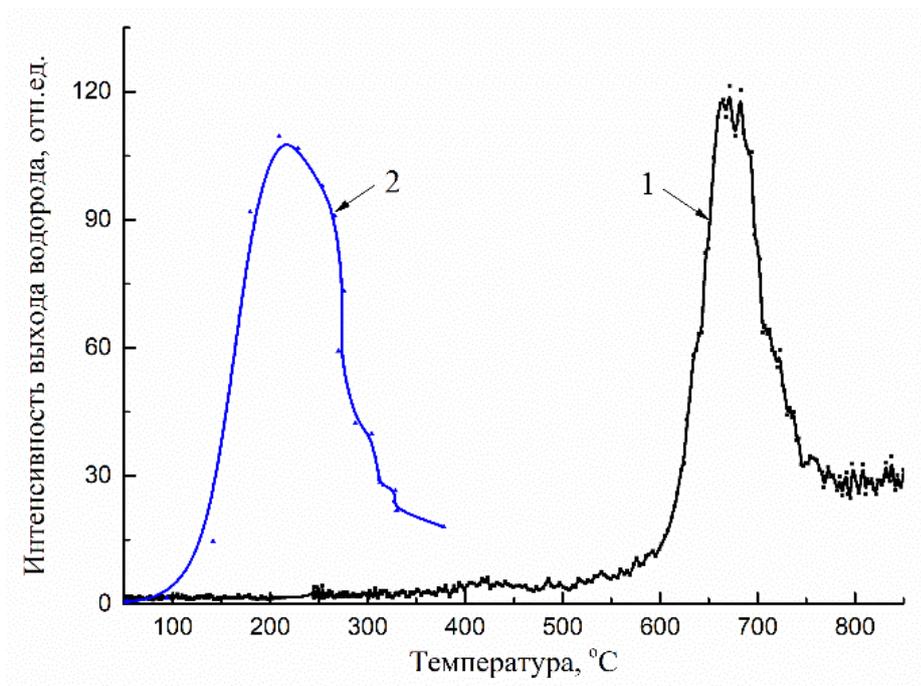


Рисунок 29. Зависимость плотности потока водорода с поверхности пластинок циркония (Э110) при термо- и радиационном-нагреве. Катодное насыщение: 1 – $d = 0,05$ мм, $t = 48$ ч, $j = 20$ мА/см², H₂O + H₂SO₄ (0,1M); 2 – $d = 0,05$ мм, $t = 1$ ч, $j = 500$ мА/см², H₂O + H₂SO₄ (1M). 1 – ТСГВ, 2 – РСГВ.

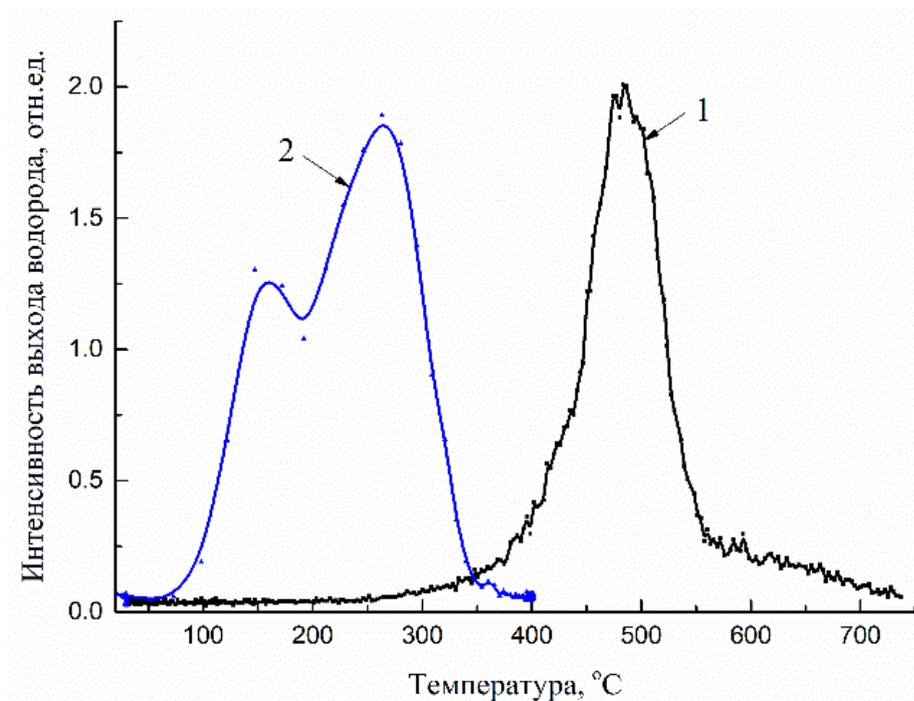


Рисунок 30. Зависимость плотности потока водорода с поверхности пластинок никеля при термо- и радиационном-нагреве. Катодное насыщение: $d = 0,3$ мм, $t = 20$ ч, $j = 20$ мА/см², $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (0,1M). 1 – ТСГВ, 2 – РСГВ.

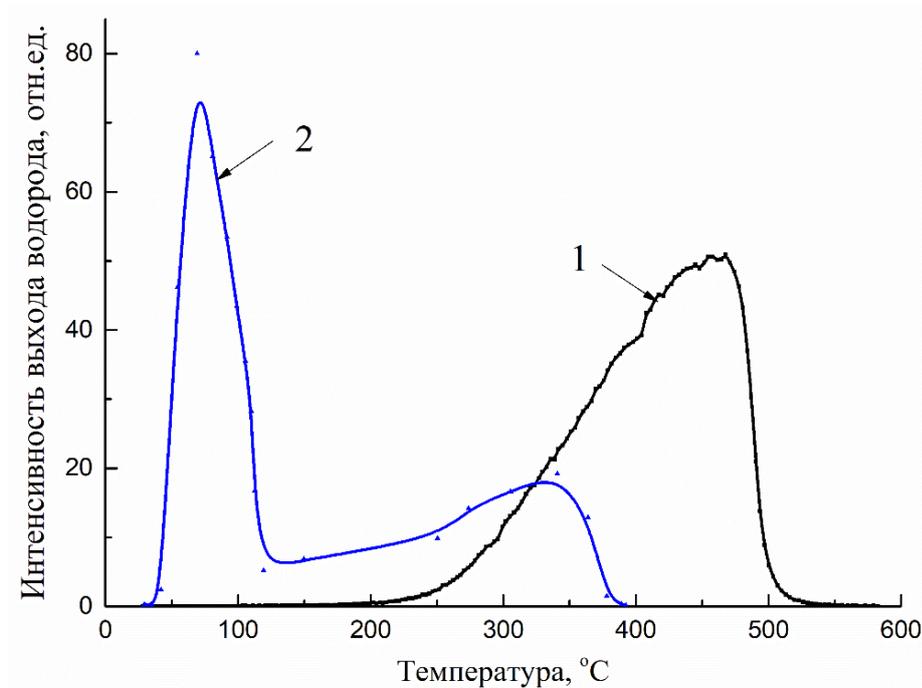


Рисунок 31. Зависимость плотности потока водорода с поверхности пластинок палладия при термо- и радиационном-нагреве. Катодное насыщение: $d = 0,2$ мм, $t = 20$ ч, $j = 90$ мА/см², $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (0,1M). 1 – ТСГВ, 2 – РСГВ.

На рис. 32-35 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. 32 и 33) 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 9.

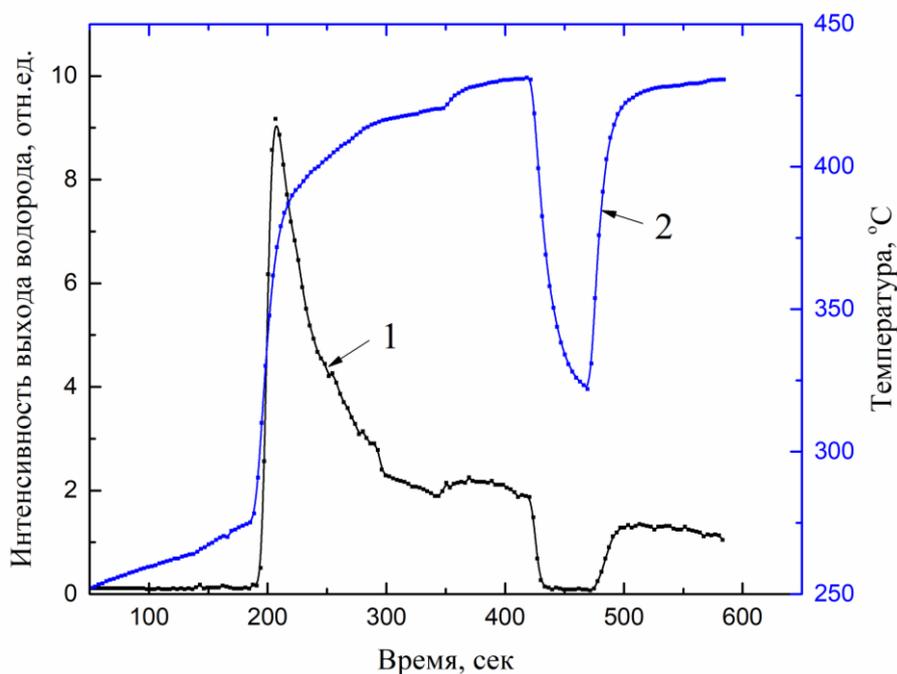


Рисунок 32. Экспериментальные результаты процесса РСГВ из Ti: 1 – Зависимости плотность потока водорода РСГВ от времени, 2 – Зависимости температуры от времени. Катодное насыщение: $d = 0,2$ мм, $t = 20$ ч, $j = 120$ мА/см², H₂O + H₂SO₄ (1M).

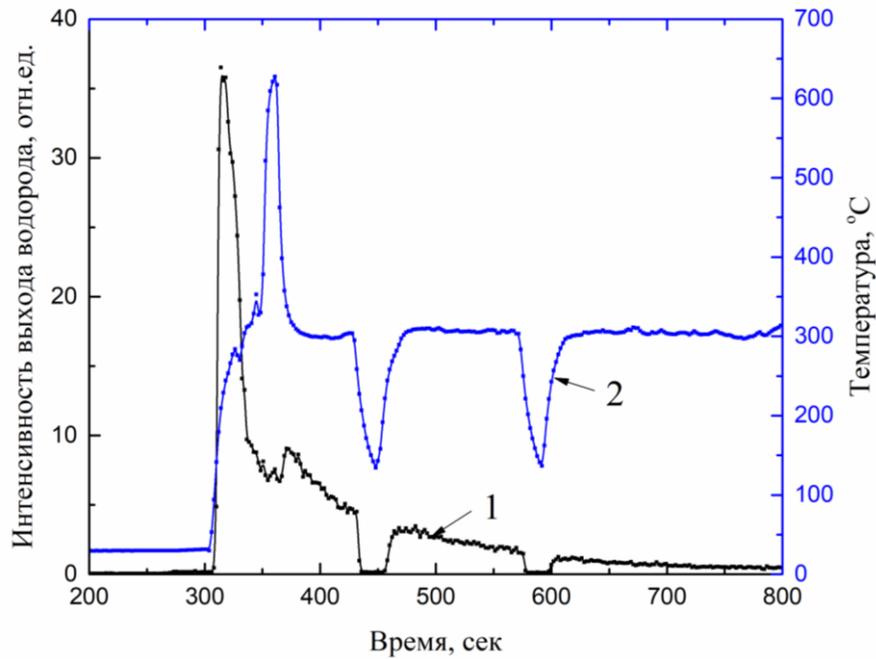


Рисунок 33. Экспериментальные результаты процесса РСГВ из Zr: 1 – Зависимости плотность потока водорода РСГВ от времени, 2 – Зависимости температуры от времени. Катодное насыщение: $d = 0,05$ мм, $t = 1$ ч, $j = 500$ мА/см², H₂O + H₂SO₄ (1M).

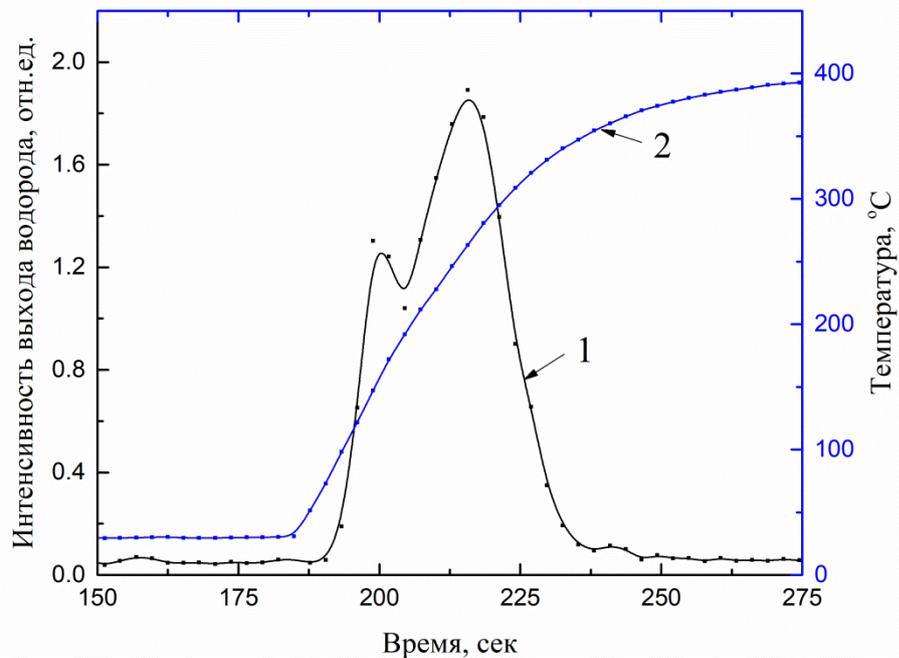


Рисунок 34. Экспериментальные результаты процесса РСГВ из Ni: 1 – Зависимости плотность потока водорода РСГВ от времени, 2 – Зависимости температуры от времени. Катодное насыщение: $d = 0,3$ мм, $t = 20$ ч, $j = 20$ мА/см², H₂O + H₂SO₄ (0,1M).

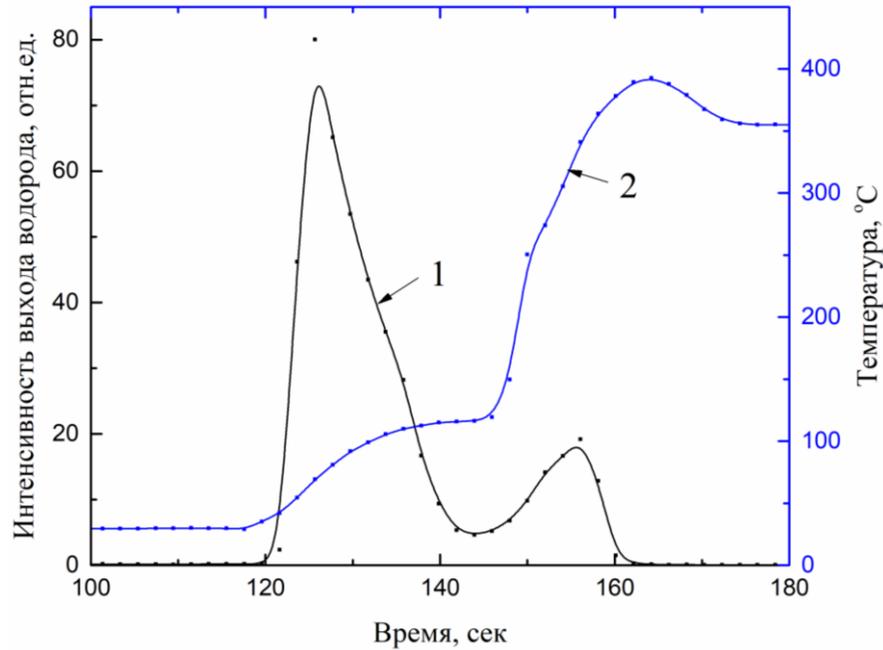


Рисунок 35. Экспериментальные результаты процесса РСГВ из Pd. 1 – Зависимости плотность потока водорода РСГВ от времени, 2 – Зависимости температуры от времени. Катодное насыщение: $d = 0,2$ мм, $t = 20$ ч, $j = 90$ мА/см², H₂O + H₂SO₄ (0,1M).

Таблица 9. 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) $n_0 \approx 8 \cdot 10^{21}$ см ⁻³	0,2×10×20	H ₂ O + H ₂ SO ₄ (1M), $t = 20$ ч, $j = 120$ мА/см ² .	$\beta = 1^\circ\text{C} \cdot \text{c}^{-1}$, $j = (120 - 420)$ А·см ⁻² .	$E = 40$ кэВ, $j = 60$ мкА·см ⁻² .
Zr (E110) $n_0 \approx 10^{22}$ 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.	$\beta = 1^\circ\text{C} \cdot \text{c}^{-1}$, $j = (120 - 620)$ А·см ⁻² .	$E = 35$ кэВ, $j = 30$ мкА·см ⁻² .
Ni (0.99) $n_0 \approx 4 \cdot 10^{21}$ см ⁻³	0,3×10×10	H ₂ O + H ₂ SO ₄ (0,1M), $t = 20$ ч, $j = 20$ мА/см ² .	$\beta = 1^\circ\text{C} \cdot \text{c}^{-1}$, $j = (120 - 420)$ А·см ⁻² .	$E = 35$ кэВ, $j = 75$ мкА·см ⁻² .
Pd (0.9999) $n_0 \approx 10^{22-23}$ см ⁻³	0,2×10×10	H ₂ O + H ₂ SO ₄ (0,1M), $t = 20$ ч, $j = 90$ мА/см ² .	$\beta = 1^\circ\text{C} \cdot \text{c}^{-1}$, $j = (120 - 420)$ А·см ⁻² .	$E = 35$ кэВ, $j = 75$ мкА·см ⁻² .

3.4 Выход водорода из Ti, Zr, Ni, Pd при нагреве переменным электрическим током (50Гц)

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), $t = 0,5–72\text{ч}$, $j = 100–200\text{ мА/см}^2$.

Из рис. 36–38 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. 39, кривая 2). Насыщение образца по всей длине приводит к появлению широких пиков без изменения положения максимума и связано с краевыми эффектами.

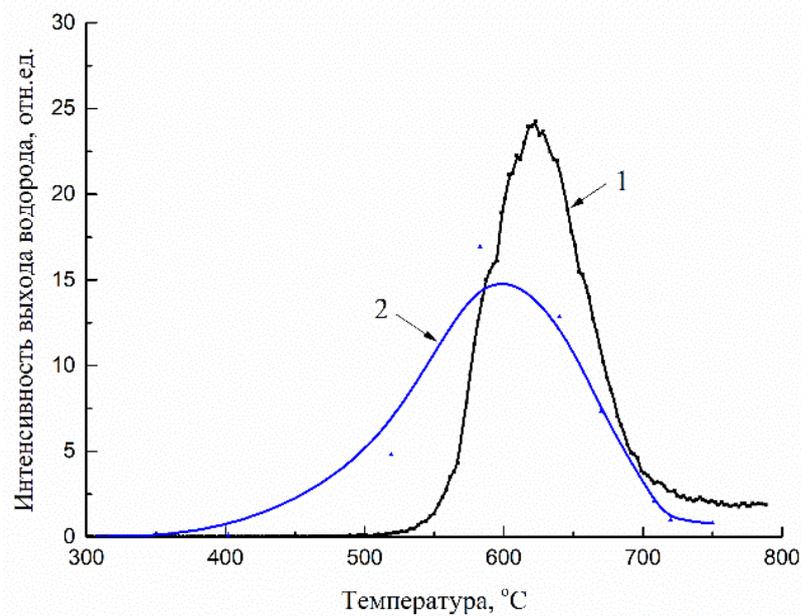


Рисунок 36. Экспериментальные результаты термостимулированного газовыделения водорода и в режиме нагрева переменным током (50Гц) из пластинок Ti. Катодное насыщение: 1 – $d = 0,27\text{ мм}$, $t = 6\text{ ч}$, $j = 200\text{ мА/см}^2$ $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (1М); 2 – $d = 0,27\text{ мм}$, $t = 24\text{ ч}$, $j = 140\text{ мА/см}^2$, $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (0,5М). 1 – ТСГВ, 2 – Нагрев переменным электрическим током (джоулево тепло).

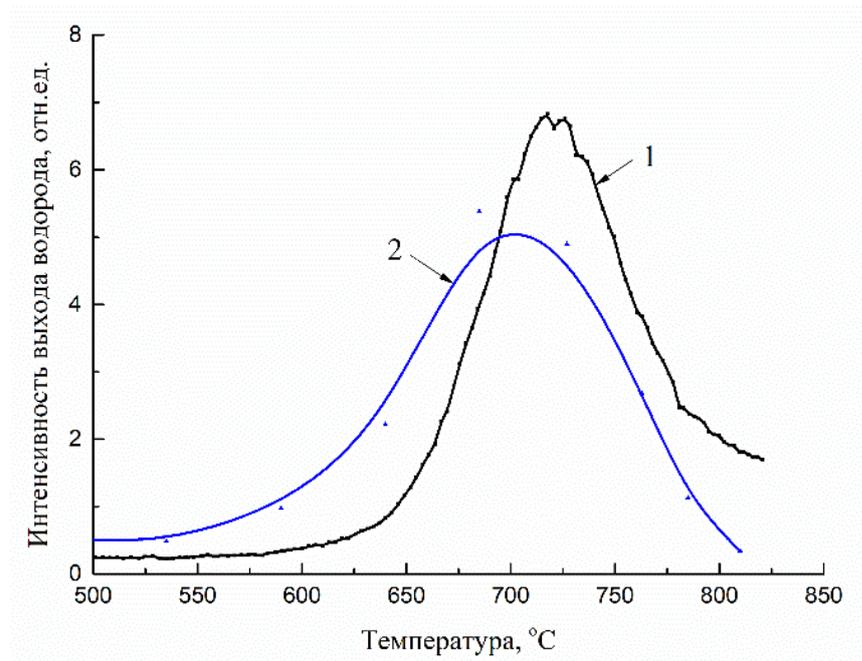


Рисунок 37. Экспериментальные результаты термостимулированного газовыделения водорода и в режиме нагрева переменным током (50Гц) из пластинок Zr. Катодное насыщение: 1 – $d = 0,27$ мм, $t = 24$ ч, $j = 100$ мА/см², H₂O + H₂SO₄ (0,5M); 2 – $d = 0,27$ мм, $t = 20$ ч, $j = 100$ мА/см², H₂O + H₂SO₄ (0,5M). 1 – ТСГВ, 2 – Нагрев переменным электрическим током (джоулево тепло).

На рис. 36 представлена зависимость интенсивности выхода водорода из титана от температуры при линейном нагреве. Разница между температурой максимума интенсивности выделения водорода из титана при термическом нагреве и нагреве переменным электрическим током (50 Гц) составляет $\Delta T_{max} = (35 \pm 7)$ °C.

Сравнивая рис. 37, видно, что цирконий, как и титан, характеризуется незначительным низкотемпературным смещением на $\Delta T_{max} = (19 \pm 10)$ °C положения максимума газовыделения водорода при нагреве переменным током по сравнению с равновесным термическим нагревом.

На рис. 38 и 39 представлена зависимость интенсивности выхода водорода из Ni и Pd от температуры в режиме нагрева переменным током. При термическом нагреве и нагреве переменным током (50 Гц) разница температур в максимумах выхода водорода составляет $\Delta T_{max} = (145 \pm 5)$ °C для никеля.

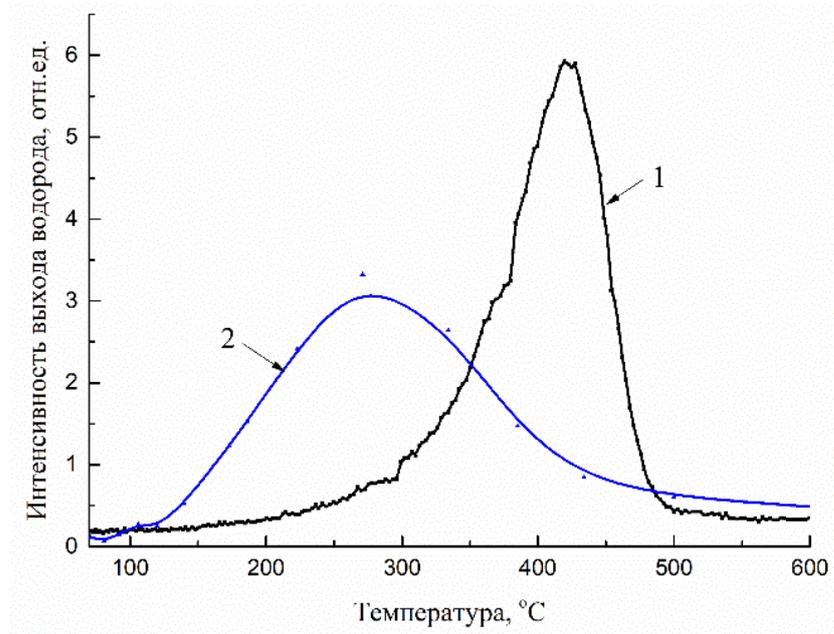


Рисунок 38. Экспериментальные результаты термостимулированного газовыделения водорода и в режиме нагрева переменным током (50Гц) из пластинок Ni. Катодное насыщение: $d = 0,2$ мм, $t = 72$ ч, $j = 160$ мА/см², H₂O + H₂SO₄ (0,5M). 1 – ТСГВ, 2 – Нагрев переменным электрическим током (джоулево тепло).

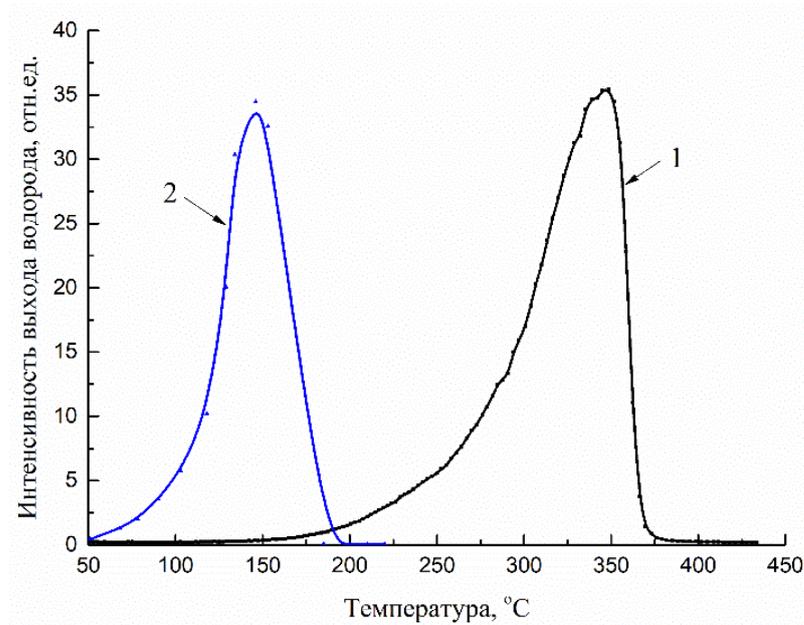


Рисунок 39. Экспериментальные результаты термостимулированного газовыделения водорода и в режиме нагрева переменным током (50Гц) из пластинок Pd. Катодное насыщение: $d = 0,05$ мм, $t = 0,5$ ч, $j = 100$ мА/см², H₂O + H₂SO₄ (0,5M). 1 – ТСГВ, 2 – Нагрев переменным электрическим током (джоулево тепло).

Как видно из рис. 39 (кривые 2), не наблюдается большой ширины пиков по сравнению с наблюдаемыми на рис. 36–38 (кривые 2), что объясняется охлаждением краев образцов токоподводами 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 $\Delta T_{max} = (198 \pm 5) ^\circ\text{C}$ 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. 38 и 39) смещение пиков значительно больше той же величины, что наблюдается для металлов IVB группы Ti и Zr (рис. 36 и 37).

Таблица 10. Экспериментальные условия для исследования газовыделения 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), $t = 6$ ч, $j = 200 \text{ mA/cm}^2$ – ТСГВ; H ₂ O + H ₂ SO ₄ (0,5M), $t = 24$ ч, $j = 140 \text{ mA/cm}^2$ – Ток.	$\beta = 1^\circ\text{C} \cdot \text{c}^{-1}$, $j = (120-420)$ А·см ⁻² .	$\beta = 1^\circ\text{C} \cdot \text{c}^{-1}$, $j = (40-80) \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$, $U = (1-20) \text{ В}$.
Zr (E110) $n_0 \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$	0,27×1,5×25	H ₂ O + H ₂ SO ₄ (0,5M), $t = 24$ ч, $j = 100 \text{ mA/cm}^2$ – ТСГВ; H ₂ O + H ₂ SO ₄ (0,5M), $t = 20$ ч, $j = 100 \text{ mA/cm}^2$ – Ток.	$\beta = 1^\circ\text{C} \cdot \text{c}^{-1}$, $j = (120-620)$ А·см ⁻² .	$\beta = 1^\circ\text{C} \cdot \text{c}^{-1}$, $j = (40-100) \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$, $U = (1-20) \text{ В}$.
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), $t = 72$ ч, $j = 160 \text{ mA/cm}^2$.	$\beta = 1^\circ\text{C} \cdot \text{c}^{-1}$, $j = (120-420)$ А·см ⁻² .	$\beta = 1^\circ\text{C} \cdot \text{c}^{-1}$, $j = (40-80) \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$, $U = (1-15) \text{ В}$.
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), $t = 0,5$ ч, $j = 100 \text{ mA/cm}^2$.	$\beta = 1^\circ\text{C} \cdot \text{c}^{-1}$, $j = (120-420)$ А·см ⁻² .	$\beta = 1^\circ\text{C} \cdot \text{c}^{-1}$, $j = (30-70) \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$, $U = (1-15) \text{ В}$.

Выводы

При одинаковых скоростях нагрева положение максимума термогазовыделения смещается в высокотемпературную область с увеличением толщины образца Ti, Zr, Ni, Pd. Это обусловлено процессами диффузии водорода в металлах.

Второй, высокотемпературный пик, появляется у Ti и Zr при длительном (>20 час) катодном насыщении водородом и методом Сиверса и связан с образованием и накоплением гидридных фаз. В данных образцов переходных металлов 4–5 периодов VIII группы (Ni, Pd) 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.

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.

В режиме нагрева переменным током пик ТСГВ показывает большую ширину по сравнению с пиком в режиме линейного нагрева. Это связано с охлаждением краев образцов токоподводами при нагреве током. Это уширение было значительно уменьшено за счет насыщения водородом только центральной части исследуемых образцов.

В режиме нагрева переменным током положение пика десорбции значительно (150–200 °C) сместилось в низкотемпературную область для Ni и Pd, но для Ti и Zr температура пика десорбции существенно не снизилась (примерно на 30 °C).

Глава 4. Теоретические модели и механизмы диффузии и десорбции

Для описания модели диффузии вещества в качестве исходного шага достаточно воспользоваться статистическим описанием перемещения частиц, не касаясь глубоких процессов взаимодействия диффундирующих атомов или ионов с окружением.

При рассмотрении модели диффузионных процессов важно знать:

- 1) в каком состоянии находится водород при диффузии сквозь металл;
- 2) как протекает диффузия - по границам зерен, другими путями или сразу несколькими;
- 3) являются или нет процессы на поверхности лимитирующими?

В этой главе создана математическая модель процесса термо- и радиационно-газовыделения водорода из металлических образцов, основанная на уравнении диффузии. С учетом начальных и граничных условий математически проанализировано влияние параметров процесса диффузии в объеме и процесса рекомбинации и десорбции атомов водорода на поверхности на спектр термогазовыделения. Проанализировано влияние разложения гидрида и радиационной стимуляции на вышеуказанный процесс.

4.1 Одномерная модель диффузии водорода в процессе термогазовыделения

Рассмотрим модель процесса термостимулированного выхода водорода из металлической пластины в режиме линейного нагрева с учетом рекомбинации атомов и десорбции молекул водорода с поверхности пластины [18,19].

Диффузионную составляющую опишем одномерным уравнением диффузии. Координата x направлена перпендикулярно боковым граням пластины, начало координат $x = 0$ в центре пластины:

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2}, \quad (1)$$

$$D(t) = D_0 \exp \left[-\frac{E_a}{k(T_0 + \beta t)} \right],$$

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

Граничные условия определяются диффузионными потоками атомов водорода с левой и правой стороны металлической пластины толщиной d :

$$\mp D(t) \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=\mp \frac{d}{2}} = j_H(\mp \frac{d}{2}, t) = - \left[v_D n(\mp \frac{d}{2}, t) [\sigma_1 N(t) + \sigma_2 N_1(t)] - \frac{N_1(t)}{\tau} \right]$$

Здесь:

$$D = \frac{l_D^2}{\tau}, v_D = \frac{l_D}{\tau}, \tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right),$$

где l_D – расстояние диффузионного скачка ($\sim 3 \text{ \AA}$), $\tau_0^{-1} = \nu_{\text{диф}} \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$ – частотный фактор диффузии с учетом энтропии активации, т.е. число попыток в единицу времени частицы совершить перескок с учетом перестройки активированного комплекса, τ^{-1} – скорость диффузионного скачка атома Н с поверхности в объем, $\sigma_{1,2}$ – сечения захвата диффузионно выходящих из объема атомов Н на свободные регулярные центры кристаллической решетки с концентрацией N ($< 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и ударной Ридила-Или рекомбинации диффузионно выходящих из объема атомов Н с адсорбированными на поверхности атомами водорода с концентрацией N_1 , N_1/τ – обратный поток атомов Н с поверхности в объем пластины. Для случая диффузионного выхода атомов водорода из предварительно насыщенной водородом пластины в вакуум главный вклад в плотность потока атомов выходящих из пластины $j_H(\mp d/2, t)$ определяется захватом диффундирующих из объёма атомов Н поверхностью $v_D n(d/2, t) \sigma_1 N$.

Начальное распределение водорода в пластине $n(x, t=0) = n_0(x)$. Для разделения переменных воспользуемся методом Фурье:

$$n_m(x, t) = a_m X_m(x) T_m(t).$$

Подставим соотношение для $n_m(x, t)$ в уравнение диффузии:

$$\frac{1}{D(t)T_m} \frac{\partial T_m(t)}{\partial t} = \frac{1}{X_m(x)} \frac{\partial^2 X_m(x)}{\partial x^2} = -\chi_m^2.$$

Поскольку $X_m(x)$ – четная функция в силу симметрии задачи $X_m(-x) = X_m(+x)$, то:

$$X_m(x) = \alpha_m \cos \chi_m x.$$

Из граничных условий получаем уравнение для определения собственных значений χ_m :

$$\frac{2D}{v_D d} \left(\frac{\chi_m d}{2} \right) \operatorname{tg} \frac{\chi_m d}{2} = [\sigma_1 N + \sigma_2 N_1].$$

Уравнение для определения собственных значений можно переписать в виде:

$$\frac{\chi_m d}{2} \operatorname{tg} \frac{\chi_m d}{2} = \frac{d}{2l_D} [\sigma_1 N + \sigma_2 N_1].$$

Для образца толщиной $d \sim 10^{-3}$ см имеем оценку:

$$\frac{\chi_m d}{2} \operatorname{tg} \frac{\chi_m d}{2} = \frac{d}{2l_D} [\sigma_1 N + \sigma_2 N_1] \approx \frac{10^{-3} \text{ см}}{10^{-8} \text{ см}} \cdot 10^{-17} \text{ см}^2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \approx 5 \cdot 10^2 \gg 1.$$

Приближенным решением данного уравнения будут являться собственные значения:

$$\chi_m = \left(\frac{2m+1}{d} \right) \pi,$$

поскольку

$$\operatorname{tg} \left(\frac{1}{2} + m \right) \pi = \infty,$$

$$m = 0 \text{ имеем: } 1.5675 \operatorname{tg} 1.5675 = 460,$$

$$m = 20 \text{ получим: } (20\pi + 1,5) \operatorname{tg}(20\pi + 1,5) = 433$$

Эти собственные значения соответствуют нулевым значениям концентраций на границах пластины. В условиях нашего эксперимента – глубокий вакуум над поверхностью пластинки, диффузионный поток необратимо направлен к поверхности пластины с последующей десорбцией молекул водорода в вакуум и обратным потоком атомов с поверхности вакуумируемой пластины в объем пластины можно пренебречь:

$$n \left(\pm \frac{d}{2}, t \right) = 0,$$

но физически эти условия неприменимы к границам образца, ближе, чем на $l_D/2$, где поток атомов хотя и направлен только к поверхности, но концентрация не является нулевой:

$$n\left(\pm\frac{d}{2}, t\right) = \frac{1}{2}n\left(\pm\frac{d-l_D}{2}, t\right) \neq 0.$$

Используя найденные собственные значения получаем:

$$T_m(t) = T_m(0) \exp\left[-\left(\frac{2m+1}{d}\pi\right)^2 \int_0^t D(\tau) d\tau\right].$$

Решение с заданными начальными условиями имеет вид:

$$\begin{aligned} n(x, t) &= \sum_{m=0}^{\infty} a_m X_m(x) T_m(t) \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} a_m \left(\cos\frac{2m+1}{d}\pi x\right) \cdot \exp\left[-\left(\frac{2m+1}{d}\pi\right)^2 \int_0^t D(\tau) d\tau\right]. \end{aligned}$$

Коэффициенты a_m определяются исходным распределением концентрации водорода в образце $n_0(x)$:

$$a_m = \frac{2}{d} \int_{-\frac{d}{2}}^{+\frac{d}{2}} n_0(x) \cos\frac{2m+1}{d}\pi x dx$$

При равномерном распределении водорода по толщине образца $n(x, t=0) = n_0, -d/2 \leq x \leq +d/2$:

$$a_m = \frac{4n_0(-1)^m}{\pi(2m+1)},$$

$$n(x, t) = \frac{4}{\pi} n_0 \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{2m+1} \left(\cos\frac{2m+1}{d}\pi x\right) \cdot \exp\left[-\left(\frac{2m+1}{d}\pi\right)^2 \int_0^t D(\tau) d\tau\right].$$

Поток водорода с каждой из сторон пластины задается законом Фика:

$$J_H = \mp D(t) \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=\mp\frac{d}{2}} = \frac{4}{d} n_0 D(t) \sum_{m=0}^{\infty} \exp\left[-\left(\frac{2m+1}{d}\pi\right)^2 \int_0^t D(\tau) d\tau\right].$$

В общем случае, используя уравнение для собственных значений, получим [18,19]:

$$a_m = \frac{4n_0}{\chi_m d} \cdot \frac{\sec \frac{\chi_m d}{2}}{1 + \frac{2l_D}{d[\sigma_1 N + \sigma_2 N_1]} + \frac{l_D^2}{[\sigma_1 N + \sigma_2 N_1]^2} \chi_m^2},$$

$$n(x, t) = \sum_{m=0}^{\infty} a_m (\cos \chi_m x) \cdot \exp \left[-\chi_m^2 \int_0^t D(\tau) d\tau \right],$$

$$J_H = \mp D(t) \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=\mp \frac{d}{2}} = \frac{4}{d} n_0 D(t) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\exp \left[-\chi_m^2 \int_0^t D(\tau) d\tau \right]}{1 + \frac{2l_D}{d[\sigma_1 N + \sigma_2 N_1]} + \frac{l_D^2}{[\sigma_1 N + \sigma_2 N_1]^2} \chi_m^2}.$$

4.2 Аналитические приближения решений уравнений диффузии и десорбции водорода

Для тонких образцов, при временах, определяемых неравенством:

$$\int_0^t D(\tau) d\tau \geq 4,5 \cdot 10^{-2} d^2,$$

можно ограничиться в разложении первым членом ряда ($m=0$):

$$J_H = \frac{4}{d} n_0 D(t) \exp \left[-\left(\frac{\pi}{d} \right)^2 \int_0^t D(\tau) d\tau \right]. \quad (2)$$

Так для образцов толщиной $d < 0,1$ мм в материалах с коэффициентом диффузии порядка 10^{-5} см²/с, это соответствует $t > 45$ с. Поэтому выбор тонких образцов ($d < 0,1 - 0,05$ мм) удобен для проведения экспериментов по изучению диффузии водорода в металлах и количественной оценки параметров диффузионных процессов.

Если процессы адсорбции и рекомбинации атомов водорода на поверхности в молекулы не лимитируют диффузионного выхода водорода из металла в вакуум, то полученное соотношение позволяет определить связь достижения времени максимума термогазовыделения в режиме линейного нагрева с величиной энергии активации диффузии водорода.

$$\begin{aligned}\frac{\partial J_H}{\partial t} &= \frac{4n_0}{d} \left[\frac{\partial D}{\partial t} - D^2 \frac{\pi^2}{d^2} \right] \exp \left[-\frac{\pi^2}{d^2} \int_0^t D(\tau) d\tau \right] \\ &= \frac{4n_0}{d} D \left[\frac{E_a \beta}{kT_{\max}^2} - D(T_{\max}) \frac{\pi^2}{d^2} \right] \exp \left[-\frac{\pi^2}{d^2} \int_0^t D(\tau) d\tau \right] = 0, \\ \frac{\partial D}{\partial t} &= D \frac{E_a}{k(T_0 + \beta t)^2} \beta = D \frac{E_a}{kT^2} \beta, \\ T &= T_0 + \beta t.\end{aligned}$$

В результате получаем уравнение для определения времени t_{\max} или температуры $T_{\max} = T_0 + \beta t_{\max}$ достижения максимума термогазовыделения в режиме линейного нагрева:

$$\begin{aligned}x^2 \exp x &= \frac{E_a^2}{k^2 T_{\max}^2} \exp \left(\frac{E_a}{kT_{\max}} \right) = \frac{\pi^2 D_0 E_a}{d^2 \beta k}, \\ x &= \frac{E_a}{kT_{\max}}.\end{aligned}$$

Поскольку слева стоит монотонно растущая функция $x^2 \exp x$, то видно, что с увеличением толщины образца d и скорости нагрева β положение максимума термогазовыделения будет смещаться в высокотемпературную область. Смещение положения максимума ТСГВ в высокотемпературную область с увеличением толщины образца характерно для термодесорбционных процессов лимитруемых диффузией, рис. 21-25.

Из этого же уравнения, записанного в виде:

$$x \exp x = \frac{E_a}{kT_{\max}} \exp \left(\frac{E_a}{kT_{\max}} \right) = \frac{\pi^2 D_0 T_{\max}}{d^2 \beta} = \pi^2 \left(\frac{l_D}{d} \right)^2 \frac{\nu_{\text{диф}} T_{\max}}{\beta},$$

по положению максимума термогазовыделения T_{\max} можно определить величину x и энергию активации диффузионного выхода водорода в режиме линейного нагрева:

$$E_a = x k T_{\max}. \quad (3)$$

Для образцов произвольной толщины уравнение для определения T_{\max} примет вид [18,19]:

$$\begin{aligned}
 x \exp x &= \frac{E_a}{kT_{\max}} \exp\left(\frac{E_a}{kT_{\max}}\right) = -\frac{\pi^2 D_0 T_{\max}}{d^2 \beta} \frac{d}{da} \ln \sum_{m=0}^{\infty} e^{-(2m+1)^2 a} \\
 &= \pi^2 \left(\frac{l_D}{d}\right)^2 \frac{\nu_{\text{диф}} T_{\max}}{\beta} \left(1 + \frac{d}{da} \ln \sum_{m=1}^{\infty} e^{-(m+1)ma}\right), \\
 a &= \left(\frac{\pi}{d}\right)^2 \int_0^{t_{\max}} D(\tau) d\tau.
 \end{aligned}$$

Оценки $E_a = xkT_{\max}$ из точного соотношения несколько (поправка < 10%) увеличивают значения энергии активации. Полученные результаты расчета энергий активации и предэкспоненциального множителя коэффициента диффузии приведены в таблице 11.

Таблица 11. Энергии активации и предэкспоненциальные множители коэффициента диффузии (расчет (3), (4) и литературные данные) [42, 53, 76-79].

Образец	$D_0, 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (эксперимент)	$D_0, 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (расчет, форм (2))	$E_a, \text{ эВ}$ (эксперимент)	$E_a, \text{ эВ}$ (расчет, форм (1))	Толщина образца $d, \text{ мм}$	$T_{\max}, \text{ }^\circ\text{C}$ (1-ый пик)
Ti	3,6-15	3.5±1,5	0,47-0,56	0.56	1.05	670
Zr	1,73-7,9	2,5±1,5	0,36-0,49	0.6-0.54	0.15-0.93	550-750
Ni	4,8-8,7	2±1,0	0,4-0,44	0.51	0.2-0.3	400-500
Pd	1,7-9,2	0,9±0.5	0,19-0,25	0.5	0.05-0.2	350-450

Как видно из таблицы непротиворечащие сложившимся представлениям оценки величин энергий активации и предэкспоненты коэффициента диффузии получаются с использованием первых пиков образцов с положением максимума в высокотемпературной области (500-750, °C), Ti – рис. 21 и Zr – рис. 23. В этом случае вероятно лимитирующей стадией является выход атомов водорода из объема образца на поверхность. Для металлов с малой энергией активации диффузии, оценка энергий активации оказывается завышенной, что может быть связано с лимитирующим характером процессов образования молекул водорода на поверхности металлов из атомов диффузионно-вышедших на поверхность.

4.3 Особенности точки и свойства аппроксимирующих кривых

Определим максимальную плотность потока атомов из образца при линейном нагреве ($T_{\max} = T_0 + \beta t_{\max}$) [18,19]:

$$\begin{aligned}
 J_H &= \frac{4}{d} n_0 D(t_{\max}) \exp \left[- \left(\frac{\pi}{d} \right)^2 \int_0^{t_{\max}} D(\tau) d\tau \right] \\
 &= \frac{4}{d} n_0 D_0 \exp \left[- \left(\frac{\pi}{d} \right)^2 D_0 \frac{E_a}{k\beta} \int_{z_{\max}}^{z_0} \frac{e^{-z}}{z^2} dz \right] = \frac{4n_0}{ed} D_0 \exp \left(- \frac{E_a}{kT_{\max}} \right) = \frac{4n_0 \beta d E_a}{\pi^2 k T_{\max}^2}; \\
 z &= \frac{E_a}{k(T_0 + \beta \tau)}, dz = - \frac{E_a \beta d\tau}{k(T_0 + \beta \tau)^2}, z_{\max} = \frac{E_a}{kT_{\max}}, z_0 = \frac{E_a}{kT_0}; \\
 \int_{z_{\max}}^{z_0} \frac{e^{-z}}{z^2} dz &= \frac{\exp(-z_{\max})}{z_{\max}} - \frac{\exp(-z_0)}{z_0} + E_i(-z_{\max}) - E_i(-z_0) \\
 &\approx \frac{\exp(-z_{\max})}{z_{\max}^2} = \frac{d^2 k \beta}{\pi^2 D_0 E_a},
 \end{aligned}$$

где учтено, что при $z > 2$ возможна аппроксимация:

$$\begin{aligned}
 E_i(-z) &= \int_z^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt = \frac{e^{-z}}{-z} (0.9999965 - 0.9989710z^{-1} + 1.9487646z^{-2} \\
 &- 4.9482092z^{-3} + 11.7850792z^{-4} - 20.4523840z^{-5} + 21.1491469z^{-6} \\
 &- 9.5240410z^{-7} \pm 0.35 \cdot 10^{-5}),
 \end{aligned}$$

здесь $E_i(-z)$ – вспомогательная (специальная) интегральная экспоненциальная функция (интеграл сходится при $z > 0$). Интенсивность в максимуме растет с увеличением скорости нагрева β вместе со сдвигом положения максимума T_{\max} в область высоких температур.

Найдем температурный интервал между точками перегиба на кривой термогазовыделения в условиях линейного нагрева, т.е. между точками с температурами T_1 и T_2 в которых вторая производная от плотности потока атомов по времени обращается в ноль:

$$\frac{\partial^2 J_H}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{4n_0}{d} \left[\frac{\partial D}{\partial t} - D^2 \frac{\pi^2}{d^2} \right] \exp \left[- \frac{\pi^2}{d^2} \int_0^t D(\tau) d\tau \right] \right\}$$

$$= \frac{4n_0}{d} D \left[\left(\frac{E_a \beta}{kT^2} - D \frac{3\pi^2}{2d^2} \right)^2 - \left(\frac{5\pi^4}{4d^4} D^2 + \frac{2E_a \beta^2}{kT^3} \right) \right] \exp \left[-\frac{\pi^2}{d^2} \int_0^t D(\tau) d\tau \right] = 0,$$

$$\frac{\partial D}{\partial t} = D \frac{E_a}{k(T_0 + \beta t)^2} \beta,$$

$$T = T_0 + \beta t.$$

Положение точек перегиба T_1 и T_2 определяется из уравнения:

$$\frac{E_a \beta}{kT^2} = \frac{3\pi^2}{2d^2} D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \mp \sqrt{\frac{5\pi^4}{4d^4} D_0^2 \exp\left(-2\frac{E_a}{kT}\right) + \frac{2E_a \beta^2}{kT^3}}.$$

Поскольку величины T_1 и T_2 известны из эксперимента, а величина E_a определена по положению пика термогазовыделения, то из данного уравнения возможно определение предэкспоненциального множителя в коэффициенте диффузии:

$$D_0 = \frac{d^2 E_a \beta}{\pi^2 k T_{1,2}^2} \exp\left(\frac{E_a}{k T_{1,2}}\right) \left[\frac{3}{2} \mp \sqrt{\frac{5}{4} + \frac{2k T_{1,2}}{E_a}} \right]. \quad (4)$$

Из уравнения для определения E_a имеем:

$$D_0 = \frac{d^2 E_a \beta}{\pi^2 k T_{\max}^2} \exp\left(\frac{E_a}{k T_{\max}}\right).$$

Разделив эти уравнения, друг на друга найдем соотношение для расчета E_a только по координатам точек перегиба и максимума термогазовыделения:

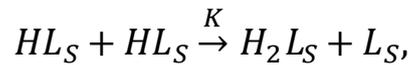
$$\left(\frac{T_{1,2}}{T_{\max}}\right)^2 \exp\left[\frac{E_a}{k} \left(\frac{1}{T_{\max}} - \frac{1}{T_{1,2}}\right)\right] = \frac{3}{2} \mp \sqrt{\frac{5}{4} + \frac{2k T_{1,2}}{E_a}},$$

$$T_1 < T_{\max} < T_2.$$

Использование положения точек перегиба и максимума интенсивности ТСГВ для определения энергии активации и предэкспоненциального множителя коэффициента диффузии приводит к их завышению по сравнению со значениями, полученными по положению максимума пика ТСГВ. В то же время, из-за лимитирующей стадии на поверхности, при изменении энергии активации

диффузии E_a и коэффициента диффузии D_0 , численное решение (1) и аппроксимация (2) уравнения диффузии не могут очень хорошо соответствовать экспериментальным результатам.

Лучшее согласие расчетных кривых с экспериментом достигается, если принять во внимание экспериментальный факт, что водород десорбируется в молекулярной форме. С учетом рекомбинации атомов Н в молекулы H_2 в реакции Ленгмюра-Хиншелвуда (Раздел 4.4):



Десорбции молекул водорода в реакции второго порядка:

$$J_{H_2} = -v_{-3}(t)N_2(t) = K[\tau\sigma_1N_0J_H(t)]^2,$$

$$K = K_0 \exp\left(\frac{E_L}{kT_{\max}}\right).$$

В этом случае, соотношение между точками перегиба $T_{1,2}$ и положением максимума T_{\max} [18,19]:

$$\left(\frac{T_{1,2}}{T_{\max}}\right)^2 \exp\left[\frac{E_a}{kT}\left(\frac{1}{T_{\max}} - \frac{1}{T_{1,2}}\right)\right] = \left(1 + \frac{E_a}{2E}\right) \mp \sqrt{\left(1 + \frac{E_a}{2E}\right)^2 - 1 + \frac{2kT_{1,2}}{E}},$$

$$E = E_L + 2(E_1 + E_a - E_{-a})$$

$$D_0 = \frac{d^2 E_a \beta}{\pi^2 k T_{1,2}^2} \exp\left(\frac{E_a}{kT_{1,2}}\right) \left[\left(1 + \frac{E_a}{E}\right) \mp \sqrt{\left(1 + \frac{E_a}{E}\right)^2 - 1 + \frac{4kT_{1,2}}{E}} \right].$$

Полученные величины для E_a , E и $1+E_a/E$ приведены в таблице 12 для изученных пластинчатых образцов.

Эти результаты показывают, что при малых величинах энергий активации диффузии атомов водорода в металлах ($< 0,3$ эВ), небольшую температурную ширину линий (50–100 °С) кривой ТСГВ обеспечивают относительно большие энергии активации ($\sim 1,0$ – $1,5$ эВ) при высоких частотных факторах (10^{11} – 10^{13} с $^{-1}$) и скоростях процессы диффузионной рекомбинации атомов ($k \sim 10^{-5}$ см 2 с $^{-1}$) и десорбции молекул водорода с поверхности. Накопление водорода на

поверхности и в приповерхностной области металлов тормозит начало активной десорбции молекул H_2 с поверхности и обеспечивает быстрое протекание этих процессов при достижении критических температур в лимитирующих стадиях.

Таблица 12. Величины энергии активации E_a , Коэффициента диффузии D_0 , энергии E и $1+E_a/E$.

Образец	E_a , эВ	$2E$, эВ	$1+E_a/2E$	D_0 , 10^3 см ² /с	T_1, T_2 , К
Ti	0,53	2,5	1,2±0,1	5±1	873, 1048
Zr	0,43	4	1,10±0,01	4±1	948, 1038
Ni	0,42	2,4	1,17±0,07	7±1	703, 813
Pd	0,26	5,2	1,05	6±1	700, 750
Pt	0,25	>5	1,04	6,0±3,5	808, 838

Полученные соотношения справедливы не только для материалов с равномерным начальным распределением водорода по объему образца.

Выберем в качестве примера два крайних случая. *Первый* - водород в образце в начальный момент времени сосредоточен в областях толщиной δ у поверхностей пластины с постоянной концентрацией n_0 , а вне приповерхностных областей $-(d/2-\delta) < x < +(d/2-\delta)$, концентрация водорода равна нулю.

В этом случае коэффициенты разложения a_m функции $n(x, t)$ в ряд Фурье равны [18,19]:

$$a_m = \frac{4}{d} n_0 \int_{\frac{d}{2}-\delta}^{+\frac{d}{2}} \cos \frac{2m+1}{d} \pi x dx = \frac{8n_0(-1)^m}{\pi(2m+1)} \sin \left(m + \frac{1}{2} \right) \pi \frac{\delta}{d},$$

Плотность потока водорода с поверхностей пластины:

$$\begin{aligned} J_H &= -D(t) \frac{\partial n(x)}{\partial x} \Big|_{x=-\frac{d}{2}} = D(t) \frac{\partial n(x)}{\partial x} \Big|_{x=+\frac{d}{2}} \\ &= \frac{8}{d} n_0 D(t) \sum_{m=0}^{\infty} \sin^2 \left(m + \frac{1}{2} \right) \pi \frac{\delta}{d} \exp \left[- \left(\frac{2m+1}{d} \pi \right)^2 \int_0^t D(\tau) d\tau \right]. \end{aligned}$$

Второй случай. Водород в начальный момент времени сосредоточен в центральной части образца толщиной δ с постоянной концентрацией n_0 , а в областях $-d/2 < x < -\delta/2$ и $\delta/2 < x < d/2$ водород отсутствует.

При таком начальном распределении, коэффициенты разложения a_m функции $n(x, t)$ в ряд Фурье равны:

$$a_m = \frac{2}{d} n_0 \int_{\frac{\delta}{2}}^{\frac{d}{2}} \cos \frac{2m+1}{d} \pi x dx = \frac{4n_0}{\pi(2m+1)} \sin \left(m + \frac{1}{2} \right) \pi \frac{\delta}{d}$$

Плотность потока водорода с поверхностей пластины:

$$J_H = \frac{4}{d} n_0 D(t) \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \sin \left(m + \frac{1}{2} \right) \pi \frac{\delta}{d} \exp \left[- \left(\frac{2m+1}{d} \pi \right)^2 \int_0^t D(\tau) d\tau \right]$$

В этих двух крайних случаях, при выборе достаточно тонкого образца:

$$d^2 \leq 15 \int_0^t D(\tau) d\tau$$

также можно ограничиться только первыми слагаемыми ряда Фурье, что не изменит вида формулы для расчета энергии активации по положению температуры максимума термогазовыделения в режиме линейного нагрева.

Время выхода водорода t_h из образцов произвольной толщины h можно оценить, используя в качестве инварианта безразмерное время и экспериментальные результаты, полученные для тонких образцов:

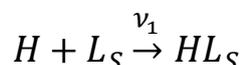
$$\frac{Dt_h}{h^2} = \frac{Dt}{d^2}$$

4.4 Атомно-молекулярная система водорода на поверхности металла

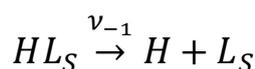
Выход водорода на поверхность не обязательно должен сопровождаться его десорбцией. Масс-спектрометрические измерения показывают, что водород десорбируется в молекулярной форме, в то время как в объеме металла водород преимущественно находится в атомарной форме или даже отдает свой электрон решетке. Десорбироваться 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 [19, 47]:

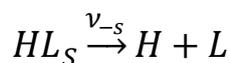
1. Диффузионный выход атомов H из объема на поверхность:



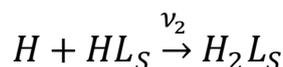
2. Десорбция атомов H с поверхности:



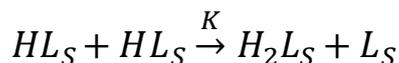
3. Диффузионный уход атома H с поверхности в объем:



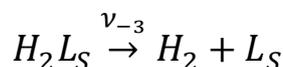
4. Ударная рекомбинация (Механизм Или–Ридила) атомов H:



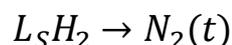
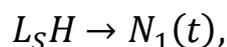
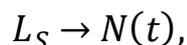
5. Диффузионная рекомбинация (Механизм Лэнгмюра–Хиншельвуда) атомов H:



6. Десорбция молекулы H₂:



Над стрелками указаны относительные вероятности v_i , τ^{-1} (с⁻¹) и скорости K (см²с⁻¹) процессов. Введем обозначения для поверхностных концентраций:



и запишем систему кинетических уравнений, описывающую процессы диффузионного выхода и рекомбинации атомов на поверхности, процессы десорбции атомов и молекул с поверхности в вакуум [18]:

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

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

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

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:

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

Возможным проявлением процессов на поверхности может служить десорбция молекул H_2 , накопившихся на поверхности в процессе насыщения материала водородом или диффузионного выхода водорода из объема металла при низких температурах, недостаточных для быстрой десорбции молекул. В этом случае в условиях начавшегося линейного нагрева изменение концентрации молекул на поверхности будет описываться кинетическим уравнением первого порядка:

$$\frac{dN_2}{dt} = -\nu_{-3}(t)N_2(t) = -\nu_{-30}N_2(t) \exp\left[-\frac{E_{-3}}{k(T_0 + \beta t)}\right].$$

Решение уравнения:

$$N_2(t) = N_{20} \exp\left\{-\nu_{-30} \int_0^t \exp\left[-\frac{E_{-3}}{k(T_0 + \beta\tau)}\right] d\tau\right\}.$$

Плотность потока десорбирующихся молекул:

$$J_{H_2} = -\nu_{-3}(t)N_2(t)$$

Температура и время, соответствующие максимуму термодесорбции в условиях линейного нагрева, определяются из условия $\partial J_H / \partial t = 0$:

$$x^2 \exp x = \frac{E_{-3}^2}{k^2 T_{\max}^2} \exp\left(\frac{E_{-3}}{kT_{\max}}\right) = \frac{\nu_{-30} E_{-3}}{\beta k},$$

$$T_{\max} = T_0 + \beta t_{\max}.$$

Левая часть уравнения, такая же, как и в диффузионном процессе, монотонно растущая функция $x^2 \exp x$ и максимум температуры газовой выделения будет сдвигаться в высокотемпературную область с увеличением скорости нагрева β , но не будет изменять своего положения с изменением толщины образца d . Определив величину $x = E_{-3}/(kT_{\max})$ из решения уравнения:

$$x \exp x = \frac{E_{-3}}{kT_{\max}} \exp\left(\frac{E_{-3}}{kT_{\max}}\right) = \frac{\nu_{-30} T_{\max}}{\beta}$$

возможно найти энергию активации десорбции активации десорбции молекулы водорода по положению максимума кривой термодесорбции в режиме линейного нагрева:

$$E_{-3} = x k T_{\max}.$$

Полученное уравнение для $x \exp x$ в термодесорбционном процессе отличается от уравнения для диффузионного процесса отсутствием в правой части множителя $(l_D/d)^2 \ll 1$. Для образца толщиной $d \sim 10^{-2}$ см и $l_D \sim 10^{-8}$ см множитель $(l_D/d)^2 \sim 10^{-12}$ будет существенно влиять на величину x и обеспечивать появление в низкотемпературной для диффузионных процессов области на термодесорбционных кривых максимумов с заметно большей энергией активации, чем это характерно для термодиффузионных процессов.

Рассмотрим случай, когда адсорбционно-десорбционные и рекомбинационные процессы на поверхности не лимитируют диффузионный выход водорода из металла:

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt} = 0.$$

В этом случае плотность потока десорбирующихся молекул H_2 равна:

$$J_{H_2} = \nu_{-3}N_2(t) = \nu_2N_1(t) + KN_1^2(t),$$

Квазиравновесная концентрация атомов в адсорбционном слое определяется формулой [18,19]:

$$N_1(t) = \frac{2\nu_1\nu_{-3}N_0}{A + \sqrt{[A^2 + 4N_0K\nu_1\nu_{-3}(\nu_1 + 2\nu_{-3})]}};$$

$$A = \nu_1\nu_2 + (\nu_1 + \nu_2)\nu_{-3} + (\nu_{-1} + \tau^{-1})\nu_{-3}$$

Если преобладает диффузионный Лэнгмюра-Хиншелвуда механизм рекомбинации атомов на поверхности:

$$[\nu_1\nu_2 + (\nu_1 + \nu_2)\nu_{-3} + (\nu_{-1} + \tau^{-1})\nu_{-3}]^2 \ll 4N_0K\nu_1\nu_{-3}(\nu_1 + 2\nu_{-3}),$$

то есть:

$$N_1(t) = \sqrt{\frac{\nu_1N_0}{2K}},$$

$$J_{H_2} = KN_1^2(t) = \frac{1}{2}J_H\left(\pm\frac{d}{2}, t\right)\sigma_{10}\exp\left[-\frac{E_1}{k(T_0 + \beta t)}\right].$$

Если основным является ударный Или-Ридила Механизм рекомбинации атомов $\nu_2 \gg \nu_1$:

$$[\nu_1\nu_2 + (\nu_1 + \nu_2)\nu_{-3} + (\nu_{-1} + \tau^{-1})\nu_{-3}]^2 \gg 4N_0K\nu_1\nu_{-3}(\nu_1 + 2\nu_{-3}),$$

то есть:

$$N_1(t) = \frac{\nu_1N_0}{(\nu_1 + \nu_2)},$$

$$J_{H_2}(t) = \nu_2N_1 = \frac{\nu_1\nu_2N_0}{(\nu_1 + \nu_2)} \approx J_H\left(\pm\frac{d}{2}, t\right)\sigma_{10}\exp\left[-\frac{E_1}{k(T_0 + \beta t)}\right].$$

Если лимитирующими стадиями являются процессы рекомбинации атомов водорода в молекулы на поверхности:

$$(\nu_{-1} + \tau^{-1}) \gg \nu_2\sqrt{8N_0K\nu_1},$$

$$N_1(t) = \frac{\nu_1N_0}{(\nu_{-1} + \tau^{-1})} \approx \nu_1\tau N_0,$$

$$J_{H_2} = KN_1^2(t) = K \left\{ \tau J_H \left(\pm \frac{d}{2}, t \right) \sigma_{10} \exp \left[-\frac{E_1}{k(T_0 + \beta t)} \right] \right\}^2$$

В первом случае уравнение для определения энергии активации диффузии по температуре максимума термогазовыделения примет вид:

$$x \exp x = \frac{E_a}{kT_{\max}} \exp \left(\frac{E_a}{kT_{\max}} \right) = \frac{\pi^2 D_0 T_{\max}}{\beta d^2 \left(1 + \frac{E_1}{E_a} \right)} = \pi^2 \left(\frac{l_D}{d} \right)^2 \frac{\nu_{\text{диф}} T_{\max}}{\beta \left(1 + \frac{E_1}{E_a} \right)}$$

Получаемые значения E_a будут примерно на 6% меньше при $E_a \approx E_1$, чем без учета захвата атома поверхностью.

В случае рекомбинации атомов водорода по диффузионному механизму Лэнгмюра-Хиншелвуда [18,19]:

$$\begin{aligned} x \exp x &= \frac{E_a}{kT_{\max}} \exp \left(\frac{E_a}{kT_{\max}} \right) = \frac{\pi^2 D_0 T_{\max}}{d^2 \beta \left(1 + \frac{E_L/2 + E_1 - E_{-a}}{E_a} \right)} \\ &= \frac{\pi^2 \left(\frac{l_D}{d} \right)^2}{\beta} \frac{\nu_{\text{диф}} T_{\max}}{1 + \frac{E_L/2 + E_1 - E_{-a}}{E_a}} \end{aligned}$$

Минимально необходимый набор реакций включает захват атома поверхностью, рекомбинацию атомов и десорбцию образовавшейся молекулы. Плотность потока молекул с поверхности:

$$J_{H_2} = \nu_{-3} N_2(t) = \nu_2 N_1(t) = \frac{\nu_1 \nu_2 \nu_{-3} N_0}{\nu_1 \nu_2 + (\nu_1 + \nu_2) \nu_{-3}}$$

Положение максимума термогазовыделения в общем случае определяется вкладом всех процессов, но основной является лимитирующая стадия в комбинации с сопутствующими процессами [18,19].

$$\frac{\frac{E_1}{\nu_1} + \frac{E_2}{\nu_2} + \frac{E_{-3}}{\nu_{-3}}}{\frac{1}{\nu_1} + \frac{1}{\nu_2}} + E_a = \frac{\pi^2 k T_{\max}^2}{d^2 \beta} D_0 \exp \left(\frac{E_a}{k T_{\max}} \right)$$

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 в разделе 5.3.2.

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 [18,19]:

$$\begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = v_{dif}n(t)\sigma_1N - 2KN_1^2(t) \\ \frac{dN_2}{dt} = KN_1^2(t) - v_{-3}N_2(t) \end{cases},$$

$$\pm D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} = -v_{dif}n\left(\pm \frac{d}{2}, t\right)\sigma_1N,$$

$$J_{H_2} = v_{-3}N_2(t),$$

$$\sigma_1 = \sigma_{10} \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right), \sigma_{10,20} \sim 10^{-17} \text{ cm}^{-2}, K = K_0 \exp\left(-\frac{E_K}{kT}\right),$$

$$v_{dif} = \frac{D(t)}{l_D^2} = \frac{1}{\tau} = 10^{13} \text{ c}^{-1} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), v_{-3} = v_{-30} \exp\left(-\frac{E_{des}}{kT}\right)$$

Величины минимально необходимого набора диффузионных и адсорбционно-рекомбинационных параметров приведены в разделе 5.3.3.

4.5 Полубесконечный образец

Для образца конечных размеров d ряд Фурье быстро сходится при условии:

$$L_{dif}^2 = 15 \cdot \int_0^t D(\tau) d\tau \gg d^2$$

Для полубесконечного образца толщиной превосходящей длину диффузионного смещения $d^2 > L_{dif}^2$ (для $D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2$, $t \approx 500 \text{ c}$, $L_{dif} \approx 0.7 \text{ мм}$) с начальным распределением водорода $c(x, 0)$ в тонком слое толщиной h :

$$c(x, 0) = \begin{cases} c_0, & 0 < x < h \\ 0, & x \geq h \end{cases}$$

и нулевыми граничными условиями:

$$c(0, t) = c(h, t) = 0$$

распределение концентрации имеет непрерывный спектр собственных значений и определяется разложением в виде интеграла Фурье:

$$c(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \int_0^t D(\tau) d\tau}} \int_0^h c(\xi, 0) \left[e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4 \int_0^t D(\tau) d\tau}} - e^{-\frac{(\xi+x)^2}{4 \int_0^t D(\tau) d\tau}} \right] d\xi$$

Плотность потока атомов через границу $x=0$ для равномерного начального распределения водорода $c(x, 0) = c_0$:

$$J_H(t) = -D(t) \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{c_0 D(t)}{\sqrt{\pi \int_0^t D(\tau) d\tau}} \left[e^{-\frac{(0)^2}{4 \int_0^t D(\tau) d\tau}} - e^{-\frac{h^2}{4 \int_0^t D(\tau) d\tau}} \right].$$

Первое слагаемое в квадратных скобках обеспечивает нулевой предел $J_H(t=0) = 0$. При $t > 0$

$$J_H(t) = \frac{c_0 D(t)}{\sqrt{\pi \int_0^t D(\tau) d\tau}} \left[1 - e^{-\frac{h^2}{4 \int_0^t D(\tau) d\tau}} \right].$$

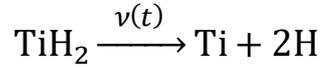
При условии, что длина диффузионного смещения превосходит толщину слоя, насыщенного водородом $L_{dif}^2 = \int_0^t D(\tau) d\tau > h^2$, положение температурного максимума на полубесконечном образце будет определяться толщиной насыщенного слоя:

$$x \exp x = \frac{E_a}{kT_{max}} \exp\left(\frac{E_a}{kT_{max}}\right) = \frac{8D_0 T_{max}}{h^2 \beta} = 8 \left(\frac{l_D}{h}\right)^2 \frac{\nu_{диф} T_{max}}{\beta}$$

Для учета рекомбинационно-десорбционных процессов на поверхности, можно воспользоваться полученным ранее соотношением $J_H = \nu_{-3} N_2(t) = \nu_2 N_1(t) + k N_1^2(t)$.

4.6 Разложение гидрида в титане

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



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:

$$\frac{df(x, t)}{dt} = -v(t)f(x, t),$$

$$v(t) = v_0 \exp\left[-\frac{E_{dec}}{k(T_0 + \beta t)}\right]$$

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:

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

$$D(t) = D_0 \exp\left[-\frac{E_a}{k(T_0 + \beta t)}\right]$$

С граничными и начальными условиями:

$$\mp D(t) \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=\mp \frac{d}{2}} = j_H(\mp \frac{d}{2}, t) = -\left[v_D n(\mp \frac{d}{2}, t) [\sigma_1 N + \sigma_2 N_1] - \frac{N_1}{\tau}\right],$$

$$n(x, t = 0) = n_0(x).$$

Решение неоднородного уравнения равно сумме полученного раньше решения однородного уравнения $n(x, t)$ с ненулевыми начальными условиями $n(x, t=0) = n_0$ и решения неоднородного уравнения с нулевыми начальными условиями [18,19]:

$$n_1(x, t) = \int_0^t \int_{-\frac{d}{2}}^{+\frac{d}{2}} \left[2 \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\left(\frac{2m+1}{d}\pi\right)^2 \int_{\tau}^t D(T) dT} \cos\left(\frac{2m+1}{d}\pi x\right) \cos\left(\frac{2m+1}{d}\pi \xi\right) \right] \psi(\xi, \tau) d\xi d\tau.$$

При равномерном начальном распределении TiH_2 в объеме образца ($-d/2 < \xi < +d/2$):

$$\begin{aligned} \psi(\xi, \tau) &= \psi(\tau) = 2\nu(\tau) f_{\text{TiH}_2}(0) \exp\left[-\int_0^{\tau} \nu(T) dT\right], \\ n_1(x, t) &= \frac{4}{\pi} \int_0^t \int_{-\frac{d}{2}}^{+\frac{d}{2}} \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\left(\frac{2m+1}{d}\pi\right)^2 \int_{\tau}^t D(T) dT} \cos\left(\frac{2m+1}{d}\pi x\right) \cos\left(\frac{2m+1}{d}\pi \xi\right) \psi(\tau) d\xi d\tau \\ &= \frac{8}{\pi} f_{\text{TiH}_2}(0) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m \cos\left(\frac{2m+1}{d}\pi x\right)}{2m+1} \int_0^t \nu(\tau) e^{-\left(\frac{2m+1}{d}\pi\right)^2 \int_{\tau}^t D(T) dT - \int_0^{\tau} \nu(T) dT} d\tau. \end{aligned}$$

Плотность потока водорода с поверхности пластины ($x = \pm d/2$), обусловленная термическим разложением TiH_2 и диффузионным выходом водорода равна:

$$J_{1H} = \mp D \frac{\partial n_1\left(\mp \frac{d}{2}, t\right)}{\partial x} = \frac{8}{d} D(t) f_{\text{TiH}_2}(0) \sum_{m=0}^{\infty} \int_0^t \nu(\tau) e^{-\left(\frac{2m+1}{d}\pi\right)^2 \int_{\tau}^t D(T) dT - \int_0^{\tau} \nu(T) dT} d\tau.$$

Полный поток с учетом диффузионной составляющей междоузельного водорода ($n_0 \neq 0$):

$$\begin{aligned} J_{\Sigma H} &= \frac{4}{d} n_0 D(t) \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\left(\frac{2m+1}{d}\pi\right)^2 \int_0^t D(\tau) d\tau} \\ &+ \frac{8}{d} D(t) f_{\text{TiH}_2}(0) \sum_{m=0}^{\infty} \int_0^t \nu(\tau) e^{-\left(\frac{2m+1}{d}\pi\right)^2 \int_{\tau}^t D(T) dT - \int_0^{\tau} \nu(T) dT} d\tau. \end{aligned}$$

Параметры для моделирования термодесорбции из титана насыщенного водородом по методу Сивертса приведены в разделе 5.3.4.

4.7 Механизм радиационно-стимулированного газовыделения

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 [18,19]:

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

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

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 [12] и концентрации n равна колебательной энергии протонов в V объеме.

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

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 $\hbar \omega_p$ максимально при $t = 0$, когда

максимальна концентрация введенного водорода и дейтерия и в дальнейшем убывает до момента времени:

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

Начиная с этого момента времени ($n(t)$ меньше $10^{22-21} \text{ см}^{-3}$) следует учесть линейный нагрев образца и возможность появления второго максимума РСГВ, что наблюдается в эксперименте (рис. 28-31).

Выводы

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.

Показано, что метод программируемого термогазовыделения водорода в условиях линейного нагрева металлов представляет удобный инструмент определения энергий активации, предэкспоненциальных множителей диффузионных, десорбционных и процессов разложения гидридов для тонких образцов:

$$L_{dif}^2 = 15 \cdot \int_0^t D(\tau) d\tau \gg d^2$$

Вместе с тем аналитические аппроксимации, дают качественное понимание физики процессов и аналитического описания процессов ТСГВ в зависимости от толщины образцов, скорости нагрева, распределения атомов водорода в приповерхностной области и на поверхности и позволяют предложить многочисленные экспериментальные методики проверки предположений о лимитирующих стадиях выхода водорода из металлов и сплавов, используемых в повседневных практических приложениях.

Глава 5. Численное моделирование нестационарной диффузии и расчетные результаты

Видную роль играют изучения процессов диффузия водорода всегда в развитии техники и естествознания. Диффузия водорода в металлах является одной из актуальных проблем материаловедения. Многие водород-индуцированные дефекты в металлах создаются проникающим водородом.

Численное моделирование процессов диффузии водорода в металлах в настоящее время приобретает все более значительную роль в связи с тем, что для современной науки и техники необходим достоверный прогноз таких процессов, экспериментальное изучение которых в лабораторных или натуральных условиях очень сложно и дорого, а в некоторых случаях просто невозможно. Таким образом, моделирование является хорошим выбором.

Для моделирования нестационарных процессов диффузии водорода в Ti, Zr, Ni и Pd 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, также используемыми для решения проблемы теплообмена.

5.1 Моделирование процессов термогазовыделения

Диффузионную составляющую опишем одномерным уравнением диффузии. Координата x направлена перпендикулярно боковым граням пластины, начало координат $x = 0$ в центре пластины:

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

Концентрации атомов Н на глубине x в момент времени t равна $n(x, t)$. Диффузия атомов Н происходит со скоростью v_D и коэффициентом диффузии D . В

условиях линейного нагрева температура образца изменяется по закону:

$$T = T_0 + \beta t.$$

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, Zr, Pd, Ni при граничных условиях:

Ti и Zr:

$$\begin{aligned} D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} &= \mp 2K_0 \exp\left(-\frac{E_K}{kT}\right) N_1^2(t); \\ D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} &= \mp 2K_0' \exp\left(-\frac{E_K'}{kT}\right) n_H^2\left(\pm \frac{d}{2}, t\right). \end{aligned}$$

Pd и Ni:

$$\begin{cases} D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} = \mp v_D n\left(\pm \frac{d}{2}, t\right) \sigma_1 N \\ \frac{dN_1}{dt} = v_D n\left(\pm \frac{d}{2}, t\right) \sigma_1 N - 2KN_1^2 \\ \frac{dN_2}{dt} = KN_1^2 - v_{-3}N_2 \\ N_0 = N + N_1 + N_2 \end{cases} .$$

Энергия активации диффузии атома Н и коэффициент диффузии Н в разных металлах представлены в разделе 1.2.2 таблице 1.

Для титана и циркония необходимо учитывать разложение гидридов:

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

В этом случае каждая точка 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:

$$\frac{df(x,t)}{dt} = -v(t)f(x,t),$$

$$v(t) = v_0 \exp\left[-\frac{E_{dec}}{k(T_0 + \beta t)}\right]$$

Решением уравнения служит функция:

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

5.2 Конечно-разностный метод

Уравнение диффузии является дифференциальным уравнением в частных производных.

В работе [130] изложены основы теории разностных схем и применения этой теории для изучения численных алгоритмов решения на ЭВМ типичных задач математической физики. И дано систематическое изложение основных вопросов теории, иллюстрируемых на задачах для обыкновенных дифференциальных уравнений, уравнений параболического, эллиптического и гиперболического типов. Рассматриваются, прежде всего, те схемы (или их простейшие модели), которые представляют практический интерес, т. е. пригодны для решения конкретных задач на ЭВМ.

Для того, чтобы создать программу для моделирования, нам необходимо определить следующие величины: «Начальная температура (T_0 , Цельсия)»; «Максимальная температура (T_{end} , Цельсия)»; «Величина $a = 0,5-10$ ($T=T_0+at$) ($^{\circ}C/c$)»; «Толщина метала (d , мм)»; «Время (t_{end} , с)»; «Коэффициент диффузии (D_0 , $10^{-3} \text{ см}^2/c$)»; «Энергия активации диффузии атома Н в металле (E_a , эВ)»; «Длина диффузионного скачка (l_D , 10^{-6} см)»; «Концентрация водорода (n_0 , см^{-3})»; «Энергия активации адсорбции атома Н на поверхности (E_1 , эВ)»; «Энергия активации ударном рекомбинации атома Н на поверхности (E_2 , эВ)»; «Энергия активации диффузионной рекомбинации атомов Н на поверхности (E_k , эВ)»; «относительная вероятность десорбции (v_0 , 10^7 с^{-1})»; «Энергия активации десорбции молекулы H_2 с поверхности (E_{-3} , эВ)».

Прежде всего, уравнение диффузии водорода в металлах является необходимым уравнением для моделирования:

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

Чтобы привести уравнение к методу конечных-разностей, уравнения выполним следующее преобразование:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial \tau} &= D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} \\ \frac{\partial n}{\partial \tau} &= \frac{n_i^{n+1} - n_i^n}{\tau} \\ \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} &= \frac{n_{i+1}^{n+1} - 2n_i^{n+1} + n_{i-1}^{n+1}}{h^2} \\ \frac{n_i^{n+1} - n_i^n}{\tau} &= D \left(\frac{n_{i+1}^{n+1} - 2n_i^{n+1} + n_{i-1}^{n+1}}{h^2} \right) \end{aligned}$$

$$A_i n_{i+1}^{n+1} - B_i n_i^{n+1} + C_i n_{i-1}^{n+1} = F_i$$

$$\left\{ \begin{aligned} A_i &= \frac{D}{h^2} \\ B_i &= \frac{D}{h^2} + \frac{1}{\tau} \\ C_i &= \frac{D}{h^2} \\ F_i &= -\frac{1}{\tau} n_i^n \end{aligned} \right.$$

$$n_i = \alpha_i n_{i+1} + \beta_i$$

$$\left\{ \begin{aligned} \alpha_i &= \frac{A_i}{B_i - E_i \alpha_{i-1}} \\ \beta_i &= \frac{E_i \beta_{i-1} - F_i}{B_i - E_i \alpha_{i-1}} \end{aligned} \right.$$

Поскольку мы будем использовать неявную разностную схему, то левое граничное условие необходимо для определения первых прогоночных коэффициентов α_i и β_i из соотношения $n_1 = \alpha_1 n_2 + \beta_1$.

5.2.1 Решение уравнения для Ti и Zr при граничных условиях второго порядка

С учетом диффузии и десорбции водорода и разложения гидрида, процесс термогазовыделения водорода из Ti и Zr при линейном нагреве (1 °C/c) моделируется на основе уравнения диффузии и следующего упрощенного уравнения в качестве граничных условий:

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

В этом случае, на левой границе:

$$D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0} = 2K' \cdot n^2(0, t),$$

$$\frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{2K'}{D} n_1^2$$

Разложим функцию $n(x)$ в ряд Тейлора в окрестности точки $x = 0$ до членов второго порядка малости относительно h :

$$n_2^{n+1} = n_1^{n+1} + h \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0}^{n+1} + \frac{h^2}{2} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \Big|_{x=0}^{n+1}$$

Используя уравнение диффузии, получим:

$$n_2^{n+1} = n_1^{n+1} + h \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0}^{n+1} + \frac{h^2}{2D} \frac{\partial n}{\partial t} \Big|_{x=0}^{n+1}$$

$$\frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0}^{n+1} = \frac{n_2^{n+1} - n_1^{n+1}}{h} - \frac{h}{2D} \frac{\partial n}{\partial t} \Big|_{x=0}^{n+1} = \frac{n_2^{n+1} - n_1^{n+1}}{h} - \frac{h}{2D} \frac{n_1^{n+1} - n_1^n}{\tau} = \frac{2K'}{D} n_1^{n+1,2}$$

Тогда,

$$\frac{n_2^{n+1} - n_1^{n+1}}{h} - \frac{h}{2D\tau} n_1^{n+1} + \frac{h}{2D\tau} n_1^n = \frac{2K'}{D} n_1^{n+1,2}$$

Или:

$$n_1^{n+1} = \frac{2D\tau}{h^2 + 2D\tau + 4K'\tau h n_1^{n+1}} n_2^{n+1} + \frac{h^2}{h^2 + 2D\tau + 4K'\tau h n_1^{n+1}} n_1^n$$

Таким образом:

$$\begin{cases} \alpha_1 = \frac{2D\tau}{h^2 + 2D\tau + 4K'\tau hn_1^{n+1}} \\ \beta_1 = \frac{h^2 l_D n_1^n}{h^2 + 2D\tau + 4K'\tau hn_1^{n+1}} \end{cases}$$

Определим n_N используя правое граничное условие:

$$\begin{aligned} D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=d} &= -2K' \cdot n^2(d, t) \\ \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=d} &= -\frac{2K'}{D} n_N \\ n_{N-1}^{n+1} &= n_N^{n+1} - h \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=d}^{n+1} + \frac{h^2}{2D} \frac{\partial n}{\partial t} \Big|_{x=d}^{n+1} \\ \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=d}^{n+1} &= \frac{n_N^{n+1} - n_{N-1}^{n+1}}{h} + \frac{h}{2D} \frac{\partial n}{\partial t} \Big|_{x=d}^{n+1} = \frac{n_N^{n+1} - n_{N-1}^{n+1}}{h} + \frac{h}{2D} \frac{n_N^{n+1} - n_N^n}{\tau} = -\frac{2K'}{D} n_N^{n+1} \\ \frac{n_N^{n+1} - n_{N-1}^{n+1}}{h} + \frac{h}{2D\tau} n_N^{n+1} - \frac{h}{2D\tau} n_N^n &= -\frac{2K'}{D} n_N^{n+1} \\ n_{N-1} &= \alpha_{N-1} n_N + \beta_{N-1} \end{aligned}$$

Таким образом:

$$n_N^{n+1} = \frac{h^2 n_N^n + 2D\tau l_D \beta_{N-1}}{h^2 + 2D\tau(1 - \alpha_{N-1}) + 4K'\tau h}$$

5.2.2 Решение уравнения для Ni и Pd при сложных граничных условиях

С учетом диффузии, рекомбинации и десорбции водорода, процесс термогазовыделения водорода из Ni и Pd при термо- и радиационно-нагреве моделируется на основе уравнения диффузии и следующих дифференциальных уравнений в качестве граничных условий:

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

Граничные условия выводятся из решения следующей системы уравнений:

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

Благодаря высокой скорости диффузии, рекомбинации и десорбции при высокой температуре, атомно-молекулярная система водорода на поверхности образца находится в динамическом равновесии:

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt} = 0 \Rightarrow v_D n\left(\pm \frac{d}{2}, t\right) \sigma_1 N = 2KN_1^2 = 2v_{des} N_2$$

Таким образом:

$$N_1 = \frac{v_D n\left(\pm \frac{d}{2}, t\right) \sigma_1}{4K} \left[\sqrt{\left(1 + \frac{K}{v_{des}}\right)^2 + \frac{8KN_0}{v_D n\left(\pm \frac{d}{2}, t\right) \sigma_1}} - 1 - \frac{K}{v_{des}} \right]$$

$$\pm D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} = \mp v'_D n\left(\pm \frac{d}{2}, t\right) = \mp 2KN_1^2$$

В этом случае, на левой границе:

$$D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0} = v'_D n(0, t)$$

$$\frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{v'_D}{D} n_1$$

Разложим функцию $n(x)$ в ряд Тейлора в окрестности точки $x=0$ до членов второго порядка малости относительно h :

$$n_2^{n+1} = n_1^{n+1} + h \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0}^{n+1} + \frac{h^2}{2} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \Big|_{x=0}^{n+1}$$

Используя уравнение диффузии, получим:

$$n_2^{n+1} = n_1^{n+1} + h \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0}^{n+1} + \frac{h^2}{2D} \frac{\partial n}{\partial t} \Big|_{x=0}^{n+1}$$

$$\left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=0}^{n+1} = \frac{n_2^{n+1} - n_1^{n+1}}{h} - \frac{h}{2D} \left. \frac{\partial n}{\partial t} \right|_{x=0}^{n+1} = \frac{n_2^{n+1} - n_1^{n+1}}{h} - \frac{h}{2D} \frac{n_1^{n+1} - n_1^n}{\tau} = \frac{v'_D}{D} n_1^{n+1}$$

Тогда,

$$\frac{n_2^{n+1} - n_1^{n+1}}{h} - \frac{h}{2D\tau} n_1^{n+1} + \frac{h}{2D\tau} n_1^n = \frac{v'_D}{D} n_1^{n+1}$$

Или:

$$n_1^{n+1} = \frac{2D\tau}{h^2 + 2D\tau + 2v'_D\tau h} n_2^{n+1} + \frac{h^2}{h^2 + 2D\tau + 2v'_D\tau h} n_1^n$$

Таким образом:

$$\begin{cases} \alpha_1 = \frac{2D\tau}{h^2 + 2D\tau + 2v'_D\tau h} \\ \beta_1 = \frac{h^2 n_1^n}{h^2 + 2D\tau + 2v'_D\tau h} \end{cases}$$

Определим n_N используя правое граничное условие:

$$D \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=d} = -v'_D n(d, t)$$

$$\left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=d} = -\frac{v'_D}{D} n_N$$

$$n_{N-1}^{n+1} = n_N^{n+1} - h \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=d}^{n+1} + \frac{h^2}{2D} \left. \frac{\partial n}{\partial t} \right|_{x=d}^{n+1}$$

$$\left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=d}^{n+1} = \frac{n_N^{n+1} - n_{N-1}^{n+1}}{h} + \frac{h}{2D} \left. \frac{\partial n}{\partial t} \right|_{x=d}^{n+1} = \frac{n_N^{n+1} - n_{N-1}^{n+1}}{h} + \frac{h}{2D} \frac{n_N^{n+1} - n_N^n}{\tau} = -\frac{v'_D}{D} n_N^{n+1}$$

$$\frac{n_N^{n+1} - n_{N-1}^{n+1}}{h} + \frac{h}{2D\tau} n_N^{n+1} - \frac{h}{2D\tau} n_N^n = -\frac{v'_D}{D} n_N^{n+1}$$

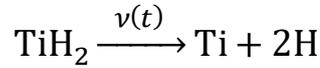
$$n_{N-1} = \alpha_{N-1} n_N + \beta_{N-1}$$

Таким образом,

$$n_N^{n+1} = \frac{h^2 n_N^n + 2D\tau \beta_{N-1}}{h^2 + 2D\tau(1 - \alpha_{N-1}) + 2v'_D\tau h}$$

5.2.3 Решение уравнения диффузии с учетом разложения гидрида

На кривой термогазовыделения из Ti насыщенного водородом методом Сивертса, причиной появления второго максимума может служить разложение гидрида титана при температурах выше 600 °C:



В этом случае каждая точка плоского образца служит источником водорода с производительностью:

$$\psi(x, t) = 2\nu(t)f(x, 0) \exp\left[-\int_0^t \nu(\tau) d\tau\right],$$

$$f(x, 0) = f_0, \quad \nu(t) = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_{dec}}{kT}\right).$$

где $f(x, t)$ – концентрация TiH_2 в точке с координатой x в момент времени t , $\nu(t)$ вероятность (с^{-1}) распада гидрида титана, ν_0 предэкспоненциальный множитель, E_{dec} энергия активации распада гидрида титана в объеме материала.

В этом случае концентрация атомов водорода определяется неоднородным уравнением диффузии:

$$\frac{\partial n}{\partial \tau} - D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} = \psi(x, t), \quad D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right).$$

Для того, чтобы позволить уравнению перейти к методу конечно-разностей, мы сделали следующую модификацию:

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

$$\frac{\partial n}{\partial \tau} = \frac{n_i^{n+1} - n_i^n}{\tau},$$

$$\frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} = \frac{n_{i+1}^{n+1} - 2n_i^{n+1} + n_{i-1}^{n+1}}{h^2},$$

$$\psi(x, t) = 2\nu(t)f(x, 0) \exp\left[-\int_0^t \nu(\tau) d\tau\right].$$

Используя приведенную выше формулу, получим:

$$\frac{n_i^{n+1} - n_i^n}{\tau} - D \left(\frac{n_{i+1}^{n+1} - 2n_i^{n+1} + n_{i-1}^{n+1}}{h^2} \right) = 2\nu(n)f_0 \exp \left[- \int_0^n \nu(\tau) d\tau \right],$$

Таким образом:

$$A_i n_{i+1}^{n+1} - B_i n_{i,j}^{n+1} + C_i n_{i-1,j}^{n+1} = F_i,$$

$$\left\{ \begin{array}{l} A_i = C_i = \frac{D}{h^2} \\ B_i = \frac{D}{h^2} + \frac{1}{\tau} \\ F_i = -\frac{1}{\tau} n_i^n - 2\nu(t)f_0 \exp \left[- \int_0^n \nu(\tau) d\tau \right] \end{array} \right. ,$$

$$n_i = \alpha_i n_{i+1} + \beta_i,$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_i = \frac{A_i}{B_i - F_i \alpha_{i-1}} \\ \beta_i = \frac{F_i \beta_{i-1} - F_i}{B_i - F_i \alpha_{i-1}} \end{array} \right. .$$

5.2.4 Блок-схема программы

Блок-схема разработанной нами программы моделирования представлена на рис 40.

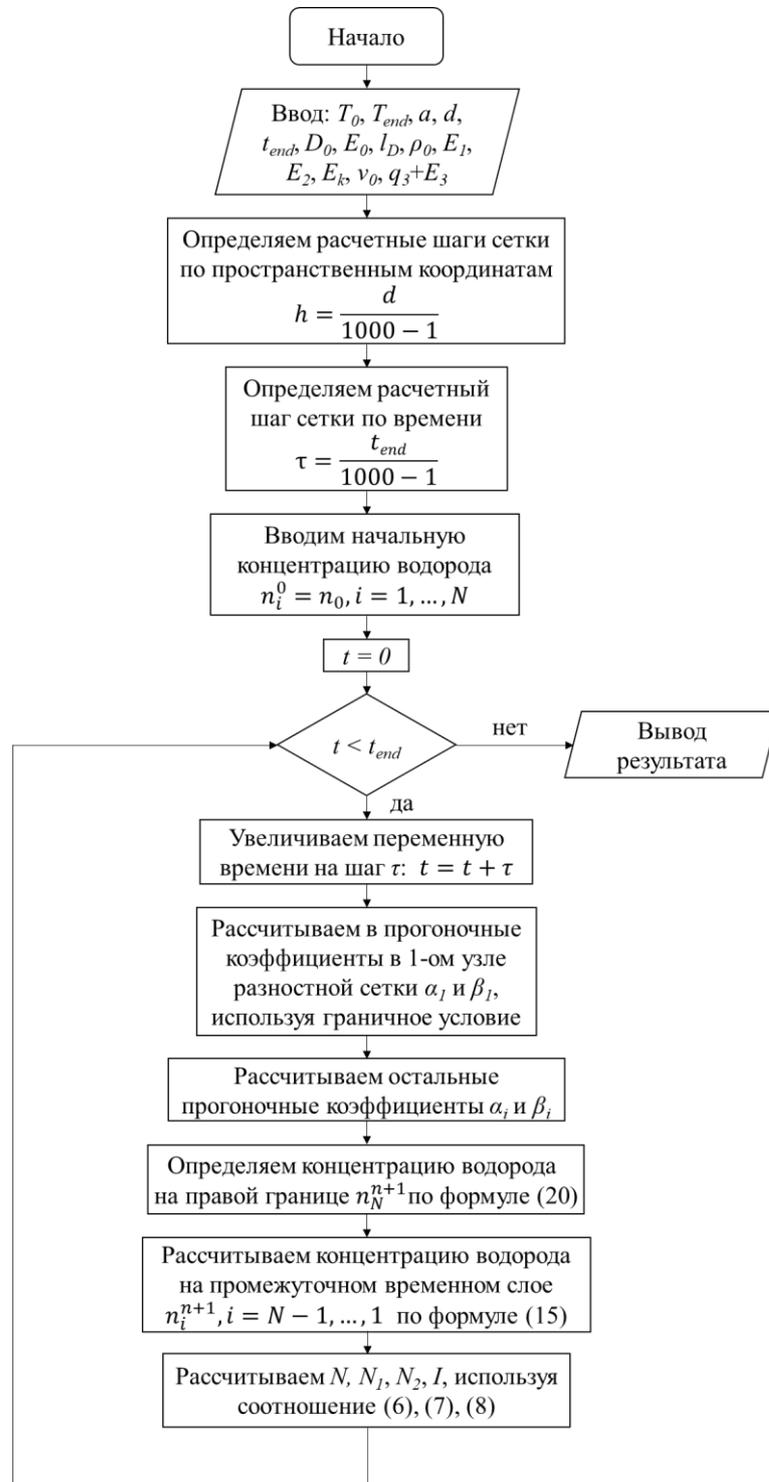
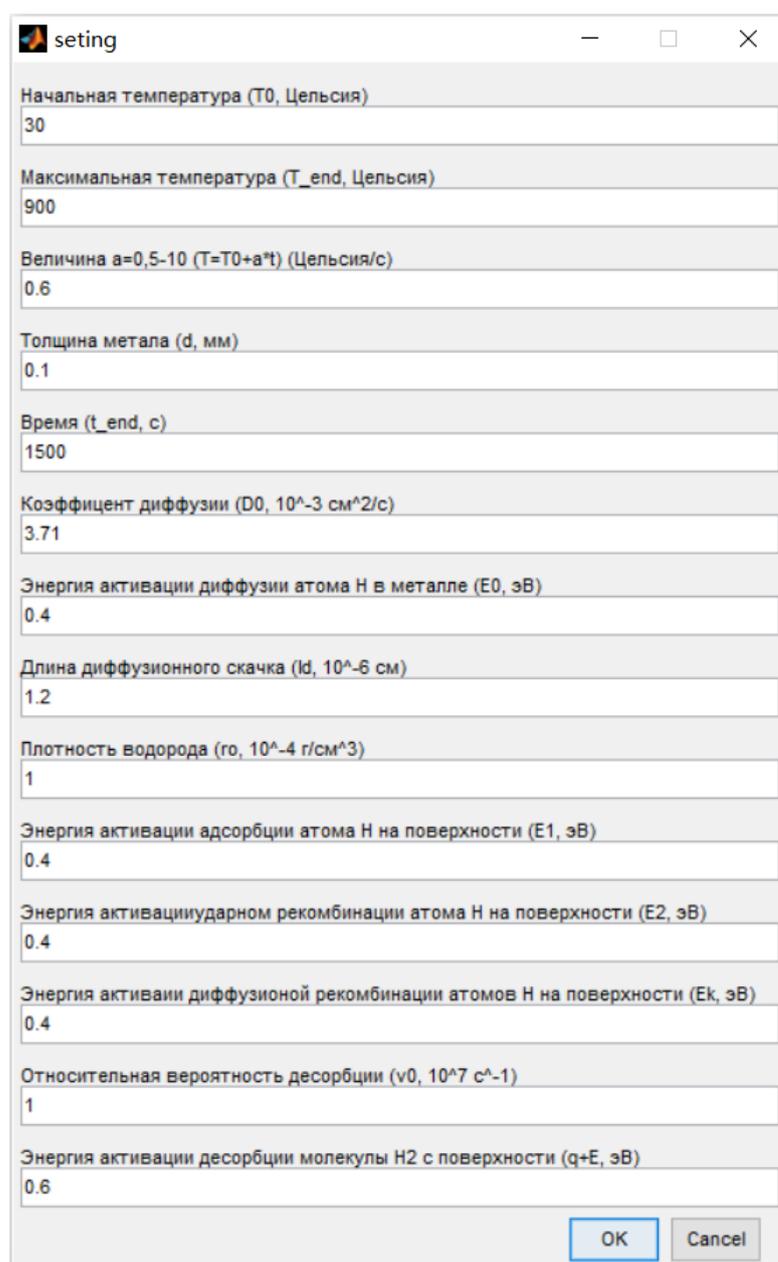


Рисунок 40. Блок-схема программы для численного моделирования диффузии и десорбции водорода в металлах.

5.3 Расчетные результаты термо- и радиационно-стимулированного газовыделения водорода из Ti, Zr, Ni, Pd

Запустите программу и введите соответствующие параметры для моделирования, чтобы получить результаты расчета. Программа основана на Matlab, код приведен в Приложении 1 и 2. Интерфейс программы и параметры по умолчанию показаны на рис. 41.



The image shows a window titled 'seting' with a standard Windows-style title bar (minimize, maximize, close buttons). The window contains a list of input fields for various parameters, each with a label and a text box containing a numerical value. At the bottom right, there are 'OK' and 'Cancel' buttons.

Parameter Label	Value
Начальная температура (T0, Цельсия)	30
Максимальная температура (T_end, Цельсия)	900
Величина $a=0,5-10$ ($T=T_0+a*t$) (Цельсия/с)	0.6
Толщина металла (d, мм)	0.1
Время (t_end, с)	1500
Кoeffициент диффузии (D0, 10^{-3} см ² /с)	3.71
Энергия активации диффузии атома H в металле (E0, эВ)	0.4
Длина диффузионного скачка (ld, 10^{-6} см)	1.2
Плотность водорода (ρ_0 , 10^{-4} г/см ³)	1
Энергия активации адсорбции атома H на поверхности (E1, эВ)	0.4
Энергия активации ударном рекомбинации атома H на поверхности (E2, эВ)	0.4
Энергия активации диффузионной рекомбинации атомов H на поверхности (Ek, эВ)	0.4
Относительная вероятность десорбции (ν_0 , 10^7 с ⁻¹)	1
Энергия активации десорбции молекулы H2 с поверхности ($q+E$, эВ)	0.6

Рисунок 41. Интерфейс программы для численного моделирования диффузии и десорбции водорода в металлах.

где, начальная температура T_0 : 30 °С; максимальная температура T_{end} : 900 °С; величина β : 0,6 °С/с; толщина металла d : 0,1 мм; время t_{end} : 1500 с; коэффициент диффузии D_0 : $3,71 \cdot 10^{-3}$ см²/с; энергия активации диффузии атома Н в металле E_a : 0,4 эВ; длина диффузионного скачка l_D : $1,2 \cdot 10^{-6}$ см; Концентрация водорода n_0 : $8 \cdot 10^{21}$ см⁻³; энергия активации адсорбции атома Н на поверхности E_l : 0,4 эВ; энергия активации рекомбинации атомов Н на поверхности E_K : 0,4 эВ; относительная вероятность десорбции ν_{-3} : $1 \cdot 10^7$ с⁻¹; энергия активации десорбции молекулы Н₂ с поверхности E_{-3} : 0,6 эВ.

5.3.1 Общие результаты при изменениях параметры диффузии водорода

Для данного отчета, мы представляем исходный результат по диффузию водорода при $d = 0,1$ мм, $a = 0,6$ °С/с, $D_0 = 3,71 \cdot 10^{-3}$ см²/с, $E_a = 0,4$ эВ, $t = 500, 600, 700, 800$ с, на рис. 42.

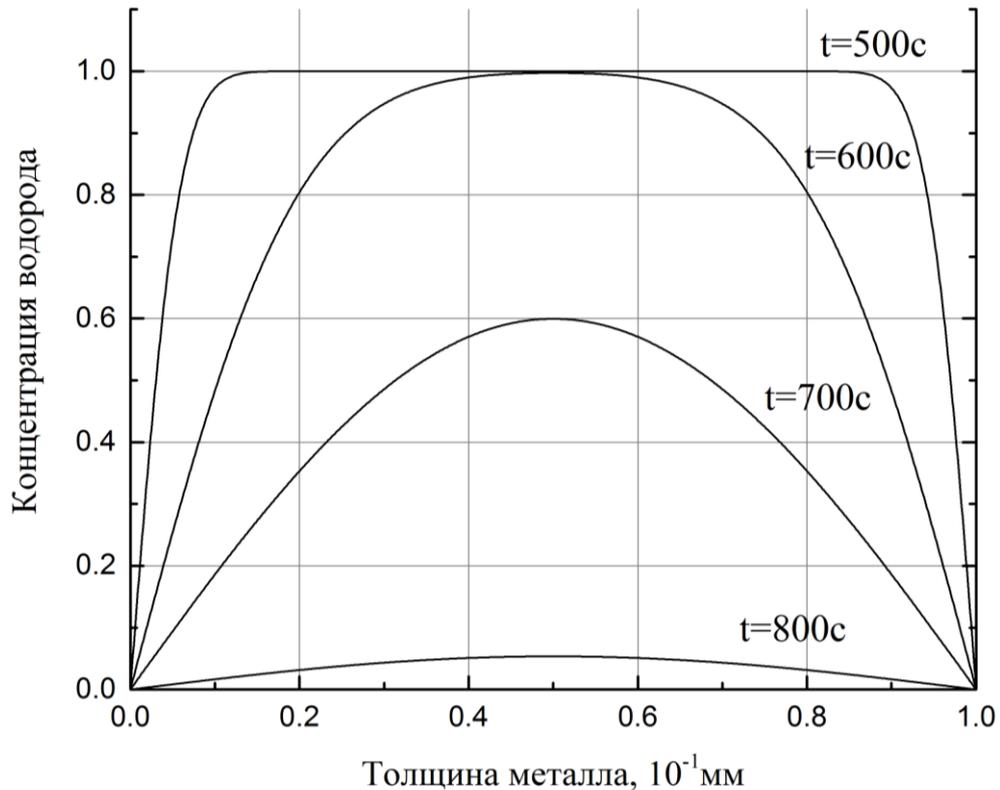


Рисунок 42. Результат моделирования диффузионного распределения водорода в образце ($d = 0,1$ мм, $D_0 = 3,71 \cdot 10^{-3}$ см²/с, $E_a = 0,4$ эВ, $t = 500, 600, 700, 800$ с).

На рис. 43, представлено распределение концентрации водорода в объеме металла в разное время. Далее мы изменили параметры моделирования, и получили результаты, представлены соответственные на рис. 44 и 45.

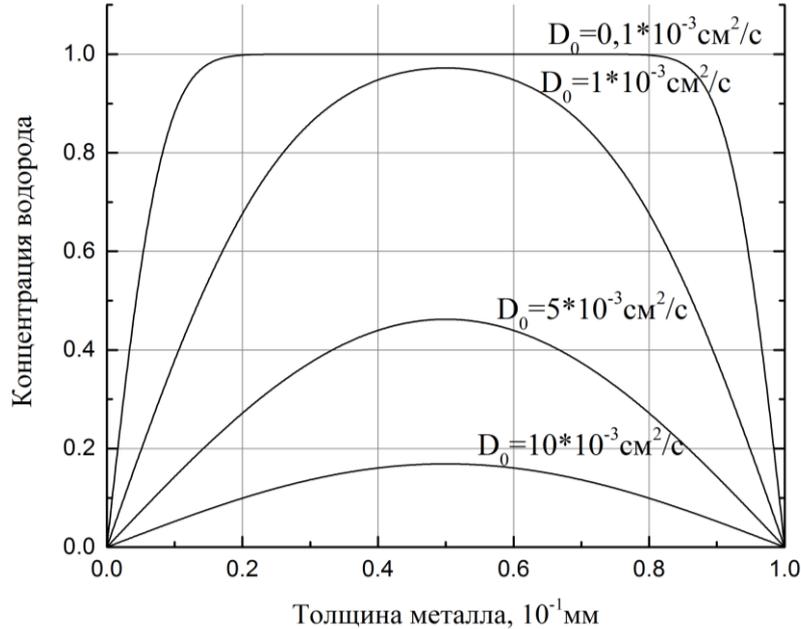


Рисунок 43. Результат моделирования диффузионного распределения водорода для различных коэффициентов диффузии ($d = 0,1$ мм, $E_a = 0,4$ эВ, $t = 700$ с, $D_0 = 0,1 - 10 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$).

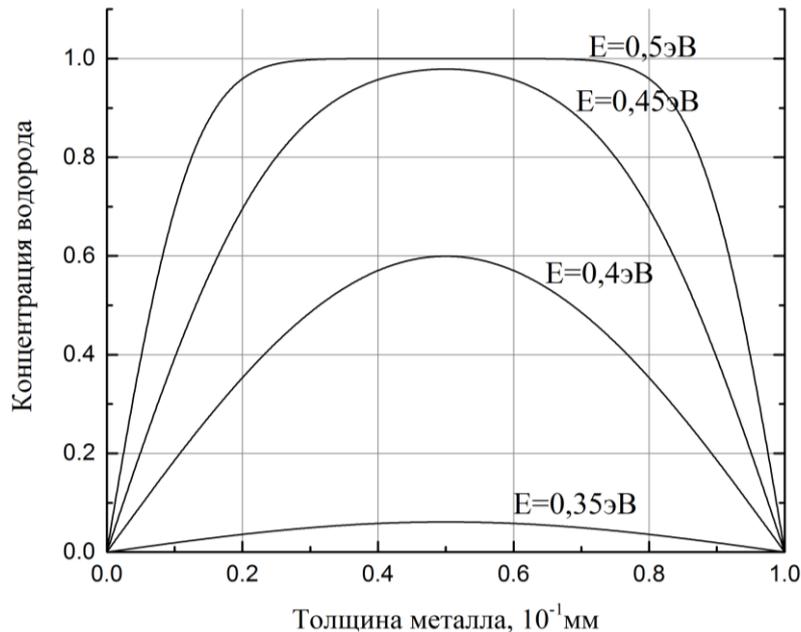


Рисунок 44. Результат моделирования диффузионного распределения водорода для различных энергий активации диффузии ($d = 0,1$ мм, $D_0 = 3,71 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$, $t = 700$ с, $E_a = 0,35 - 0,5$ эВ).

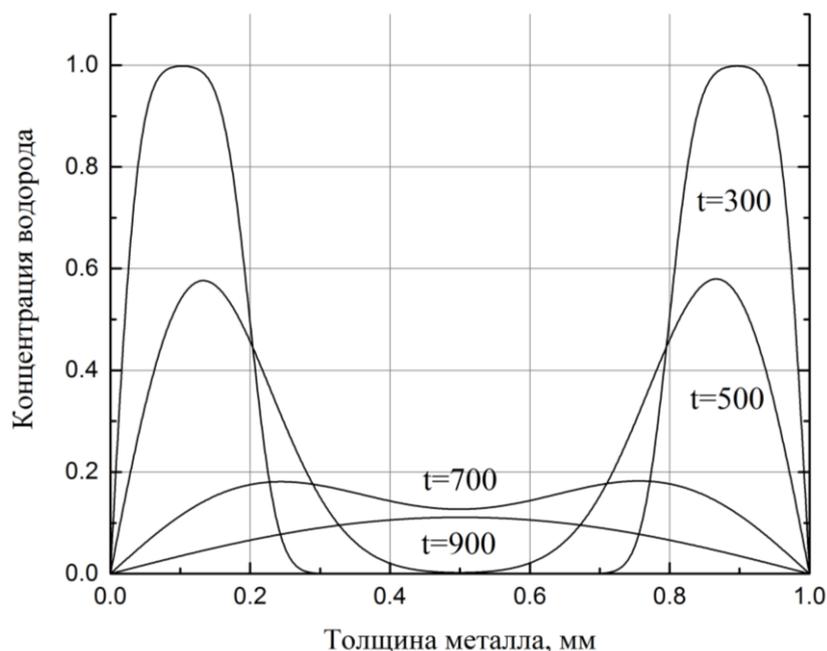


Рисунок 45. Результат моделирования диффузионного распределения водорода в толстом материале (1 мм), исходно насыщенном водородом только в приповерхностном слое 0,2 мм ($d = 1$ мм, $t = 300 - 900$ с, $E_a = 0,45$ эВ, $D_0 = 10^{-3}$ см²/с).

Из рис. 44 видно, что концентрация водорода в металле снижается с увеличением коэффициент диффузии. Из рис. 45 хорошо видно, что чем больше энергия активации диффузии, тем больше остаточные концентрации водорода. Таким образом, чем больше коэффициент диффузии D_0 и меньше энергии активации диффузии E_a , тем быстрее происходит диффузия водорода в материале.

5.3.2 Расчетные результаты термостимулированного газовыделения водорода из титана и циркония при линейном нагреве

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. 46) и Zr (рис. 47) при значениях параметров и граничных условиях приведенных в таблице 13. На рисунке, красная линия является экспериментальными относительными количествами

плотности потока водорода, выходящего из образца; черная линия – расчетные результаты.

Таблица 13. 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

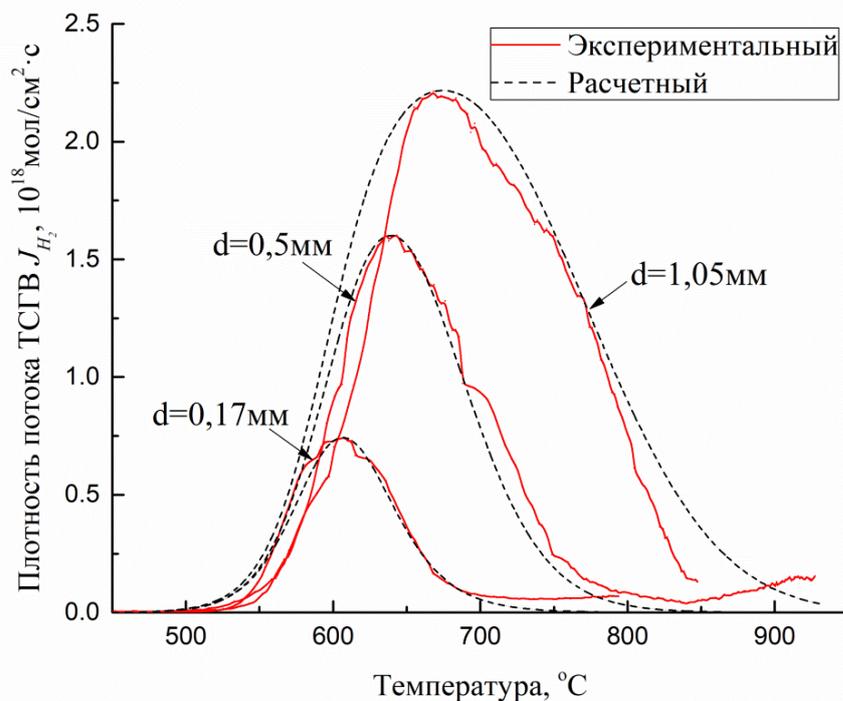


Рисунок 46. Экспериментальные и расчетные зависимости плотности потока водорода термостимулированного газовыделения из пластинок Ti различной толщины $d = 0,17-1,05$ мм. Катодное насыщение: $t = 6$ ч, $j = 200$ $\text{мА}/\text{см}^2$, $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (1M). Скорость нагрева 1 град/сек.

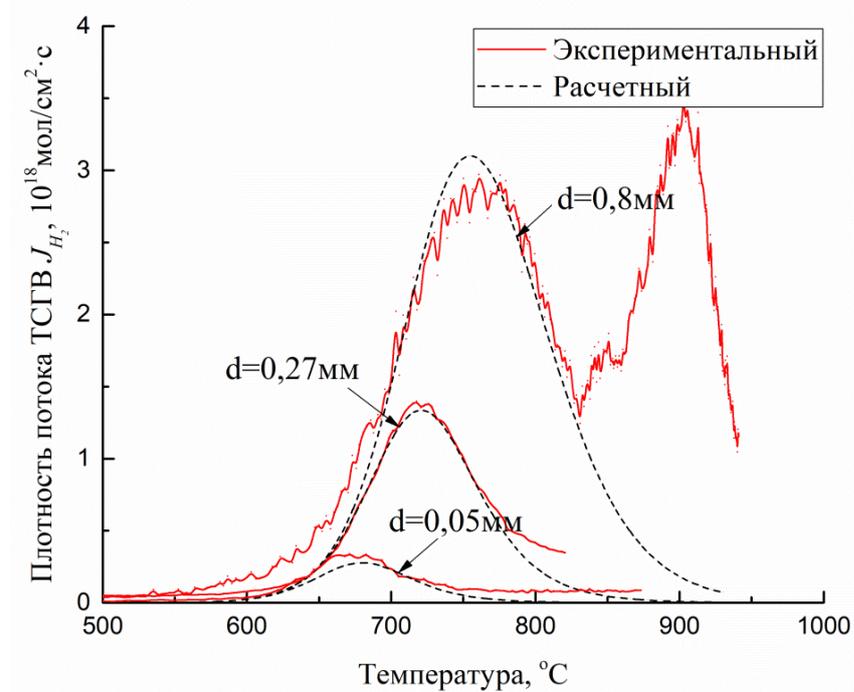


Рисунок 47. Экспериментальные и расчетные зависимости плотности потока водорода термостимулированного газовыделения из пластинок Zr различной толщины $d = 0,05\text{--}0,8$ мм. Катодное насыщение: $t = 21\text{--}48$ ч, $j = 20\text{--}200$ mA/cm^2 , $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (0,1–1M). Скорость нагрева 1 град/сек.

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.

5.3.3 Расчетные результаты термостимулированного газовыделения водорода из никеля и палладия при линейном нагреве

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. 48 и 49. Используемые при расчетах значения параметров приведены Таблице 14.

Таблица 14. Подобранные 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	$6 \cdot 10^{-14}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^8$
$n(H), \text{ см}^{-3}$	$E_a, \text{ эВ}$	$E_l, \text{ эВ}$	$E_K, \text{ эВ}$	$E_{des}, \text{ эВ}$
$8 \cdot 10^{22}$	0,23	0,38	0,47	0,25
$4 \cdot 10^{21}$	0,5	0,37	0,3	0,4

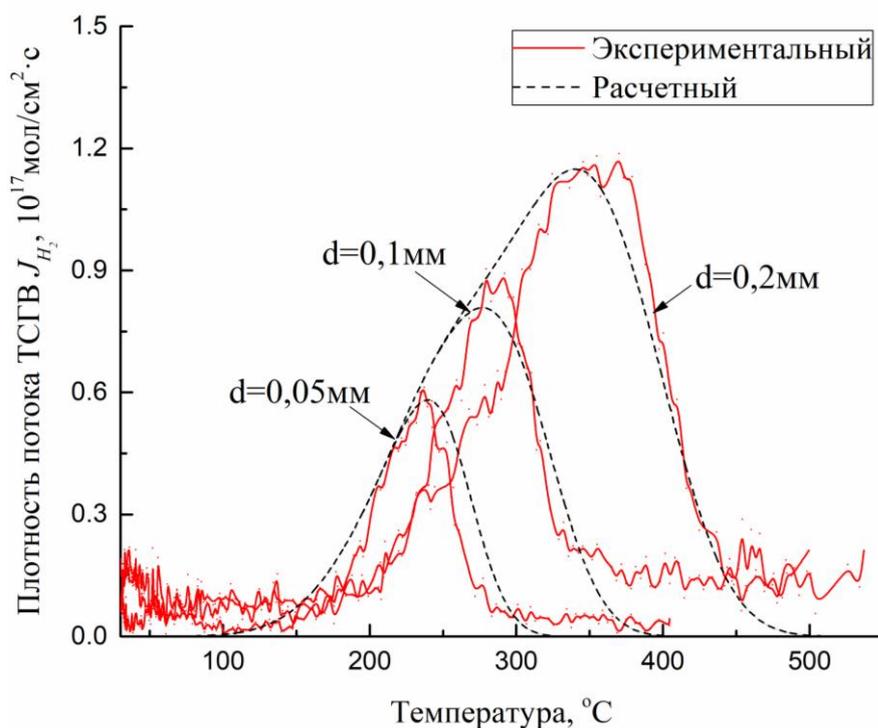


Рисунок 48. Экспериментальные и расчетные зависимости плотности потока водорода термостимулированного газовыделения из пластинок Ni различной толщины $d = 0,05\text{--}0,2$ мм. Катодное насыщение: $t = 20$ ч, $j = 120$ $\text{мА}/\text{см}^2$, $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (1M). Скорость нагрева 1 град/сек.

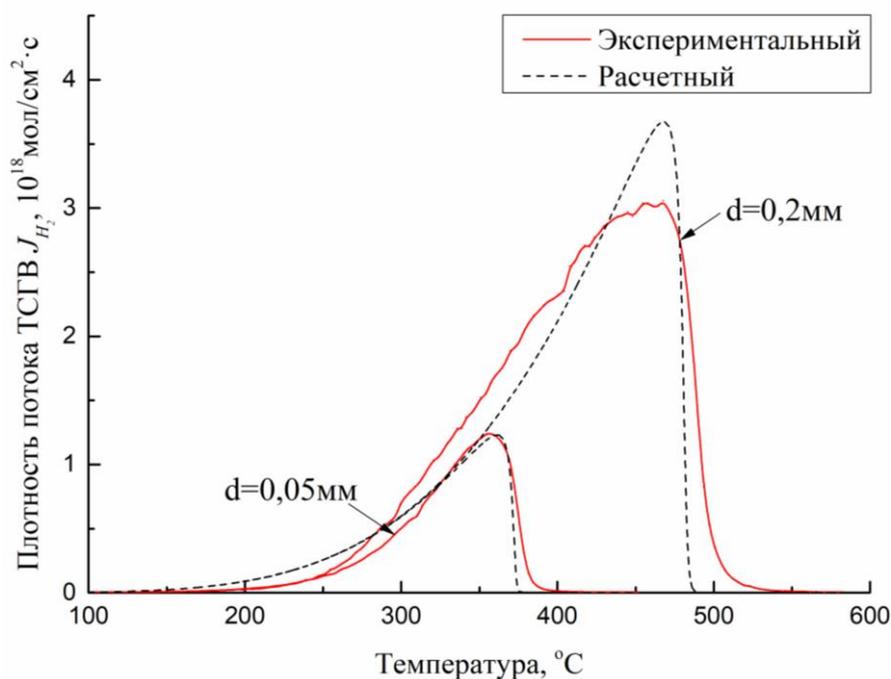


Рисунок 49. Экспериментальные и расчетные зависимости плотности потока водорода термостимулированного газовыделения из пластинок Pd различной толщины $d = 0,05–0,2$ мм. Катодное насыщение: $t = 0,5–20$ ч, $j = 90–120$ мА/см², $H_2O + H_2SO_4$ (0,1–0,5 М). Скорость нагрева 1 град/сек.

5.3.4 Результаты модельных расчетов термостимулированного газовыделения водорода из титана насыщенного водородом методом Сивертса

Параметры для моделирования термостимулированного газовыделения водорода из титана, насыщенного водородом по методу Сивертса (рис. 50 и 51) приведены в таблице 15. Энергия активации диффузии водорода составляет 0,49–0,55 эВ, что согласуется с экспериментальными данными для энергии диффузии водорода в титане $E_a = 0,53$ эВ [76]. Энергия активации десорбции водорода находится в интервале 2,85–3,04 эВ, и согласуется с результатом Рохманенкова $E = 2,702$ эВ [53]. 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 [27].

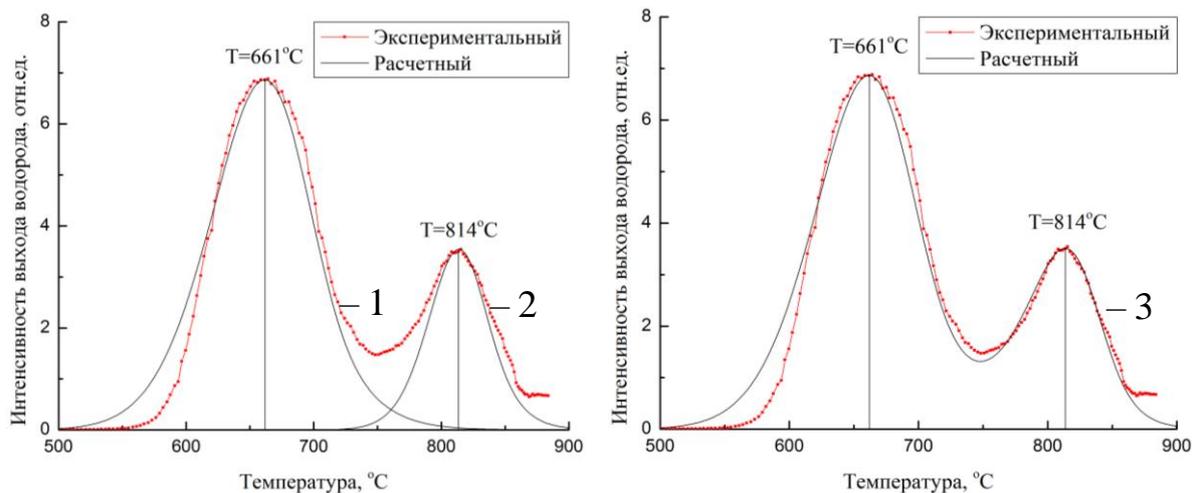


Рисунок 50. Экспериментальные и расчетные зависимости плотности потока водорода термостимулированного газовыделения из Ti: 1 – диффузия, 2 – разложение гидрида титана, 3 – диффузия + разложение гидрида титана. Параметры процесса термодесорбции водорода из Ti: $d = 0,93$ мм, $C = 0,33$ масс%, $D_0 = 10^{-2}$ см²·с⁻¹, $E_a = 0,49$ эВ, $K_0' = 8 \cdot 10^{-9}$ см⁴·с⁻¹, $E_{K'} = 3,04$ эВ, $\nu_0 = 6 \cdot 10^{13}$ с⁻¹, $E_{dec} = 3,06$ эВ.

Таблица 15. Параметры для моделирования термогазовыделения водорода из титана, насыщенного водородом по методу Сиверта.

Толщина образца, мм	Концентрация водорода, масс%	$n_{(H)}$, $10^{21} \cdot \text{см}^{-3}$	$n_{(Ti-H)}$, $10^{21} \cdot \text{см}^{-3}$	Температура T_{max} , °C		E_a , эВ	$E_{K'}$, эВ	E_{dec} , эВ
				1-ый пик	2-ой пик			
0,15	0,56	6,47	8,70	594	659	0,55	2,97	2,6
				575	645			
0,20	0,42	4,56	6,82	597	669	0,55	2,96	2,64
				596	673			
0,27	0,54	9,50	5,13	599	686	0,55	2,93	2,7
0,51	0,53	8,06	6,30	600	635	0,55	2,85	2,83
				624	707			
				616	727			
0,93	0,33	6,70	2,24	668	782	0,49	3,03	2,98
				638	751			
				661	814			
1,05	0,32	7,57	1,10	652	792	0,49	2,96	2,99
				638	801			
		6,24	2,43			0,49	2,9	3,01

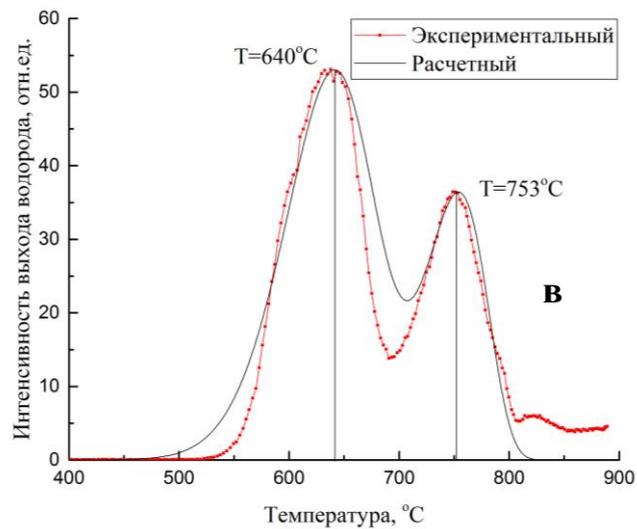
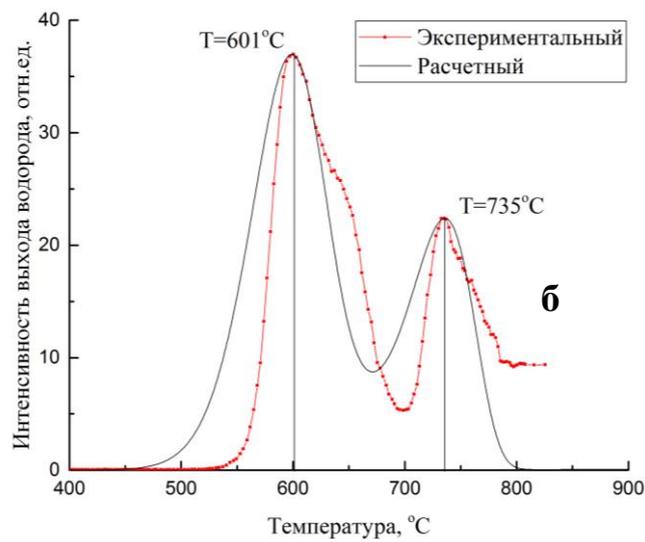
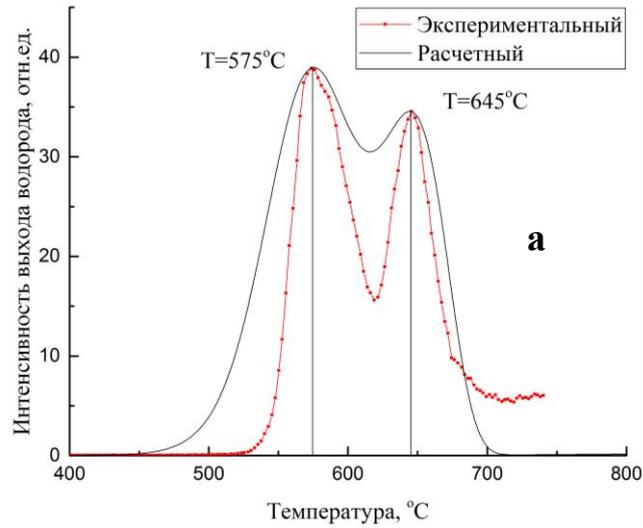


Рисунок 51. Экспериментальные и расчетные зависимости плотности потока водорода термостимулированного газовыделения из T_i различной толщины $d = 0,15$ (а); $0,53$ (б), $0,93$ (в) мм, насыщение водородом методом Сиверкса: $P = 2$ атм; $t = 60$ мин; $T = 600^\circ\text{C}$.

На рисунке 51, красная линия – экспериментальная плотность потока газовой выделения водорода из образца (Ti: $d=0,15; 0,53, 0,93\text{мм}$) насыщенного водородом методом Сивертса; черная линия – расчетные результаты. Видно, что расчетные результаты адекватны экспериментальным данным.

5.3.5 Результаты модельных расчетов радиационно-стимулированного газовой выделения водорода из титана и палладия

Воздействие пучка ускоренных электронов стимулирует возбуждение плазменных колебаний в легкой водородной подсистеме металла, стимулирующих процессы диффузии, рекомбинации и десорбции водорода. Эффективная температура T_{eff} водородной подсистемы намного выше, чем равновесная температура $T_0 + \beta t$ [19]:

$$D(t) = D_0 \exp\left[-\frac{E_a}{k(T_0 + \beta t) + kT_{eff}}\right],$$

$$kT_{eff} = \hbar\omega_p(t) = \hbar\sqrt{\frac{2n(t)(e^*)^2}{m_p\varepsilon_0}}, e^* = z^* \cdot e.$$

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). Результаты моделирования радиационно-стимулированного газовой выделения водорода из пластинок Ti и Pd под действием пучка ускоренных электронов показан на рис. 52 и 53.

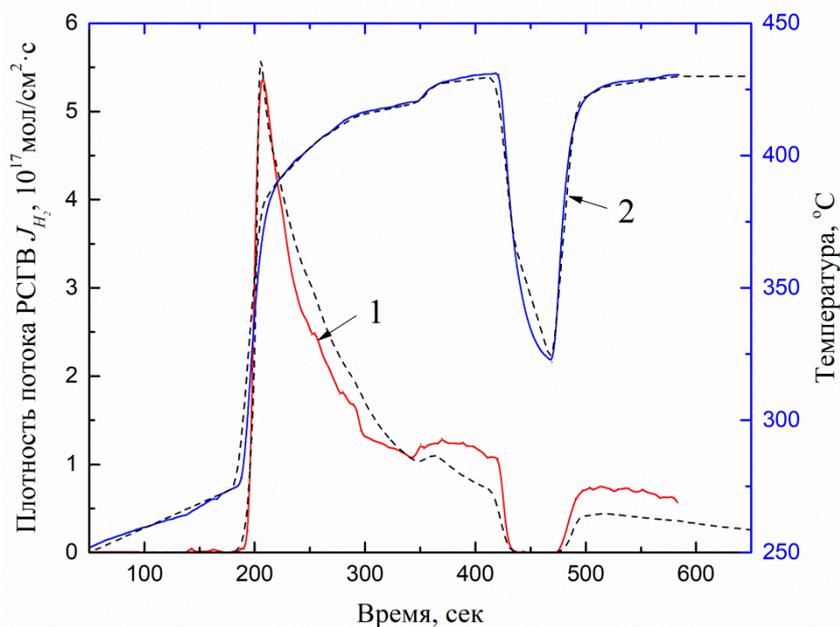


Рисунок 52. Экспериментальные (сплошные красные и синие линии) и расчетные (пунктирные черные линии) зависимости плотности потока водорода радиационно-стимулированного газовыделения и температуры от времени из Ti при $Z^* = 0,155$. 1 – Зависимости плотность потока водорода РСГВ от времени, 2 – Зависимости температуры от времени.

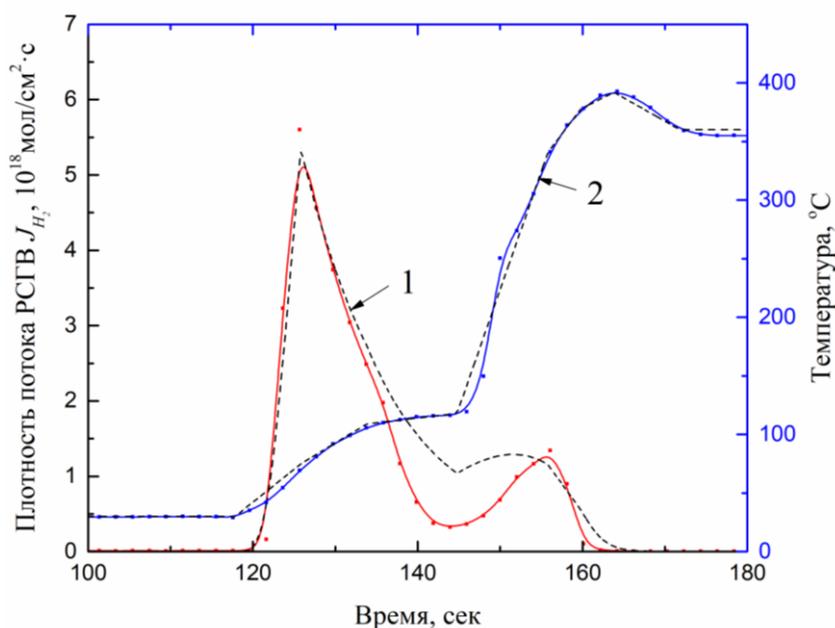


Рисунок 53. Экспериментальные (сплошные красные и синие линии) и расчетные (пунктирные черные линии) зависимости плотности потока водорода радиационно-стимулированного газовыделения и температуры от времени из Pd при $Z^* = 0,205$. 1 – Зависимости плотность потока водорода РСГВ от времени, 2 – Зависимости температуры от времени.

Выводы

В соответствии с рассмотренной в Гл.4 теоретической моделью в рамках метода конечных разностей написана программа для численного моделирования процесса термогазовыделения водорода из Ti, Zr, Ni и Pd на основе MATLAB. Предложена общая модель термогазовыделения водорода из Ti, Zr, Ni и Pd и с моделировано распределение водорода в металле в процессе десорбции. Определено влияние толщины образца, скорости нагрева, коэффициента диффузии и энергии активации на вид кривой интенсивности ТСГВ.

С учетом рекомбинации атомов на поверхности в реакциях первого и второго порядка, десорбции молекул H₂ процесс термогазовыделения водорода из Ti, Zr, Ni, Pd при линейном нагреве (1 °C/c) моделируется на основе уравнения диффузии и следующих граничных условий:

$$\begin{aligned} \text{Ti и Zr:} \quad \pm D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} &= \mp K_0 \exp\left(-\frac{E_K}{kT}\right) N_1^2(t) \\ \pm D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} &= \mp K_0' \exp\left(-\frac{E_K'}{kT}\right) n_H^2\left(\pm \frac{d}{2}, t\right). \end{aligned}$$

$$\text{Pd и Ni:} \quad \begin{cases} \pm D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} = \mp J_H\left(\pm \frac{d}{2}, t\right) \sigma_1 N \\ \frac{dN_1}{dt} = -J_H\left(\pm \frac{d}{2}, t\right) \sigma_1 N - 2kN_1^2(t) \\ \frac{dN_2}{dt} = kN_1^2(t) - \nu_{-3}N_2(t) \\ N + N_1 + N_2 = N_0 \end{cases}$$

С учетом разложения гидрида (Ti) и воздействия ускоренного электронного пучка (Ti, Pd) смоделированы процессы термо- и радиацио-стимулированного газовыделения водорода. Результаты моделирования согласуются с результатами экспериментов.

Заключение

Использование водорода в качестве энергоносителя стимулировало множество экспериментов и теоретических исследований системы металл-водород. Эти исследования актуализировали изучение процессов миграции водорода в объеме на поверхности металлов образующих твердые растворы Ni, Pd и гидридообразующих Ti, Zr.

Целью исследования стало экспериментальное изучение и моделирование термостимулированного газовыделения в вакуум из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов в режиме равновесного линейного нагрева и неравновесного радиационного и джоулева нагрева для определения параметров взаимодействия водорода с гидридо-образующими Ti, Zr и формирующими твердые растворы Ni, Pd переходными металлами.

В результате:

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 50 Гц) 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 литературы

1. Bellosta von Colbe, J. Application of hydrides in hydrogen storage and compression: Achievements, outlook and perspectives / J. Bellosta von Colbe, J.-R. Ares, J. Barale, M. Baricco, C. Buckley [и др.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44, № 15. – С. 7780–7808.
2. Hirscher, M. Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage / M. Hirscher // Wiley-VCH. – 2010. – С. 373
3. Schlapbach, L. Hydrogen-storage materials for mobile applications / L. Schlapbach, A. Züttel // *Nature*. – 2001. – V. 414, № 6861. – С. 353–358.
4. Varin, R. A. Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage / R. A. Varin, T. Czujko, Z. S. Wronski Boston, MA: Springer US, – 2009.
5. Yamamoto, S. Hydrogen Embrittlement of Nuclear Power Plant Materials / S. Yamamoto // *MATERIALS TRANSACTIONS*. – 2004. – V. 45, № 8. – С. 2647–2649.
6. Kimura, A. Current Status of Reduced-Activation Ferritic/Martensitic Steels R&D for Fusion Energy / A. Kimura // *MATERIALS TRANSACTIONS*. – 2005. – V. 46, № 3. – С. 394–404.
7. Pundt A., Kirchheim R. HYDROGEN IN METALS: Microstructural Aspects / A. Pundt, R. Kirchheim // *Annual Review of Materials Research*. – 2006. – V. 36, № 1. – С. 555–608.
8. Čížek, J. Hydrogen-induced microstructural changes of Pd films / J. Čížek, O. Melikhova, M. Vlček, F. Lukáč, M. Vlach [и др.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38, № 27. – С. 12115–12125.
9. Eliezer, D. Positive effects of hydrogen in metals / D. Eliezer, N. Eliaz, O. N. Senkov, F. H. Froes // *Materials Science and Engineering: A*. – 2000. – V. 280, № 1. – С. 220–224.
10. Hong, E. Hydrogen-induced transformation superplasticity in zirconium / E. Hong, D. C. Dunand, H. Choe // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35, № 11. – С. 5708–5713.
11. Levdanski, V. V. Radiation-induced drift of hydrogen and its trapping in metallic

- membranes and particles / V. V. Levinskii, J. Smolik, P. Moravec // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. – 2007. – V. 80, № 2. – C. 329–338.
12. Lototsky, M. V. Metal hydride hydrogen compressors: A review / M. V. Lototsky, V. A. Yartys, B. G. Pollet, R. C. Bowman // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39, № 11. – C. 5818–5851.
13. Djukic, M. B. Hydrogen Embrittlement of Industrial Components: Prediction, Prevention, and Models / M. B. Djukic, G. M. Bakic, V. S. Zeravcic, A. Sedmak, B. Rajcic // *Corrosion*. – 2016. – V. 72, № 7. – C. 943–961.
14. Esaklul, K. A. Hydrogen damage / K. A. Esaklul // *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies*. – 2017. – C. 315–340.
15. Popov, B. N. Hydrogen permeation and hydrogen-induced cracking / B. N. Popov, J. W. Lee, M. B. Djukic // *Handbook of Environmental Degradation of Materials: Third Edition*. – 2018. – C. 133–162.
16. Fang, W. The quantum nature of hydrogen / W. Fang, J. Chen, Y. Feng, X.-Z. Li, A. Michaelides // *International Reviews in Physical Chemistry*. – 2019. – V. 38, № 1. – C. 35–61.
17. Tyurin, Y. Non-equilibrium release of atomic hydrogen from metals under irradiation / Y. Tyurin, I. Chernov // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2002. – V. 27, № 7–8. – C. 829–837.
18. 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. – C. 19523–19541.
19. Tyurin, Y. I. Diffusion and release of hydrogen from metals under the effect of ionizing radiation / Y. I. Tyurin, N. N. Nikitenkov, I. T. Sigfusson, A. Hashhash, V. Yaomin [и др.] // *Vacuum*. – 2016. – V. 131. – C. 73–80.
20. Silverstein, R. Hydrogen trapping in alloys studied by thermal desorption spectrometry / R. Silverstein, D. Eliezer, E. Tal-Gutelmacher // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 747. – C. 511–522.
21. Rasooli, A. Effect of high heating rate on thermal decomposition behaviour of titanium hydride (TiH₂) powder in air / A. Rasooli, M. A. Boutorabi, M. Divandari, A.

- Azarniya // *Bulletin of Materials Science*. – 2013. – V. 36, № 2. – С. 301–309.
22. Vitucci, F. M. H₂ thermal desorption and hydride conversion reactions in Li cells of TiH₂/C amorphous nanocomposites / F. M. Vitucci, A. Paolone, S. Brutti, D. Munaò, L. Silvestri [и др.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 645, № S1. – С. S46–S50.
23. Prashanth, K. G. Influence of mechanical activation on decomposition of titanium hydride / K. G. Prashanth // *Materials and Manufacturing Processes*. – 2010. – V. 25, № 9. – С. 974–977.
24. Borchers, C. Interrupted thermal desorption of TiH₂ / C. Borchers, T. I. Khomenko, A. V. Leonov, O. S. Morozova // *Thermochemica Acta*. – 2009. – V. 493, № 1–2. – С. 80–84.
25. Liu, H. Kinetic study on nonisothermal dehydrogenation of TiH₂ powders / H. Liu, P. He, J. C. Feng, J. Cao // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2009. – V. 34, № 7. – С. 3018–3025.
26. Ma, M. Phase transformations of titanium hydride in thermal desorption process with different heating rates / M. Ma, L. Liang, L. Wang, Y. Wang, Y. Cheng [и др.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – V. 40, № 29. – С. 8926–8934.
27. Ma, M. Kinetics of hydrogen desorption from titanium hydride under isothermal conditions / M. Ma, L. Wang, B. Tang, P. Lyu, W. Xiang [и др.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – V. 43, № 3. – С. 1577–1586.
28. Sandim, H. R. Z. Kinetics of thermal decomposition of titanium hydride powder using in situ High-temperature X-ray Diffraction (HTXRD) / H. R. Z. Sandim, B. V. Morante, P. A. Suzuki // *Materials Research*. – 2005. – V. 8, № 3. – С. 293–297.
29. Yang, D. The relationship between thermal decomposition properties of titanium hydride and the Al alloy melt foaming process / D. Yang, B. Hur // *Materials Letters*. – 2006. – V. 60, № 29–30. – С. 3635–3641.
30. Novoselov, I. I. Hydrogen diffusion in titanium dihydrides from first principles / I. I. Novoselov, A. V. Yanilkin // *Acta Materialia*. – 2018. – V. 153. – С. 250–256.
31. Ma, M. Decomposition kinetics study of zirconium hydride by interrupted thermal desorption spectroscopy / M. Ma, L. Liang, B. Tang, W. Xiang, Y. Wang [и др.] //

Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 645, № S1. – C. S217–S220.

32. Denisov, E. A. Kinetics of the isothermal decomposition of zirconium hydride: terminal solid solubility for precipitation and dissolution / E. A. Denisov, T. N. Kompaniets, A. P. Voyt // Journal of Nuclear Materials. – 2018. – V. 503. – C. 195–197.
33. Suwarno, S. Kinetics of hydrogen absorption and desorption in titanium / S. Suwarno, V. A. Yartys // Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis. – 2017. – V. 12, № 3. – C. 312–317.
34. Terrani, K. A. The kinetics of hydrogen desorption from and adsorption on zirconium hydride / K. A. Terrani, M. Balooch, D. Wongsawaeng, S. Jaiyen, D. R. Olander // Journal of Nuclear Materials. – 2010. – V. 397, № 1–3. – C. 61–68.
35. Tsuchiya, B. Thermal desorption of hydrogen at the titanium hydride-oxide interface / B. Tsuchiya, S. Nagata, N. Ohtsu, K. Toh, T. Shikama // Materials Transactions. – 2005. – V. 46, № 2. – C. 196–198.
36. Denisov, E. A. Surface-limited permeation regime in the study of hydrogen interactions with metals / E. A. Denisov, M. V. Kompaniets, T. N. Kompaniets, V. I. Spitsyn // Measurement: Journal of the International Measurement Confederation. – 2018. – V. 117, № August 2017. – C. 258–265.
37. Iwaoka, H. Hydrogen diffusion in ultrafine-grained palladium: Roles of dislocations and grain boundaries / H. Iwaoka, M. Arita, Z. Horita // Acta Materialia. – 2016. – V. 107. – C. 168–177.
38. Qin, Z. Modeling hydrogen permeation through a thin titanium oxide film and palladium / Z. Qin, Y. Zeng, D. W. Shoesmith // Thin Solid Films. – 2013. – V. 534. – C. 673–679.
39. Christ, H. J. Diffusion of hydrogen in titanium-vanadium alloys / H. J. Christ, S. Schroers, F. H. S. Dos Santos // Defect and Diffusion Forum. – 2005. – V. 237–240, № 1. – C. 340–345.
40. Gudmundsdóttir, S. Hydrogen adsorption and desorption at the Pt (110)-(1×2) surface: Experimental and theoretical study / S. Gudmundsdóttir, E. Skúlason, K. J. Weststrate, L. Juurlink, H. Jónsson // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013. – V. 15, № 17. – C. 6323–6332.

41. Starink, M. J. Analysis of hydrogen desorption from linear heating experiments: Accuracy of activation energy determinations / M. J. Starink // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – V. 43, № 13. – C. 6632–6641.
42. Ferrin, P. Hydrogen adsorption, absorption and diffusion on and in transition metal surfaces: A DFT study / P. Ferrin, S. Kandoi, A. U. Nilekar, M. Mavrikakis // *Surface Science*. – 2012. – V. 606, № 7–8. – C. 679–689.
43. Greeley, J. Surface and subsurface hydrogen: Adsorption properties on transition metals and near-surface alloys / J. Greeley, M. Mavrikakis // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – V. 109, № 8. – C. 3460–3471.
44. Faraj, A. A. Calculations of adsorption and diffusion of H-atom on FCC (100) and BCC (100) transition metal surfaces / A. A. Faraj – 2015. – № 120. – C. 62.
45. Herron, J. A. Atomic and molecular adsorption on Pd (111) / J. A. Herron, S. Tonelli, M. Mavrikakis // *Surface Science*. – 2012. – V. 606, № 21–22. – C. 1670–1679.
46. Kandoi, S. Hydrogen on and in selected overlayer near-surface alloys and the effect of subsurface hydrogen on the reactivity of alloy surfaces / S. Kandoi, P. A. Ferrin, M. Mavrikakis // *Topics in Catalysis*. – 2010. – V. 53, № 5–6. – C. 384–392.
47. Kristinsdóttir, L. A systematic DFT study of hydrogen diffusion on transition metal surfaces / L. Kristinsdóttir, E. Skúlason // *Surface Science*. – 2012. – V. 606, № 17–18. – C. 1400–1404.
48. Matsumoto, R. Hydrogen concentration estimation in metals at finite temperature using first-principles calculations and vibrational analysis / R. Matsumoto, M. Sera, N. Miyazaki // *Computational Materials Science*. – 2014. – V. 91. – C. 211–222.
49. Poletaev, D. O. Hydrogen solubility in hcp titanium with the account of vacancy complexes and hydrides: A DFT study / D. O. Poletaev, D. A. Aksyonov, D. D. Vo, A. G. Lipnitskii // *Computational Materials Science*. – 2016. – V. 114. – C. 199–208.
50. Wang, Z. Y. Role of metal impurity in hydrogen diffusion from surface into bulk magnesium: A theoretical study / Z. Y. Wang, Y. J. Zhao // *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*. – 2017. – V. 381, № 43. – C. 3696–3700.
51. Калинин, Б. А. Поведение водорода в реакторных сплавах циркония / Б. А. Калинин, А. А. Шмаков // *Водород в конструкционных материалах*

«Материаловедение». – 2005. – № 10.

52. Rokhmanenkov, A. S. Modeling of nonlinear hydrogen diffusion in titanium hydrides TiH_x / A. S. Rokhmanenkov // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – V. 42, № 35. – С. 22610–22614.

53. Rokhmanenkov, A. S. Simulation of hydrogen diffusion in TiH_x structures / A. S. Rokhmanenkov, A. Y. Kuksin, A. V. Yanilkin // Physics of Metals and Metallography. – 2017. – V. 118, № 1. – С. 28–38.

54. Rokhmanenkov, A. S. Simulation of Thermal Desorption of Hydrogen from Titanium Hydride under the Influence of an Ion Beam / A. S. Rokhmanenkov, A. V. Yanilkin // Physics of Atomic Nuclei. – 2018. – V. 81, № 11. – С. 1595–1600.

55. Zaika, Y. V. Aggregation of experiments for estimation of hydrogen permeability parameters / Y. V. Zaika, N. I. Sidorov, N. I. Rodchenkova // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – V. 43, № 17. – С. 8333–8341.

56. Hamm, M. FEM simulation supported evaluation of a hydrogen grain boundary diffusion coefficient in MgH_2 / M. Hamm, A. Pundt // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – V. 42, № 35. – С. 22530–22537.

57. Kim, K. R. Permeation Analysis of Tritium Through the Vessel Wall of a Titanium Hydride Storage Container / K. R. Kim, M. S. Lee, S. Paek, D. H. Ahn, S. P. Yim [и др.] // Packaging, Transport, Storage & Security of Radioactive Material. – 2004. – V. 15, № 3–4. – С. 273–278.

58. Kong, X. S. First-principles calculations of hydrogen solution and diffusion in tungsten: Temperature and defect-trapping effects / X. S. Kong, S. Wang, X. Wu, Y. W. You, C. S. Liu [и др.] // Acta Materialia. – 2015. – V. 84. – С. 426–435.

59. Kong, X. S. First-principles calculations of transition metal solute interactions with hydrogen in tungsten / X. S. Kong, X. Wu, C. S. Liu, Q. F. Fang, Q. M. Hu [и др.] // Nuclear Fusion. – 2015. – V. 56, № 2.

60. Kong, X. S. Towards understanding the differences in irradiation effects of He, Ne and Ar plasma by investigating the physical origin of their clustering in tungsten / X. S. Kong, Y. W. You, X. Y. Li, X. Wu, C. S. Liu [и др.] // Nuclear Fusion. – 2016. – V. 56, № 10.

61. Черняева, Т. Водород В Цирконии Часть 1 / Т. Черняева, А. Остапов // Вопросы Атомной Науки И Техники. – 2013. – V. 5, № 87. – С. 16–32.
62. López-Suárez, A. Effect of Absorption and Desorption of Hydrogen in Ti and Ti Alloys / A. López-Suárez // InTech, – 2017. – С. 209-225.
63. Andreasen, A. Hydrogen Storage Materials with Focus on Main Group I–II Elements / A. Andreasen // Ph. D. Dissertation, Risø National Laboratory, Denmark. – 2005.
64. Chou, K. Kinetics of absorption and desorption of hydrogen in alloy powder / K. Chou, Q. Li, Q. Lin, L. Jiang, K. Xu // International Journal of Hydrogen Energy. – 2005. – V. 30, № 3. – С. 301–309.
65. Li, Q. Hydrogen absorption and desorption kinetics of Ag–Mg–Ni alloys / Q. Li, K. Chou, Q. Lin, L. Jiang, F. Zhan // International Journal of Hydrogen Energy. – 2004. – V. 29, № 8. – С. 843–849.
66. Panella, B. Hydrogen Storage by Physisorption on Porous Materials / B. Panella // Ph. D. Dissertation, Max–Planck–Institut fur Metallforschung, Stuttgart. – 2006.
67. Züttel, A. Materials for hydrogen storage / A. Züttel // Materials Today. – 2003. – V. 6, № 9. – С. 24–33.
68. Kitagawa, Y. Development of a kinetic model of hydrogen absorption and desorption in magnesium and analysis of the rate-determining step / Y. Kitagawa, K. Tanabe // Chemical Physics Letters. – 2018. – V. 699. – С. 132–138.
69. Borgschulte, A. Catalytic activity of noble metals promoting hydrogen uptake / A. Borgschulte, R. J. Westerwaal, J. H. Rector, H. Schreuders, B. Dam, R. Griessen // Journal of Catalysis. – 2006. – V. 239, № 2. – С. 263–271.
70. Sunandana, C. S. Nanomaterials for Hydrogen Storage / C. S. Sunandana // Resonance. – 2007. – С. 31–36.
71. Purewal, J. Hydrogen Adsorption by Alkali Metal Graphite Intercalation Compounds / J. Purewal // Ph. D. Dissertation, California Institute of Technology, Pasadena, California. – 2010. – С. 168.
72. Zuttel, A. Hydrogen as a future energy carrier / A. Zuttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach // WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim. – 2008.

73. Fukai, Y. Superabundant Vacancies Formed in Metal-Hydrogen Alloys / Y. Fukai // *Physica Scripta*. – 2003. – V. T103, № 1. – С. 11.
74. 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. Chemov // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44, № 36.
75. Полянский, А. М. Характер диффузии водорода в некоторых металлах / А. М. Полянский, В. А. Полянский, Д. Б. Попов-Дюмин // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*. – 2005. – V. 25, № 5. – С. 50–51.
76. Wilde, M. Penetration mechanisms of surface-adsorbed hydrogen atoms into bulk metals: Experiment and model / M. Wilde, K. Fukutani // *Physical Review B*. – 2008. – V. 78, № 11. – С. 115411.
77. Черняева, Т. П. Водород в цирконии часть 2. Состояние и динамика водорода в цирконии / Т. П. Черняева, А. В. Остапов // *Вопросы атомной науки и техники*. – 2014. – № 2. – С. 3–16.
78. Siripurapu, R. K. Molecular Dynamics Study of Hydrogen in α -Zirconium / R. K. Siripurapu, B. Szpunar, J. A. Szpunar // *International Journal of Nuclear Energy*. – 2014. – V. 2014. – С. 1–6.
79. Wimmer, E. Temperature-dependent diffusion coefficients from ab initio computations: Hydrogen, deuterium, and tritium in nickel / E. Wimmer, W. Wolf, J. Sticht, P. Saxe, C. B. Geller [и др.] // *Physical Review B*. – 2008. – V. 77, № 13. – С. 134305.
80. Mazwi, S. Hydrogen Storage in Ti-based Coatings and Ti6Al4V alloy / S. Mazwi // *Dissertation for degree of Magister Scientiae*. – 2016.
81. Dornheim, M. Thermodynamics of Metal Hydrides: Tailoring Reaction Enthalpies of Hydrogen Storage Materials / M. Dornheim // *InTech*. – 2011. – С. 40–80.
82. Sherif, S. A. Handbook of hydrogen energy / S. A. Sherif, Y. D. Goswami, E. K. Stefanakos, A. Steinfeld // *Taylor and Francis* – 2014.
83. Griessen, R. The lecture “Science and technology of hydrogen in metals”. / R. Griessen // *III Chapter: Thermodynamics of hydrogen in metals*. Vrije Universiteit.

Amsterdam. – 2008.

84. Sandrock, G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view / G. Sandrock // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1999. – V. 293–295. – C. 877–888.

85. Yang, J. High capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery / J. Yang, A. Sudik, C. Wolvertonb, D. J. Siegelwa // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – V. 39. – C. 656–675.

86. López-Suárez, A. Analysis of hydrogen absorption by Ti and Ti-6Al-4V using the ERDA technique / A. López-Suárez, J. Rickards, R. Trejo-Luna // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2003. – V. 28. – C. 1107–1113.

87. López-Suárez, A. Influence of surface roughness on consecutively hydrogen absorption cycles in Ti-6Al-4V alloy / A. López-Suárez // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35. – C. 10404–10411.

88. Rittmeyer, P. Hydrides / A. López-Suárez, U. Wietelmann // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH. – 2000.

89. Fukai, Y. The metal-hydrogen system: basic bulk properties / Y. Fukai // *Springer Science & Business Media*. – 2005.

90. San-Martin, A. The H-Ti (Hydrogen-Titanium) system / A. San-Martin, F. D. Manchester // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. – 1987. – V. 8, № 1. – C. 30–42.

91. Ma, M. Effect of hydrogen content on hydrogen desorption kinetics of titanium hydride / M. Ma, L. Wang, Y. Wang, W. Xiang, P. Lyu [и др.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 709. – C. 445–452.

92. Shen, C. C. Pressure-composition isotherm curves of a Ti-H system above the eutectoid temperature / C. C. Shen, K. C. Wu // *Scripta Materialia*. – 2016. – V. 113. – C. 150–153.

93. Shen, C. C. Pressure-composition isotherms and reversible hydrogen-induced phase transformations in Ti-6Al-4V / C. C. Shen, T. P. Peng // *Acta Materialia*. – 2007. – V. 55, № 3. – C. 1053–1058.

94. Янилкин, А. В. Моделирование Диффузии Водорода В Гидриде Циркония На Основе Метода Квантовой Молекулярной Динамики / А. В. Янилкин // «Физика

Твердого Тела». – 2014. – V. 56, № 9. – С. 1816–1821.

95. Петельгузов, И. А. Исследование кинетики коррозии твэльных труб из кальциетермического циркониевого сплава $Zr+1\%Nb$ (Zr1Nb) в воде при температуре 350 °С и в паре при температурах 400 и 500 °С / И. А. Петельгузов // Вопросы атомной науки и техники. – 2002. – № 82. – С. 88–94
96. Daum, R. M. Identification and quantification of hydride phases in zircaloy-4 cladding using synchrotron X-ray diffraction / R. M. Daum, Y. S. Chu, A. T. Motta // Journal of Nuclear Materials. – 2009. – V. 392, № 3. – С. 453–463.
97. Zuzek, E. The H-Zr (Hydrogen-Zirconium) system / E. Zuzek, J. P. Abriata, A. San-Martin, F. D. Manchester // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1990. – V. 11, № 4. – С. 385–395.
98. Kearns, J. J. Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium. Zircaloy-2 and zircaloy-4 / J. J. Kearns // Journal of Nuclear Materials. – 1967. – V. 22, № 3. – С. 292–303.
99. Hillert, M. The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts / M. Hillert, L. I. Staffansson // Acta Chemica Scandinavica. – 1970. – V. 24, № 10. – С. 3618–3626.
100. Zhong, Y. Thermodynamics of the Zr-H binary system related to nuclear fuel sheathing and pressure tube hydriding / Y. Zhong, D. D. Macdonald // Journal of Nuclear Materials. – 2012. – V. 423, № 1–3. – С. 87–92.
101. Bourgeois, N. Pd-H and Ni-H phase diagrams using cluster variation method and Monte Carlo simulation / N. Bourgeois, P. Cenedese, J. C. Crivello, J. M. Joubert // Philosophical Magazine. – 2019. – V. 99, № 19. – С. 2376–2392.
102. Schlapbach, L. Technology: Hydrogen-fuelled vehicles / L. Schlapbach // Nature. – 2009. – V. 460. – С. 809–811.
103. Adams, B. D. The role of palladium in a hydrogen economy / B. D. Adams, A. Chen // Mater. Today. – 2011. – V. 14. – С. 282–289.
104. Joshi, R. K. Pd nanoparticles and thin films for room temperature hydrogen sensor / R. K. Joshi, S. Krishnan, M. Yoshimura, A. Kumar // Nanoscale Res. Lett. – 2009. – V. 4. – С. 1191–1196.

105. Sandrock, G. Gas-based hydride applications: recent progress and future needs / G. Sandrock, R. C. Bowman // *J. Alloy. Compounds*, proceedings of the Eighth International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications (MH2002). – 2003. – V. 356–357. – C. 794–799.
106. Cuevas, F. Intermetallic compounds as negative electrodes of Ni/MH batteries / F. Cuevas, J. M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guégan // *Appl. Phys. A*. – 2001. – V. 72. – C. 225–238.
107. Joubert, J. M. Metallic hydrides II: Materials for electrochemical storage / J. M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guégan // *MRS Bull.* – 2002. – V. 27. – C. 694–698.
108. Bourgeois, N. Thermodynamic Modeling of the Ni-H System / N. Bourgeois, J. C. Crivello, A. Saengdeejing, Y. Chen, P. Cenedese [и др.] // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119, № 43. – C. 24546–24557.
109. Shan, J. The Interaction of Water and Hydrogen with Nickel Surfaces / J. Shan // Ph. D. Dissertation, Leiden Universiteit, Leiden. – 2009. – C. 94.
110. Takano, N. Crack Initiation by Cathodic Hydrogen Charging in Nickel Single Crystal / N. Takano, S. Kaida // *ISIJ International*. – 2012. – V. 52, № 2. – C. 263–266.
111. Tavares, S. S. M. SEM Characterization of Hydrogenated Nickel / S. S. M. Tavares, A. Lafuente, S. Miraglia, D. Fruchart, B. Lambert, S. Pairis // *Acta Microscopica*. – 2003. – V. 12, № 1. – C. 195–198.
112. Joubert, J. M. Thermodynamic modelling of metal-hydrogen systems using the Calphad method / J. M. Joubert // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 645, № S1. – C. S379–S383.
113. Manchester, F. D. The H-Pd (hydrogen-palladium) System / F. D. Manchester, A. San-Martin, J. M. Pitre // *Journal of Phase Equilibria*. – 1994. – V. 15, № 1. – C. 62–83.
114. Tew, M. W. Particle Size Effect of Hydride Formation and Surface Hydrogen Adsorption of Nanosized Palladium Catalysts: L 3 Edge vs K Edge X-ray Absorption Spectroscopy / M. W. Tew, J. T. Miller, J. A. van Bokhoven // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113, № 34. – C. 15140–15147.
115. Kawae, T. Superconductivity in Palladium Hydride Systems / T. Kawae, Y. Inagaki, S. Wen, S. Hirota, D. Itou [и др.] // *Journal of the Physical Society of Japan*. –

2020. – V. 89, № 5. – С. 051004.

116. Blach, T. P. Sieverts apparatus and methodology for accurate determination of hydrogen uptake by light-atom hosts / T. P. Blach, E. M. Gray // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – V. 446–447. – С. 692–697.

117. Evard, E. A. Study of the kinetics of hydrogen sorption and desorption from titanium / E. A. Evard, I. E. Gabis, A. P. Voyt // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2005. – V. 404–406. – С. 335–338.

118. Кудияров, В. Н. Изучение процессов сорбции и десорбции водорода при помощи автоматизированного комплекса «Gas Reaction Controller» / В. Н. Кудияров, А. М. Лидер // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – № 10. – С. 3466–3471.

119. Баумбах, Х. Неравновесные система металл-водород. Титан, нержавеющая сталь. / Х. Баумбах, М. Крениг, Ю. И. Тюрин, И. П. Чернов, Ю. П. Черданцев. – Томск: Изд-во Томского гос. ун-та, 2002. – 350 с.

120. Schlichting, H. Sticking of rare gas atoms on the clean Ru(001) surface / H. Schlichting, D. Menzel, T. Brunner, W. Brenig // *The Journal of Chemical Physics*. – 1992. – V. 97, № 6. – С. 4453–4467.

121. Фелдман, Л. Основы анализа поверхности и тонких пленок / Л. Фелдман, Д. Майер. – М.: Мир, 1989. – 344 с.

122. Хашхаш, А.М. Исследование поведения водорода в нержавеющей стали при температурном и радиационном воздействии: автореф. дис. канд. техн. наук. – Томск, – М., 2010. – 19 с.

123. Sypchenko, V. S. Studying the Effects of Temperature and Radiation on the $\text{Al}_x\text{O}_{1-x}/\text{TiNC}$ System / V. S. Sypchenko, N. N. Nikitenkov, Yu. I. Tyurin, I. V. Dushkin, E. S. Kiseleva, Yu. N. Yur'ev // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics*. – 2014. – V. 78, № 6. – С. 540–543.

124. 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. Chemov // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2020. – V. 14, № 6. – С. 1264–1269.

125. Степанова, Е. Н. Формирование ультрамелкозернистого состояния в сплаве Zr–1Nb методом, сочетающим обратимое легирование водородом и горячую пластическую деформацию / Е. Н. Степанова, Г. П. Грабовецкая, И. П. Мишин, В. С. Сыпченко, Т. Н. Мельникова, А. А. Мазыкин // Известия высших учебных заведений «Физика». – 2014. – V. 57, № 11/2. – С. 140–145.
126. Lodder, A. Electromigration theory unified / A. Lodder // Europhysics Letters (EPL). – 2005. – V. 72, № 5. – С. 774–780.
127. Sykes, E. C. H. Observation and manipulation of subsurface hydride in Pd and its effect on surface chemical, physical, and electronic properties / E. C. H. Sykes, L. C. Fernandez-Torres, S. U. Nanayakkara, B. A. Mantooth, R. M. Nevin [и др.] // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2005. – V. 102, № 50. – С. 17907–17911.
128. Blanco-Rey, M. Diffusion of Hydrogen in Pd Assisted by Inelastic Ballistic Hot Electrons / M. Blanco-Rey, M. Alducin, J. I. Juaristi, P. L. de Andres // Physical Review Letters. – 2012. – V. 108, № 11. – С. 115902.
129. Spahr, E. J. Giant Enhancement of Hydrogen Transport in Rutile TiO₂ at Low Temperatures / E. J. Spahr, L. Wen, M. Stavola, L. A. Boatner, L. C. Feldman [и др.] // Physical Review Letters. – 2010. – V. 104, № 20. – С. 205901.
130. Кузнецов, Г. В. Разностные методы решения задач теплопроводности. Учебное пособие / Г. В. Кузнецов, М. А. Шеремет. – Томск: изд. ТПУ, 2007. – 172 с.

Приложение 1: Текст программы для Ti и Zr

```
function fun()
options={'Начальная температура (T0, Цельсия)','Величина a=0,5-10 (T=T0+a*t)
(Цельсия/с)','Толщина металла (d, мм)','Время (t_end, с)','Коэффициент диффузии
(D0, 10^-3 см^2*с^-1)','Энергия активации диффузии атома Н в металле (Ea,
эВ)','Плотность водорода (n0, 10^21 см^-3)','Энергия активацииударном
рекомбинации атома Н на поверхности (ЕК, эВ)','Относительная вероятность
десорбции (K0, 10^-9 см^4*с^-1)','Плотность гидрида (F0, 10^21 см^-3)
','предэкспоненциальный множитель вероятности распада гидрида (v0, 10^13 с^-
1)','энергия активации распада гидрида (Edес, эВ)'};
topic='seting';
lines=1;
def={'50','6','0.2','600','10','0.55','8','3','8','0','6','3.06'};
h=inputdlg(options,topic,lines,def);
%Настройка параметров ТСГВ
T0=273+eval(h{1});
Y=eval(h{2});
L=0.1*eval(h{3});
t_end=eval(h{4});
D0=0.001*eval(h{5});
Ea=eval(h{6});
C0=1e21*eval(h{7});
ЕК=eval(h{8});
K0=1e-9*eval(h{9});
%Настройка параметров разложения гидрида
F0=1e21*eval(h{10});
v0=1e13*eval(h{11});
Edес=eval(h{12});
%Настройка параметров РСГВ
```

```
Z00=0.155;
```

```
%Шаги по времени и пространству
```

```
N=1001;
```

```
M=40001;
```

```
h=L/(N-1);
```

```
tao=t_end/(M-1);
```

```
%Параметры метода конечных разностей
```

```
t=0;
```

```
C=ones(N,1);
```

```
T1=ones(M,1);
```

```
A=ones(N-1,1);
```

```
B=ones(N-1,1);
```

```
C1=ones(N-1,1);
```

```
F=ones(N-1,1);
```

```
alfa=ones(N-1,1);
```

```
beta=ones(N-1,1);
```

```
I=ones(M,1);
```

```
t1=ones(M,1);
```

```
b=1;
```

```
jinfen=0;
```

```
%Начальные условия:
```

```
for a=1:N
```

```
    C(a)=C0;
```

```
end
```

```
%Если водород адсорбируется только на поверхности:
```

```
%C(101:900,1)=0;
```

```
%Структура итерации цикла
```

```
while t<t_end
```

```
    t=t+tao;
```

```
%Уравнение температуры линейного нагрева (удалить, если в случае РСГВ):
```

$$T=T_0+Y*t;$$

%Уравнение температуры РСГВ (удалить, если в случае ТСГВ):

if $t \leq 135$

$$T=273+250+t*(25)/135;$$

$$Z_0=0;$$

end

if $135 < t \leq 150$

$$T=273+275+(t-135)*(80)/15;$$

$$Z_0=Z_{00};$$

end

if $150 < t \leq 156$

$$T=273+355+(t-150)*(26)/6;$$

$$Z_0=Z_{00};$$

end

if $156 < t \leq 170$

$$T=273+381+(t-156)*(9)/14;$$

$$Z_0=Z_{00};$$

end

if $170 < t \leq 205$

$$T=273+390+(t-170)*(15)/35;$$

$$Z_0=Z_{00};$$

end

if $205 < t \leq 242$

$$T=273+405+(t-205)*(10)/37;$$

$$Z_0=Z_{00};$$

end

if $242 < t \leq 298$

$$T=273+415+(t-242)*(5)/56;$$

$$Z_0=Z_{00};$$

end

```
if 298<t&&t<=314
    T=273+420+(t-298)*(7)/16;
    Z0=Z00;
end
if 314<t&&t<=370
    T=273+427+(t-314)*(3)/56;
    Z0=Z00;
end
if 370<t&&t<=383
    T=273+430+(t-370)*(-60)/13;
    Z0=Z00;
end
if 383<t&&t<=420
    T=273+370+(t-383)*(-50)/37;
    Z0=0;
end
if 420<t&&t<=440
    T=273+320+(t-420)*(100)/20;
    Z0=Z00;
end
if 440<t&&t<=467
    T=273+420+(t-440)*(6)/27;
    Z0=Z00;
end
if 467<t&&t<=534
    T=273+426+(t-467)*(4)/67;
    Z0=Z00;
end
if 534<t
    T=273+430;
```

Z0=Z00;

end

%Метод конечных разностей:

D=D0*exp(-Ea/(Z0*0.122*sqrt(C(1)/10^22)+(8.62*0.00001*T)));

K=K0*exp(-EK/(Z0*0.122*sqrt(C(1)/10^22)+(8.62*0.00001*T)));

v=v0*exp(-Edec/(8.62*0.00001*T));

jinfen=jinfen+v*tao;

fai=v*F0*exp(-jinfen);

alfa(1)=2*D*tao/(2*D*tao+h^2);

Cn=C;

d=C(N);

beta(1)=h^2*Cn(1)/(2*D*tao+h^2)-2*K*tao*h*d^2/(2*D*tao+h^2);

for a=2:N-1

 A(a)=D/h^2;

 B(a)=2*D/h^2+1/tao;

 C1(a)=D/h^2;

 F(a)=-Cn(a)/tao-fai;

 alfa(a)=A(a)/(B(a)-C1(a)*alfa(a-1));

 beta(a)=(C1(a)*beta(a-1)-F(a))/(B(a)-C1(a)*alfa(a-1));

end

C(N)=(2*D*tao*beta(N-1)+h^2*Cn(N)-2*tao*h*K*d^2)/(2*D*tao*(1-alfa(N-1))+h^2);

c=N-1;

while c>0

 C(c)=alfa(c)*C(c+1)+beta(c);

 c=c-1;

end

%Плотность потока водорода и температура:

I(b)=2*K*d^2;

T1(b)=T-273;

```

t1(b)=t;
b=b+1;
end
%График:
%Распределение концентрации водорода:
d=(0:h:L)';
figure(1)
plot(d, C);
axis([0 L 0 C0]);
xlabel('Толщина (L, см)');
ylabel('Плотность водорода (rho, г/см^3)');
%Зависимости плотность потока водорода от температуры:
figure(2)
plot(T1, I);
set(gca, 'XLim',[300 900]);
xlabel('Температура (Т, Цельсия)');
ylabel('Плотность потока водорода (I, мол/см^2)');
%Зависимости температуры от времени:
figure(3)
plot(t1, T1);
set(gca, 'XLim',[0 600]);
xlabel('Время (t, с)');
ylabel('Температура (Т, Цельсия)');
%Зависимости плотность потока водорода от времени:
figure(4)
plot(t1, I);
set(gca, 'XLim',[0 600]);
xlabel('Время (t, с)');
ylabel('Плотность потока водорода (I, мол/см^2)');
end

```

Приложение 2: Текст программы для Ni и Pd

```
function fun()
%Настройка параметров ТСГВ
T0=303;% 343;
Y=1;
L=0.02;
t_end=180;%30;
C0=8e22;
D0=0.0017;
E0=0.23;
E1=0.38;
Ek=0.47;
Ed=0.25;
%Настройка параметров РСГВ
Z00=0.205;
%Шаги по времени и пространству
N=1001;
M=1001;
h=L/(N-1);
tao=t_end/(M-1);
%Параметры метода конечных разностей
t1=0:tao:t_end;
A=ones(N-1,1);
B=ones(N-1,1);
C1=ones(N-1,1);
F=ones(N-1,1);
alfa=ones(N-1,1);
beta=ones(N-1,1);
I=ones(M,1);
```

```
n0=1e15;
```

```
n1=0;
```

```
n2=0;
```

```
n3=1e15;
```

```
%Начальные условия:
```

```
C=ones(N,1)*C0;
```

```
%Если водород адсорбируется только на поверхности:
```

```
%C(101:900,1)=0;
```

```
%Структура итерации цикла
```

```
for i=1:M
```

```
%Уравнение температуры линейного нагрева (удалить, если в случае РСГВ):
```

```
T=T0:Y*tao:T0+t_end*Y;
```

```
%Уравнение температуры РСГВ (удалить, если в случае ТСГВ):
```

```
if i*tao<=118
```

```
    T(i)=273+30;
```

```
    Z0=0;
```

```
end
```

```
if 118<i*tao&& i*tao<=126
```

```
    T(i)=273+30+(i*tao-118)*45/8;
```

```
    Z0=Z00*(i*tao-118)/8;
```

```
end
```

```
if 126<i*tao&& i*tao<=134
```

```
    T(i)=273+75+(i*tao-126)*34/8;
```

```
    Z0=Z00;
```

```
end
```

```
if 134<i*tao&& i*tao<=145
```

```
    T(i)=273+109+(i*tao-134)*(9)/11;
```

```
    Z0=Z00;
```

```
end
```

```
if 145<i*tao&& i*tao<=156
```

$$T(i)=273+119+(i*\tau-145)*222/11;$$

$$Z0=Z00;$$

end

if $156 < i*\tau \&\& i*\tau \leq 160$

$$T(i)=273+341+(i*\tau-156)*37/4;$$

$$Z0=Z00;$$

end

if $160 < i*\tau \&\& i*\tau \leq 164$

$$T(i)=273+378+(i*\tau-160)*14/4;$$

$$Z0=Z00;$$

end

if $164 < i*\tau \&\& i*\tau \leq 172$

$$T(i)=273+392+(i*\tau-164)*(-32)/8;$$

$$Z0=Z00;$$

end

if $i*\tau > 172$

$$T(i)=273+360;$$

$$Z0=Z00;$$

end

%Метод конечных разностей

$$D=D0*\exp(-E0/(Z0*0.122*\sqrt{C(1)/10^{22}}+(8.62*0.00001*T(i))));$$

$$eb1=1e-17*\exp(-E1/((Z0*0.122*\sqrt{C(1)/10^{22}}+8.62*0.00001*T(i))));$$

$$ke=1e-8*\exp(-Ek/((Z0*0.122*\sqrt{C(1)/10^{22}}+8.62*0.00001*T(i))));$$

$$ld=\sqrt{D0*1e-13};$$

$$vd=C(N)*D/ld;$$

$$d1=vd*eb1;$$

$$d3=1e6*\exp(-Ed/(Z0*0.122*\sqrt{C(1)/10^{22}}+(8.62*0.00001*T(i))));$$

$$e1=(2/d1+1/d3)*ke;$$

$$e2=1+\exp(-0.23/(Z0*0.122*\sqrt{C(1)/10^{22}}+(8.62*0.00001*T(i))))/d1;$$

$$e3=-n0;$$

```

n1=(-e2+sqrt(e2^2-4*e1*e3))/(2*e1);
n2=n1^2*ke/d3;
n3=n0-n1-n2;%n1^2*ke^2/d1;
J=2*ke*n1^2/(C(N)*D);
alfa(1)=2*D*tao/(h^2+2*D*tao*(1+h*J));
beta(1)=h^2*C(N)/(h^2+2*D*tao*(1+h*J));
for a=2:N-1
    A(a)=D/h^2;
    B(a)=2*D/h^2+1/tao;
    C1(a)=D/h^2;
    F(a)=-C(a)/tao;
    alfa(a)=A(a)/(B(a)-C1(a)*alfa(a-1));
    beta(a)=(C1(a)*beta(a-1)-F(a))/(B(a)-C1(a)*alfa(a-1));
end
C(N)=(h^2*C(N)+2*D*tao*beta(N-1))/(h^2+2*D*tao*(h*J+1-alfa(N-1)));
for j=1:N-1
    C(N-j)=alfa(N-j)*C(N-j+1)+beta(N-j);
end

```

%Плотность потока водорода:

```
I(i)=J*C(N)*D;
```

end

%График:

%Распределение концентрации водорода:

```
d=(0:h:L)';
```

```
figure(1)
```

```
plot(d, C);
```

```
axis([0 L 0 C0]);
```

```
xlabel('Толщина (L, см)');
```

```
ylabel('Плотность водорода (ro, г/см^3)');
```

%Зависимости плотность потока водорода от температуры:

```
T1=T-273;
figure(2)
plot(T1,I);
set(gca, 'XLim',[0 600]);
xlabel('Температура (Т, Цельсия)');
ylabel('Плотность потока водорода (I, мол/см^2)');
%Зависимости температуры от времени:
figure(3)
plot(t1,T1);
set(gca, 'XLim',[100 180]);
xlabel('Время (t, с)');
ylabel('Температура (Т, Цельсия)');
%Зависимости плотность потока водорода от времени:
figure(4)
plot(t1,I);
set(gca, 'XLim',[100 180]);
xlabel('Время (t, с)');
ylabel('Плотность потока водорода (I, мол/см^2)');
end
```