

УДК 538.91

**ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ТИТАНА И НИКЕЛЯ
В РЕЖИМЕ ЛИНЕЙНОГО НАГРЕВА**

Ma Syaole

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.И. Тюрин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: syaole1@tpu.ru

**RESEARCH AND MODELING OF THE RELEASE OF HYDROGEN FROM TITANIUM AND
NICKEL DURING LINEAR HEATING**

Ma Xiaole

Scientific Supervisor: Prof. Dr. Y.I. Tyurin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Ave, 30, 634050
E-mail: syaole1@tpu.ru

***Abstract.** The paper describes a model of the release of hydrogen from metals, taking into account the diffusion transition of atoms from the bulk to the surface and the kinetic processes of recombination of atoms into molecules under linear heating conditions. With the help of Matlab, a numerical solution was obtained for a model of these processes and their comparison with experimental results was carried out.*

Введение. Поведение водорода в металлах является важной технической и научной задачей для широкого круга проблем фундаментального и прикладного характера, таких как водородное охрупчивание материалов, металлогидридные накопители водорода, водородопроницаемость мембран, защитные покрытия [1, 2]. Большинство интересных свойств систем металл-водород связано с малыми размерами атома водорода (0,5 Å). Водород, как самый маленький из всех атомов, обеспечивает формирование в металле водородной подсистемы с наиболее плотной упаковкой. Важно изучать кинетические процессы в системах металл-водород. В настоящей работе экспериментально исследовано термостимулированное газовыделение водорода из титана и никеля, и проведено моделирование процессов выхода водорода в вакуум из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов с различными толщинами при термическом нагреве [3].

Экспериментальная часть. В работе для исследований были подготовлены образцы титан и никель с разными толщинами. Поверхности образцов были механически отшлифованы для удаления поверхностной оксидной пленки. Исследуемый никель был насыщены водородом электрохимическим методом при плотности тока 120 mA/cm^2 в течение 20 часов в одномолярном растворе серной кислоты, титан насыщен водородом электрохимическим методом в одномолярном растворе серной кислоты в течение 6 часов при силе тока 200 mA/cm^2 . После насыщения металлов водородом были измерены спектры термостимулированного газовыделения (ТСГВ) при линейном нагреве со скоростью $1 \text{ }^{\circ}\text{C/s}$.

Экспериментальная установка [4] состоит из вакуумной системы, блока программируемого нагрева и измерительного online-комплекса. Вакуумная система обеспечивает безмасляную откачку и

получение предельного вакуума 10 – 7 Па. Температура образцов определялась с помощью хромель-алюмелевой термопары. Спектры термостимулированной десорбции водорода из образцов регистрировались квадрупольным масс-спектрометром МХ-7304.



Рис. 1. а - экспериментальные результаты и расчетные зависимости по термостимулированному газовыделению водорода из пластинок титана различной толщиной (1 – $d = 0,17$ мм, $T_{max} = 607$ °C; 2 – $d = 0,50$ мм, $T_{max} = 638$ °C; 3 – $d = 1,05$ мм, $T_{max} = 673$ °C); б - зависимость температуры T_{max} достижения максимума термостимулированного газовыделения от толщины образца титана



Рис. 2. а - экспериментальные результаты и расчетные зависимости по термостимулированному газовыделению водорода из пластинок никеля различной толщиной (1 – $d = 0,05$ мм, $T_{max} = 237$ °C; 2 – $d = 0,10$ мм, $T_{max} = 285$ °C; 3 – $d = 0,20$ мм, $T_{max} = 340$ °C); б - зависимость температуры T_{max} достижения максимума термостимулированного газовыделения от толщины образца никеля

На рис. 1а, б показаны экспериментальные и расчетные зависимости для термостимулированного газовыделения водорода из пластинок титана и никеля различной толщины.

Моделирование. Диффузионную составляющую опишем одномерным уравнением диффузии [3]:

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

где T_0 – исходная температура образца, β – скорость нагрева (град/с), k – постоянная Больцмана, D_0 – предэкспотенциальный фактор, E_a – энергия активации диффузии.

Для титана с учетом процессов диффузии и рекомбинации атомов водорода на поверхности можно позволять описание кривых ТСГВ при граничном условии:

$$D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} = K_0 \exp\left(-\frac{E_{рек}}{kT}\right) n(\pm \frac{d}{2}, t)^2,$$

где $E_{рек}$ – энергия активации диффузионной рекомбинации, K_0 – предэкспотенциальный фактор, $n(\pm d/2, t)$ – концентрация водорода на поверхности.

Учитывая сходство элементов в одной группе, делаем моделирование десорбции водорода из никеля с помощью модели выхода водорода из палладия [3]. При моделировании учитывали диффузию

водорода, диффузионную рекомбинацию водорода на поверхности и десорбцию образованной молекулы водорода из поверхности, используемое граничное условие для никеля:

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

где $v_{\text{диф}}$ – скорость диффузии водорода из объёма на поверхность, σ_1 – сечение захвата, N_1 – концентрация атомов водорода на поверхности, N_2 – концентрация молекул водорода на поверхности, N_0 – полное число мест адсорбции, N – свободное место на поверхности, K – скорость рекомбинации, $v_{\text{дес}}$ – скорость десорбции молекулы водорода.

При расчете используется метод конечных элементов, разработана программа на основе MATLAB. Полученные расчетные результаты для титана и никеля представлены на рис. 1а,б. Используемые параметры при моделировании представлены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры для описания кривых ТСГВ титана и никеля

Ti	$D_0, 10^3 \cdot \text{см}^2/\text{с}$	$E_{\text{диф}}, \text{эВ}$	$E_{\text{к}}, \text{эВ}$	K_0
	10	0,55	3	$8 \cdot 10^{-9}$
Ni	$D_0, 10^3 \cdot \text{см}^2/\text{с}$	$E_{\text{диф}}, \text{эВ}$	$E_{\text{к}}, \text{эВ}$	$K_0, \text{см}^2/\text{с}$
	7,2	0,5	0,32	10^{-3}
	$\sigma_1, \text{см}^2$	$E_1, \text{эВ}$	$E_{\text{дес}}, \text{эВ}$	$v_{\text{дес}}, \text{с}^{-1}$
	$2,3 \cdot 10^{-13}$	0,35	0,41	$2,5 \cdot 10^8$

Заключение. Проведены экспериментальное исследование и моделирование процессов термостимулированного газовыделения водорода из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов. Для титана важные стадии, которые лимитируют десорбцию водорода, это диффузия и диффузионная рекомбинация водорода на поверхности. Для никеля при моделировании учтены диффузионные процессы выхода водорода на поверхность и кинетические процессы захвата, рекомбинация атомов водорода на поверхности и десорбции образовавшихся молекул водорода с поверхности в вакуум.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Schlapbach L., Zütte. Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage / Edt. M. Hirscher. — Wiley-VCH, 2010. — 353 p.
- Zaika Yu.V, Denisov E.A., Rodchenkova N.I. Model of hydrogen diffusion in titanium with the formation of hydride phases // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1400, Issue 4. – P. 044036.
- Tyurin, Y.I., Sytchenko, 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. – Vol. 44(36). – P. 20223-20238.
- Никитенков Н.Н., Хашхаш А.М., Шулупов И.А., Хоружий В.Д., Тюрин Ю.И., Чернов И.П., Кудрявцева Е.Н. Установка для исследования радиационного и термического выделения газов из неорганических материалов // Приборы и техника эксперимента. – 2009, № 6. – С. 110–115.