

УДК 544.03

МЕТОДОЛОГИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ СОСТОЯНИЙ ВОДОРОДА В ГРАФЕНЕ, ГРАФИТЕ И СТАЛЯХ

© 2021 г. Ю. С. Нечаев^{1, *}, Н. М. Александрова¹, Н. А. Шурыгина¹, А. О. Черетаева²,
Е. А. Денисов³, Е. К. Костикова⁴

¹Федеральное государственное унитарное предприятие

“Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии имени И.П. Бардина”,
Научный центр металловедения и физики металлов, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

“Тольяттинский государственный университет”, Научно-исследовательский институт прогрессивных технологий,
Тольятти, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

“Санкт-Петербургский государственный университет”, физический факультет, Санкт-Петербург, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Карельский научный центр Российской академии наук”, Институт прикладных математических исследований,
Петрозаводск, Россия

*E-mail: yuri1939@inbox.ru

Поступила в редакцию 25.01.2021 г.

После доработки 25.02.2021 г.

Принята к публикации 29.03.2021 г.

Разработана и апробирована для углеродных наноструктур, графитовых материалов и сталей методология эффективной аппроксимации гауссианами и обработки (в приближении реакций первого и второго порядка) спектров термодесорбции водорода, полученных с использованием одной скорости нагрева. Определены энергии активации и константы скорости процессов десорбции водорода.

DOI: 10.31857/S0367676521070164

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, проблема детального изучения состояний и характеристик водорода в углеродных структурах и сталях является весьма актуальной в связи с влиянием водорода на физические свойства и технологические процессы в таких функциональных и конструкционных материалах.

Основным общепринятым методом изучения данной проблемы является термодесорбционная спектроскопия (ТДС) водорода с использованием нескольких скоростей линейного нагрева образца, так называемый метод Киссинджера, описанный, например, в [1–4]. Однако этот метод, наряду с большой трудоемкостью, характеризуется жесткими ограничениями его применения, отмеченными в [1–5].

В этой связи представляется целесообразным дальнейшее развитие эффективной методологии [5–9] термодесорбционной спектроскопии водорода с использованием одной скорости линейного нагрева образца применительно к ряду представительных ТДС данных для углеродных структур [10, 11] и сталей [12–16], чему посвящена данная работа.

МЕТОДОЛОГИЯ И МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Нами была применена (для ряда углеродных структур [10, 11] и сталей [12–16]) и получила дальнейшее развитие эффективная методология [5–9] “обработки” (аппроксимации) и детального анализа ТДС данных, полученных с использованием одной скорости линейного нагрева образцов.

Разработанная методика [5–9] не менее информативна, но гораздо менее трудоемка в экспериментальном плане по сравнению с общепринятым методом Киссинджера, который требует использования нескольких скоростей линейного нагрева образцов и имеет жесткие пределы применимости, отмеченные в работах [1–5].

Развитый подход позволяет из ТДС данных для одной скорости нагрева определить энергии активации (Q) и предэкспоненциальные множители (K_0) констант скорости (K) процессов десорбции, соответствующих различным самопроявляющимся (в определенной мере) термодесорбционным пикам (состояниям) с различными

Таблица 1. Результаты обработки [5–9] термодесорбционных спектров (ТДС) водорода для эпитаксиального наводороженного графена [10] и пиролитического графита [11] в приближении реакций первого и второго порядка (Q , Q^* – энергия активации десорбционного процесса; T_{max} – температура наибольшей скорости десорбции; K_0 – предэкспоненциальный фактор константы скорости процесса; $K(T_{max})$ – константа скорости процесса при T_{max} ; γ – доля пика в спектре; (Н/С) – средняя (по образцу) атомная доля водорода; θ_m – доля оставшегося водорода при T_{max} ; погрешность в определении величин Q и $\ln K_0$ может достигать ~15%)

Пик #, (порядок реакции)	T_{max} , К	Q , кДж/моль	K_0 , с ⁻¹	$K(T_{max})$, с ⁻¹	Q^* , кДж/моль	γ	(Н/С)
Наводороженный графен [10]. Аппроксимация гауссианами ТДС из рис. 1а							
1 (1-ый)	543	24	$8.8 \cdot 10^0$	$3.9 \cdot 10^{-2}$	32	0.15	0.06
2 (1-ый)	640	72	$5.1 \cdot 10^4$	$6.4 \cdot 10^{-2}$	72	0.40	0.16
3 (1-ый)	671	130	$1.3 \cdot 10^9$	$1.0 \cdot 10^{-1}$	129	0.30	0.12
4 (1-ый)	733	224	$1.4 \cdot 10^{15}$	$1.5 \cdot 10^{-1}$	222	0.15	0.06
Наводороженный графен [10]. Компьютерное моделирование ТДС (рис. 1б)							
1 (1-ый)	545	12	$2.1 \cdot 10^{-1}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	0.55 (θ_m)	0.25	0.10
2 (1-ый)	640	90	$1.8 \cdot 10^6$	$7.9 \cdot 10^{-2}$	0.41 (θ_m)	0.27	0.11
3 (1-ый)	673	165	$8.4 \cdot 10^{11}$	$1.3 \cdot 10^{-1}$	0.40 (θ_m)	0.28	0.11
4 (1-ый)	729	195	$1.2 \cdot 10^{14}$	$1.3 \cdot 10^{-1}$	0.39 (θ_m)	0.20	0.08
Пиролитический графит [11]. Аппроксимация гауссианами ТДС из рис. 1в; компьютерное моделирование ТДС (рис. 1г)							
1 (1-ый)	1001	163	$1.5 \cdot 10^8$	$4.7 \cdot 10^{-1}$	162	0.02	$5.0 \cdot 10^{-9}$
2 (1-ый)	1145	201	$7.3 \cdot 10^8$	$4.9 \cdot 10^{-1}$	201	0.25	$6.0 \cdot 10^{-8}$
3 (1-ый)	1226	373	$5.7 \cdot 10^{15}$	$7.3 \cdot 10^{-1}$	371	0.04	$1.0 \cdot 10^{-8}$
4 (1-ый)	1300	227	$5.3 \cdot 10^8$	$4.0 \cdot 10^{-1}$	225	0.14	$3.5 \cdot 10^{-8}$
5 (1-ый)	1389	441	$2.6 \cdot 10^{16}$	$6.8 \cdot 10^{-1}$	437	0.04	$1.0 \cdot 10^{-8}$
6 (2-ой)	1538	377	$3.0 \cdot 10^{12}$	$4.7 \cdot 10^{-1}$	376	0.51	$1.3 \cdot 10^{-7}$

температурами (T_{max}) максимальной скорости десорбции.

Кроме того, методология позволяет выявить атомные механизмы процессов десорбции (путем термодинамического анализа полученных характеристик пиков (состояний) и сравнения с соответствующими независимыми экспериментальными и теоретическими данными).

Основная цель такой методологии – дальнейшее раскрытие малоизученной физики различных состояний водорода в углеродных структурах и особенно в сталях, а не тщательное математическое описание и/или численное моделирование термодесорбционных спектров (ТДС). При этом учитывается как большая разница, так и большой разброс известных экспериментальных и теоретических значений термодинамических характеристик процессов десорбции в таких материалах.

Разработанная методология содержит несколько последовательных этапов ее реализации, включая использование нескольких сформулированных критериев достоверности и некоторой проверки результатов с помощью методов численного моделирования [9], что подробно описано в [7].

АНАЛИЗ РЯДА ТЕРМОДЕСОРБЦИОННЫХ СПЕКТРОВ ВОДОРОДА. РЕЗУЛЬТАТЫ ДЛЯ ГИДРИРОВАННОГО ЭПИТАКСИАЛЬНОГО ГРАФЕНА

В [10] изучали индуцированный адсорбцией водорода фазовый переход в эпитаксиальном графене, содержащем от 1 до 4 графеновых слоев на подложке Pt (111), к алмазоподобной структуре, близкой к структуре графана [17, 18]. При этом применяли несколько (в т. ч. ТДС) современных методов исследования. Однако свои ТДС данные, полученные с использованием одной скорости нагрева, авторы [10] практически не обрабатывали.

Результаты анализа [5–9] ТДС данных [10] для однослойного эпитаксиального графена с графано-подобной структурой и соответствующим содержанием хемосорбированного водорода представлены в табл. 1, на рис. 1а и 1б. Физика процессов, отвечающих четырем изученным термодесорбционным пикам (состояниям), детально описана в [7, 19].

Следует отметить, что полученные характеристики пика № 4 ($Q_4 \approx 224$ кДж/моль(Н), $K_{04} \approx 1.4 \cdot 10^{15}$ с⁻¹) близки к теоретическим [17] и экс-

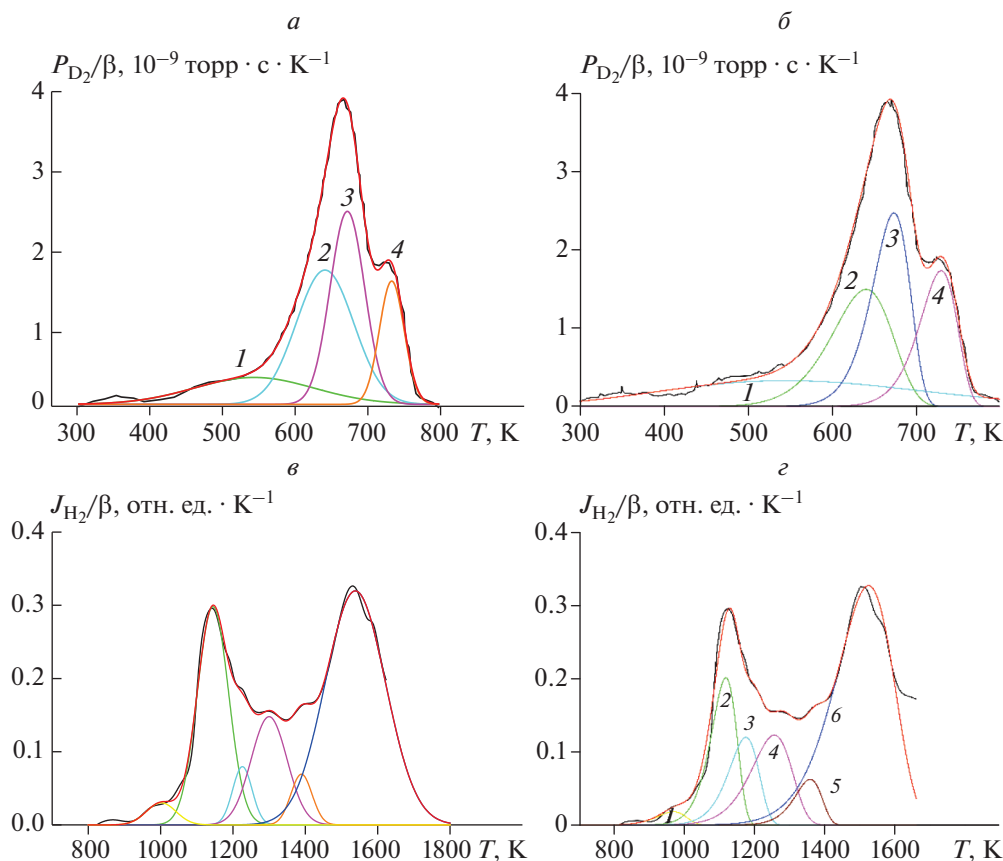


Рис. 1. Анализ [5–9] термодесорбционных спектров (ТДС) водорода для ряда углеродных структур: а) аппроксимация гауссианами ТДС (скорость линейного нагрева $\beta = 3$ К/с) для гидрированного эпитаксиального (на Pt подложке) однослойного графена [10] с алмазоподобной структурой (из-за sp^3 -гибридизации), сопоставимой со структурой графана [17, 18]; б) компьютерное моделирование ТДС графена [10] в приближении реакций первого порядка; в) аппроксимация гауссианами ТДС ($\beta = 25$ К/с) для пиролитического графита [11], подвергнутого облучению атомарным водородом (2 ч при $\sim 10^{-2}$ торр и 873 К); г) компьютерное моделирование ТДС для пиролитического графита [11] в приближении реакций первого и второго порядка.

периментальным [18] значениям энергии отрыва атома водорода от графана и частоте колебаний атома водорода в графене, соответственно, что рассмотрено в [7, 19].

РЕЗУЛЬТАТЫ ДЛЯ ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА

В [11] методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС) изучали взаимодействие атомарного водорода с пиролитическим графитом плотностью $2.186 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Образцы подвергали 2 ч облучению атомарным водородом при $\sim 10^{-2}$ торр и 873 К. В термодесорбционных спектрах, получаемых с использованием трех скоростей нагрева (25, 10 и 100 К/с), рассматривали [11] только два пика (состояния).

Результаты анализа [5–9] ТДС данных [11] для пиролитического графита (6 термодесорбционных пиков) представлены в табл. 1, на рис. 1в и 1г.

Физику процессов, отвечающих шести термодесорбционным пикам (состояниям), можно раскрыть, как это сделано в [5–7].

Следует отметить, что полученные характеристики для одного из основных пика № 2 ($Q_2 \approx 201$ кДж/моль(Н), $K_{02} \approx 7.3 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$) могут отвечать реакции первого порядка. Процесс может лимитироваться диффузией водорода с обратимым захватом диффузанта хемосорбционными “ловушками” (возможная модель “F*” в [20]), т.е. диффузионным процессом типа III, описанным в [19, 20]. Характеристический диффузионный размер для процесса, отвечающего пику № 2, можно оценить как $L_{\text{пик № 2}} \approx (D_{0\text{III}[20]}/K_{02})^{1/2} \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ см}$, где $D_{0\text{III}[20]} \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ – предэкспоненциальный фактор соответствующего коэффициента диффузии [20].

Полученные характеристики для другого основного пика № 6 ($Q_6 \approx 377$ кДж/моль(2Н), $K_{06} \approx$

Таблица 2. Результаты обработки [5–9] термодесорбционных спектров (ТДС) водорода для аустенитной нержавеющей стали 12X18H10T [12, 13], многофазной “TRIP” (ТРИП или ПНП) стали [14], ферритно-бейнитной “FB” стали [14] и железа [14] в приближении реакций первого порядка ((H/Fe) – средняя (по образцу) атомная доля водорода; погрешность в определении величин Q и $\ln K_0$ может достигать ~15%)

Пик # (время сорбции)	T_{max} , К	Q , кДж/моль	K_0 , с ⁻¹	$K(T_{max})$, с ⁻¹	Q^* , кДж/моль	γ	(H/Fe)
Сталь 12X18H10T.							
Аппроксимация гауссианами ТДС из рис. 4 в [12], рис. 2а и рис. 2б							
1 (6 мин)	632	34.0	$3.3 \cdot 10^0$	$5.1 \cdot 10^{-3}$	33.9	0.27	$2.3 \cdot 10^{-5}$
2 (6 мин)	891	68.7	$5.5 \cdot 10^1$	$5.2 \cdot 10^{-3}$	68.3	0.73	$6.2 \cdot 10^{-5}$
1 (20 мин)	639	38.1	$7.3 \cdot 10^0$	$5.6 \cdot 10^{-3}$	38.0	0.24	$2.2 \cdot 10^{-5}$
2 (20 мин)	890	77.3	$2.0 \cdot 10^2$	$5.8 \cdot 10^{-3}$	77.1	0.76	$7.0 \cdot 10^{-5}$
1 (30 мин)	637	34.7	$3.6 \cdot 10^0$	$5.1 \cdot 10^{-3}$	34.6	0.26	$2.8 \cdot 10^{-5}$
2 (30 мин)	891	73.6	$1.1 \cdot 10^2$	$5.5 \cdot 10^{-3}$	73.2	0.74	$8.1 \cdot 10^{-5}$
1 (60 мин)	628	39.8	$1.2 \cdot 10^1$	$6.1 \cdot 10^{-3}$	39.7	0.25	$2.7 \cdot 10^{-5}$
2 (60 мин)	889	71.3	$8.3 \cdot 10^2$	$5.4 \cdot 10^{-3}$	70.9	0.75	$8.3 \cdot 10^{-5}$
Сталь 12X18H10T [12]. Компьютерное моделирование ТДС из рис. 2а							
1 (20 мин)	641	40	$1.1 \cdot 10^1$	$6.0 \cdot 10^{-3}$	$0.45(\theta_m)$	0.24	$2.2 \cdot 10^{-5}$
2 (20 мин)	902	86	$6.1 \cdot 10^2$	$6.4 \cdot 10^{-3}$	$0.42(\theta_m)$	0.76	$7.0 \cdot 10^{-5}$
Сталь 12X18H10T (0.016 ат. % ³ He) [12].							
Аппроксимация гауссианами ТДС из рис. 2в и 2г							
1 (30 мин)	612	32.2	$2.9 \cdot 10^0$	$5.2 \cdot 10^{-3}$	32.1	0.06	$6 \cdot 10^{-6}$
2 (30 мин)	680	56.5	$1.6 \cdot 10^2$	$7.3 \cdot 10^{-3}$	56.4	0.08	$7 \cdot 10^{-6}$
3 (30 мин)	854	99.7	$1.0 \cdot 10^4$	$8.2 \cdot 10^{-3}$	99.4	0.11	$1.0 \cdot 10^{-5}$
4 (30 мин)	911	55.0	$5.7 \cdot 10^0$	$4.0 \cdot 10^{-3}$	54.9	0.75	$7 \cdot 10^{-5}$
Сталь “TRIP” [14]. Аппроксимация гауссианами ТДС из рис. 2д							
1	374	33.8	$5.1 \cdot 10^2$	$9.6 \cdot 10^{-3}$	33.6	0.56	$7 \cdot 10^{-6}$
2	380	14.0	$3.2 \cdot 10^{-1}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	14.0	0.40	$5 \cdot 10^{-6}$
3	801	85.8	$2.1 \cdot 10^3$	$5.3 \cdot 10^{-3}$	85.5	0.04	$6 \cdot 10^{-7}$
Сталь “FB” [14]. Аппроксимация гауссианами ТДС из рис. 2е							
1	374	32.6	$3.3 \cdot 10^2$	$9.3 \cdot 10^{-3}$	32.6	0.56	$1.2 \cdot 10^{-5}$
2	394	14.9	$3.6 \cdot 10^{-1}$	$3.8 \cdot 10^{-3}$	14.9	0.44	$9 \cdot 10^{-6}$
Железо. Аппроксимация гауссианами ТДС из рис. 5б (after 1h) в [14]							
1	348	26.6	$2.9 \cdot 10^1$	$2.9 \cdot 10^{-3}$	26.5	0.84	$4 \cdot 10^{-6}$
2	425	33.6	$3.3 \cdot 10^1$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	33.5	0.16	$8 \cdot 10^{-7}$

$\approx 3.0 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$) могут отвечать реакции второго порядка. При этом могут лимитировать процессы рекомбинации атомов водорода в молекулы и их десорбции из обратимых хемосорбционных “ловушек” водорода (модели “G” и/или “F” в [19, 20]) на свободной поверхности образца, что описывается кинетическим уравнением Поляни–Вигнера для реакций второго порядка.

РЕЗУЛЬТАТЫ ДЛЯ АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 12X18H10T

В [12] изучали термодесорбцию водорода из образцов стали 12X18H10T, подвергнутых экспозиции (зарядке) различной длительности в газообразном молекулярном водороде при давлении 20 торр и температуре 770 К. Термодесорбционные спектры получали [12] с использованием одной скорости нагрева (30 К/мин) и детально не обрабатывали.

Результаты анализа [5–9] ТДС данных [12] представлены в табл. 2, на рис. 2а–2г. Обработка ТДС данных (рис. 2в и 2г) для образцов, подвергнутых зарядке различной длительности в H_2 при 20 торр и 770 К, показывает, что процессы сорбции водорода из газа (H_2) в сталь, до предельного насыщения (Z_1, Z_2, Z_3, Z_4) обратимых водородных “ловушек” различного типа в стали [8], оче-

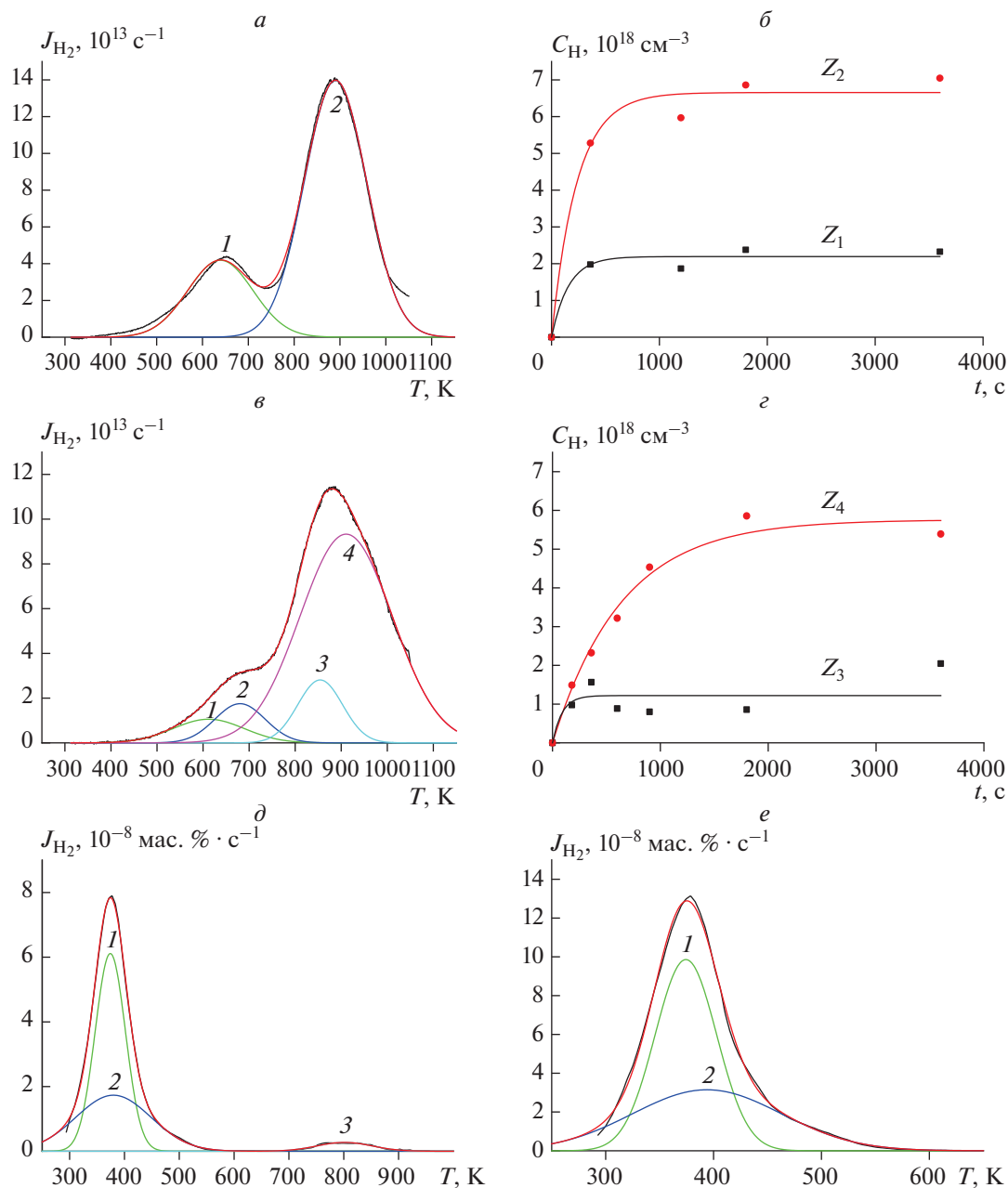


Рис. 2. Анализ [5–9] ТДС водорода для ряда сталей: *а*) аппроксимация гауссианами ТДС ($\beta = 30 \text{ K/мин}$) для стали 12X18H10T [12], подвергнутой 20 мин экспозиции (зарядке) в газообразном H_2 при 20 торр и 770 К; *б*) обработка ТДС для стали 12X18H10T [12], подвергнутой зарядке различной длительности в газообразном H_2 при 20 торр и 770 К; *в*) аппроксимация гауссианами ТДС ($\beta = 30 \text{ K/мин}$) для стали 12X18H10T (0.016 ат. % ^3He) [12], подвергнутой 30 мин зарядке в газообразном H_2 при 20 торр и 770 К; *г*) обработка ТДС для стали 12X18H10T [12] (0.016 ат. % ^3He), подвергнутой зарядке в газообразном H_2 при 20 торр и 770 К; *д*) аппроксимация гауссианами ТДС ($\beta = 20 \text{ K/мин}$) для многофазной “TRIP” (ТРИП или ПНП) стали [14], подвергнутой 1 ч электрохимической зарядке (при плотности тока $0.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$); *е*) аппроксимация гауссианами ТДС ($\beta = 20 \text{ K/мин}$) для ферритно-бейнитной “FB” стали [14], подвергнутой 1 ч электрохимической зарядке (при $0.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$).

видно, отвечающего в определенной мере изотерме сорбции Ленгмюра, протекают как реакции первого порядка. Константы скорости этих процессов близки к полученным значениям

констант скорости (табл. 2) для аналогичных диффузионных процессов десорбции водорода из тех же обратимых “ловушек” в стали (при пересчете для 770 К).

Таблица 3. Результаты обработки [5–9] термодесорбционных спектров водорода для аустенитной нержавеющей стали “AISI 310” [15] и для двухфазной нержавеющей стали “DSS” [16] в приближении реакций первого порядка

Пик #	T_{max} , К	Q , кДж/моль	K_0 , с ⁻¹	$K(T_{max})$, с ⁻¹	Q^* , кДж/моль	γ	(H/Fe)
Сталь “AISI 310” [15]. Аппроксимация гауссианами ТДС из рис. 3а и 3б							
1	513	36.3	$8.0 \cdot 10^0$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	36.1	0.80	$1.1 \cdot 10^{-3}$
2	711	27.8	$7.3 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	27.7	0.20	$2.7 \cdot 10^{-4}$
Сталь “DSS” (4 К/мин) [16]. Аппроксимация гауссианами ТДС из рис. 3в; компьютерное моделирование ТДС (рис. 3г)							
1	321	48.6	$2.7 \cdot 10^5$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	46.2	0.14	$5.3 \cdot 10^{-2}$
2	357	90.7	$9.4 \cdot 10^{10}$	$5.6 \cdot 10^{-3}$	88.9	0.13	$5.0 \cdot 10^{-2}$
3	387	84.3	$9.5 \cdot 10^8$	$4.4 \cdot 10^{-3}$	82.1	0.21	$8.1 \cdot 10^{-2}$
4	420	67.8	$7.7 \cdot 10^5$	$3.0 \cdot 10^{-3}$	65.9	0.13	$5.2 \cdot 10^{-2}$
5	456	27.7	$1.5 \cdot 10^0$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	28.5	0.29	$1.1 \cdot 10^{-1}$
6	604	31.7	$3.8 \cdot 10^{-1}$	$7.0 \cdot 10^{-4}$	31.8	0.10	$3.9 \cdot 10^{-2}$
Сталь “DSS” (4 К/мин) [16]. Аппроксимация гауссианами ТДС из рис. 3д; компьютерное моделирование ТДС (рис. 3е)							
1	307	50.2	$1.4 \cdot 10^6$	$4.3 \cdot 10^{-3}$	50.5	0.02	$9 \cdot 10^{-4}$
2	356	86.5	$2.5 \cdot 10^{10}$	$5.3 \cdot 10^{-3}$	83.7	0.01	$4 \cdot 10^{-4}$
3	609	36.6	$1.0 \cdot 10^0$	$8.0 \cdot 10^{-4}$	37.0	0.76	$3.8 \cdot 10^{-2}$
4	661	99.5	$1.2 \cdot 10^5$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	97.9	0.21	$1.1 \cdot 10^{-2}$

РЕЗУЛЬТАТЫ ДЛЯ ТРИП СТАЛИ И ФЕРРИТНО-БЕЙНИТНОЙ “FB” СТАЛИ

В [14] изучали термодесорбцию водорода из образцов многофазной “ТРИП” стали и ферритно-бейнитной стали “FB”, подвергнутых 1 ч электрохимической зарядке (при плотности тока $0.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$). Термодесорбционные спектры получали с использованием четырех скоростей нагрева (20, 13.3, 6.7 и 3.3 К/мин), энергии активации (для 3 пиков для ТРИП стали и 2 пиков для стали “FB”) определяли [14] при помощи метода Киссинджера.

Результаты анализа [5–9] ТДС данных [14] представлены в табл. 2, на рис. 2д и 2е. Полученные значения (табл. 2) энергии активации для пика № 1 для ТРИП стали ($Q_{1\text{ТРИП}} \approx 33.8 \text{ кДж/моль(Н)}$) и стали “FB” ($Q_{1\text{FB}} \approx 32.6 \text{ кДж/моль(Н)}$) близки (в пределах погрешностей) к значениям ($Q_{1\text{ТРИП}[14]} = 33 \pm 5 \text{ кДж/моль}$, $Q_{1\text{FB}[14]} = 35 \pm 5 \text{ кДж/моль}$), полученным в [14] при помощи метода Киссинджера. Аналогичная ситуация имеет место и для небольшого, отдельно расположенного пика № 3 в ТРИП стали ($Q_{3\text{ТРИП}} \approx 86 \text{ кДж/моль(Н)}$, табл. 2, рис. 2д; $Q_{3\text{ТРИП}[14]} = 90 \pm 25 \text{ кДж/моль}$, в [14]).

Вместе с тем, полученные значения (табл. 2) энергии активации для пика № 2 (перекрывающегося с пиком №1 и несколько его меньшего по площади, см. рис. 2д и 2е) для ТРИП стали

($Q_{2\text{ТРИП}} \approx 14 \text{ кДж/моль(Н)}$) и стали “FB” ($Q_{2\text{FB}} \approx 15 \text{ кДж/моль(Н)}$) существенно (за пределами погрешностей) отличаются от значений ($Q_{2\text{ТРИП}[14]} = 28 \pm 5 \text{ кДж/моль}$, $Q_{2\text{FB}[14]} = 27 \pm 5 \text{ кДж/моль}$), полученных в [14] при помощи метода Киссинджера. Это, очевидно, связано с отмеченными выше ограничениями применимости метода Киссинджера.

РЕЗУЛЬТАТЫ ДЛЯ АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ “AISI 310”

В [15] изучали термодесорбцию водорода из образцов аустенитной нержавеющей стали “AISI 310”, подвергнутых электрохимической зарядке различной длительности (1, 3, 19 и 52 ч) в потенциостатическом режиме при 545 мВ и 323 К. Термодесорбционные спектры получали [15] с использованием одной скорости нагрева (6 К/мин), для описания и интерпретации ТДС решали соответствующую диффузионную задачу.

Результаты анализа [5–9] ТДС данных [15] представлены в табл. 3, на рис. 3а и 3б. Полученное таким образом значение энергии активации для десорбционного процесса, отвечающего основному преобладающему пику № 1 ($Q_{1\text{AISI310}} \approx 36 \text{ кДж/моль(Н)}$), близко к отмеченным выше (табл. 2) значениям для пика № 1 для ТРИП стали ($Q_{1\text{ТРИП}} \approx 34 \text{ кДж/моль(Н)}$) и стали

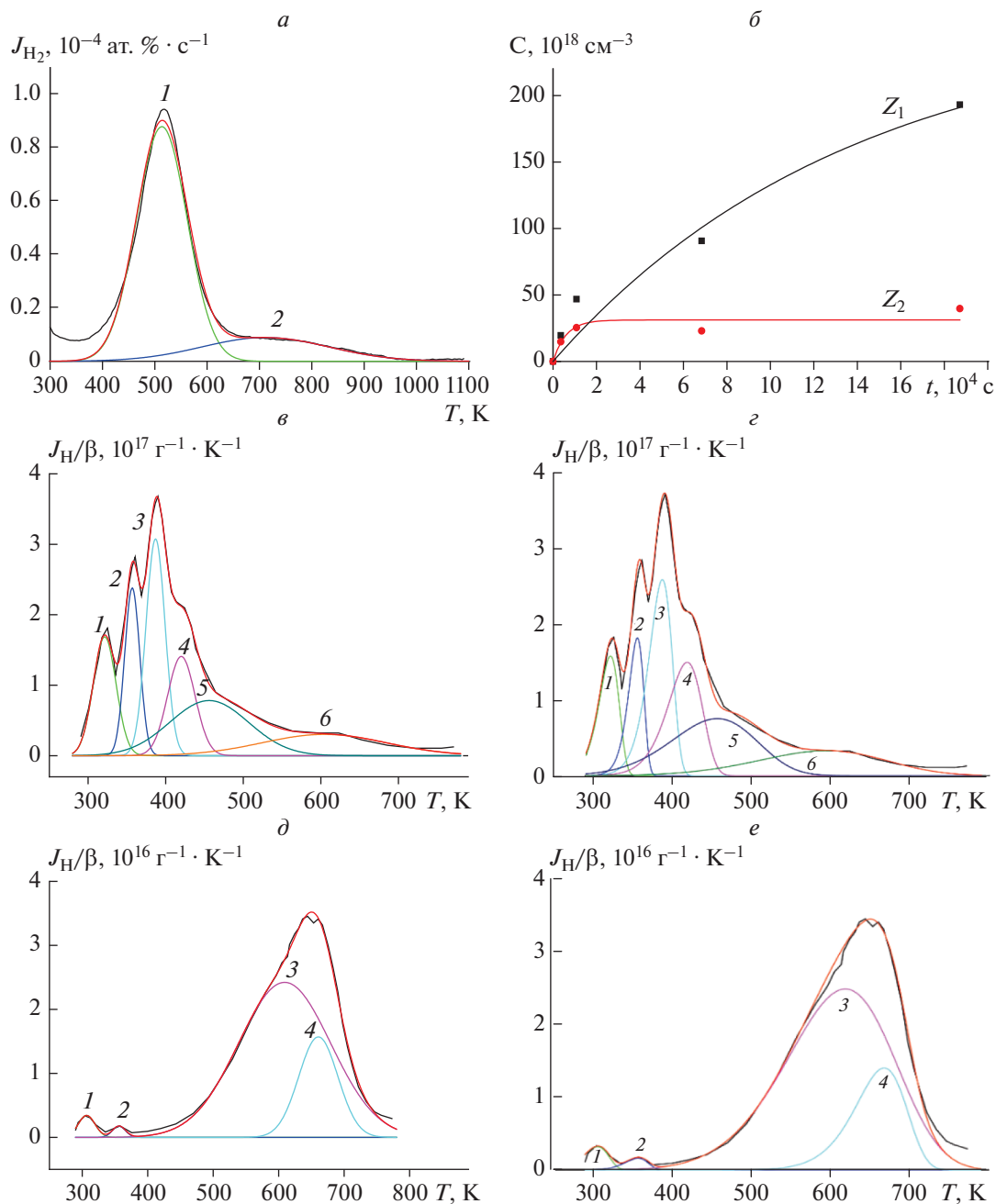


Рис. 3. Анализ [5–9] ТДС водорода для ряда сталей: а) аппроксимация гауссианами ТДС ($\beta = 6 \text{ К/мин}$) для аустенитной нержавеющей стали “AISI 310” [15], подвергнутой 19 ч электрохимической зарядке в потенциостатическом режиме при 545 мВ и 323 К; б) обработка ТДС ($\beta = 6 \text{ К/мин}$, рис. 4 в [15]) для аустенитной нержавеющей стали “AISI 310”, подвергнутой электрохимической зарядке различной длительности (1, 3, 19 и 52 ч) в потенциостатическом режиме при 545 мВ и 323 К; в) аппроксимация гауссианами ТДС ($\beta = 4 \text{ К/мин}$) для стали “DSS” [16], подвергнутой 24 ч катодной зарядке (при $50 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$); г) компьютерное моделирование в приближении реакций первого порядка ТДС ($\beta = 4 \text{ К/мин}$) для стали “DSS” [16], подвергнутой 24 ч катодной зарядке (при $50 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$); д) аппроксимация гауссианами ТДС ($\beta = 4 \text{ К/мин}$) для стали “DSS” [16], подвергнутой 5 ч зарядке в газообразном H_2 при 50 МПа и 573 К; е) компьютерное моделирование в приближении реакций первого порядка ТДС ($\beta = 4 \text{ К/мин}$) для стали “DSS” [16], подвергнутой 5 ч зарядке в газообразном H_2 при 50 МПа и 573 К.

“FB” ($Q_{1FB} \approx 33$ кДж/моль(H)), а также для двух пиков в железе ($Q_{1Fe} \approx 27$ кДж/моль(H), $Q_{2Fe} \approx 34$ кДж/моль(H)), но существенно отличается от значения энергии активации диффузии ($Q_{D[15]} \approx 52$ кДж/моль(H)), приведенного в [15].

Обработка ТДС данных (рис. 3б) для образцов, подвергнутых зарядке различной длительности, показывает, что процессы сорбции водорода, до предельного насыщения (Z_1 и Z_2) обратимых водородных “ловушек” в стали [15], протекают как реакции первого порядка. Константы скорости этих процессов близки к полученным значениям констант скорости (табл. 3) для аналогичных диффузионных процессов десорбции водорода из тех же обратимых “ловушек” в стали (при пересчете для 323 К).

РЕЗУЛЬТАТЫ ДЛЯ ДВУХФАЗНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ “DSS”

В [16] изучали термодесорбцию водорода из образцов нержавеющей стали “DSS”, подвергнутых катодной зарядке различной длительности (при $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), а также 5 ч зарядке в газе (H_2) при 50 МПа и 573 К. Термодесорбционные спектры получали с использованием трех скоростей нагрева (6, 4 и 2 К/мин), энергии активации (для необоснованно заниженного количества пиков) определяли [1] при помощи метода Киссинджера (при этом неправомерно использовали градусы Цельсия).

Результаты анализа [5–9] ТДС данных [16] представлены в табл. 3, на рис. 3в–3е. В образцах, подвергнутых катодной зарядке (при $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), проявляются 6 или 7 пиков (состояний) с различной (но вполне “физической”) энергией активации, а также с “физическими” значениями K_0 . Такое количество различных состояний водорода может быть связано с одновременным протеканием пластической деформации образца при такой высокой плотности тока, отвечающей высокому химическому потенциалу (и соответственно, высокому давлению) водорода.

В образцах, подвергнутых зарядке в газе (H_2), проявляются 4 пика, при этом преобладает пик № 3, занимающий 76% площади спектра (рис. 3д). Следует отметить, что энергия активации для пика № 3 ($Q_{3DSS} \approx 37$ кДж/моль (H), табл. 3) близка (в пределах погрешности) к энергиям активации для пика № 1 в стали “AISI 310”, в стали “FB” и в ТРИП стали (табл. 2).

К ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ПО СТАЛЯМ

При интерпретации [8] результатов по сталям представляется целесообразным принять во внимание ряд исследований возможных эффективных

обратимых водородных “ловушек”, в качестве которых могут служить различные фазоподобные (карбидоподобные, нитридоподобные, интерметаллидоподобные и др.) наносегрегации на дислокациях и границах зерен, поскольку содержание “захваченного” водорода в таких наносегрегациях может достигать гидридных (в т.ч. карбогидридных) значений, а эффективная энергия связи может быть порядка 30–100 кДж/моль [21–24].

В дальнейших исследованиях по сталям представляется целесообразным анализировать ТДС данные [25–36].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты могут способствовать более глубокому пониманию атомных механизмов взаимодействия водорода с углеродными структурами и сталями, относящимися к материалам водородной и термоядерной энергетики.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-19149-мк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wei F.-G., Enomoto M., Tsuzaki K.* // Comput. Mater. Sci. 2012. V. 51. P. 322.
2. *Atsumi H., Kondo Y.* // Fusion Engin. Des. 2018. V. 131. P. 49.
3. *Legrand E., Oudriss A., Savall C. et al.* // Int. J. Hydrogen. Energy. 2015. V. 40. P. 2871.
4. *Ebihara K.-I., Kaburaki H., Suzudo T., Takai K.* // ISIJ Int. 2009. V. 49. P. 1907.
5. *Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Shurygina N.A. et al.* // J. Nucl. Mater. 2020. V. 535. Art. No. 52162.
6. *Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Shurygina N.A. et al.* // Fuller. Nanotub. Carb. Nanostruct. 2020. V. 28. No. 2. P. 147.
7. *Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Cheretaeva A.O. et al.* // Int. J. Hydrogen. Energy. 2020. V. 45. No. 46. Art. No. 25030.
8. *Нечаев Ю.С., Родионова И.Г., Удод К.А. и др.* // Пробл. черн. металл. и материаловед. 2013. № 4. С. 5.
9. *Заика Ю.В., Костикова Е.К., Нечаев Ю.С.* // ЖТФ. 2021. Т. 91. № 2. С. 232; *Zaika Yu.V., Kostikova E.K., Nechaev Yu.S.* // Tech. Phys. Russ. J. Appl. Phys. 2021. V. 66. No. 2. P. 210.
10. *Rajasekaran S., Abild-Pedersen F., Ogasawara H. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 111. No. 8. Art. No. 085503.
11. *Денисов Е.А., Компаниец Т.Н.* // ЖТФ. 2001. Т. 71. № 2. С. 111; *Denisov E.A., Kompaniets T.N.* // Tech. Phys. Russ. J. Appl. Phys. 2001. V. 46. P. 240.
12. *Денисов Е.А., Компаниец Т.Н., Юхимчук А.А. и др.* // ЖТФ. 2013. Т. 83. № 6. С. 3; *Denisov E.A., Kompaniets T.N., Yukhimchuk A.A. et al.* // Tech. Phys. Russ. J. Appl. Phys. 2013. V. 58. P. 779.
13. *Компаниец Т.Н.* // ВАНТ. Сер. термояд. синтез. 2009. № 3. С. 16.
14. *Escobar D.P., Verbeken K., Duprez L., Verhaege M.* // Mater. Sci. Eng. A. 2012. V. 551. P. 50.

15. *Yagodzinskiy Y., Todoshchenko O., Papula S., Häänninen H.* // *Steel Res. Int.* 2010. V. 82. No. 1. P. 20.
16. *Silverstein R., Eliezer D., Tal-Gutelmacher E.* // *J. Alloys. Comp.* 2018. V. 747. P. 511.
17. *Sofo J.O., Chaudhari A.S., Barber G.D.* // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 75. Art. No. 153401.
18. *Elias D.C., Nair R.R., Mohiuddin T.M.G. et al.* // *Science.* 2009. V. 323. P. 610.
19. *Nechaev Yu.S., Veziroglu T.N.* // *Int. J. Phys. Sci.* 2015. V. 10. P. 54.
20. *Нечаев Ю.С.* // *УФН.* 2006. Т. 176. № 6. С. 581; *Nechaev Yu.S.* // *Phys. Usp.* 2006. V. 49. No. 6. P. 563.
21. *Nechaev Yu.S., Öchsner A.* // *DDF.* 2019. V. 391. P. 246.
22. *Нечаев Ю.С.* // *УФН.* 2008. Т. 178. № 7. С. 709; *Nechaev Yu.S.* // *Phys. Usp.* 2008. V. 51. No. 7. P. 681.
23. *Nechaev Yu.S.* // *Sol. St. Phenom.* 2008. V. 138. P. 91.
24. *Nechaev Yu.S., Filippov G.A.* // *DDF.* 2001. V. 194–199. P. 1099.
25. *Escobar D.P., Depover T., Duprez L. et al.* // *Acta Mater.* 2012. V. 60. P. 2593.
26. *Frappart S., Oudriss A., Feaugas X. et al.* // *Scr. Mater.* 2011. V. 65. P. 859.
27. *Ebihara K.-I., Kaburaki H.* // *ISIJ Int.* 2012. V. 52. No. 2. P. 181.
28. *Enomoto M., Hirakami D., Tarui T.* // *Metallurg. Mater. Trans. A.* 2012. V. 43. No. 2. P. 572.
29. *Bergers K., De Souza E.C., Thomas I. et al.* // *Steel Res. Int.* 2010. V. 81. No. 7. P. 499.
30. *Enomoto M., Hirakami D., Tarui T.* // *ISIJ Int.* 2006. V. 46. No. 9. P. 1381.
31. *Wei F.G., Hara T., Tsuzaki K.* // *Metallurg. Mater. Trans. B.* 2004. V. 35. No. 3. P. 587.
32. *Bar R., Dabah E., Eliezer D. et al.* // *Proc. Engin.* 2011. V. 10. P. 3668.
33. *Ogorodnikova O.V., Zhou Z, Sugiyama K. et al.* // *Nucl. Fusion.* 2017. V. 57. Art. No. 036010.
34. *Alimov V., Hatano Y., Sugiyama K. et al.* // *Fusion Engin. Des.* 2016. V. 113. P. 336.
35. *Ryabtsev S.A., Gasparyan Yu.M., Harutyunyan Z.R. et al.* // *Phys. Scr.* 2017. V. 170. Art. No. 014016.
36. *Рябцев С.А., Гаспарян Ю.М., Огородникова О.В. и др.* // *Поверхность.* 2018. № 10. С. 96; *Ryabtsev S.A., Gasparyan Yu.M., Ogorodnikova O.V. et al.* // *J. Surf. Invest. X-ray. Synchrotr. Neutr. Tech.* 2018. V. 12. No. 5. P. 1032.

Methodology and results of studying the states of hydrogen in graphene, graphite, and steels

**Yu. S. Nechaev^{a,*}, N. M. Alexandrova^a, N. A. Shurygina^a, A. O. Cheretaeva^b,
E. A. Denisov^c, E. K. Kostikova^d**

^a*Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy, Scientific Center of metals science and physics,
Moscow, 105005 Russia*

^b*Togliatti State University, Research Institute of Progressive Technologies, Togliatti, 445020 Russia*

^c*St. Petersburg State University, Physics Department, St. Petersburg, 198904 Russia*

^d*Karelian Research Centre of RAS, Institute of Applied Mathematical Research, Petrozavodsk, 185910 Russia*

^{*}*e-mail: yuri1939@inbox.ru*

A methodology for effective approximation by Gaussians and processing (under the approximation of first and second order reactions) of hydrogen thermal desorption spectra, obtained using a single heating rate, has been developed and applied for carbon nanostructures, graphite materials and steels. The activation energies and rate constants of hydrogen desorption processes have been determined.