

УДК 539.213

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОГО ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ Ti, Zr, Pd, Ni

© 2022 г. Чжан Хунжу¹, Н. Н. Никитенков¹, В. С. Сыпченко¹, Ма Сяоле¹, Ю. И. Тюрин¹, *

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Национальный исследовательский Томский политехнический университет”, Томск, Россия

*E-mail: tyurin@tpu.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Экспериментально исследован термостимулированный выход водорода в режиме линейного нагрева (1°C/с) из плоскопараллельных пластинок металлов Ti, Zr, Ni и Pd различной толщины (0.05–1 мм) предварительно насыщенных водородом электролитическим методом. Рассмотрены аналитические и численные модели нестационарных процессов диффузионного выхода водорода из образцов с учетом диффузионных и десорбционных процессов. Предложены, разработаны и освоены программы для численного моделирования процессов термогазовыделения.

DOI: 10.31857/S0367676522050118

ВВЕДЕНИЕ

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.

Поскольку взаимодействие водорода с металлом, 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 [16].

В наших исследованиях основное внимание уделяется процессу термостимулированного газовыделения (ТСГВ) водорода из Ti, Zr, Pd и Ni. Было проведено экспериментальное изучение и моделирование процессов диффузионного выхода водорода на поверхность металлических образцов и кинетических процессов формирования и десорбции с поверхности в вакуум молекулярного водорода. Использовались предварительно насыщенные водородом плоские металлические образцы различной толщины при линейном термическом нагреве. Проведено сопоставление результатов численного и аналитического моделирования с экспериментом.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В серии экспериментов использовались металлы Ti (BT1-0), Zr (Э110), Pd (0.9999), Ni (0.99) различной толщины (0.05–1 мм). Образцы проходили предварительную шлифовку и полировку поверхности с использованием шлифовальных бумаг. Электролитическое насыщение проводи-

Таблица 1. Материал образца, размеры, и параметры наводороживания

Образец	Толщина, мм	Параметры наводороживания	Температура максимума спектра T_{max} , °C	
Ti	0.17	H_2SO_4 (1 M), $t = 6$ ч, $j = 200$ мА/см ²	600	604
	0.29		612	622
	0.50		640	650
	0.89		660	670
	1.05		670	682
Zr	0.05	H_2SO_4 (0.1 M), $t = 48$ ч, $j = 20$ мА/см ²	675	
	0.27	H_2SO_4 (0.5 M), $t = 24$ ч, $j = 100$ мА/см ²	720	
	0.8	H_2SO_4 (1 M), $t = 21$ ч, $j = 200$ мА/см ²	771, 902	
Ni	0.05	H_2SO_4 (1 M), $t = 20$ ч, $j = 120$ мА/см ²	237	
	0.1		285	
	0.2		352	
Pd	0.05	H_2SO_4 (0.5 M), $t = 0,5$ ч, $j = 100$ мА/см ²	356	
	0.2	H_2SO_4 (0.1 M), $t = 20$ ч, $j = 90$ мА/см ²	461	

лось в 0.1–1.0 М растворе H_2SO_4 в течение 0.5–72 ч при плотности тока 20–200 мА/см² и нормальных условиях. Образцы разной толщины насыщались водородом до одинаковой концентрации. Материал и размер образца, и параметры насыщения водородом приведены в табл. 1.

Для изучения процессов диффузионного выхода водорода из плоских металлических пластин были выполнены эксперименты по термостимулированному газовыделению (ТСГВ) водорода из образцов различной толщины в вакуум ($< 10^{-5}$ Па)

при нагреве со скоростью 1°С/с. Регистрация выхода водорода при ТСГВ осуществлялась квадрупольным масс-спектрометром.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены результаты по ТСГВ водорода из пластинки титана и аппроксимации экспериментальных кривых для образцов различной толщины. При длительном (> 24 ч) катодном насыщении пластинки Ti (рис. 1б) в спектре

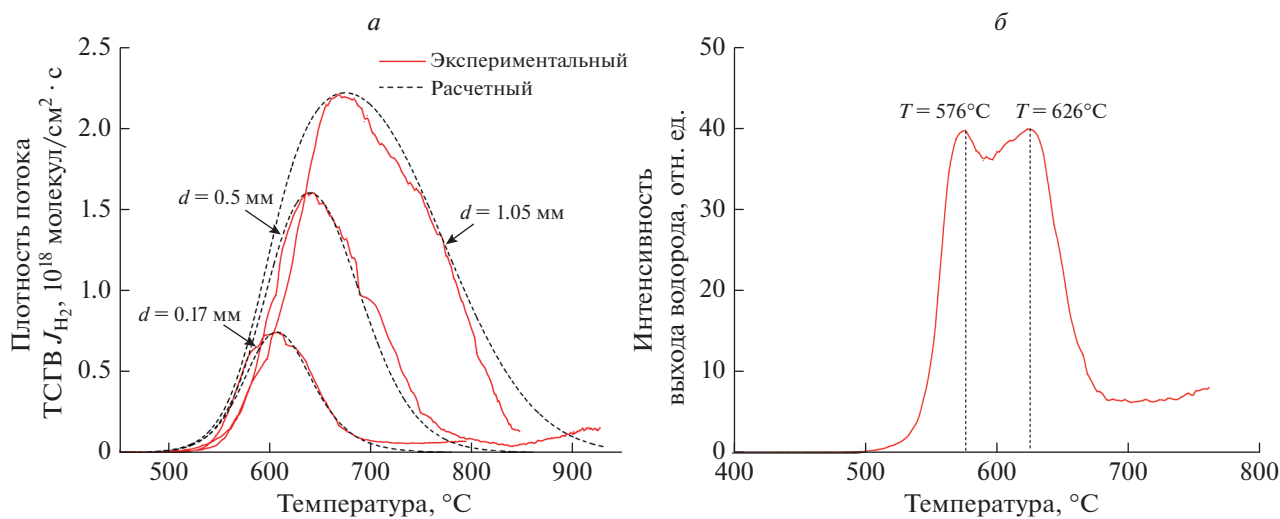


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные зависимости плотности потока водорода термостимулированного газовыделения из пластинок Ti различной толщины. Катодное насыщение в $H_2O + H_2SO_4$ (1M): $d = 0.17–1.05$ мм, $t = 6$ ч, $j = 200$ мА/см² (а); $d = 0.2$ мм, $t = 24$ ч, $j = 40$ мА/см² (б). Скорость нагрева 1°С/с.

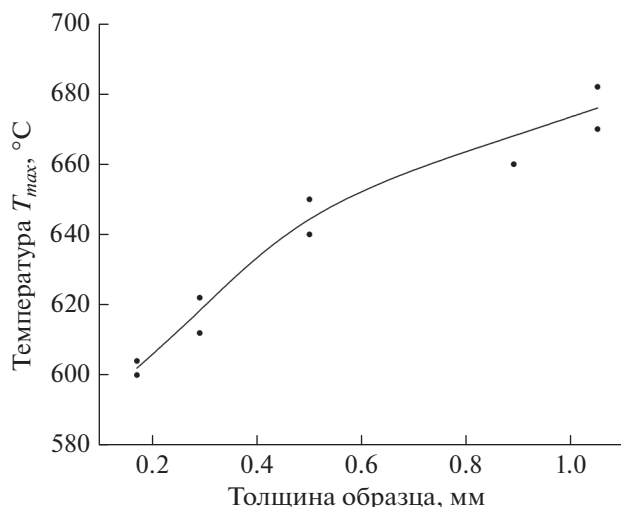


Рис. 2. Зависимость температуры T_{max} достижения максимума интенсивности термогазовыделения водорода от толщины образца титана (катодное насыщение водородом: $H_2O + H_2SO_4$, $t = 6$ ч, $j = 200$ mA/cm^2).

ТСГВ появляется второй высокотемпературный пик, связанный с образованием гидридной фазы [17, 18]. На рис. 2 приведена зависимость положения низкотемпературных максимумов ТСГВ растворенного водорода из пластинок титана различной толщины.

На рис. 3 представлены результаты по ТСГВ водорода из циркония (Э110) и аппроксимации экспериментальных кривых для образцов различной толщины. Второй, высокотемпературный пик, появляется у Zr при длительном (>20 ч) катодном насыщении образцов Zr водородом и также связан с образованием и накоплением гидридных фаз.

Графики ТСГВ водорода из Ni, Pd представлены на рис. 4 и 5. В данных образцах переходных металлов 4–5 периодов VIII 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. Температура максимума спектра приведены в табл. 1.

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

Диффузионную составляющую процесса термостимулированного выхода водорода опишем одномерным уравнением диффузии. Координата x направлена перпендикулярно боковым граням

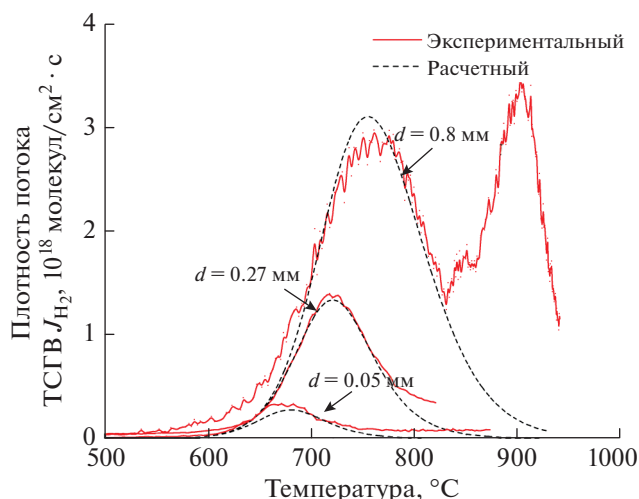


Рис. 3. Экспериментальные и расчетные зависимости плотности потока водорода термостимулированного газовыделения из пластинок Zr различной толщины $d = 0.05–0.8$ мм. Катодное насыщение: $t = 21–48$ ч, $j = 20–200$ mA/cm^2 , $H_2O + H_2SO_4$ (0.1–1 М). Скорость нагрева $1^\circ C/c$.

пластины, начало координат $x = 0$ в центре пластины [17]:

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

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

где D_0 – коэффициенте диффузии атома водорода в металлах, D_0 – предэкспоненциальный множитель в коэффициенте диффузии, E_{dif} – энергия активации диффузии, T_0 – исходная температура образца, β – скорость нагрева ($^\circ C/c$). В нашем случае нагрев линейный и $\beta = 1^\circ C/c$. В объеме образца водород изначально распределен равномерно $n(x, t=0) = n_0$. Для “тонких” образцов, при временах, определяемых неравенством $\int_0^t D(\tau) d\tau \geq 4.5 \cdot 10^{-2} d^2$, начальное распределение водорода в образцах несущественно.

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

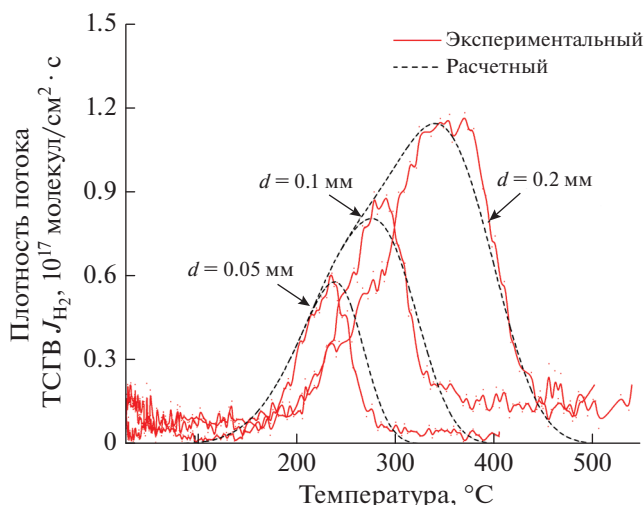


Рис. 4. Экспериментальные и расчетные зависимости плотности потока водорода термостимулированного газыделения из пластинок Ni различной толщины $d = 0.05\text{--}0.2$ мм. Катодное насыщение: $t = 20$ ч, $j = 120$ мА/см², H₂O + H₂SO₄ (1 М). Скорость нагрева 1°С/с.

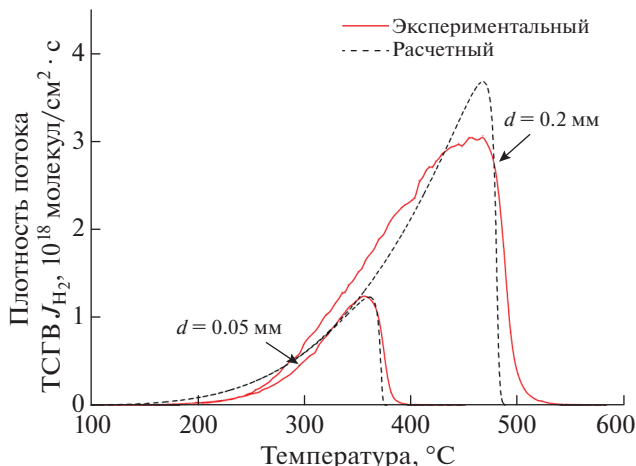
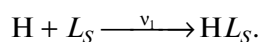


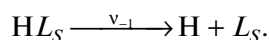
Рис. 5. Экспериментальные и расчетные зависимости плотности потока водорода термостимулированного газыделения из пластинок Pd различной толщины $d = 0.05\text{--}0.2$ мм. Катодное насыщение: $t = 0.5\text{--}20$ ч, $j = 90\text{--}120$ мА/см², H₂O + H₂SO₄ (0.1–0.5 М). Скорость нагрева 1°С/с.

выход атомов водорода на поверхность, ударную или диффузионную рекомбинацию атомов и десорбцию молекул включает следующие стадии [19, 20]:

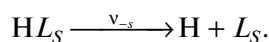
1. Диффузионный выход атомов Н из объема на поверхность:



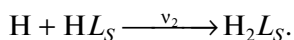
2. Десорбция атомов Н с поверхности:



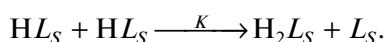
3. Диффузионный уход атома Н с поверхности в объем:



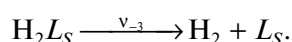
4. Ударная рекомбинация (механизм Или–Ридила) атомов Н:



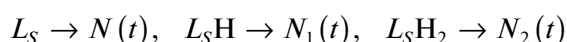
5. Диффузионная рекомбинация (механизм Лэнгмюра–Хиншельвуда) атомов Н:



6. Десорбция молекулы H₂:



где L_S – места адсорбции водорода на поверхности. Над стрелками указаны относительные вероятности v_i и скорости K (см²·с⁻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 [21]:

$$\begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = v_1 N(t) - v_2(N_1(t) = \\ = 2KN_1^2(t) - v_{-1}N_1(t) - v_{-s}N_1(t) \\ \frac{dN_2}{dt} = v_2 N_1(t) + KN_1^2(t) - v_{-3}N_2(t) \end{cases} \quad (2)$$

$$v_{1,2} = \sigma_{1,2} v_{dif} n \left(\pm \frac{d}{2}, t \right), \quad \sigma_{1,2} = \sigma_{10,20} \exp \left(-\frac{E_{1,2}}{kT} \right),$$

$$v_{dif} = \frac{D(t)}{l_D}, \quad l_D = \sqrt{D(t)\tau}, \quad v_{-1,-3} = v_{-10,-30} \times \exp \left(-\frac{E_{-1,-3}}{kT} \right), \quad v_{-s} = v_{-s0} \exp \left(-\frac{E_{-s}}{kT} \right),$$

$$K = K_0 \exp \left(-\frac{E_K}{kT} \right),$$

где $\sigma_{1,2}$, $E_{1,2}$, E_K – сечения и энергии активации абсорбции и рекомбинации атомов на поверхности; l_D – расстояние диффузионного скачка (~3 Å); τ^{-1} – скорость диффузионного скачка атома Н с поверхности в объем (~10¹³ с⁻¹); $v_{-10,-30}$, $E_{-1,-3}$ – частотные факторы и энергии активации десорбции атомов и молекул водорода с поверхности пластины; v_{-s0} , E_{-s} – частотный фактор и энергия активации диффузии атомов водорода с поверхности в объем.

Полное число мест адсорбции N_0 на поверхности будем считать постоянным:

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

Таблица 2. Параметры в результатах моделирования диффузии водорода в Ti и Zr

Образец	Ti	Zr
Граничное условие	$\pm D \frac{\partial n}{\partial x} \Big _{x=\pm \frac{d}{2}} = \mp K_0 \exp\left(-\frac{E_K}{kT}\right) N_1^2(t);$	
	$\pm D \frac{\partial n}{\partial x} \Big _{x=\pm \frac{d}{2}} = \mp K'_0 \exp\left(-\frac{E'_K}{kT}\right) n_H^2\left(\pm \frac{d}{2}, t\right).$	
$n_{(H)}, \text{см}^{-3}$	$8 \cdot 10^{21}$	$1 \cdot 10^{22}$
$E_{dif}, \text{эВ}$	0.55	0.43
$D_0, 10^{-3} \text{см}^2/\text{с}$	10	3.7
$K'_0, \text{см}^4/\text{с}$	$8 \cdot 10^{-9}$	$2.8 \cdot 10^{-8}$
$E'_K, \text{эВ}$	3	3.3

Таблица 3. Параметры в результатах моделирования диффузии водорода в Pd и Ni

Образец		$D_0, 10^{-3} \text{см}^2/\text{с}$	$\sigma_{10}, \text{см}^2$	$K_0, \text{см}^2/\text{с}$	$v_{-30}, \text{с}^{-1}$
Pd		1.7	10^{-17}	10^{-8}	10^6
Ni		8	$6 \cdot 10^{-14}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2.5 \cdot 10^8$
$n_{(H)}, \text{см}^{-3}$		$E_{dif}, \text{эВ}$	$E_1, \text{эВ}$	$E_K, \text{эВ}$	$E_{-3}, \text{эВ}$
H-Pd	$8 \cdot 10^{22}$	0.23	0.38	0.47	0.25
H-Ni	$4 \cdot 10^{21}$	0.5	0.37	0.3	0.4

Из-за различных адсорбционных свойств водорода основные лимитирующие стадии десорбции водорода с поверхности металла для Ti, Zr и Ni, Pd различны. Для Ti и Zr наиболее важной стадией, ограничивающей десорбцию водорода на поверхности, является рекомбинация атомов водорода на поверхности, что было признано во многих исследованиях [22, 23]. Поэтому нет необходимости рассматривать все стадии процесса десорбции водорода на поверхности. Использование следующих граничных условий для описания поверхностной реорганизации водорода может хорошо моделировать процесс термодесорбции водорода в этих металлах:

$$\begin{aligned} \pm D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} &= \mp K_0 \exp\left(-\frac{E_K}{kT}\right) N_1^2(t); \\ \pm D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} &= \mp K'_0 \exp\left(-\frac{E'_K}{kT}\right) n_H^2\left(\pm \frac{d}{2}, t\right). \end{aligned} \quad (3)$$

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. 1) и Zr (рис. 3) при значениях параметров и граничных условиях, приведенных в таблице 2.

Для Ni и Pd, с учетом диффузии, рекомбинации и десорбции водорода, через следующие сложные граничные условия и параметры (табл. 3), расчетные результаты показаны на рис. 4 и 5. Гра-

ничные условия выводятся из решения следующей системы уравнений:

$$\begin{cases} D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} = \mp \sigma_1 v_{dif} n \left(\pm \frac{d}{2}, t\right) N, \\ \frac{dN_1}{dt} = \sigma_1 v_{dif} n \left(\pm \frac{d}{2}, t\right) N - 2KN_1^2 \\ \frac{dN_2}{dt} = KN_1^2 - v_{-3}N_2 \\ N_0 = N + N_1 + N_2 \end{cases} \quad (4)$$

Видно, что 1) максимум газовой выделенности в образцах различной толщины достигается при тем больших температурах, чем толще образец; 2) результаты моделирования согласуются с результатами экспериментов при Ti (0.17–1.05 мм), Zr (0.05–0.8 мм), Ni (0.05–0.2 мм), Pd (0.05–0.2 мм). Выделение водорода в образцах разной толщины при низких температурах происходит примерно с одинаковой интенсивностью, что связано с одинаковой концентрацией водорода на поверхности образцов разной толщины при низких температурах. При повышении температуры из-за десорбции водорода концентрация водорода на поверхности тонкого материала быстро падает, поэтому пик десорбции появляется при относительно низкой температуре. В толстых материалах, поскольку водород в объеме непрерывно диффундирует к поверхности, концентрация водорода на по-

верхности поддерживается на более высоком уровне, поэтому пик десорбции появляется при более высокой температуре и имеет более высокую плотность потока.

Небольшое отклонение результатов моделирования и эксперимента в толстых образцах может быть связано с тем, что начальная концентрация водорода в толстых материалах несколько ниже, чем в тонких образцах, а при моделировании использовались одинаковые начальные условия для образцов разной толщины. Поэтому в экспериментальных результатах температура, при которой водород начинает десорбироваться, будет выше, чем в результатах моделирования, а кривая десорбции станет уже.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально исследован термостимулированный выход водорода в режиме линейного нагрева ($1^\circ\text{C}/\text{c}$) из плоскопараллельных пластинок металлов Ti, Zr, Ni и Pd различной толщины (0.05–1 мм) предварительно насыщенных водородом электролитическим методом.

Предложена общая модель термогазовыделения водорода из Ti, Zr, Ni и Pd и смоделированы нестационарные процессы диффузионного выхода водорода из предварительно насыщенных водородом плоских образцов Ti, Zr, Ni, Pd. Предложены, разработаны и освоены программы для численного моделирования процессов термодесорбции.

С учетом рекомбинации атомов на поверхности в реакциях первого и второго порядка, десорбции молекул H_2 процесс термогазовыделения водорода из Ti, Zr, Ni, Pd при линейном нагреве ($1^\circ\text{C}/\text{c}$) моделируется на основе уравнения диффузии и соответствующих граничных условий.

Учтены кинетические особенности процессов выхода и накопления атомов водорода на поверхности, образования молекул водорода и их десорбции при описании экспериментальных кривых ТСГВ. Получены корреляции между толщиной образца, скоростью нагрева и температурой положения максимума пика плотности потока выделяющегося водорода на спектрах ТСГВ в различных материалах в условиях диффузионной и десорбционной лимитирующих стадий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bellosta von Colbe J., Ares J.-R., Barale J. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2019. V. 44. No. 15. P. 7780.
2. *Hirscher M.* Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage. Wiley-VCH, 2010. 373 p.
3. *Schlapbach L., Züttel A.* // Nature. 2001. V. 414. No. 6861. P. 353.
4. *Varin R.A., Czujko T., Wronski Z.S.* Nanomaterials for solid state hydrogen storage. Boston: Springer US, 2009.
5. *Yamamoto S.* // Mater. Trans. 2004. V. 45. No. 8. P. 2647.
6. *Kimura A.* // Mater. Trans. 2005. V. 46. No. 3. P. 394.
7. *Pundt A., Kirchheim R.* // Annu. Rev. Mater. Res. 2006. V. 36. No. 1. P. 555.
8. *Čížek J., Melikhova O., Vlček M. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2013. V. 38. No. 27. Art. No. 12115.
9. *Eliezer D., Eliaz N., Senkov O.N., Froes F.H.* // Mater. Sci. Eng. A. 2000. V. 280. No. 1. P. 220.
10. *Hong E., Dunand D.C., Choe H.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2010. V. 35. No. 11. P. 5708.
11. *Levdanskii V.V., Smolik J., Moravec P.* // J. Eng. Phys. Thermophys. 2007. V. 80. No. 2. P. 329.
12. *Lototskyy M.V., Yartys V.A., Pollet B.G., Bowman R.C.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2014. V. 39. No. 11. P. 5818.
13. *Djukic M.B., Bakic G M., Zeravcic V.S. et al.* // Corrosion. 2016. V. 72. No. 7. P. 943.
14. *Esaklul K.A.* // In: Trends in oil and gas corrosion research and technologies. Elsevier, 2017. P. 315.
15. *Popov B.N., Lee J.W., Djukic M.B.* // In: Handbook of environmental degradation of materials. Elsevier, 2018. P. 133.
16. *Tyurin Y., Chernov I.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2002. V. 27. No. 7–8. P. 829.
17. *Tyurin Y.I., Sypchenko V.S., Nikitenkov N.N. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2019. V. 44. No. 36. Art. No. 20223.
18. *Rokhmanenkov A.S., Kuksin A.Y., Yanilkin A.V.* // Phys. Met. Metallogr. 2017. V. 118. No. 1. P. 28.
19. *Tyurin Y.I., Nikitenkov N.N., Sigfusson I.T. et al.* // Vacuum. 2016. V. 131. P. 73.
20. *Kristinsdóttir L., Skúlason E.* // Surf. Sci. 2012. V. 606. No. 17–18. P. 1400.
21. *Tyurin Y.I., Nikitenkov N.N., Sypchenko V.S. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2021. V. 46. No. 37. Art. No. 19523.
22. *Rokhmanenkov A.S.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2017. V. 42. No. 35. Art. No. 22610.
23. *Juillet C., Tupin M., Martin F. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2019. V. 44. No. 39. Art. No. 21264.

Simulation of thermally stimulated hydrogen desorption from Ti, Zr, Pd, Ni

Hongru Zhang^a, N. N. Nikitenkov^a, V. S. Sypchenko^a, Ma Xiaole^a, Yu. I. Tyurin^a, *

^a National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: tyurin@tpu.ru

Thermo-stimulated hydrogen release (TSHR) at linear heating (1°C s^{-1}) from Ti, Zr, Pd, Ni with various thicknesses (0.05–1 mm) was investigated. The models of hydrogen release were considering, considering the diffusion of hydrogen atoms to the surface and the formation and desorption of hydrogen molecules from the surface. Based on the models and experimental TSHR spectra, a program for simulating the hydrogen release process was developed.