

Водород в металлах

Полосаткин Сергей Викторович

<http://www.inp.nsk.su/students/plasma/sk/tpe.ru.shtml>

Поглощение водорода металлами

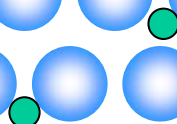
Адсорбция



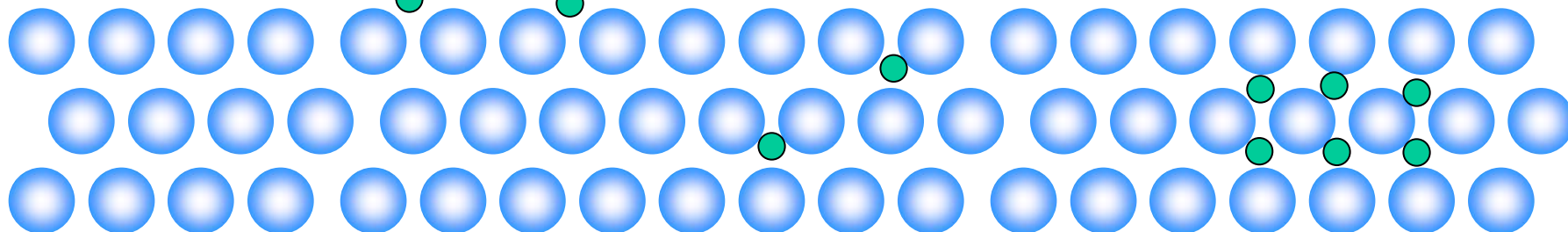
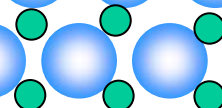
Хемосорбция



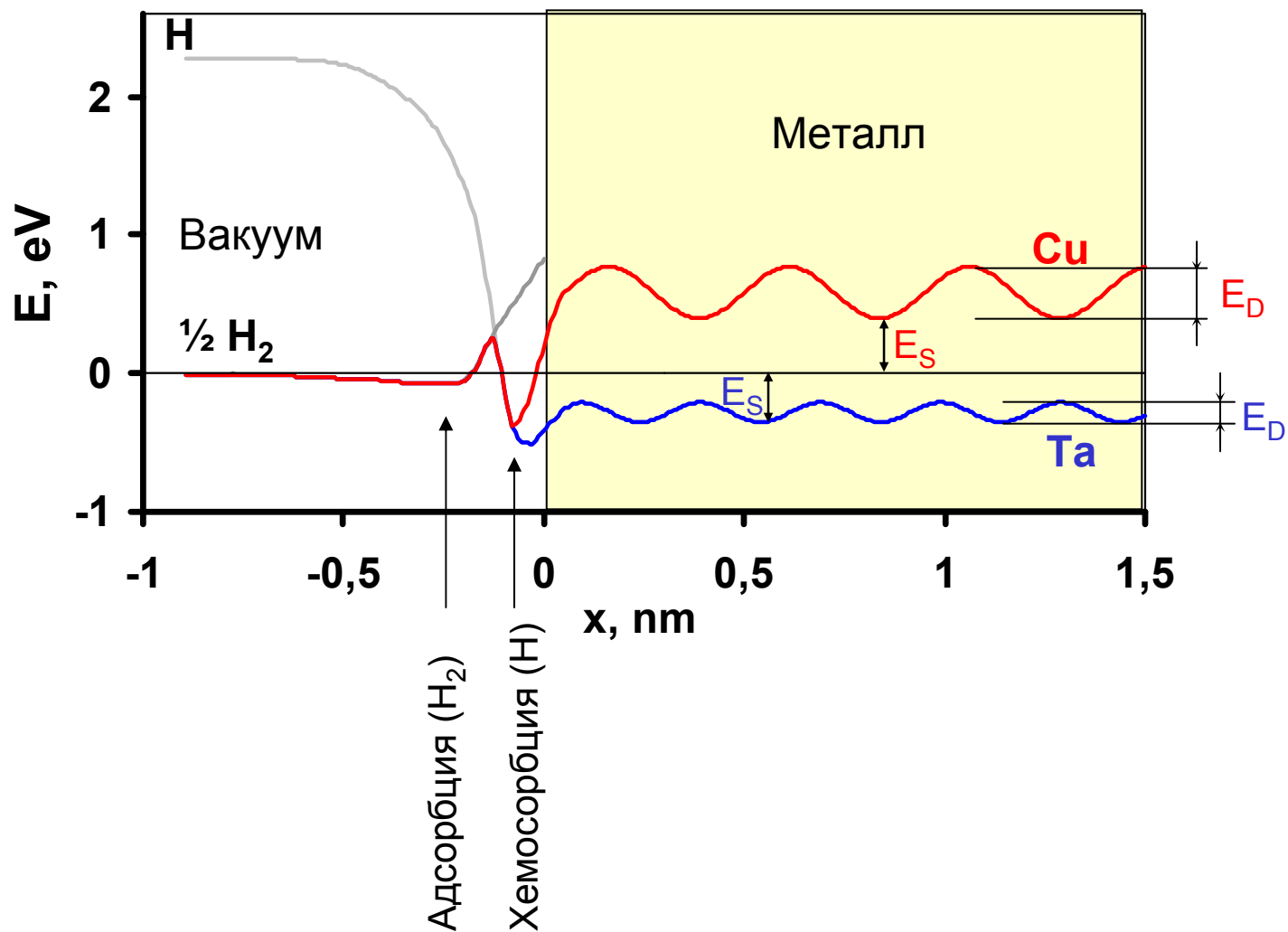
Растворение



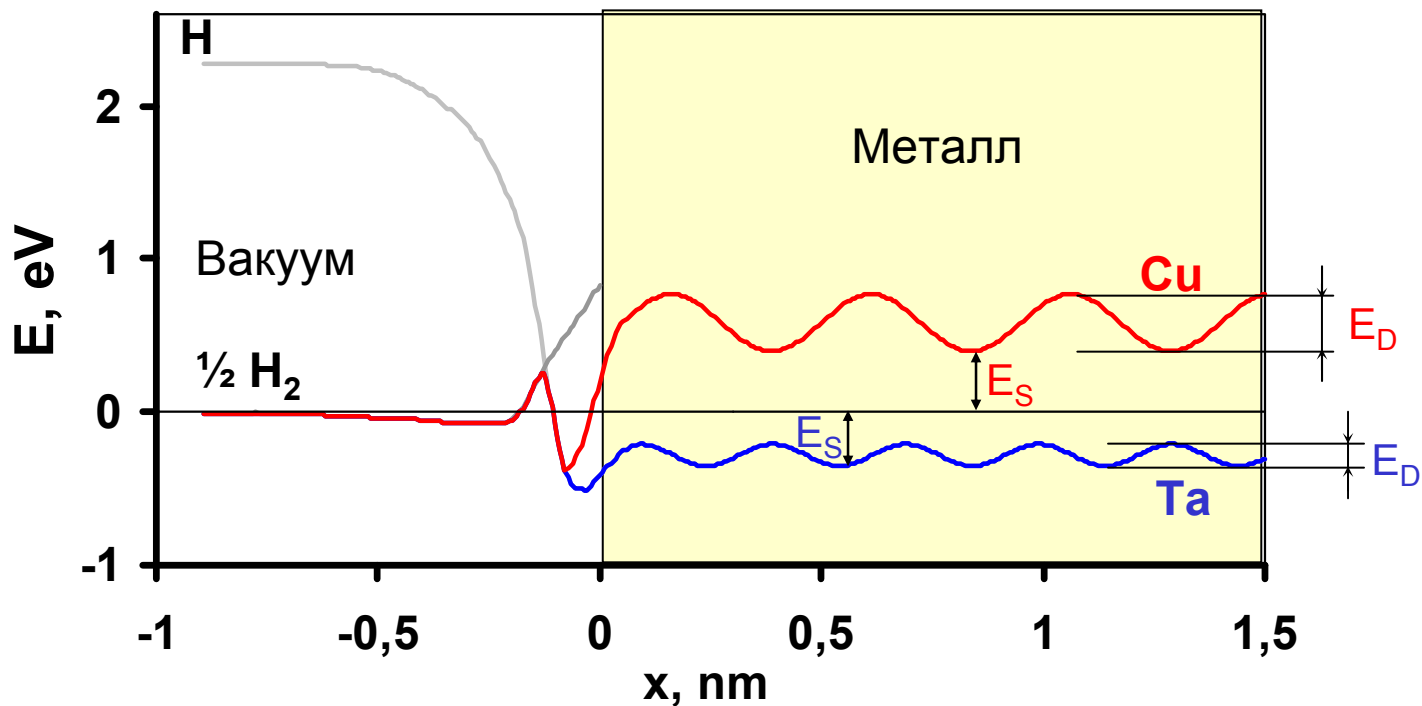
Образование гидридов



Энергетическая диаграмма водорода в металле



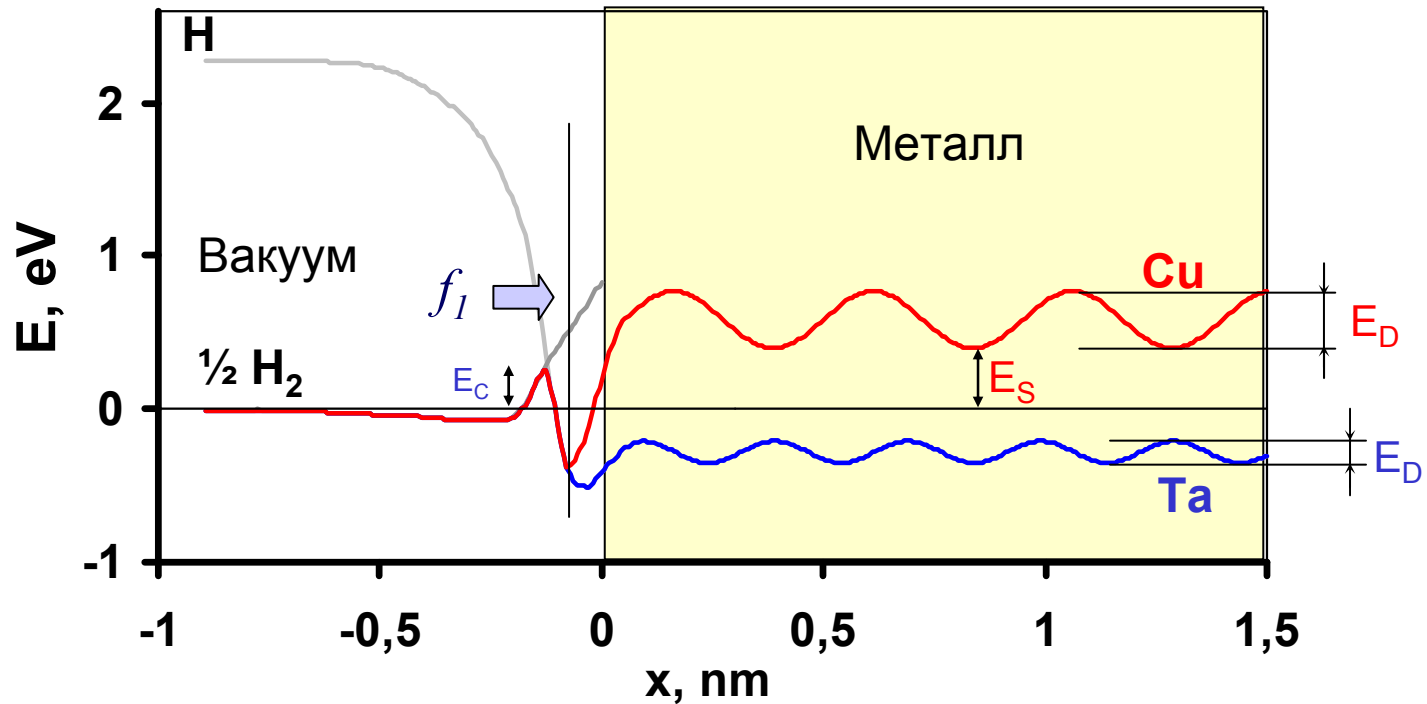
Энергетическая диаграмма водорода в металле



Поток молекул водорода на поверхность металла

$$\Gamma_{H_2} [cm^{-2}c^{-1}] = \frac{1}{4} n \hat{v} = \frac{1,9 \cdot 10^{20}}{\sqrt{T}} p_{[Па]} = \phi \cdot p$$

Поглощение на поверхности металлов



Поглощенный поток (хемосорбция)

$$f_1 = 2\Gamma_{H_2} \cdot s \cdot (1 - \theta)^2$$

$$\theta = \frac{\sigma_H}{n_m^{2/3}}$$

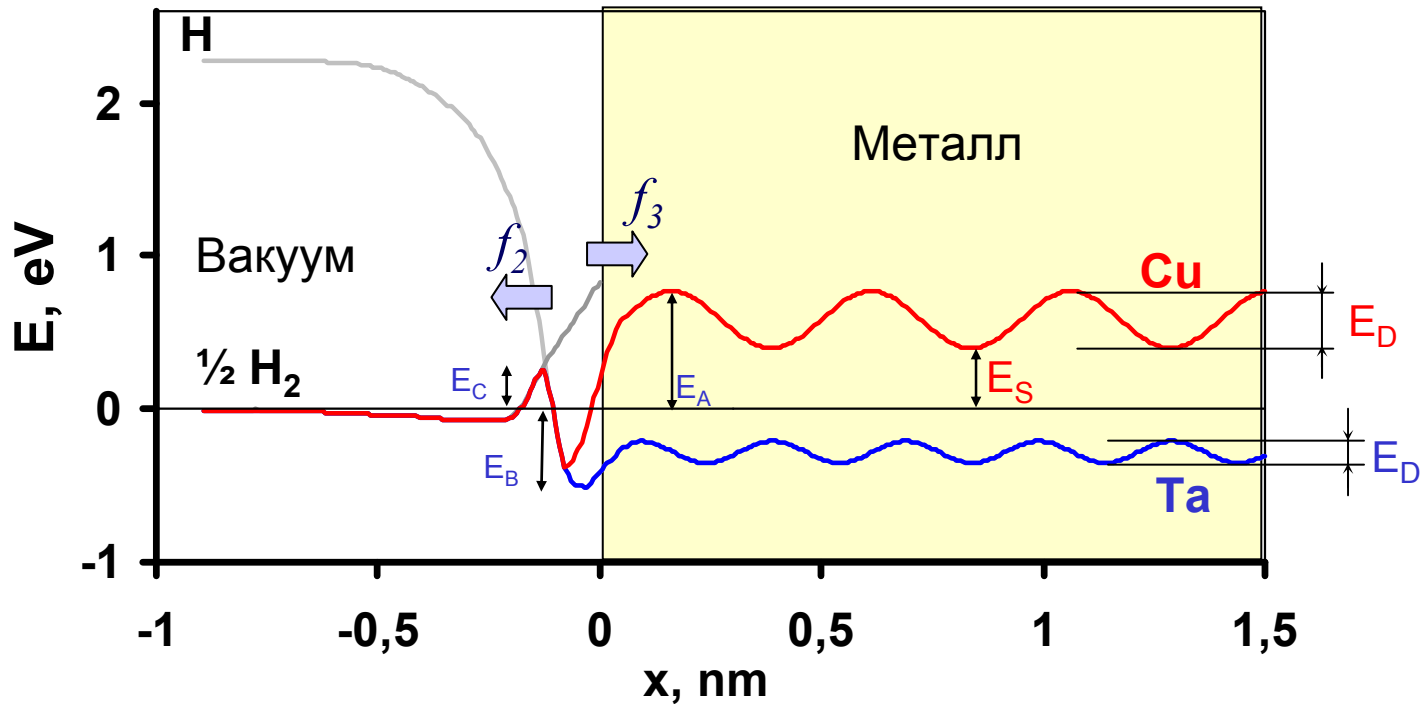
σ_H – поверхностная плотность водорода в хемосорбированном состоянии

Коэффициент прилипания (sticking)

$$s = s_0 \cdot \exp\left(-\frac{2E_C}{kT}\right)$$

Чистая поверхность $E_C=0$, $s=1$
 Загрязненная поверхность $E_C \sim 0,1$ эВ

Поглощение на поверхности металлов



Поток водорода в вакуум

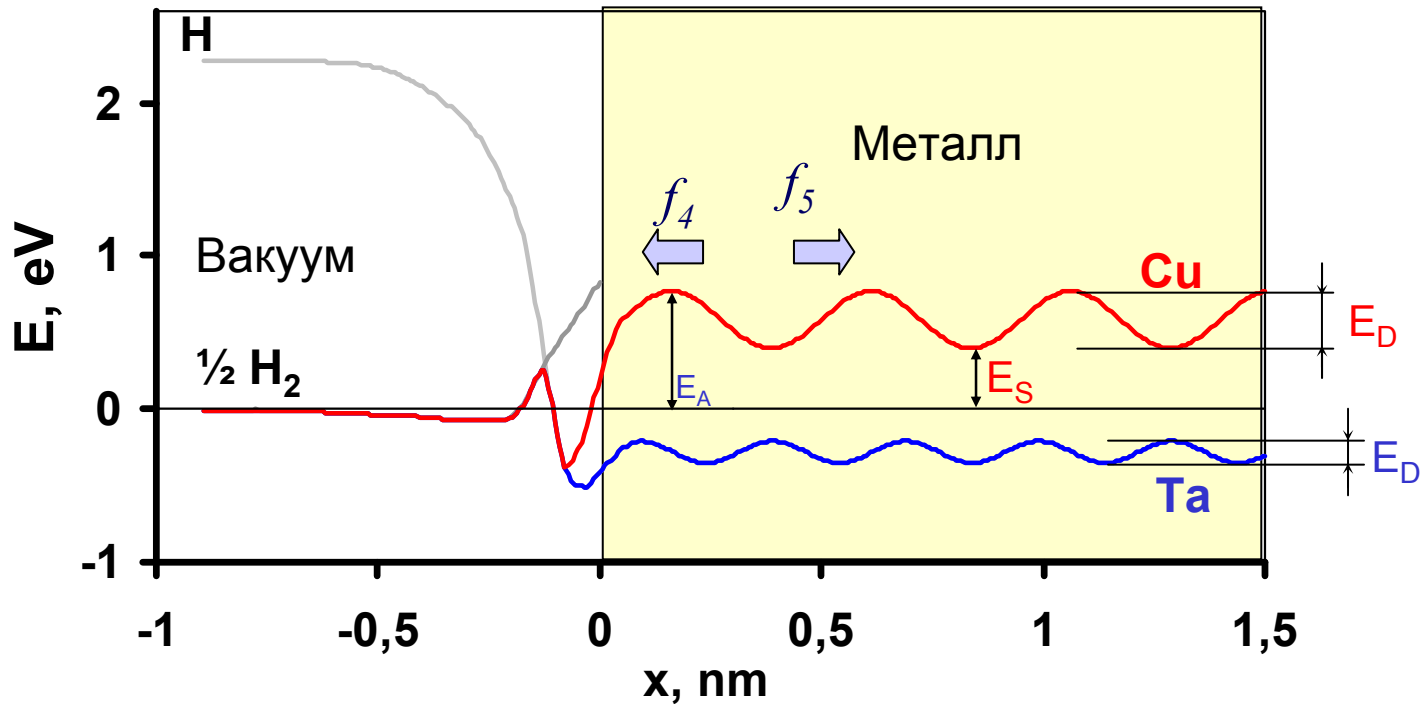
$$f_2 = 2\nu \cdot n_m^{2/3} \cdot \theta^2 \cdot \exp\left(-\frac{2(E_B + E_C)}{kT}\right)$$

Уход с поверхности в толщу металла

$$f_3 = \nu \cdot n_m^{2/3} \cdot \theta \cdot \exp\left(-\frac{E_A + E_B}{kT}\right)$$

n_m – концентрация атомов металла
 $\nu \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$ – частота колебаний атома
 водорода

Диффузия в толщу металла



Выход из толщи металла на поверхность

$$f_4 = (1 - \theta) \cdot n_m^{-1/3} n_H \cdot \nu \cdot \exp\left(-\frac{E_A - E_S}{kT}\right)$$

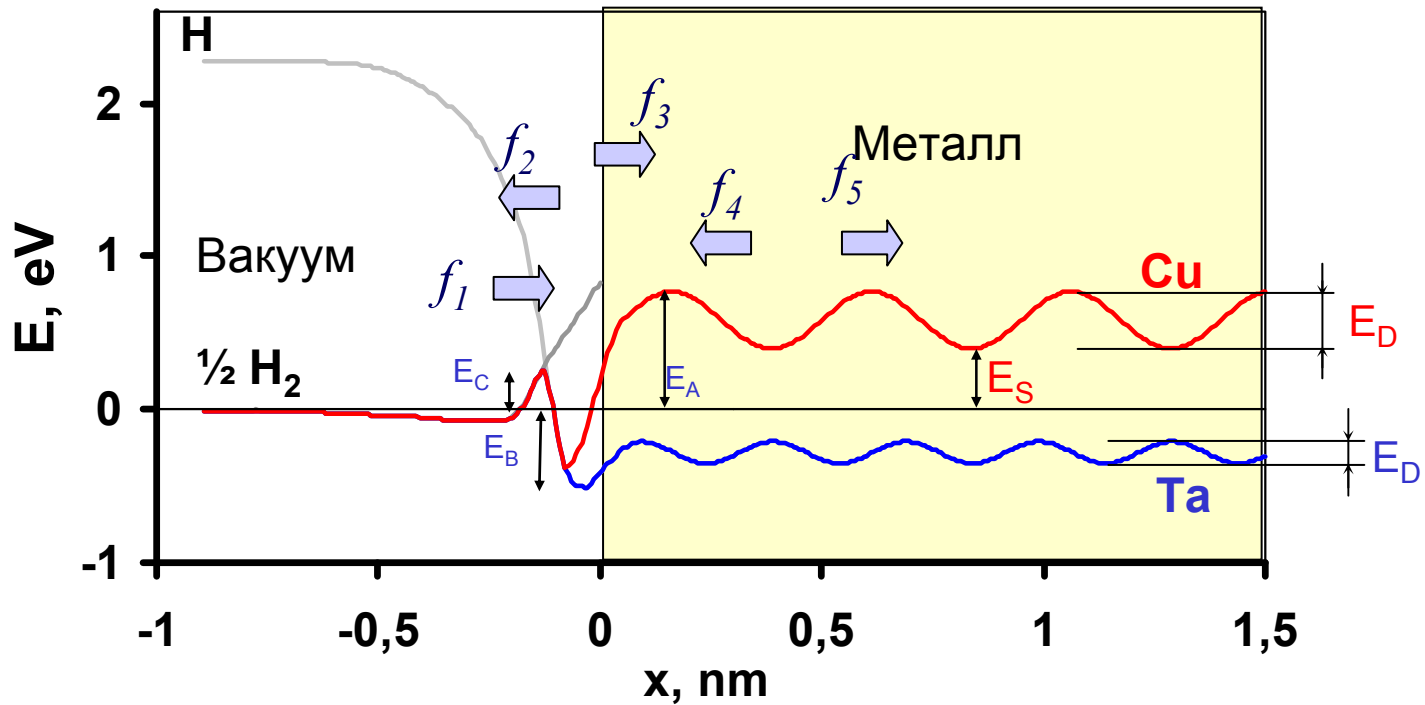
n_m – концентрация атомов металла
 $\nu \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$ – частота колебаний атома водорода

Диффузия внутрь металла

$$f_5 = -D \frac{\partial n_H}{\partial x}$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right)$$

Равновесная концентрация



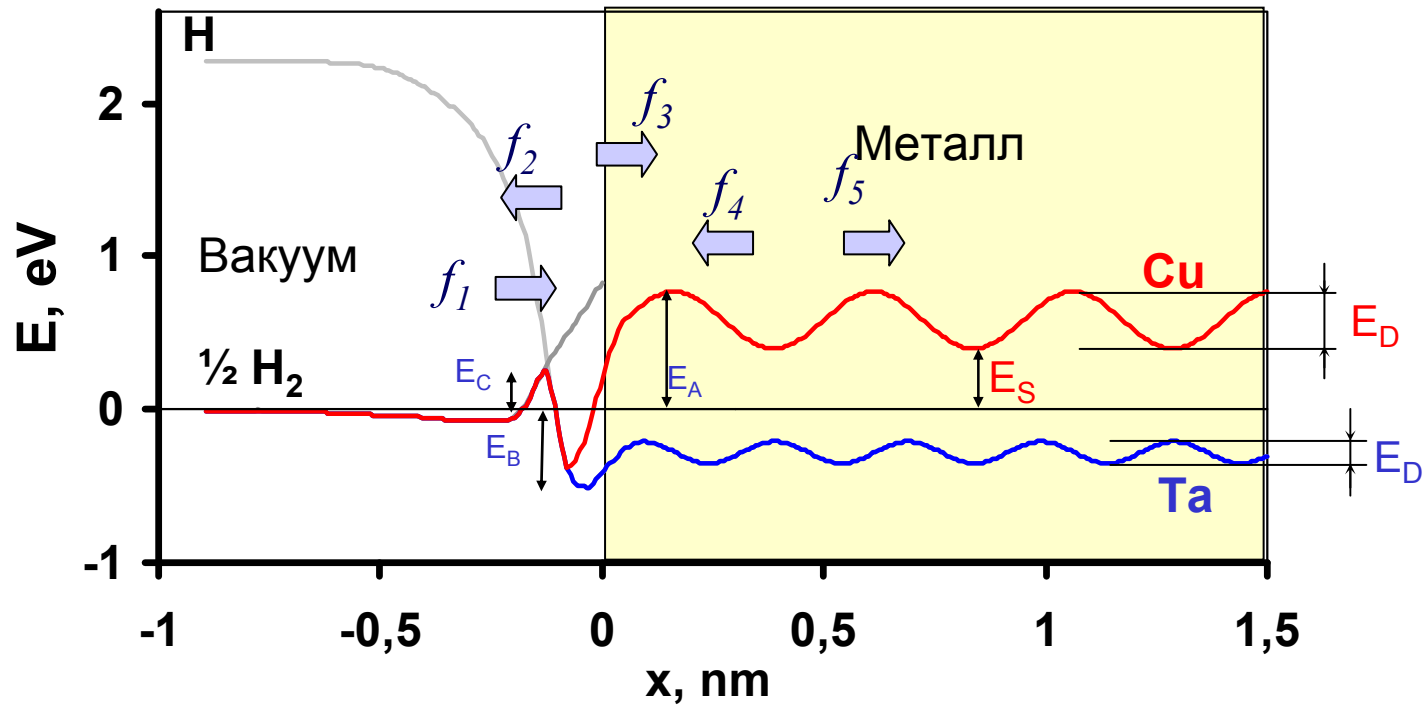
$$f_5 = 0$$

$$f_1 = f_2 \Rightarrow \frac{\theta}{1-\theta} = \left(\frac{\Gamma_{H_2} s_0 \exp(-2E_C/kT)}{\nu \cdot n_m^{2/3} \exp(-2(E_B + E_C)/kT)} \right)^{0,5}$$

$$n_H = \sqrt{\frac{\Gamma_{H_2} s_0}{\nu} n_m^{2/3} \exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right)}$$

$$f_3 = f_4 \Rightarrow n_H = \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) n_m \exp\left(-\frac{E_B + E_S}{kT}\right)$$

Равновесная концентрация



$$n_H = K_{s0} \cdot p^{1/2} \exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right)$$

- Закон Сивертса

Энергия растворимости

$E_S > 0$ эндотермическое растворение (большинство металлов, Cu, Al, нерж.сталь)

$E_S < 0$ экзотермическое растворение (переходные металлы, Pd, Ta, V, Nb, Zr)

	Энергия активации диффузии E_D , эВ	Энергия растворения, E_S , эВ
V	0.045	-0.34
Ta	0.14	-0.35
Pd	0.23	-0.11
W	0.39	1.03
Cu	0.4	0.37

$$n_H = K_{s0} \cdot p^{1/2} \exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right) \text{ - Закон Сивертса}$$

Поглощение молекулярного и атомарного водорода

Молекулярный водород

$$n_H = \sqrt{\frac{\Gamma_{H_2} s_0}{\nu}} n_m^{2/3} \exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right)$$

Атомарный водород
 $\theta \Rightarrow 0$

$$n_H = \sqrt{\frac{\Gamma_H s_0}{\nu}} n_m^{2/3} \exp\left(-\frac{E_S - E_C}{kT}\right)$$

Чистая поверхность – идентичное поведение для молекулярного и атомарного потока

Загрязненная поверхность (1 монослой) – отличие 10 - 10^5 раз, температурная зависимость

Диффузия водорода в металле

$$n(x,t) = \frac{\Phi\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

Характерное время диффузии через 100 мкм мембрану для разных материалов при T=400 К

W	6000 с
Ti	57000 с
Ni	2200 с
Be	9000 с
V	1.2 с
Ta	14 с
Nb	6.5 с

Существуют вещества с очень большой скоростью диффузии

Диффузионные натекатели

Избирательная проницаемость материалов для различных газов

Водород – палладий, палладий-серебро
Напуск чистого водорода

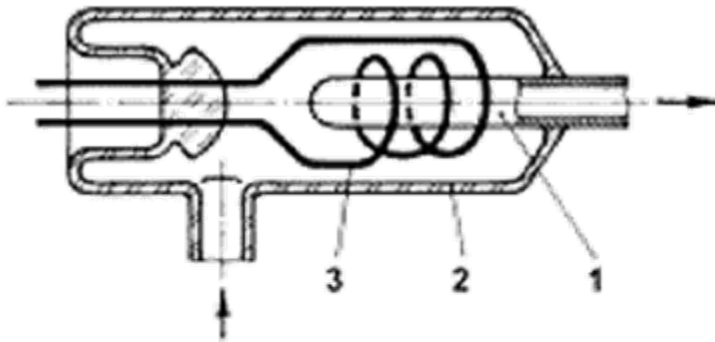


Рис. 7. Термодиффузионный натекатель [10]: 1- палладиевая трубка, 2- стеклянный баллон, 3- нагреватель.

Сверхпроницаемость

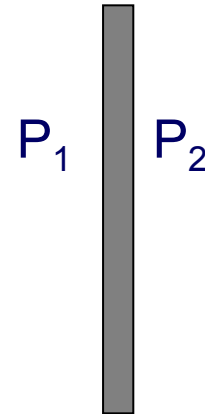
Если скорость диффузии в мембране велика, поток водорода будет определяться рекомбинацией на поверхности

$$n_H = \sqrt{\frac{\Gamma_{H_2} s_0}{\nu}} n_m^{2/3} \exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right)$$

$$\Gamma_{H_2} [\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}] = \frac{1}{4} n \hat{v} = \frac{1,9 \cdot 10^{20}}{\sqrt{T}} p_{[\text{Па}]} = \phi \cdot p$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{s_2}{s_1}$$

Управляя свойствами поверхности, можно добиться одностороннего пропускания водорода



Диффузия в присутствии радиационных дефектов

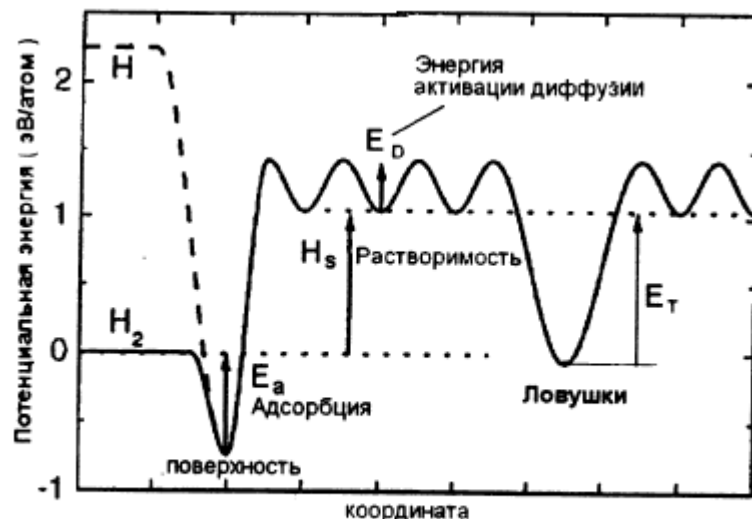


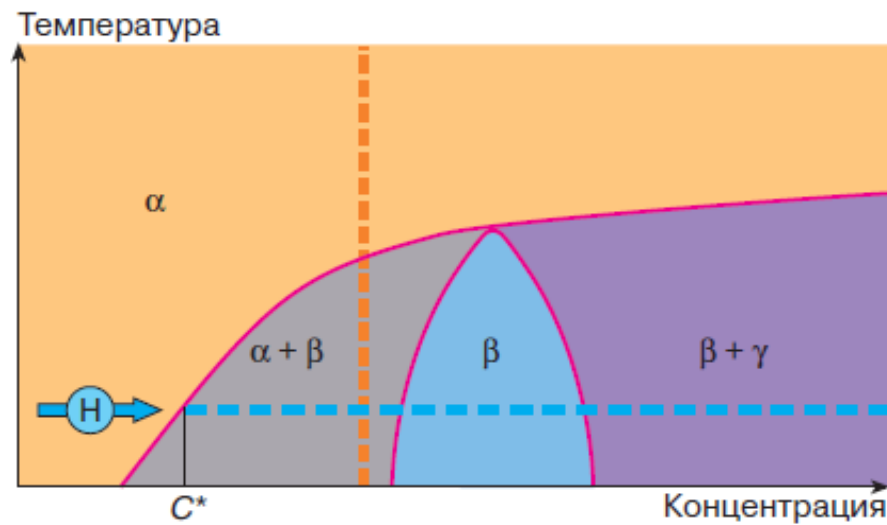
Рис.2.5 Диаграмма потенциальной энергии для случая взаимодействия атомарного и молекулярного водорода с чистой поверхностью вольфрама

Радиационные повреждения создают ловушки для атомов водорода с энергиями 1-3 эВ

Диффузия при низкой концентрации (ловушки не заполнены) определяется энергией ловушек, при высокой – энергией диффузии

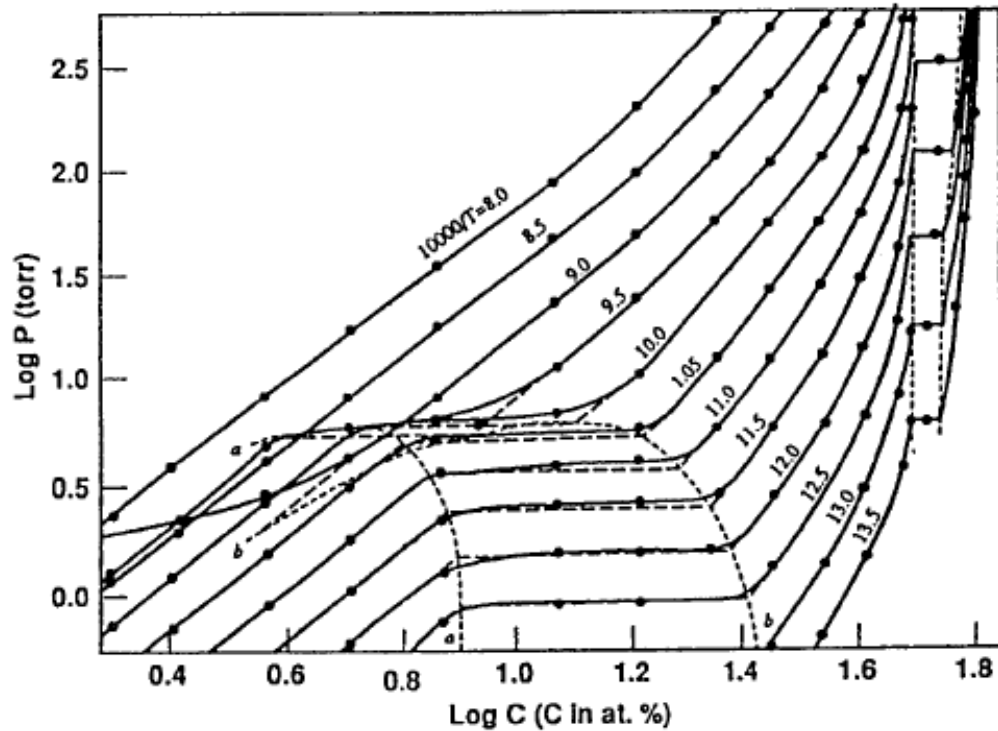
Образование гидридов

При больших концентрациях водорода могут образовываться упорядоченные структуры (гидриды)



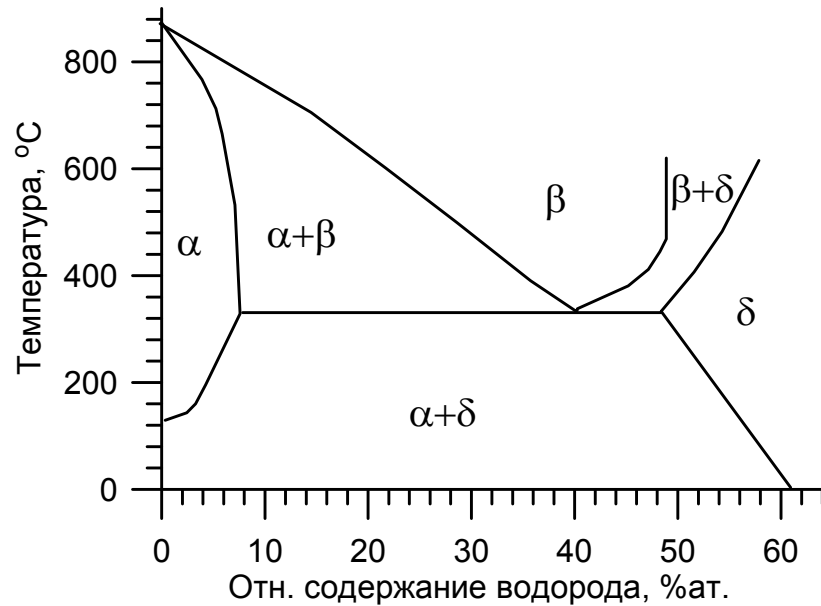
α -фаза – неупорядоченный твердый раствор водорода в металле
 β, γ -фазы – упорядоченные растворы

Диаграмма накопления водорода в металле



Terminal solid solubility (TSS) –
предельное содержание в виде твердого раствора
Если концентрация превышает TSS, часть водорода образует гидрид
(упорядоченную структуру)

Накопление водорода в титане

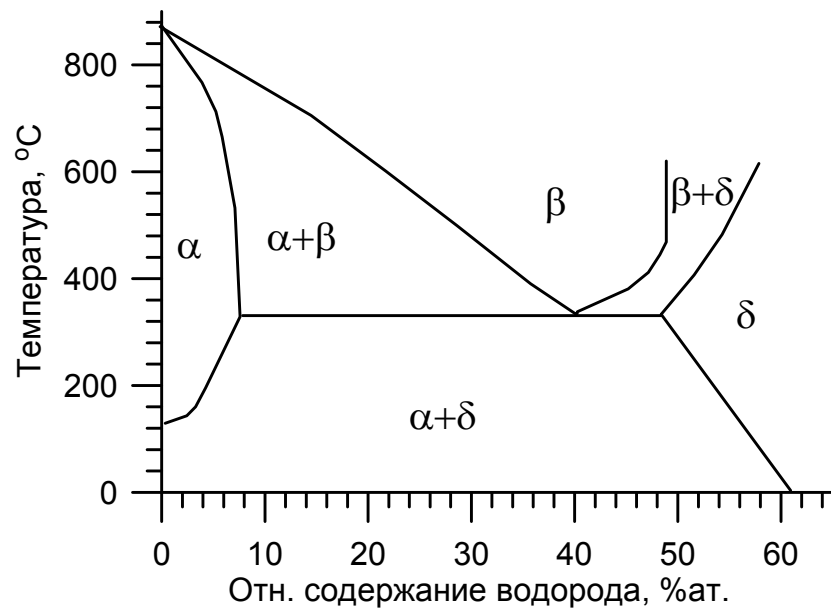


α - фаза – эндотермически растворяет водород, предельная концентрация 0,002% вес

При нагреве (800 градусов) переходит в β – фазу
Экзотермически растворяет водород, стабилизируется водородом

Предельная концентрация 0,2% вес

Накопление водорода в титане



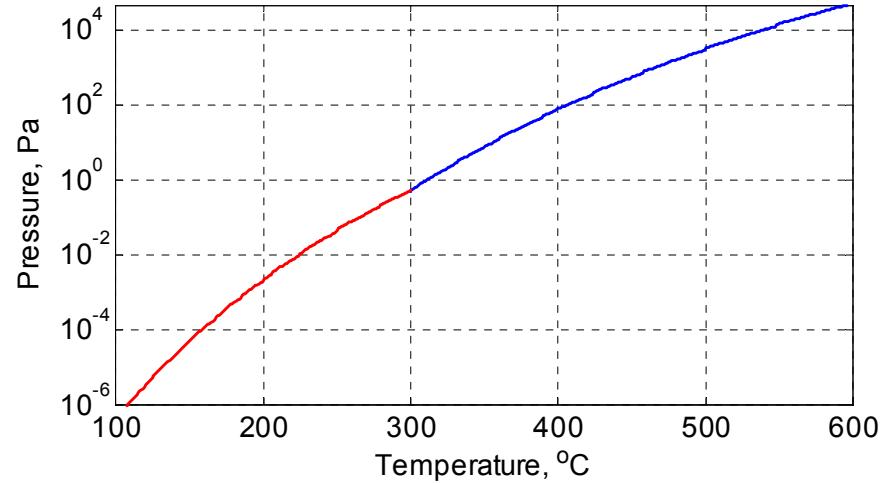
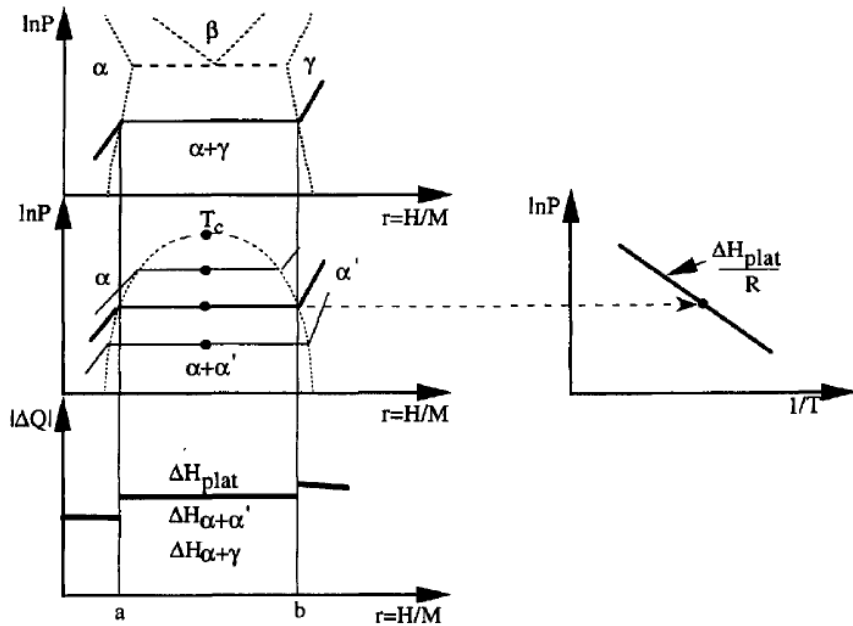
Стадии насыщения титана:

Нагрев до 800 градусов

Охлаждение в атмосфере водорода

Накопление водорода в титане

Равновесное давление разложения гидрида



Хим. потенциал молекулярного водорода

$$\mu = RT \ln(p^{1/2})$$

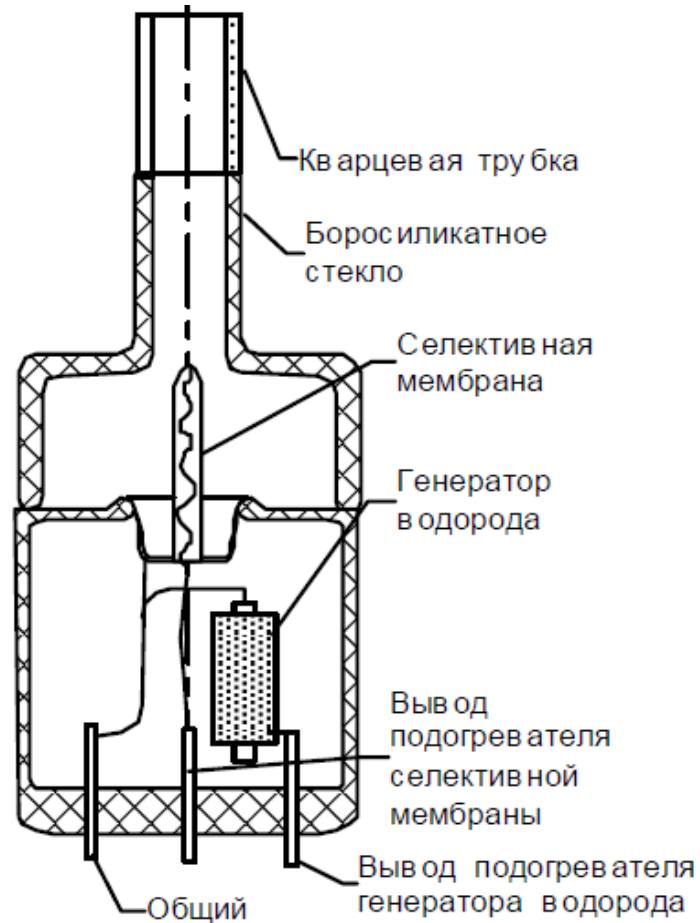
Хим. потенциал водорода в гидриде

$$\mu = \Delta H - T\Delta S$$

Формула Вант Хоффа

$$P[\text{Па}] = 2,2 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{1.6[\text{эВ}]}{kT}\right)$$

Селективный реверсируемый натекаатель водорода

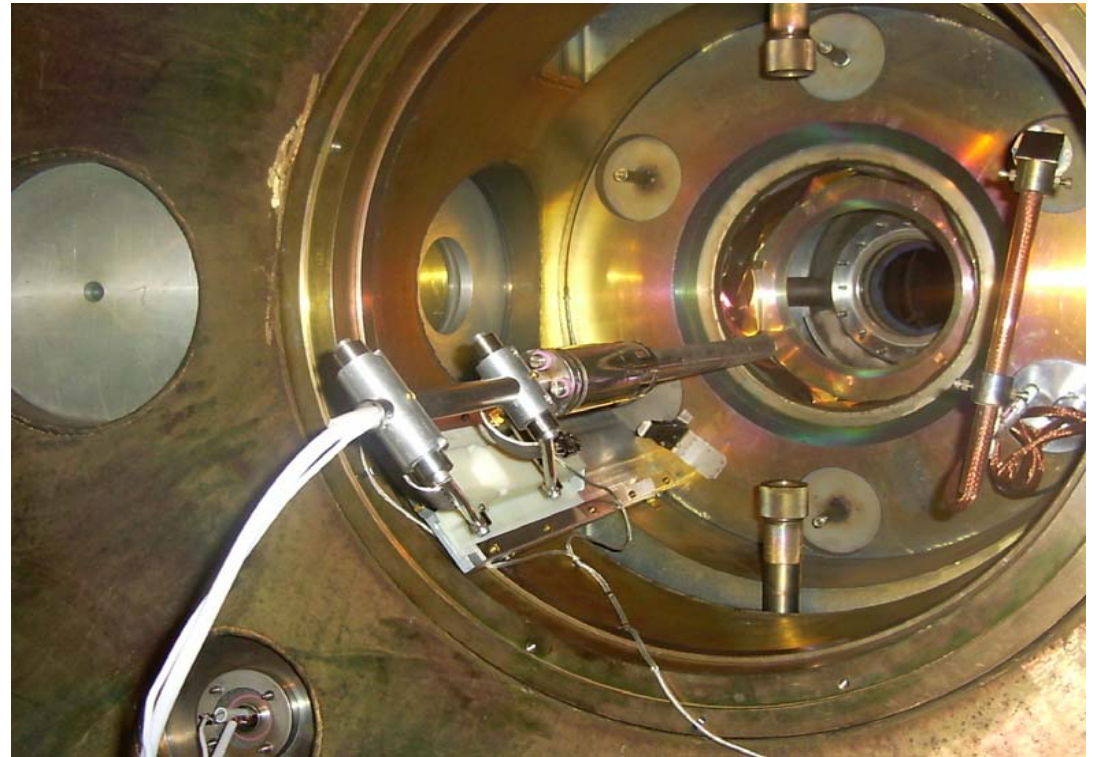
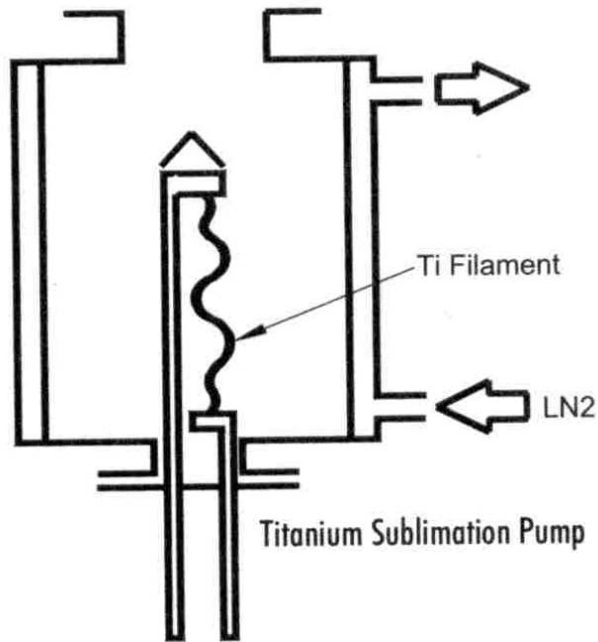


Генератор водорода – пористый титан

Использование водорода как геттера

Поглощение газа на поверхности (хемосорбция)

Откачка прекращается после насыщения поверхности

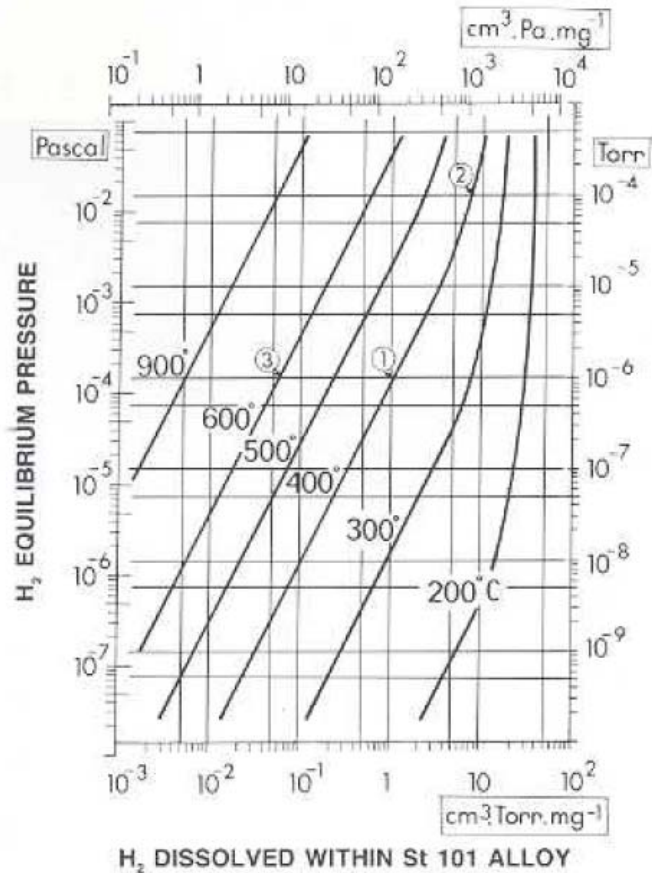


Титановый испаритель в установке ГДЛ

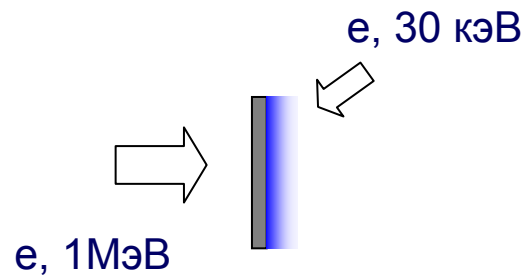
Нераспыляемые геттеры

Материалы с пористой структурой и высокой скоростью диффузии газов

Пористый титан, TiV, ZrAl, Тактивации 350 - 650°C

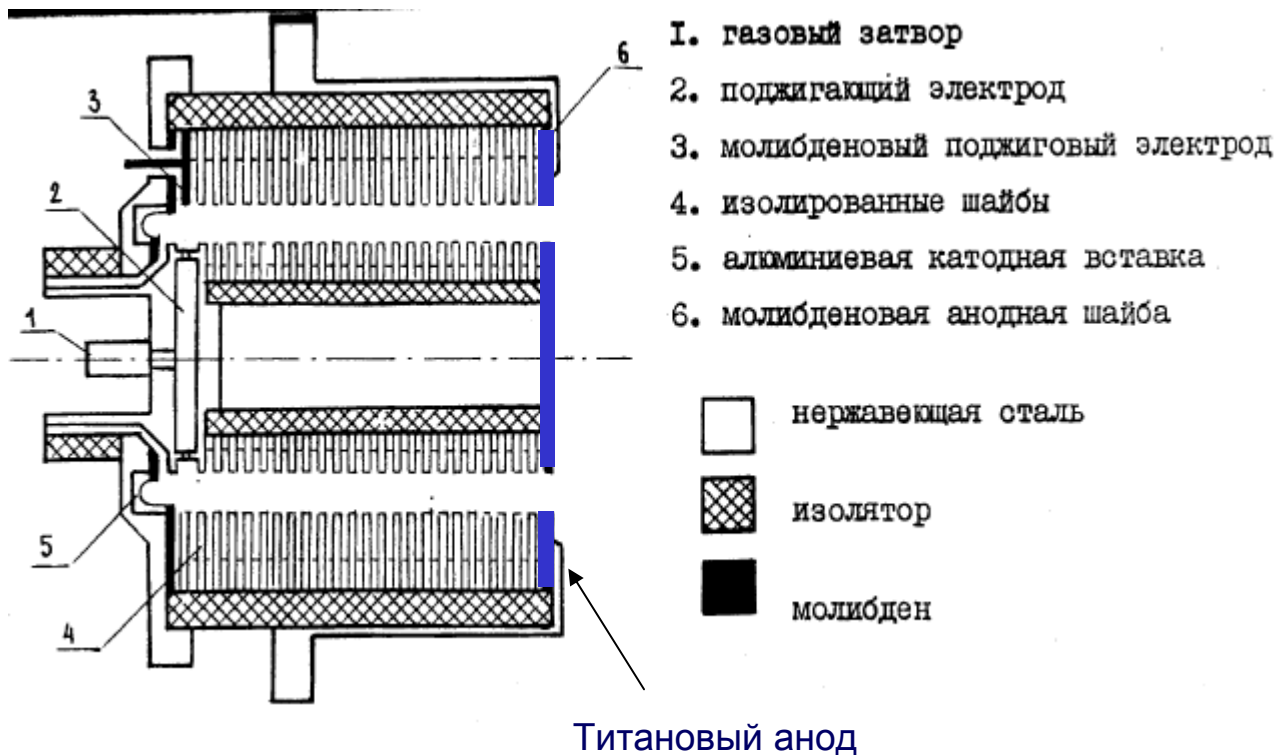


Импульсный напуск водорода

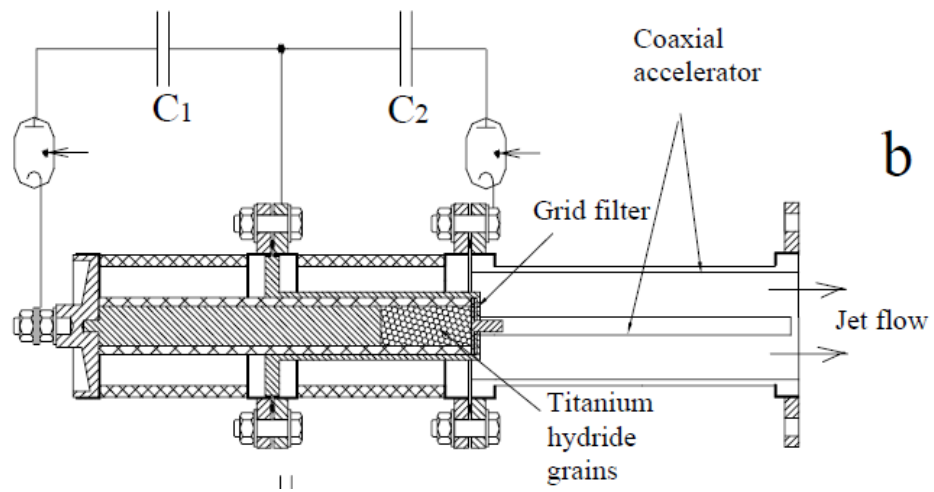


Быстрый нагрев фольги для получения локального облака водорода

Импульсный напуск водорода



Импульсный напуск водорода



Разделение изотопов водорода

Скорость диффузии через мембраны различна для разных изотопов водорода

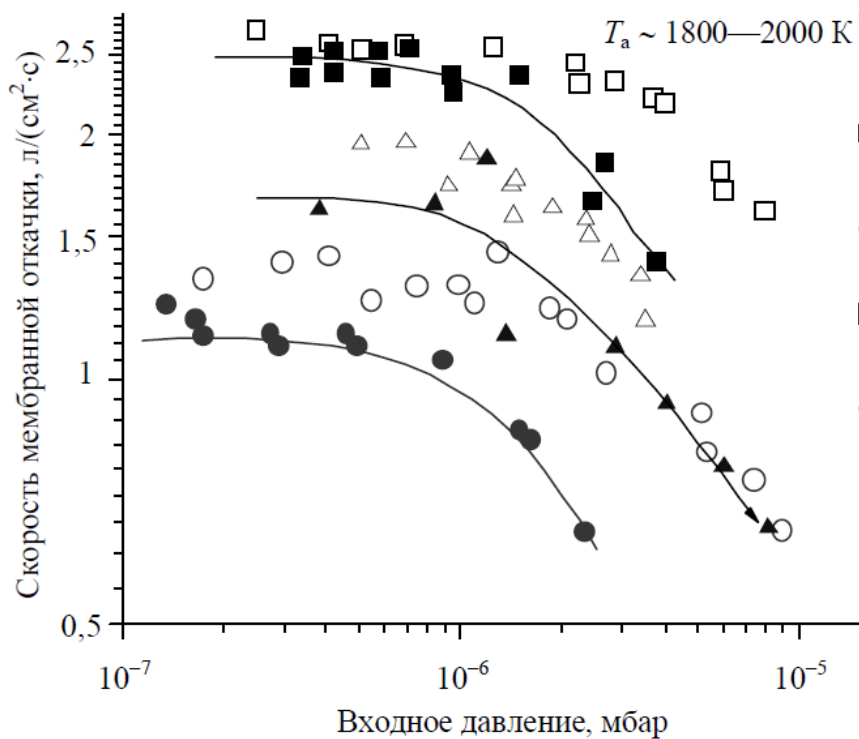


Рис. 4 Удельная скорость мембранной откачки в зависимости от входного давления изотопов водорода: ■ — H₂; ▲ — D₂; ● — T₂ (ванадий); □ — H₂; ○ — D₂; △ — T₂ (ниобий)

Накопители водорода

Table 7.1. Storage properties of various materials

Material	H ₂ Weight density [wt%]	H ₂ volume density [g/dm ³]	Energy [MJ/kg ⁻¹]	Density [MJ/dm ³]
MgH ₂	7	101	9.9	14
FeTiH _{1.95}	1.75	96	2.5	13.5
LaNi ₅ H _{6.7}	1.37	89	2	12.7
Liq. H ₂ (20 K)	100	70	141	10
Gas H ₂ (100 atm)	100	7	14	1
Cryoadsorber (77 K)	3.8 → 5.2	15 → 30		