

5. Zhang F., Zhu X., Lei M. Tribological behavior of WC–Ni cemented carbide irradiated by high-intensity pulsed ion beam // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – Vol. – 258. – P. 78–85.
6. Yang X., Tao W., Bo Ch., Yongbing T. Interface design to tune stress distribution for high performance diamond/silicon carbide coated cemented carbide tools // *Surface and Coatings Technology*. – 2020. – Vol. – 397. – P. 125975.
7. Remnev G.E., Shulov V.A. Application of high-power ion beams for technology // *Laser and Particle Beams*. – 1993. – Vol. – 11. – P. 707–731.

*Чжоу Сяньбинь (Китай)*

*Томский политехнический университет, г. Томск*

*Научный руководитель: Тюрин Юрий Иванович, д. ф.-м. н., профессор*

## **ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО И ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ВЫХОД ВОДОРОДА ИЗ МЕТАЛЛОВ Pd, Ni, Ti, Zr, Pt**

**Аннотация:** Исследовано влияние особенностей нагрева и материала вакуумной ячейки на эмиссию водорода из металлов Pd, Ni, Ti, Zr, Pt. Показано, что Джоулев нагрев электрическим током снижает температуру выхода H, D на 100–350°C. Установлено, что кварцевая ячейка обеспечивает снижение температуры выхода водорода по сравнению с нагревом в металлических ячейках. Сделан вывод о потенциале управления выходом водорода через электромагнитные поля.

**Ключевые слова:** водород, электромагнитные поля, диффузия в металлах, термодесорбция.

### **Введение**

В последние годы исследуются методы ускорения миграции водорода в металлах (Pd, Ni, Ti, Zr, Pt) с помощью ускоренных электронов, инфракрасного и ультрафиолетового излучения, электромагнитных полей и рентгеновских лучей [1–4]. Эти исследования показали, что при внешнем воздействии системы “водород–конденсированное вещество” переходят в неравновесное состояние, сопровождающееся увеличением подвижности поглощенного водорода [5–10], ускорением выхода атомарного водорода из объема на поверхность [7], ростом скоростей рекомбинации атомов водорода на поверхности и десорбции молекул H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> [8], выходом водорода из металлов в атомной и ионной формах под действием ионизирующего излучения [9], а также значительным повышением подвижности водорода в рутиле под влиянием ИК-излучения [10].

Цель данной работы – исследовать роль электрон-фононного взаимодействия и электромагнитных полей в десорбции водорода из металлов с помощью термодесорбционной спектроскопии и моделей динамики процессов в неравновесных системах [5–15]. Результаты работы помогут в разработке материалов с контролируемой кинетикой десорбции водорода [12].

### Основная часть

Исследование проводилось в высоковакуумной установке, обеспечивающей сверхвысокий вакуум ( $P < 10^{-6}$  Торр). Газовыделение из металлов (Pd, Ni, Pt, Ti, Zr) регистрировалось масс-спектрометрически. Образцы нагревались в вакуумируемых металлических или кварцевых ячейках внешней кварцевой коаксиальной печью (разогрев переменным током) с контролируемой температурой от 20 до 1000 °С и скоростью нагрева от 0,1 до 5 °С/с. Насыщение проводилось электролизом в 0,5 М  $H_2SO_4$  или  $D_2SO_4$  методом Сиверта при 600 °С и 2 атм, а также плазмой ВЧ разряда.

Анализ воздействия переменного тока на выделение  $H_2$  и  $D_2$  из металлов (Pd, Ni, Pt, Ti, Zr) выявил значительные различия, обусловленные фундаментальными электронными, динамическими, структурными свойствами материалов и способами нагрева.

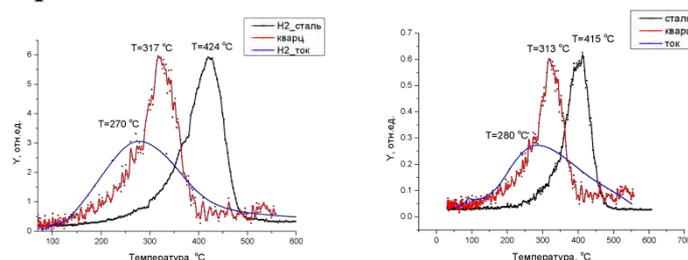


Рис. 1. Выход изотопов водорода (а- $H_2$ , б- $D_2$ ) из Ni в режиме линейного нагрева  
1 – Нагрев кварцевой коаксиальной печью вакуумной ячейке из нержавеющей стали:

$$T_{max}(H_2)=424^{\circ}C, T_{max}(D_2)=415^{\circ}C$$

2 – Нагрев кварцевой коаксиальной печью в кварцевой вакуумной ячейке:

$$T_{max}(H_2)=317^{\circ}C, T_{max}(D_2)=313^{\circ}C$$

3 – Нагрев электрическим током – джоулево тепло:  $T_{max}(H_2)=270^{\circ}C, T_{max}(D_2)=280^{\circ}C$

Для никеля температура положения максимума термостимулированного газовыделения (ТСГВ) водорода зависит от материала вакуумной ячейки и методов нагрева. В стальной ячейке при линейном нагреве температуры положения максимума составляют 424 °С ( $H_2$ ) и 415 °С ( $D_2$ ) (рис. 1–1). В кварцевой ячейке пиковые температуры снижаются до 317 °С ( $H_2$ ) и 313 °С ( $D_2$ ) (рис. 1–2) – кварц оказывается прозрачным для электромагнитных полей. При джоулевом нагреве переменным током положение максимума выделения водорода смещается до 270 °С ( $H_2$ ) и 280 °С ( $D_2$ ) (рис. 1–3), что на ~150 °С и ~135 °С ниже по сравнению с термическим нагревом (рис. 1–1) [3]. Такое сме-

щение обусловлено воздействием электрического тока на электронную и фононную подсистемы металла и нарушением равновесного состояния в фононной подсистеме металла [11], усилением электрон-фононного взаимодействия и снижением энергетического барьера для диффузии водорода [13, 14].

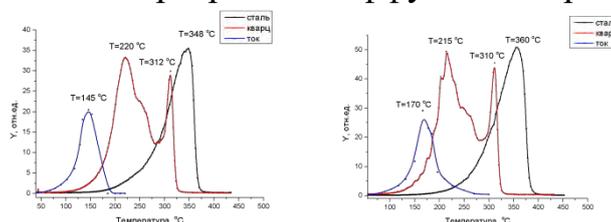


Рис. 2. Выход изотопов водорода (a-H<sub>2</sub>, b-D<sub>2</sub>) из Pd в режиме линейного нагрева  
1 – Нагрев кварцевой коаксиальной печью в вакуумной ячейке из нержавеющей стали:  
 $T_{max}(H_2)=350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{max}(D_2)=360\text{ }^{\circ}\text{C}$

2 – Нагрев кварцевой коаксиальной печью в кварцевой вакуумной ячейке:

$$T_{max1}(H_2)=220\text{ }^{\circ}\text{C}, T_{max2}(H_2)=312\text{ }^{\circ}\text{C}, T_{max1}(D_2)=215\text{ }^{\circ}\text{C}, T_{max2}(D_2)=310\text{ }^{\circ}\text{C}$$

3 – Нагрев электрическим током – джоулево тепло:  $T_{max}(H_2)=150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{max}(D_2)=165\text{ }^{\circ}\text{C}$

Для палладия в стальной вакуумной ячейке максимум выделения H<sub>2</sub> и D<sub>2</sub> приходится на 350 °C и 360 °C (рис. 2–1) с одиночным пиком. В кварцевой вакуумной ячейке регистрируются два максимума (H<sub>2</sub>: 220 °C и 312 °C; D<sub>2</sub>: 215 °C и 310 °C) (рис. 2–2). При джоулевом нагреве пики смещаются к более низким температурам: 150 °C (H<sub>2</sub>) и 165 °C (D<sub>2</sub>) (рис. 2–3) – активация растворенного в Pd водорода под действием переменного электрического поля. Близость положения низкотемпературных максимумов в кварцевой ячейке и при джоулевом нагреве указывает на общий механизм активации дефектных состояний, обеспечивающий низкотемпературную десорбцию [16]. Высокотемпературный пик (312 °C для H<sub>2</sub> и 310 °C для D<sub>2</sub>) в кварцевой ячейке совпадает с максимумом, наблюдаемым в стальной ячейке (рис. 2–1).

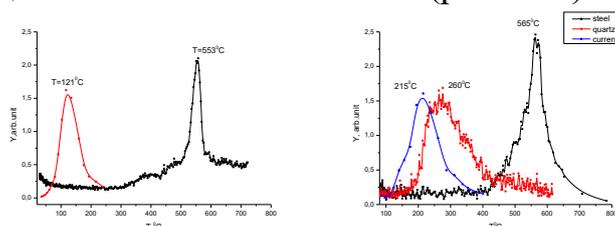


Рис. 3. Выход изотопов водорода (a-H<sub>2</sub>, b-D<sub>2</sub>) из Pt в режиме линейного нагрева  
1 – Нагрев кварцевой коаксиальной печью в вакуумной ячейке из нержавеющей стали:  
 $T_{max}(H_2)=555\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{max}(D_2)=565\text{ }^{\circ}\text{C}$

2 – Нагрев кварцевой коаксиальной печью в кварцевой вакуумной ячейке:

$$T_{max}(H_2)=250\text{ }^{\circ}\text{C}, T_{max}(D_2)=260\text{ }^{\circ}\text{C}$$

3 – Нагрев электрическим током – джоулево тепло:  $T_{max}(H_2)=0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{max}(D_2)=215\text{ }^{\circ}\text{C}$

Выделение водорода из платины также зависит от метода нагрева. В стальной вакуумной ячейке пики  $H_2/D_2$  составляют  $555\text{ }^\circ\text{C}$  и  $565\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 3–1). В кварцевой ячейке температуры положения максимумов снижаются до  $250\text{ }^\circ\text{C}$  ( $H_2$ ) и  $260\text{ }^\circ\text{C}$  ( $D_2$ ) (рис. 3–2).

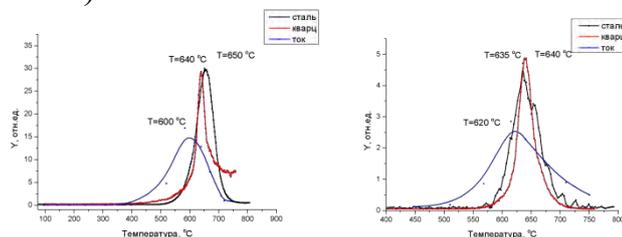


Рис. 4. Выход изотопов водорода (а- $H_2$ , б- $D_2$ ) из Ti в режиме линейного нагрева  
1 – Нагрев кварцевой коаксиальной печью вакуумной ячейке из нержавеющей стали:

$$T_{max}(H_2)=650\text{ }^\circ\text{C}, T_{max}(D_2)=640\text{ }^\circ\text{C}$$

2 – Нагрев кварцевой коаксиальной печью в кварцевой вакуумной ячейке:

$$T_{max}(H_2)=640\text{ }^\circ\text{C}, T_{max}(D_2)=635\text{ }^\circ\text{C}$$

3 – Нагрев электрическим током – джоулево тепло:  $T_{max}(H_2)=600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{max}(D_2)=620\text{ }^\circ\text{C}$

Выделение водорода из титана происходит при значительно более высоких температурах по сравнению с металлами, обладающими высокой водородной подвижностью, такими как никель и палладий, что обусловлено высокой энергией связи Ti–H и низкой подвижностью водорода в объеме металла. В стальной вакуумной ячейке максимумы ТСГВ  $H_2/D_2$  фиксируются на уровнях  $650\text{ }^\circ\text{C}$  и  $640\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 4–1). В кварцевой ячейке температуры снижаются незначительно: до  $640\text{ }^\circ\text{C}$  ( $H_2$ ) и  $635\text{ }^\circ\text{C}$  ( $D_2$ ) (рис. 4–2). При джоулевом нагреве наблюдается нетипичное поведение: температура выделения  $D_2$  оказывается выше, чем  $H_2$  ( $620\text{ }^\circ\text{C}$  и  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ) (рис. 4–3).

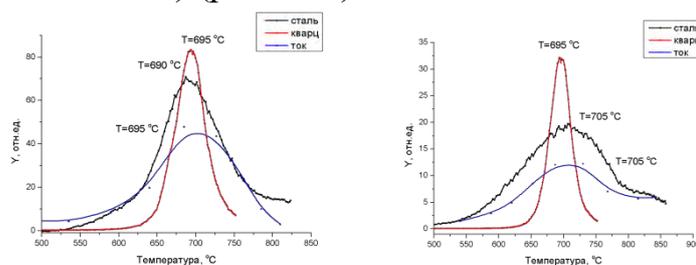


Рис. 5. Выход изотопов водорода (а- $H_2$ , б- $D_2$ ) из Zr (Э110) в режиме линейного нагрева  
1 – Нагрев кварцевой коаксиальной печью вакуумной ячейки из нержавеющей стали:

$$T_{max}(H_2)=690\text{ }^\circ\text{C}, T_{max}(D_2)=705\text{ }^\circ\text{C}$$

2 – Нагрев кварцевой коаксиальной печью в кварцевой вакуумной ячейке:

$$T_{max}(H_2)=695\text{ }^\circ\text{C}, T_{max}(D_2)=695\text{ }^\circ\text{C}$$

3 – Нагрев электрическим током – джоулево тепло:  $T_{max}(H_2)=695\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{max}(D_2)=705\text{ }^\circ\text{C}$

Цирконий имеет наименьшую чувствительность к переменному току среди исследованных металлов. В стальной вакуумной ячейке пики  $H_2/D_2$  составляют 690 °C и 705 °C (рис. 5–1) из-за высокой стабильности гидридов Zr. В кварцевой ячейке температуры выравниваются до 695 °C ( $H_2/D_2$ ) (рис. 5–2), а при джоулевым нагреве остаются неизменными (695 °C/705 °C) (рис. 5–3). Нечувствительность циркония к переменному току объясняется высокой энергией разложения гидридов  $\approx 2,07$  эВ. Температуры максимумов ТСГВ водорода при нагреве в кварцевой ячейке ниже, чем в стальной у Pt ( $\Delta T = 305$  °C), Pd (107 °C), Ni (102 °C) – материалы, где водород присутствует в виде твердого раствора. Эта разница меньше 5 у гидридообразующих металлов: Ti и Zr (по 10 °C).

Материал ячейки и внешние воздействия создают и активируют новые и термически неравновесные механизмы десорбции изотопов водорода, особенно в конденсированных средах с высокой подвижностью водорода.

### **Заключение**

Исследовано влияние электромагнитных полей и методов нагрева на десорбцию водорода из металлов. Джоулев нагрев снижает температуру выделения  $H_2/D_2$  на 100–350 °C для Pd и Ni. Кварцевые ячейки оптимизируют десорбцию для Pd, Ni, Pt. Аномалия Ti:  $T_{\max}(D_2) > T_{\max}(H_2)$  связана с приповерхностным накоплением изотопов водорода. Устойчивость Zr и Ti к полям обусловлена высокой энергией связи гидридов: для Zr – 2,18–2,28 эВ, для Ti – 2,23 эВ; энергия активации диффузии для H в Ti – 0,10–0,20 эВ, для D – 0,14–0,24 эВ; для H в Zr – 0,50–0,55 эВ, для D – 0,55–0,60 эВ.

Полученные результаты позволяют целенаправленно регулировать водородное поведение в металлгидридных накопителях водорода, в элементах металлоконструкций ядерных и термоядерных реакторов, в топливных элементах, изделиях современной микроэлектроники. Инертность гидридов Zr и Ti к воздействию электромагнитных полей актуальна для радиационно-стойких материалов.

Перспектива данного исследования связана с рассмотрением гибридных методов управления диффузией изотопов водорода в конденсированных средах.

### **Список литературы**

1. Tyurin Yu.I., Larionov V.V. Study of hydrogen migration in titanium using a vortex electromagnetic field and accelerated electrons in subthreshold values // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2024. – Т. 18, № 3. – С. 542.
2. Tyurin Y.I., Sypchenko V.S., Chernov I.P. Data on hydrogen isotopes yield from Pd under thermal, electric current, radiation and UV stimulations // Data in Brief. – 2020. – Т. 28.

3. Tyurin Y.I., Sypchenko V.S., Nikitenkov N.N., Zhang H., Chernov I.P. 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. – Т. 44, № 36. – С. 20223–20238.
4. Tyurin Y.I., Larionov V.V. Hydrogen removal from welded joints by electron irradiation // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2018. – Т. 60, № 5–6. – С. 403–406.
5. Sykes E.C.H., Fernandez-Torres L.C., Nanayakkara S.U. et al. Surface chemistry and dynamics at the atomic scale // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2005. – Т. 102. – С. 17907.
6. Blanco-Rey M., Alducin M., Juaristi J.I. et al. Surface diffusion mechanisms of hydrogen atoms // *Physical Review Letters*. – 2012. – Т. 108. – С. 115902.
7. Chernov I.P., Rusetsky A.S., Krasnov D.N. et al. Hydrogen interaction with metal surfaces under various conditions // *Journal of Engineering Thermophysics*. – 2011. – Т. 20. – С. 360–367.
8. Silkin V.M., Chernov I.P., Koroteev Y.M. et al. Electronic structure and hydrogen adsorption on metal surfaces // *Physical Review B*. – 2009. – Т. 80. – С. 245114.
9. Tyurin Y.I., Nikitenkov N.N., Sigfusson I.T. et al. Investigation of hydrogen behavior in vacuum environments // *Vacuum*. – 2016. – Т. 131. – С. 73–80.
10. Spahr E.J., Wen L., Stavola M. et al. Hydrogen interactions in semiconductor materials // *Physical Review Letters*. – 2010. – Т. 104. – С. 205901.
11. Karas' V.I., Sokolenko V.I. Hydrogen diffusion in condensed matter // *Physics-Uspokhi*. – 2018. – Т. 61, № 12. – С. 1155–1177.
12. Yamazaki J., Kobayashi C., Nishi K. et al. Hydrogen absorption and desorption kinetics in metal hydrides // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2024. – Т. 49. – С. 1483–1493.
13. Sun Z., Guo B., Xu B. Magnetic processing of metals: Fundamentals and applications // *Solid State Materials Science*. – 2012. – Т. 16, № 5. – С. 254–264.
14. Fang W., Richardson J.O., Chen J. et al. Simultaneous deep tunneling and classical hopping for hydrogen diffusion on metals // *Physical Review Letters*. – 2017. – Т. 119, № 12. – С. 126001.
15. Rokhmanenkov A., Yanilkin A. Simulation of hydrogen thermal desorption and stability titanium hydrides TiH<sub>x</sub> // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Т. 44, № 55. – С. 29132–29139.