

**ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМО-СТИМУЛИРОВАННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ
ВОДОРОДА ИЗ Ti, Zr, Pd**

Чжан Хунжу

Научный руководитель: профессор Ю.И. Тюрин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: zhanghongru1993@gmail.com

STUDY AND MODELING OF THERMO-STIMULATED HYDROGEN RELEASE FROM Ti, Zr, Pd

Zhang Hongru

Scientific Supervisor: Prof. Y.I. Tyurin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Ave, 30, 634050

E-mail: zhanghongru1993@gmail.com

***Abstract.** Thermo-stimulated hydrogen release (TSHR) at linear heating ($1\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$) from plane-parallel plates of Ti, Zr, Pd metals and alloys with various thicknesses (0.05-1 mm) preliminarily saturated with hydrogen by electrolytically method were studied. The diffusion and desorption hydrogen release models from flat metal samples in vacuum under linear heating are developed. At the same time, diffusion and thermo-desorption processes were taken into account in order to select optimal conditions and experimental methods. Modeling of TSHR spectra was performed using the MATLAB application package. By simulation with using both developed models and experimental TSHR spectra, the activation energies of desorption, diffusion, and hydrides decomposition as well as the pre-exponential factors in the equations are determined.*

Введение. Поведение водорода в металлах становится все более многоплановой междисциплинарной проблемой на стыке физики и химии твердого тела. То важно изучить кинетические процессы в системах металл-водород, включая решение диффузионных задач. В наших исследованиях основное внимание уделяется процессу термостимулированного газовой выделения (ТСГВ) водорода из металлов и сплавов Ti, Zr, Pd, мы провели экспериментальное исследование и моделирование процессов диффузионного выхода водорода в вакуум из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов различной толщины при термическом нагреве, и сопоставление результатов численного и аналитического моделирования с экспериментом [1-3].

Экспериментальная часть. В рамках серии экспериментов использовался сплав Ti, Zr, Pd. 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.

Для изучения процесса диффузии водорода в образце были выполнены эксперименты по термостимулированному газовой выделению (ТСГВ) водорода из образцов в вакуум. Регистрация выхода водорода при ТСГВ и РСГВ осуществлялась квадрупольными масс-спектрометрами.

На рис. 1 представлены результаты по ТСГВ водорода из пластинки титана и аппроксимации экспериментальных кривых для образцов различной толщины. При длительном (>24 часа) катодном

насыщении пластинки Ti в спектре ТСГВ появляется второй высокотемпературный пик связанный с образованием в титане гидридной фазы.

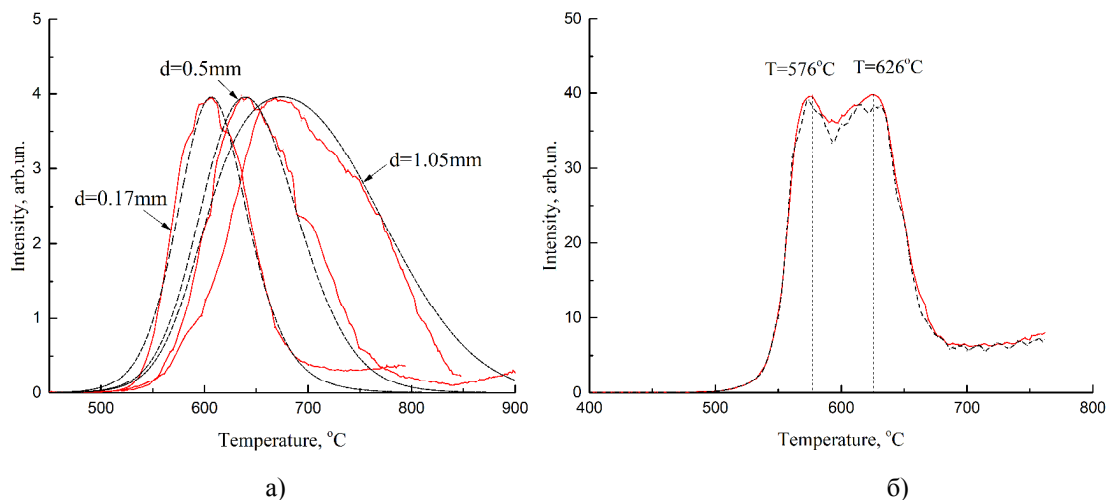


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные зависимости термо-стимулированного газовыделения водорода из пластинок Ti различной толщины. Катодное насыщение в $H_2O + H_2SO_4$ (1M): а) $d = 0,17-1,05$ мм, $t = 6$ ч, $I = 0.2$ А; б) $d=0,2$ мм, $t = 24$ ч, $j = 40$ мА/см². Скорость нагрева 1 град/сек

На рис. 2а 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 час) катодном насыщении образцов Zr водородом и также связаны с образованием и накоплением гидридных фаз.

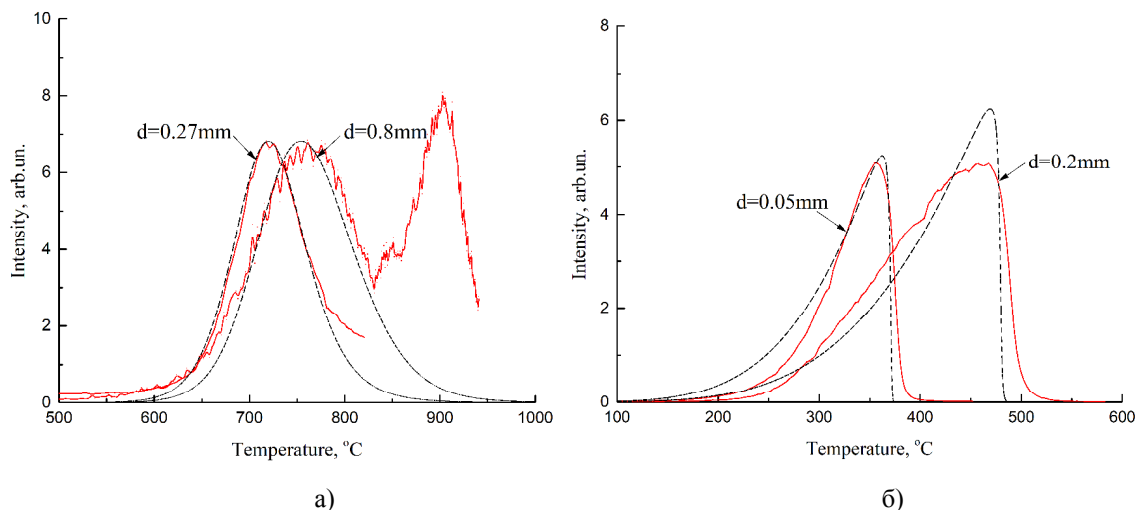


Рис. 2. Экспериментальные и расчетные зависимости термо-стимулированного газовыделения водорода из пластинок Zr и Pd различной толщины. Катодное насыщение: а) Zr: $d = 0,27$ мм, $t = 24$ ч, $j = 100$ мА/см², $H_2O + H_2SO_4$ (0,5M); $d = 0,8$ мм, $t = 21$ ч, $j = 100$ мА/см², $H_2O + H_2SO_4$ (1M); б) Pd: $d = 0,05$ мм, $t = 0,5$ ч, $j = 100$ мА/см², $H_2O + H_2SO_4$ (0,5M); $d = 0,2$ мм, $t = 20$ ч, $j = 19$ мА/см², $H_2O + H_2SO_4$ (0,1M). Скорость нагрева 1 град/сек

Графики ТСГВ водорода из Pd представлены на рис. 2б. В данных образцах переходных металлов 4-6 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.

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

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

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 (рис. 1), Zr (рис. 2a) при граничных условиях:

$$\begin{aligned} \text{Ti и Zr: } & \pm D \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=\pm \frac{d}{2}} = -K_0 \exp \left(-\frac{E_x}{kT} \right) n^2 \left(\pm \frac{d}{2}, t \right) \\ \text{Pd: } & \begin{cases} \pm D \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=\pm \frac{d}{2}} = -v_{dif} n \left(\pm \frac{d}{2}, t \right) \sigma_1 N \\ \frac{dN_1}{dt} = -v_{dif} n(t) \sigma_1 N - 2kN_1^2(t) \\ \frac{dN_2}{dt} = kN_1^2(t) - v_{des} N_2(t) \\ N + N_1 + N_2 = N_0 \end{cases} \end{aligned}$$

Используя метод конечных разностей, мы разработали программу на основе MATLAB для имитации этого процесса. На рис. 1 и 2 представлены экспериментальная (красные) и расчетная (черный) результаты радиационно-десорбции процесса, результат моделирования и эксперимента имеют хорошее согласие.

Заключение. Мы провели экспериментальное исследование и моделирование процессов диффузионного выхода водорода в вакуум из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов при термическом нагреве. С учетом характеристик десорбции различных металлов, результаты расчетов, полученные с использованием различных граничных условий, хорошо соответствуют с экспериментальным данным. Метод программируемого термо-газовыделения водорода в условиях линейного нагрева металлов представляет удобный метод определения энергий активации, предэкспоненциальных множителей диффузионных и десорбционных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tyurin, Y.I., Nikitenkov, N.N., Sigfusson, I.T., Hashhash, A., Yaomin, V., Dolgov, A.S., & Semkina, L.I. Diffusion and release of hydrogen from metals under the effect of ionizing radiation // Vacuum. – 2016. – Vol. 131. – P. 73-80.
2. Tyurin Y.I., Sypchenko V.S., Nikitenkov N.N., et al. Comparative study of the hydrogen isotopes yield from Ti, Zr, Ni, Pd, Pt during thermal, electric current and radiation heating // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44. P. 20223-20238.
3. Rokhmanenkov A.S., Kuksin A.Y, Yanilkin A.V. Simulation of hydrogen diffusion in TiH_x structures. Physics of Metals and Metallography – 2017. – Vol. 118(1). – P.28–38.