

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

МАТЕМАТИЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра загальної та прикладної фізики

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА МАГІСТРА

на тему: **«МЕХАНІЗМИ ДИФУЗІЇ ВОДНЮ В
МЕТАЛАХ»**

Виконала: студентка 2 курсу, групи 8.1052

спеціальності 105 прикладна фізика та
наноматеріали
(шифр і назва спеціальності)

Ю. Р. Ткач
(ініціали та прізвище)

Керівник доцент кафедри загальної та прикладної
фізики, доцент, к.ф.-м.н. Яновський О.С.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент доцент кафедри фундаментальної та
прикладної математики,
доцент, к.ф.-м.н., Клименко М.І.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

Факультет математичний

Кафедра загальної та прикладної фізики

Рівень вищої освіти магістр

Спеціальність 105 прикладна фізика та наноматеріали

(шифр і назва)

Освітня програма прикладна фізика

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри загальної та
прикладної фізики, професор
кафедри, д.п.н., доцент

Андрєєв А.М.

(підпис)

« ____ » _____ 2023 р.

З А В Д А Н Н Я

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТЦІ

Ткач Юлії Романівні

(прізвище, ім'я та по-батькові)

1. Тема роботи «Механізми дифузії водню в металах»

керівник роботи Яновський Олександр Сергійович, доцент, к.ф.-м.н.

(прізвище, ім'я та по-батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом ЗНУ від « 01 » травня 2023 року № 642-с

2. Строк подання студентом роботи _____

3. Вихідні дані до роботи 1. Постановка задачі.

2. Перелік питань до дослідження.

3. Перелік літератури.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

1. Дифузія газів в твердих тілах і проникність матеріалів.

2. Основні методи дослідження параметрів масопереносу в металах.

3. Досліджувана система.

4. Експериментальне визначення зміни потоку водню крізь зразки.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

Презентація

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	Яновський О.С., доцент	13.02.2023	30.04.2023
2	Яновський О.С., доцент	30.05.2023	20.06.2023
3	Яновський О.С., доцент	20.06.2023	20.11.2023

7. Дата видачі завдання

15.03.23

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Робота з літературою по темі	13.02.23	виконано
2	Оформлення літературного огляду	30.04.23	виконано
3	Вивчення методики дослідження дифузії водню в металах	30.05.23	виконано
4	Підготовка установки до проведення експерименту	20.06.23	виконано
5	Виготовлення ущільнювача та перевірка його на придатність	20.09.23	виконано
6	Вимірювання тиску при пропусканні молекулярного водню крізь ніобієву, мідну та нікелеву мембрани	25.10.23	виконано
7	Вимірювання тиску при пропусканні атомарного водню крізь нікелеву, мідну та ніобієву мембрани	20.11.23	виконано
8	Оформлення дипломної роботи	05.12.23	виконано

Студент

(підпис)

Ю. Р. Ткач

(ініціали та прізвище)

Керівник роботи

(підпис)

О. С. Яновський

(ініціали та прізвище)**Нормоконтроль пройдено**

Нормоконтролер

(підпис)

О. С. Яновський

(ініціали та прізвище)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота магістра «Механізми дифузії водню в металах»:
80 с., 30 рис., 22 джерел, 3 таблиці.

ДИФУЗИЯ ВОДНЮ, ПРОНИКНІСТЬ ВОДНЮ, КОЕФІЦІЄНТ
ДИФУЗИЇ, ВОДНЕВА ПРОБЛЕМА, НАКОПИЧЕННЯ ВОДНЮ, ДИФУЗИЯ
ВОДНЮ В МЕТАЛАХ

Об'єкт дослідження – ніобієва, нікелева та мідна мембрани.

Предмет дослідження – зразки Cu, Ni, Nb.

Мета роботи: дослідження дифузії (а також адсорбції та десорбції)
водню.

Метод дослідження: аналітичний та практичний.

У кваліфікаційній роботі розглянуто проникнення водню у металеві
мембрани, визначені найважливіші параметри дифузії – коефіцієнт дифузії D ,
енергію активації ΔE та ін.

SUMMARY

Master's qualification work "Mechanisms of Hydrogen Diffusion in Metals":
80 pages, 30 figures, 22 references, 3 spreadsheets.

HYDROGEN DIFFUSION, HYDROGEN PERMEABILITY, DIFFUSION
COEFFICIENT, HYDROGEN PROBLEM, HYDROGEN ACCUMULATION,
HYDROGEN DIFFUSION IN METALS

Object of research – niobium, nickel, and copper membranes.

Subject of research – Cu, Ni, and Nb samples.

The purpose of the work: to investigate the diffusion (as well as adsorption and desorption) of hydrogen.

Research method: analytical and practical.

In the qualification work explores the penetration of hydrogen into metal membranes, determines the key diffusion parameters - diffusion coefficient D , activation energy ΔE , and others.

ЗМІСТ

Завдання на кваліфікаційну роботу.....	2
Реферат	4
Summary	5
Вступ.....	8
1 Особливості взаємодії водню з металами.....	10
1.1 Процеси дифузії та масопереносу водню у металах	10
1.1.1 Поняття дифузії.....	10
1.1.2 Перенесення водню через металеві мембрани	10
1.1.3 Дифузія водню у металах.....	16
1.1.4 Процеси, які протікають при взаємодії водню з металами ...	19
1.1.5 Дифузійні процеси масопереносу	23
1.1.6 Основні методи дослідження параметрів масопереносу в металах.....	27
1.2 Проникність водню через метали.....	33
1.2.1 Елементарні процеси	33
1.2.2 Стаціонарна проникність через одношарову мембрану	35
1.2.3 Динаміка проникнення через одношарову мембрану.....	39
1.2.4 Визначення коефіцієнта дифузії.....	41
1.2.5 Проникність через багат шарові мембрани.....	44
1.2.6 Вплив шорсткості поверхні	47
1.2.7 Вплив тріщин у захисному шарі	49
1.2.8 Проникність при наявності дефектів	52
1.2.9 Вплив пор.....	57

2	Експериментальна установка, об'єкти та методи досліджень	62
2.1	Вибір об'єкту дослідження	62
2.2	Система водень – нікель.....	62
2.3	Система водень – ніобій.....	64
2.4	Система водень – мідь	64
2.5	Метод визначення газового потоку.....	65
2.6	Експериментальна установка.....	67
3	Результати та їх обговорення	70
	Висновки	78
	Перелік посилань.....	79

ВСТУП

Взаємодія водню із металами залишається предметом інтенсивного вивчення протягом останнього століття [1]. З одного боку, це обумовлено практичним інтересом у використанні системи метал-водень: створення радіаційностійких матеріалів, фільтрів для одержання чистого водню, у тому числі для поділу ізотопів, акумуляція та зберігання легких газів у металах та сплавах, проблема транспортування водню. З іншого боку, це пов'язано з небажаним впливом водню на властивості матеріалів (підвищена крихкість, корозія, поширення пухлин та тріщин, зниження пластичності та ін.).

Атоми водню, маючи унікально малу масу та розміри порівняно з іншими атомами впровадження у металах, виявляють виключно високу дифузійну рухливість. Незважаючи на те, що водень викликає деформацію металу, навіть при великих концентраціях тип кристалічних ґрат часто залишається колишнім, завдяки чому водневі впливи на метал можуть бути порівняно «м'якими». Крім того, часто після такого впливу можна евакуювати водень із металу без погіршення властивостей останнього. Ця обставина відкриває можливість керованого впливу водню на метали, тобто водневої обробки матеріалів, а також створення водневих акумуляторів на основі металевих матеріалів.

Практична важливість досліджень водневої проникності металів очевидна: більшість корозійно-електрохімічних процесів у водних розчинах супроводжується виділенням водню та неминучим накопиченням водню в металі. Взаємодія водню з металами може супроводжуватись наступними процесами: на поверхні металу – фізичною адсорбцією, активованою адсорбцією (хемосорбцією); в об'ємі металу – дифузією, міграцією, абсорбцією (оклюзією), утворенням гідридів. Дифузія або міграція, очевидно, повинні передувати утворенню твердих розчинів впровадження (або заміщення), десорбцією водню з протилежного боку металевої мембрани. В

даній роботі для дослідження дифузії (а також адсорбції та десорбції) водню об'єктом вибрані ніобієва, нікелева і мідна мембрани. Ніобій, нікель, мідь та їх сплави завдяки своїм властивостям відіграють важливу роль в 314 конструкціях для зберігання та транспортування водню, водневій енергетиці та ін. В даній роботі визначено найважливіші параметри дифузії – коефіцієнт дифузії D , енергію активації ΔE та ін. [20]

Результати дослідження були апробовані на XVI університетській науково-практичній конференції студентів аспірантів, докторантів та молодих вчених «Молода наука» 2023, а також на науково-методичному засіданні кафедри загальної та прикладної фізики ЗНУ (протокол № 4 від 27.11.2023).

Кваліфікаційна робота містить: вступ, чотири розділи, висновки, перелік посилань (22 джерел), 30 рисунків, 3 таблиці.

1 ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ ВОДНЮ З МЕТАЛАМИ

1.1 Процеси дифузії та масопереносу водню у металах

1.1.1 Поняття дифузії

Дифузія – це процес переносу частини речовини, який відбувається під час руху атомів, електронів, молекул і т.д. У металах дифузійні частинки рухаються хаотично та періодично та являють собою стрибки із одного вузла кристалічної ґратки у інший ближній або у вакансію.

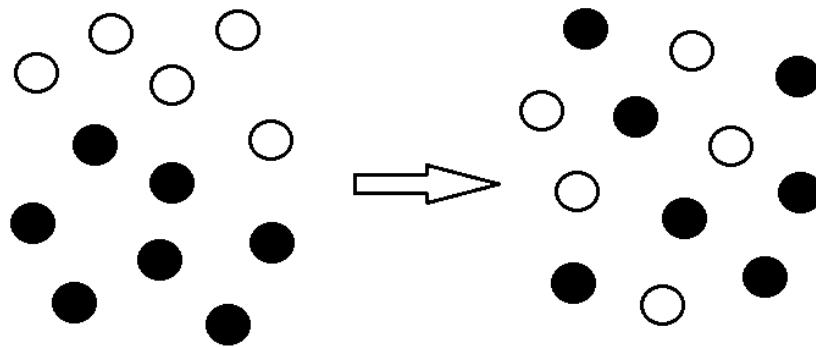


Рисунок 1.1 – Схематичне зображення процесу дифузії

Дифузія призводить до утворення дифузійного шару, який являє собою шар металу у поверхні, який відрізняється від внутрішнього складу по фізично-хімічним чи іншим характеристикам.

Багато процесів, які розвиваються у матеріалах при будь-яких температурних режимах, сполучені із дифузією або самодифузією. [2]

Самодифузія – це перехід атомів речовини із одного вузла кристалічної ґратки у сусідній або у міжвузловий простір під дією високих температур.

Дифузія залежить від:

- 1) Властивостей матеріалу;

- 2) Температури протікання процесів;
- 3) Прикладених сил та взаємодій;
- 4) Розміру зерна металу і т.д.

Розглянемо закономірності, яким підкоряється явище дифузії [2].

Нехай газ, що розчиняється в твердому тілі, має постійну в часі, але нерівномірну концентрацію c , що убиває у напрямі x ; за цих умов дифузія абсорбованого газу продовжуватиметься у напрямі x з певною швидкістю.

Швидкість або потік дифузії газу в твердому тілі прийнято характеризувати об'ємом газу (вимірюваним при нормальній температурі і тиску), дифундує в одиницю часу через одиничну поверхню в напрямі, перпендикулярному цій поверхні.

Між стаціонарним (тобто сталим в часі) потоком дифузії q уздовж лінії x , перпендикулярною до поверхні, через яку дифундує газ, і градієнтом концентрації газу $\frac{\partial c}{\partial x}$ поблизу цієї поверхні є наступне співвідношення:

$$q = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.1)$$

(береться часткова похідна $\frac{\partial c}{\partial x}$ оскільки концентрація, взагалі кажучи, може залежати не тільки від x , але і від часу).

Співвідношенням (1.1) виражається перший закон дифузії Фіка [6], а саме: потік дифузії газу через дану поверхню твердого тіла пропорційний градієнту концентрації газу поблизу цієї поверхні.

Множник пропорційності D є коефіцієнтом дифузії газу в твердому тілі; можна вважати його постійним для всього об'єму твердого тіла.

Для коефіцієнта дифузії справедливо наступне співвідношення:

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{jRT}}, \quad (1.2)$$

де D_0 – множник пропорційності (константа дифузії); E – енергія активації дифузії (залежить від системи «газ - тверде тіло»); R – універсальна газова постійна; T – температура твердого тіла; $j = 1$ для систем «газ - неметал»; $j = 2$ для систем «двоатомний газ - метал».

Рівняння (1.2) після логарифмування при підставі (1.1) набирає вигляду:

$$\lg D = \lg D_0 - \left(\frac{E}{2.3jR} \right) \frac{1}{T} \quad (1.3)$$

Графічно рівняння (1.3) можна представити в координатах $(\lg D, \frac{1}{T})$ у вигляді прямої, що полегшує визначення коефіцієнта дифузії для різних температур.

З явищами розчинення і дифузії газів в твердих тілах тісно зв'язана третя величина – проникність твердих тіл, тобто їх здатність пропускати газ через своє середовище.

Залежно від природи системи «газ - тверде тіло» проникність може бути нікчемне малою і такою, що практично не має ніякого значення. Але у ряді випадків проникністю матеріалів нехтувати не можна.

Необхідно відзначити, що, кажучи про проникність, ми маємо на увазі проникнення газу тільки через абсолютно цілісну, не порушену тверду стінку; наявність яких-небудь дефектів (у вигляді тріщин, пір і інших видів) при цьому виключається.

На рисунку 1.2 зображений відрізок поперечного перетину стінки з твердого матеріалу, наприклад з скла або металу. З одного боку стінки зберігається відносно високий тиск газу p_1 (наприклад, атмосферне), з іншої - значно нижчий тиск p_0 (наприклад, високий вакуум).

Адсорбований на стінці з боку тиску p_1 газ, розчиняючись в матеріалі стінки, може поступово продифундувати до протилежної поверхні, що граничить з вакуумом, і, вийшовши на цю поверхню, покинути її (десорбуватися).

Якщо тиск p_1 і p_0 зберігати постійними, то в решті-решт наступить динамічна рівновага, коли потік дифузії стає стаціонарним; концентрації газу поблизу протилежних поверхонь c_1 і c_0 залишаються постійними, а отже, градієнт концентрації $\frac{\partial c}{\partial x}$ стає однаковим по всій ширині b і рівним $\frac{c_1 - c_0}{b}$.

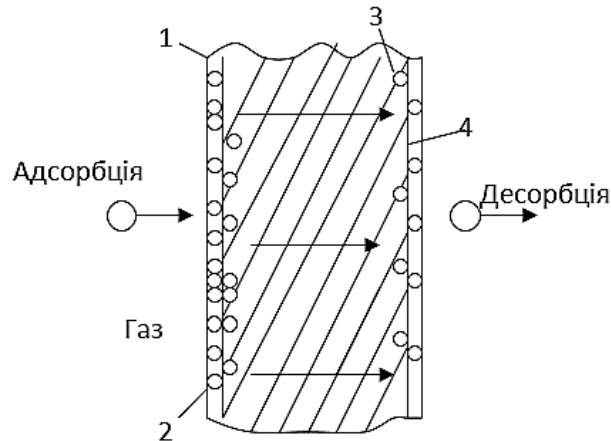


Рисунок 1.2 – Проникнення газу через оболонку вакуумного приладу:

1 – адсорбований шар газу із зовнішнього боку оболонки; 2 – молекули газу, оболонки, що тільки що розчинилися в матеріалі; стрілки показують основний напрям дифузії молекул, що розчинилися; 3 – молекули газу, що розчинилися, оболонки, що про дифундували до внутрішньої сторони; 4 – молекули газу, що вийшли на поверхню оболонки [7]

За цих умов формулу (1.1) для стаціонарного потоку дифузії можна представити в вигляді:

$$q = D \frac{c_1 - c_0}{b} \quad (1.4)$$

Оскільки концентрації газів, що розчиняються в твердих тілах, не бувають великими, до них можна застосувати закон Генрі, згідно якому концентрація газу в слабкому розчині пропорційна його тиску над розчином; враховуючи, що при розчиненні газів в неметалах молекули газу не

дисоціюють, а в металах дисоціюють на атоми, можемо, як це виконувалося і раніше, записати цю пропорційність загалом для неметалів і металів вигляді:

$$c_1 = s_0 p_1^{\frac{1}{j}} \text{ і } c_0 = s_0 p_0^{\frac{1}{j}}, \quad (1.5)$$

де s_0 – коефіцієнт пропорційності для даної системи «газ – тверде тіло»; $j = 1$ для неметалів; $j = 2$ для систем «метал - двоатомний газ».

Підстановка виразів (1.5) в (1.4) дає наступний вираз для стаціонарного потоку дифузії газу в твердому тілі:

$$q = D s_0 \frac{p_1^{\frac{1}{j}} - p_0^{\frac{1}{j}}}{b} = P \frac{p_1^{\frac{1}{j}} - p_0^{\frac{1}{j}}}{b} \quad (1.6)$$

Коефіцієнт $D s_0 = P$, та називається проникністю твердого тіла для даного газу.

Відмітимо, що співвідношення між D , s_0 та P в формулі (1.6) дозволяє по двом відомим величинам, знайти третю.

Проникність P залежить від температури:

$$P = P_0 e^{-\frac{H}{jRT}}, \quad (1.7)$$

де H – енергія активації проникності; P_0 – константа проникності.

З формули (1.6) неважко бачити, що для неметалів ($j = 1$) проникність матеріалу P дорівнює потоку дифузії q газу при $b = 1$ і $(p_1 - p_0) = 1$:

$$q = \frac{P}{b} (p_1 - p_0) \quad (1.8)$$

Для металів таке просте фізичне тлумачення проникності матеріалу неможливе, оскільки замість різниці тиску для металів доводиться мати справу

з різницею квадратного коріння із тиску, тобто $\sqrt{p_1} - \sqrt{p_0}$. Зазвичай $p_0 < p_1$, тому для металів формулу (1.6) можна записати у вигляді:

$$q = \frac{P}{b} \sqrt{p_1}, \quad (1.9)$$

причому зазвичай p_1 дорівнює атмосферному тиску.

У практичній роботі слід зважати на проникність скла і керамічних матеріалів для гелію, водню і неону як газів, що мають найменші діаметри частинок (молекул H_2 і атомів He і Ne), а також з проникністю металів головним чином для водню, оскільки при розчиненні в металах молекули водню дисоціюють на атоми, що мають найменший діаметр.

Зазвичай всі тверді матеріали (деталі) виготовляються в газовій атмосфері при достатньо високому тиску, в результаті газового оточення вони адсорбують гази до певного газовмісту, відповідного рівновазі між сорбцією і десорбцією.

Якщо ці матеріали (деталі) помістити у вакуум, безперервно підтримуваний насосами, рівновага порушиться, почне переважати десорбція; кількість абсорбованого газу почне знижуватися, після достатньо тривалого часу перебування у вакуумі рівноважний стан знову відновиться, але вже при меншому газовмісті відбудеться знегажування матеріалу (деталі).

Проте, якщо при знегажуванні у вакуумі обмежитися кімнатною температурою, то процес знегажування із-за трохи коефіцієнта дифузії газів в твердих тілах при щодо низьких температурах протікатиме дуже поволі. Формула (1.2) показує, що коефіцієнт дифузії експоненціально залежить від температури; отже, для ефективного знегажування твердого тіла необхідно його прожарювати у вакуумі при достатньо високій температурі [10].

Швидкість процесу десорбції більшою мірою залежить також від природи як твердого тіла, так і газів, що містяться в ньому; основне значення в цьому випадку має швидкість дифузії газу в твердому тілі.

Деталі вакуумних приладів можуть поступати на остаточне відкачування вже в змонтованому вигляді без попереднього прожарення у вакуумі.

У такому разі вони зневажаються при операції відкачування, причому тривалий час десорбція є нестационарним процесом, при якому концентрація газу з падає з часом t ; одночасно не тільки концентрація, але і градієнт концентрації $\frac{\partial c}{\partial x}$ міняються уздовж лінії дифузії x . Цей нестационарний процес підкоряється другому закону дифузії Фіка [6] і описується у рівнянням:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} , \quad (1.10)$$

де q – потік дифузії газу, який виражає собою швидкість питомого газовиділення, тобто віднесений до визначеним тиску та температури об'єм газу, який виділяється через одиницю поверхні ($x = 0$) за одиницю часу.

$\frac{\partial c}{\partial x}$ – градієнт концентрації газів в твердому тілі на поверхні ($x = 0$).

1.1.2 Дифузія водню у металах

Для вимірювання дифузії водневих ізотопів у металах використовується два коефіцієнта:

1) хімічний коефіцієнт дифузії D , який описує потік атомів розчиненої речовини у присутності концентраційного градієнту

2) коефіцієнт самодифузії D' , який описує випадкове блукання індивідуальних атомів розчиненої речовини у відсутності концентраційного градієнту.

Таким чином, D вимірює колективний рух невизначених частинок, які мають місце при нерівноважних умовах, в той самий час як D' вимірює рух кожної виразної частинки, навіть при рівноважному розподілі атомів речовини, яка розчинилась. При скінченних температурах, атом розчиненої

речовини буде знаходитись у неперервному русі під дією коливань, взаємодіючи з атомами які навколо, переміщуючись з одного місця до іншого, способом, який міг би бути описаний тільки у статичних термінах.

У 80-х роках минулого століття були теоретично розроблені представлення про механізми дифузії. Водень при низьких температурах утворює зонні стани та обмежується, а при більш високих температурах атоми водню розміщуються в визначеному міжвузлі.

Коли атом водню переходить з зовнішнього середовища в міжвузля, він стає точковим дефектом та обумовлює релаксацію кристалічної ґратки. При переході водню із одного міжвузля в інше, йому потрібно подолати енергетичні перешкоди, які виникають через те, що він стиснутий навколишніми атомами.

Тому коефіцієнт дифузії D підкорюється закону Арреніуса [2]:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right), \quad (1.11)$$

де D_0 – передекспонційний множник; E_a – енергія активації дифузії, найменша енергія, яку повинен накопичити атом, щоб здійснити дифузійний стрибок; T – абсолютна температура; k – постійна Больцмана.

Таким чином, при вивченні дифузії водню в металах, можна зробити висновок о незалежності температури відношення дифузії різних ізотопів водню. Також, для коефіцієнту дифузії водню (D_H) та дейтерію (D_D):

$$\frac{D_H}{D_D} = 1,41 \quad (1.12)$$

У металі, де потік водню не такий великий, можна не враховувати взаємодію дифузних атомів водню, сусідні міжвузля не зайняті атомами водню, тому механізм дифузії представляє собою послідовний перетин міжвузля відповідного виду. У першому законі Фіка [6] вказано, що це виконується для розбавлених розчинів, якщо єдиною рушійною силою

являється градієнт концентрації. Іншим прикладом рушійної сили являється неоднорідна деформація кристалу, яка може призвести до висхідної дифузії, коли результуючий потік напрямку у область великих концентрацій впроваджених атомів водню. Неоднорідне пружне поле може бути створено і самими атомами водню а також вплинути на їх розподіл.

При великих концентраціях водню, крім факту зайнятості міжвузля, стає помітніша роль міжатомної взаємодії Н – Н. Методом приєднаних плоских хвиль можна отримати енергії зв'язку двох атомів водню один з одним у вольфрамі 0,02 еВ, при цьому рівноважна відстань між атомами водню дорівнює 2,22 А. Врахування взаємодії Н – Н призводить до виявлення залежності коефіцієнту дифузії від концентрації водню та особливостей розподілу впроваджених атомів водню по міжвузлям різного виду. [8].

1.1.3 Перенесення водню через металеві мембрани

Металева мембрана – це напівпроникна мембрана із металів та сплавів, яка має пористу або суцільну пластину. Більшість металів володіють високою проникністю до водню та діляться на два види:

- 1) активні (титан, ніобій, ванадій, цирконій);
- 2) дорогоцінні (паладій та його сплави).

Мембрани, які використовуються для пропускання водню діляться на:

- 1) полімерні;
- 2) неорганічні.

Полімерні мембрани, як правило, володіють високою селективністю та низькою проникністю. Такі мембрани використовують для різноманітних процесів розділу, включно з розділенням газів, а також розділенням рідин.

Неорганічні мембрани відрізняються від полімерних тим, що мають високу механічну міцність, термічну, біологічну та хімічну стійкість.

Металічні мембрани завжди активно досліджувались вченими, завдяки своїй високій проникності порівняно з іншими мембранами. Тонкість та

точність мембран – два основних фактори, про які необхідно пам'ятати при виробництві. Мінімізація товщини металічних мембран є природною необхідністю для перенесення через них водню.

Двократне зменшення товщини мембрани призводить до двократного зростання потоку водню. З такою визначеною швидкістю отримання водню подвоєння потоку дає можливість вдвічі зменшити площу мембран, які застосовуються. Таким чином, двократне зменшення товщини цієї мембрани призводить до зменшення кількості металу, що застосовується, в чотири рази.

Ціна мембран визначається переважно вартістю матеріалів, наприклад, на основі паладію, для дослідження тактики зниження товщини.

Проникнення водню через паладієву мембрану відбувається у ході розчину-дифузії. Так як такий процес адсорбції водню на поверхні металу призводить до його дисоціації, такий процес називається реакційним або каталітичним розчином-дифузією [6].

1.1.4 Процеси, які протікають при взаємодії водню з металами

Взаємодія водню з металами може супроводжуватись наступними процесами:

- 1) на поверхні металу:
 - а) фізична адсорбція;
 - б) активована адсорбція (хемосорбція);
- 2) в об'ємі металу:
 - а) дифузія;
 - б) міграція;
 - в) адсорбція (оклюзія);
 - г) утворення гідридів.

Дифузія, або міграція, повинні передувати утворенню твердих розчинів впровадження (або заміщення) або хімічних з'єднань.

Фізична адсорбція, обумовлена міжмолекулярними, в основному, ван-дер-ваальсівськими силами, коли енергія взаємодії газу з адсорбатом має величину порядку 20 кДж/моль, а адсорбовані молекули газу не дисоціюють на атоми, зазвичай являється першою стадією сорбційних процесів при взаємодії металів з воднем при низьких температурах.

Підвищення температури сприяє переходу фізичної адсорбції у активовану адсорбцію, коли молекули H_2 дисоціюють на атоми, які хімічно взаємодіють з поверхневими атомами металу, насичуючі їх некомпенсовані зв'язки. Енергія взаємодії у даному випадку перевищує 25 кДж/моль. Вважається, що водень хемосорбується майже з усіма металами.

Згідно з квантово-хімічними уявленнями про електронний газ у металах, існує два стани адсорбованих на металі водневих атомів: r – стан, зумовлений фізичною адсорбцією або хемосорбцією, коли атом розташовується поза "електронною поверхнею" металу, і s – стан, за якого атом зтягнутий всередину електронної поверхні [9].

Електронною поверхнею називається поверхня, на якій відбувається різкий спад електронної густини металу. Якщо поверхня металу стикається з молекулярним воднем при досить високій температурі або метал наводнюється в електрохімічній комірці, коли процес $H_2 \rightarrow 2H$ йде з помітною швидкістю, то в приповерхневому шарі металу через надходження атомів водню з поверхні створюється градієнт концентрації і можливий транспорт водню вглиб металу.

За наявними даними, присадки кремнію, алюмінію, хрому, молібдену і вольфраму зменшують розчинність водню в залізі, а присадки нікелю, ванадію, ніобію, титану і марганцю збільшують оклюзію водню залізом.

Оклюзія водню подвійними і потрійними металевими сплавами залежить не тільки від розчинності водню в кожному металі окремо, але також від характеру взаємозв'язку металевих компонентів сплаву при заданій температурі та концентрації, їх взаємної розчинності, утворення

інтерметалічних сполук та інших чинників, що спричиняють зміни в електронній структурі металічних атомів.

Енергія зв'язку метал – водень М – Н залежить від ступеня перекривання електронних орбіталей водню та металу. Залежність між енергією зв'язку метал - водень та енергією кристалічної решітки має лінійний характер

$$E_{M-H} = A + b E_{P,M}, \quad (1.13)$$

де А – константа, що визначається внеском водню в енергію зв'язку М – Н і залежить від розчинника і температури; $E_{P,M}$ - енергія кристалічної решітки металу; $b \sim 0,25$ – константа.

Величина $b E_{P,M}$ характеризує внесок металу в енергію зв'язку М – Н.

Відповідно, крива залежність каталітичної активності від енергії кристалічної ґратки має вулканоподібний характер (рис. 1.4).

Енергія зв'язку М – Н також впливає на механізм розряду водню. Усі матеріали можна розділити на три групи: з низькою, середньою та високою енергією адсорбції атомарного водню.

Якщо енергія адсорбції атомів водню мала, то ймовірність зустрічі адсорбованих на поверхні атомів водню незначна і рекомбінації майже немає. Електрохімічна десорбція також неможлива через велике віддалення адсорбованих атомів від катода і малу величину щільності їхнього шару на ньому.

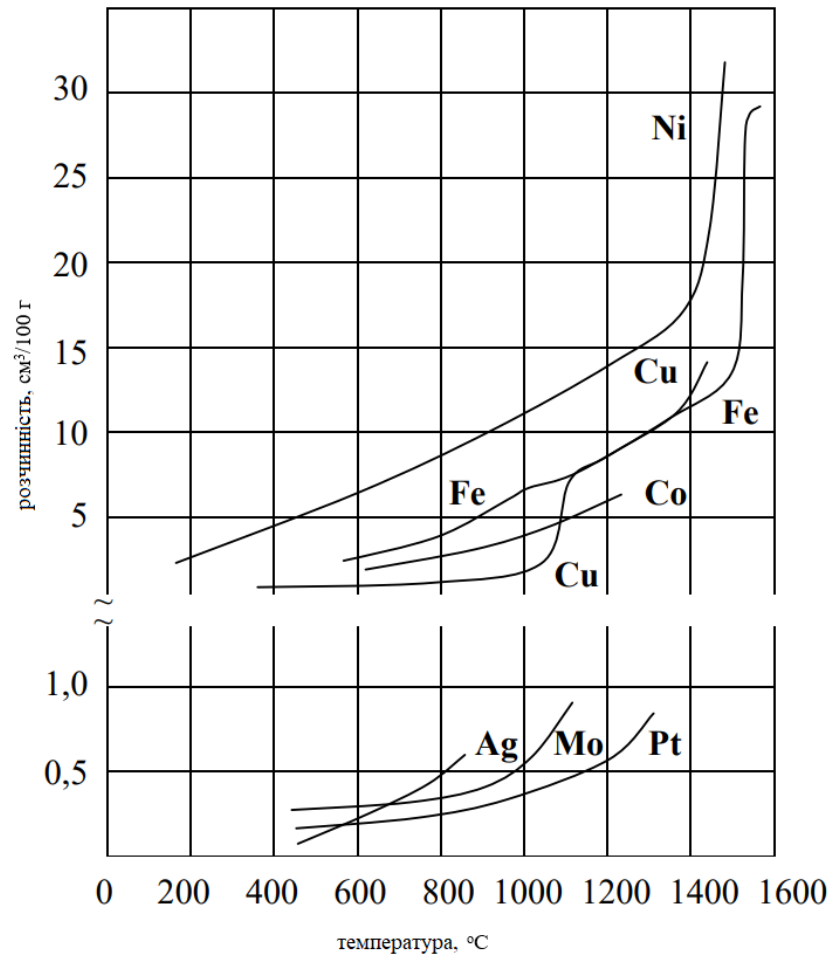


Рисунок 1.3 – Зміна з температурою розчинності водню у металах [8]

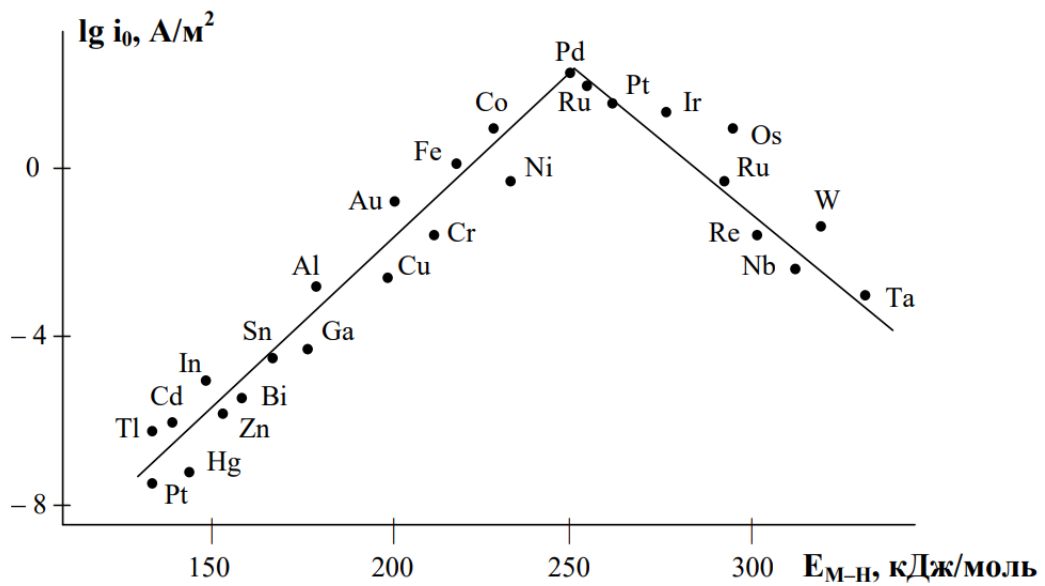
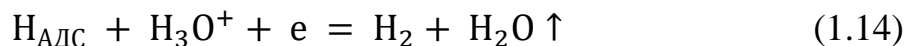


Рисунок 1.4 – Залежність логарифму густини струму виділення водню від енергії кристалічної ґратки [9]

У цьому випадку можливий повільний розряд іонів H^+ (або H_3O^+) з подальшою швидкою рекомбінацією атомів водню в прикатодному об'ємі електроліту. Швидкість розряду зростає в міру збільшення енергії адсорбції. Такий механізм характерний для металів з малою енергією адсорбції (Ag, Au, Zn, Cd, In, Hg, Pb, Tl), а також бінарних тугоплавких сполук з істотним внеском ковалентних хімічних зв'язків (бориди, карбіди, нітриди, силіциди).

У міру зростання енергії адсорбції збільшується густина шару адсорбованих атомів і починається процес поверхневої рекомбінації. Швидкість цього процесу при подальшому зростанні енергії адсорбції залишається приблизно постійною в разі, якщо поверхня катода бездефектна, або поступово сповільнюється, якщо адсорбція має місце, головним чином, на дефектах кристалічної ґратки і межах зерен полікристалу. Адсорбовані атоми перебувають все ще занадто далеко від поверхні катода, іони H_3O^+ , що наближаються до них, ще не можуть відірвати електрон і електрохімічна десорбція не відбувається. Це характерно для таких металів як Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Fe, Co і Ni.

При подальшому зростанні енергії адсорбції водню формується щільний адсорбований шар. Водень розряджається за механізмом електрохімічної десорбції:



Механізм електрохімічної десорбції характерний для металів з високою енергією адсорбції: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re. [17]

1.1.5 Дифузійні процеси масопереносу

Масообмін, або масоперенос, є складним процесом, що включає перенесення речовини в межах однієї фази, далі – перенесення речовини через поверхню розділу і її перенесення в межах іншої фази.

Перенесення речовини, що розподіляється в межах однієї фази, з основного об'єму потоку до межі його поділу з іншою фазою називають масовіддачею; процес перенесення речовини з одного потоку в основну масу іншої речовини через межу поділу фаз – масопередачею.

Швидкість масообмінних процесів часто обмежується молекулярною дифузією, тому процеси масопередачі іноді називають дифузійними процесами.

Рівняння, що формально описують дифузійне переміщення атомів у твердих тілах, були запропоновані Фіком [8].

Перший закон Фіка має вигляд:

$$I_i = -D_i \text{grad} \bar{C}_i \quad (1.15)$$

де I_i – густина потоку i -того компонента, моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$) або $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; D_i – коефіцієнт дифузії i -того компонента, $\text{м}^2/\text{с}$; $\text{grad} \bar{C}_i$ – градієнт його концентрації, моль/ м^4 або $\text{кг}/\text{м}^3/\text{м}$. Мінус відповідає додатньому значенню дифузійного потоку у напрямку зменшення концентрації [8].

У термодинаміці необоротних процесів чітко доводиться, що потік частинок у хімічному (концентраційному) полі визначається градієнтом хімічного потенціалу. Обчислення хімічного потенціалу для реальних систем створює певні труднощі, тому під час практичних розрахунків масообмінних процесів причиною дифузійного потоку компонента вважають наявність градієнта його концентрації. Водночас необхідно пам'ятати, що фазова рівновага не означає чисельної рівності вмістів кожного компонента, що розподіляється, у кожній із фаз. Слід зазначити, що перший закон Фіка є суто емпіричним і не розкриває природи дифузійних явищ.

Другий закон Фіка, що описує залежність концентрації від часу, безпосередньо впливає з першого з урахуванням закону збереження речовини. Збільшення концентрації частинок у деякому виділеному елементі

об'єму за відсутності сторонніх джерел можливе тільки за рахунок різниці потоків цих частинок, що входять і виходять з елемента об'єму, і описується формулою:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = -\text{div}I_i \quad (1.16)$$

Підставивши потік (1.15) в (1.16), отримаємо вираз для другого закону Фіка. У більшості практичних задач коефіцієнт дифузії вважається таким, що не залежить від концентрації, а отже, і координат. У цьому разі другий закон Фіка виражається рівнянням:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = D_i \nabla^2 C_i, \quad (1.17)$$

де $\nabla^2 = \text{div}(\text{grad})$ – оператор Лапласа.

У випадку простої одновимірної дифузії, коли градієнти концентрації та потоки спрямовані вздовж осі x , рівняння другого закону Фіка набуває вигляду:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (1.18)$$

Коефіцієнт дифузії D_i є фундаментальною характеристикою дифузійного середовища і відіграє надзвичайно важливу роль у теорії всіх дифузійних процесів. Ідеальна термодинамічна система являє собою ансамбль невзаємодіючих частинок, які дифундують у результаті хаотичних «блукань». Теорія хаотичних «блукань» спирається на суворі закони статичної механіки і досить добре розроблена. Тому коефіцієнт дифузії в цьому випадку може бути обчислений досить точно, що створює умови для розроблення теорії складніших дифузійних процесів.

Таким чином, коефіцієнт молекулярної дифузії D_i представляє собою фізичну константу, що характеризує здатність даної речовини проникати внаслідок дифузії у нерухоме середовище, яке не залежить від гідродинамічних умов, у яких протікає процес. Величина коефіцієнту молекулярної дифузії D_i являється функцією властивостей речовини, що розподіляється, та середовища, в яке воно дифундує, температури та тиску. Зазвичай D_i зростає зі збільшенням температури та зниженням тиску (для газів). У кожному конкретному випадку значення D_i визначають з експериментальних даних або за теоретичним або полуемпіричним рівнянням з врахуванням температури та тиску, при яких протікає дифузія.

Аналогічно з рівнянням процесу молекулярної дифузії, турбулентна дифузія описується рівнянням:

$$I_i = -\varepsilon_i \text{grad} \bar{C}_i \quad (1.19)$$

Тут ε_i – коефіцієнт турбулентної дифузії, котрий не являється фізичною константою; він залежить від гідродинамічних умов, які визначаються в основному швидкістю потоку та масштабом турбулентності.

Перенесення речовини разом з самим середовищем у напрямі, який співпадає напрямом загального потоку, описується рівнянням:

$$\vec{I}_1 = \vec{\omega} \bar{C}_1, \quad (1.20)$$

де $\vec{\omega}$ – швидкість руху потоку компонента, м/с.

Шляхом молекулярної дифузії речовина може переміщуватись лише у нерухомому середовищі. У рухомому середовищі речовина може переміщуватись як у результаті молекулярної дифузії, так і самим середовищем (конвективне перенесення) у напрямі його руху або окремими його частинками у різноманітних напрямках. У турбулентному потоці

перенесення речовини молекулярною дифузією відбувається переважно біля границі фази [15].

1.1.6 Основні методи дослідження параметрів масопереносу в металах

Експериментальні методи дослідження параметрів масопереносу в металах добре розроблені і полягають, в основному, з різних варіацій методів газопроникності і десорбції [12].

1) Метод газопроникності:

Метод проникності заснований на вивченні дифузії газу крізь зразок. Для проведення досліджень зазвичай використовується дифузійний осередок, розділений мембраною з досліджуваного матеріалу на дві камери: вхідну і вихідну. У деякий момент часу, який вважається за час початку експерименту, у вхідну камеру миттєво подається газ під тиском P . Далі реєструється процес проходження водню крізь зразок в часі (потік газу у вихідній камері). До реєстрованих параметрів відносяться: розподіл концентрації дифундуючої речовини по товщині мембрани, потік або кількість газу, який проходить. [10]

Якщо в резервуарі знаходиться газ при тиску P , то при вимірюванні швидкості проникнення газу крізь мембрану виявляється, що є якийсь час, званий часом запізнювання, після закінчення якого газ починає виходити з мембрани з постійною швидкістю. Час запізнювання у встановленні стаціонарного потоку визначається величиною коефіцієнта дифузії.

У дослідах по водневої проникності [11], зазвичай вимірюють потік $J(x_1; t)$ або кількість речовини

$$Q(x_1, t) = \int_0^t J(x_1, t) dt, \quad (1.21)$$

що продифундувала, на вихідній стороні діафрагми ($x = 1$), а потім з експериментально отриманих величин, розраховують параметри, що характеризують який-небудь процес в системі водень-метал.

Для визначення параметрів, що описують процеси в об'ємі металу (коефіцієнту дифузії D і розчинності C_s), краще всього створити такі умови, щоб дифузія була лімітуючою стадією, і процес проникнення описувався вирішенням рівняння Фіка [6] з граничними умовами 1-го роду.

Найчастіше для визначення D і C_s користуються рішенням задачі (1.1), або (1.10) з наступними крайовими умовами [12]:

$$\begin{aligned} C|_{t=0} &= 0, 0 \leq X \leq 1 \\ C|_{t \geq 0} &= S_0 = \partial \sqrt{P_0}, X = 0 \\ C|_{t \geq 0} &= 0, X = 1 \end{aligned} \quad (1.22)$$

Ясно, що нульові краєві умови виконуватимуться тим точніше, чим краще знегажена мембрана перед початком вимірювань і чим менше тиск водню над вихідною стороною мембрани.

2) Інтегральний варіант:

Вимірюється кількість газу, що пройшла через мембрану за час t . Кінетична крива описується наступним виразом:

$$\begin{aligned} Q(l, t) &= C_0 DS \left\{ \frac{4l}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt} - 2l \sum_{m=0}^{\infty} (2m+1) \cdot \operatorname{erfc} \left\{ -\frac{(2m+1)l}{2\sqrt{Dt}} \right\} \right\} = C_0 DS \left\{ \frac{t}{l} - \frac{1}{6D} - \right. \\ &\left. \frac{2l}{\pi^2 D} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp \left\{ -\left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 Dt \right\} \right\} \end{aligned} \quad (1.23)$$

де ряди в лівій частині швидко сходяться при малому часі, а в правій - при великих; l - товщина зразка; S - площа поверхні, D - коефіцієнт дифузії; t - час, C_0 - концентрація водню в приповерхневому шарі мембрани.

При великих часах встановлюється прямолінійна залежність потоку від часу, екстраполяція якої на осі абсцис дає на осі відрізок τ_3 , званий часом запізнювання у встановленні стаціонарного потоку. В рамках рішення цієї задачі τ_3 пов'язано з коефіцієнтом дифузії D і товщиною мембрани l простим співвідношенням:

$$D = \frac{l^2}{6\tau_3} \quad (1.24)$$

3) Диференціальний варіант:

Метод у якому реєструється зміна в часі потоку газу через мембрану [13].

Основне вирішення рівняння дифузії Фіка [6] для потоку за наявності граничних умов 1-го роду записується у вигляді:

$$Q(l, t) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{l^2}{4Dt}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{(2n+1)^2 l^2}{4Dt}\right\} \quad (1.25)$$

При великих часах досягається стаціонарне значення потоку, з якого може бути розрахована константа проникності.

Вивчення форми залежності $Q(l)$ дозволяє виділити ще ряд характерних крапок, пов'язаних з коефіцієнтом дифузії (рисунок 1.5). Факт збігу D , розрахованих по різних характеристичних часах, може бути використаний як критерій однорідності дифузійного середовища і можливості опису експериментальних умов крайовими умовами (1.10). Надійнішим і сучаснішим є метод випрямлення кривої встановлення стаціонарного потоку у функціональному масштабі.

Процедура випрямлення полягає в наступному. Відомо, що при виконанні граничних умов 1-го роду величина проникаючого потоку описується виразом:

$$\frac{Q}{Q_{\infty}} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 Dt}{l^2}\right) \quad (1.26)$$

Нехай є теоретична залежність:

$$F(U) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 u) \quad (1.27)$$

Будується такий функціональний масштаб, в якому залежність матиме вид прямої лінії. Кінетична крива проникності водню через металеву мембрану в звичайному і функціональному масштабі представлена на рисунку 1.5.

Для побудови експериментальної, нормованої на Q_{∞} кінетичної прямої в даному масштабі потрібно як аргументи залежності $F(U)$ підставити конкретні зміряні значення $Q(t)/q_{\infty}$. Отримана в результаті залежність $U(t)$ якщо експериментальна крива дійсно описується виразом (1.27), буде, очевидно, представляти собою пряму лінію з нахилом, тангенс якого рівний D/l_2 , з якого і визначається величина коефіцієнта дифузії.

Визначення коефіцієнтів дифузії методом лінеаризації істотно точніше і надійно, чим шляхом визначення часу запізнювання або інших характеристичних часів кінетичної кривої, оскільки в методі випрямлення використовуються всі точки кривої.

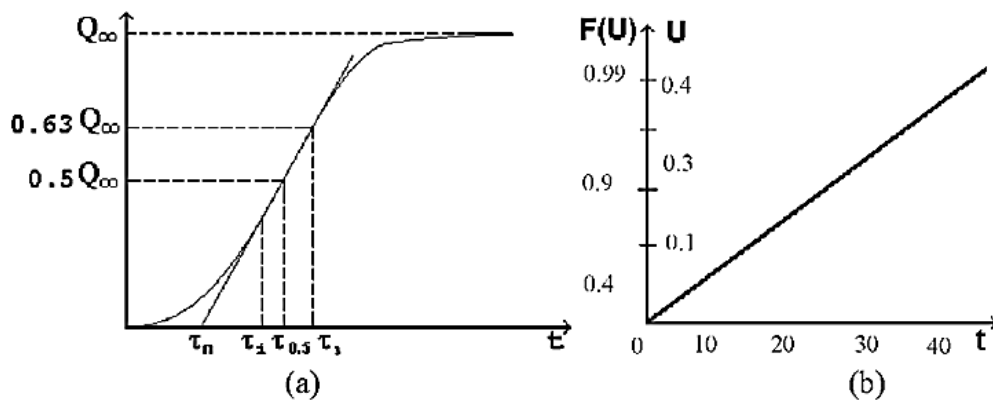


Рисунок 1.5 – Кінетична крива проникності водню через металеву мембрану в звичайному (а) і функціональному (б) масштабі [5]

Ще однією перевагою цього методу є можливість в процесі обробки даних індивідуального експерименту виявити його невідповідність умовам, визначеним граничним завданням 1-го роду, по відхиленому вигляду експериментальної кінетичної кривої у функціональному масштабі від лінійної залежності і, таким чином, виявити некоректність отриманих

результатів. Необхідно відзначити, що отримання прямолінійної залежності є необхідним, але не достатньою умовою адекватності граничного завдання (1.11) реальним процесам, що проявляють себе в експерименті.

Фізичний сенс крайових умов (1.22) полягає в існуванні миттєвого стрибка тиску і концентрації водню на вхідній стороні мембрани. Реальний процес встановлення тиску у вакуумній системі займає якийсь час. Крім того, при малих часах встановлення потоку можливий вплив інтегруючої дії вакуумної системи з боку виходу і вимірювального тракту. Ясно, що все це приводитиме до порушення граничних умов і додаткових помилок у визначенні коефіцієнта дифузії.

Розрізняють два режими проведення експериментів [14]: режим "прориву" і режим "відкачування". У останньому випадку, якщо після досягнення стаціонарного потоку в деякий момент часу видалити досліджуваний газ з вхідного боку мембрани, то залежність швидкості потоку на виході від часу (крива "відкачування") має вигляд:

$$Q_t = Q_\infty \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \exp \left\{ \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 Dt \right\} \quad (1.28)$$

Повна крива "прорив-відкачування" в диференціальному варіанті методу проникності описує спотворення прямокутного імпульсу концентрації нескінченної тривалості, що виникає при проходженні його через мембрану.

4) Імпульсний варіант методу проникності:

Заснований на реєстрації спотворення прямокутного імпульсу після проходження його крізь мембрану і описується формулою:

$$J = \frac{dQ(t)}{dt} = 2Q_\infty \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ (-1)^{n+1} \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 D \exp \left\{ - \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 Dt \right\} \right\} \quad (1.29)$$

Коефіцієнт дифузії водню в металі може бути знайдений за часом досягнення максимальної швидкості потоку:

$$D = \frac{l^2}{10.9t_m} \quad (1.30)$$

де $t_m = t_{\text{пер}}$ – час точки перегину на кривій $Q(t)$ в диференціальному варіанті методу проникності [11].

Перевага методу проникності полягає в можливості вимірювання в одному експерименті коефіцієнтів дифузії, розчинності і проникності. Кожен з перерахованих методів проникності може працювати в адсорбційно–десорбційних режимах, а також в режимі "прориву-відкачування". Метод дає можливість зміни напрямку потоку, коли вхідна і вихідна сторони мембрани міняються місцями.

Інтегральний варіант методу проникності є найвідчутнішим і самим інерційним. Диференціальний варіант є динамічнішим. Імпульсний варіант дозволяє скоротити час експерименту, оскільки немає необхідності чекати стаціонарного значення потоку, але в той же час він має найнижчу чутливість. Оптимальні характеристики має диференціальний варіант.

5) Десорбційний метод:

Метод десорбції заснований на вивченні процесів міграції домішки із зразка в навколишнє середовище. При цьому в процесі експериментів реєструється або зменшення кількості дифузванту в зразку, або збільшення його концентрації в робочій камері. У останньому випадку розрізняють інтегральний варіант вимірювання кількості газу, що виділився із зразка до моменту часу t , і диференціальний – вимірювання потоку газу із зразка в часі. Феноменологічна теорія методу аналогічна сорбційному методу, але можливості його набагато ширші. По-перше, варіюючи умови введення газу в зразок, можна отримувати різні концентраційні профілі і тим самим вивчати газовиділення при різному характері розподілу дифузванту за об'ємом зразка. В результаті можна підсилювати або послаблювати вплив на кінетику міграції приповерхневих шарів матеріалу, зокрема переходити від об'ємної дифузії до десорбції з поверхні. По-друге, десорбцію легко проводити в різних режимах:

ізотермічний або ізохронний відпал, ступінчастий, лінійний або пилкоподібний нагрів.

Зазвичай припускають, що газовиділення відбувається або шляхом дифузії, або шляхом десорбції першого або другого порядку. У дифузійному режимі процес газовиділення описується або рівняннями Фіка у разі класичної дифузії або рівняннями дифузії в дефективному середовищі. [15]

1.2 Проникність водню через метали

1.2.1 Елементарні процеси

Класична схема проникності, яку запропонував багато років тому Ванг [11], складається з п'яти стадій:

- 1) дисоціація молекул газу та хімічна адсорбція атомів на поверхні;
- 2) перехід атомів газу з поверхні під поверхню, тобто абсорбція;
- 3) транспорт атомів через перегородку із вхідного боку до вихідного, який у найпростішому випадку описується дифузією;
- 4) перехід атомів з під поверхні на поверхню на вихідному боці;
- 5) рекомбінація атомів на поверхні та десорбція молекул з неї на вихідному боці мембрани.

Ілюстрація схеми Ванга показана на рисунку 1.6. Ця схема вкрай примітивізована для полегшення опису процесів. Крім класичного процесу дисоціативної адсорбції на поверхні, інколи розглядають процеси прямої абсорбції атомів після дисоціації та прямої рекомбінації атомів з-під поверхні, минаючи хемосорбований стан, але необхідність введення цих процесів виправдана лише за вкрай високих тисків.

В умовах рівноваги схема Ванга призводить до відомої ізотерми Ленгмюра для адсорбції на поверхні та закону Сівертса [6] для абсорбції в об'ємі матеріалу $c_s = S \cdot p^{\frac{1}{2}}$, де c_s – рівноважна концентрація атомів газу у

металі, зануреному в молекулярний газ за тиску p , константа S називається розчинністю.

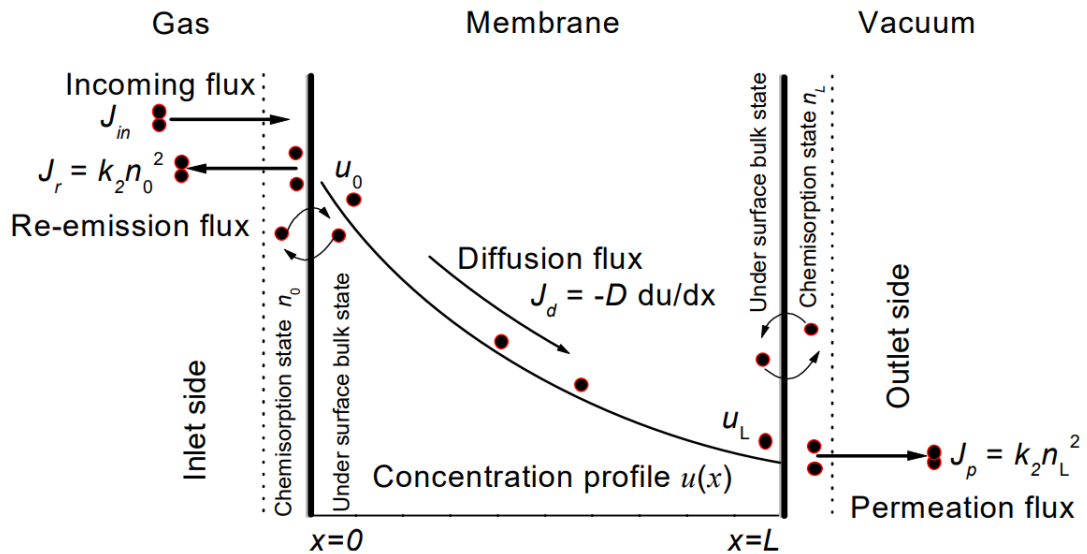


Рисунок 1.6 – Ілюстрація схеми Ванга. Показано потоки: вхідний адсорбційний потік, потік реемісії з вхідного боку і проникності з вихідного боку, потоки з поверхні під поверхню і назад на вхідному і вихідному боках і дифузійний потік усередині мембрани [6]

У задачах щодо проникності зазвичай передбачається (якщо не йдеться про радіаційно стимульовані процеси чи інші механізми транспорту частинок), що потоки частинок значною мірою термічно активовані, тобто залежать від величини енергетичних бар'єрів, які частинкам доводиться долати для елементарного стрибка, і температури. На рис. 1.7 показано в примітивній формі потенційну діаграму водню: зліва водень перебуває в молекулярному вигляді в газі, праворуч – в об'ємі металу, а в проміжку – в адсорбованому стані.

Переміщення атомів водню в кристалічних структурах у найпростішому простому випадку розглядається як випадкові стрибки атомом з одного рівноважного міжвузельного положення в інше через якийсь бар'єр, званий енергією активації для дифузії E_d . Концентрація описується відомим рівнянням дифузії з початковими і граничними умовами.

Сумісний математичний опис динаміки проникності з урахуванням цих п'яти стадій є дещо складним у деяких випадках, тому пізніше Алі-Хан [11] спростив розгляд, увівши умову локальної рівноваги між хемосорбованим станом на поверхні та абсорбованим станом безпосередньо під поверхнею. Це дало змогу записати швидкість десорбції як певний ефективний коефіцієнт рекомбінації K_{recomb} абсорбованих атомів помножений на квадрат концентрації з атомів під поверхнею $J_{\text{des}} = k_{\text{rec}} \cdot c^2$.

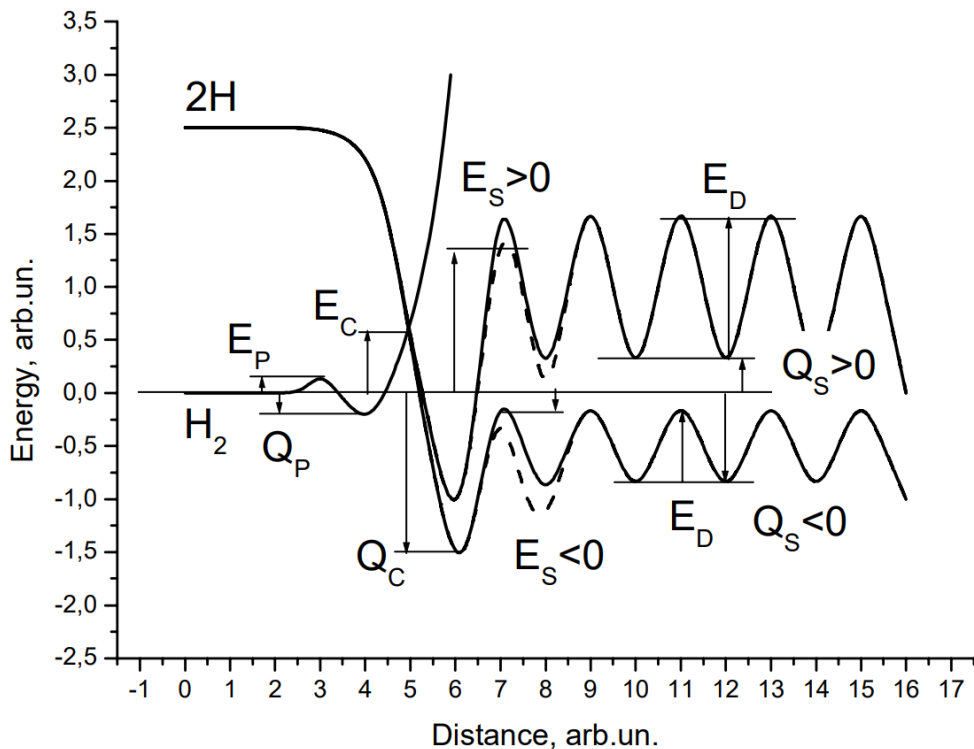


Рисунок 1.7 – Схематичне зображення залежності потенційної енергії атома водню від відстані перпендикулярно до поверхні металу

Відстань у довільних одиницях, що дорівнює $x = -1$, відповідає газу, $x = 4$ – фізсорбованому стану молекули, $x = 5$ – дисоціації молекули на два атоми, $x = 6$ – хемосорбованому стану атома на поверхні, $x = 8$ – атому водню в першому шарі під поверхнею металу, $x = 14$ – міжвузловому положенню в об'ємі металу. Показано енергії активації елементарних переходів між сусідніми станами E і теплоти рівноважних станів Q [13].

1.2.2 Стаціонарна проникність через одношарову мембрану

Проникність часто описують в одновимірному наближенні, оскільки в ньому найпростіше аналізувати основні закономірності, які якісно залишаються справедливими і для складніших геометрій. У найпростішому випадку, якщо немає зовнішніх полів, градієнта температури, неоднорідності матеріалу, дефектів та інших чинників, що ускладнюють розгляд, то проникність залежатиме від розчинності, дифузії та ефектів на поверхні (абсорбції та десорбції). У стаціонарному випадку, коли проникність поля деякого перехідного в часі режиму досягла максимального рівня, у мембрані встановлюється постійний за глибиною градієнт концентрації, який разом із коефіцієнтом дифузії власне і визначає величину проникаючого потоку.

Якщо записати рівняння балансу потоків на вхідній і вихідній сторонах мембрани з урахуванням потоків абсорбції, десорбції та дифузії, то можна отримати універсальне рівняння щодо концентрації на вихідному боці, нормованої на концентрацію Сівертса [7], яке зрештою дає величину проникаючого потоку, що дорівнює потоку десорбції з вихідного боку. У цьому рівнянні присутні два безрозмірні параметри, звані транспортними параметрами, які об'єднують усі основні параметри мембрани

$$W_{1,2} = \frac{k_{r1,2} S \sqrt{pL}}{D} \quad (1.31)$$

і параметр асиметрії мембрани $\gamma = \frac{W_1}{W_2}$. Тут k_r – ефективний коефіцієнт рекомбінації, S – розчинність, p – тиск газу, L – товщина мембрани, D – коефіцієнт дифузії.

Якщо обидва транспортні параметри багато більші за одиницю, то швидкості процесів на поверхні великі, а швидкість дифузії мала. У цьому випадку проникність лімітована дифузиею (diffusion limited regime – DLR). Якщо ж хоча б один транспортний параметр багато менше одиниці, то проникність лімітована однією з поверхонь: або адсорбцією на вхідній поверхні, або десорбцією з вихідної поверхні. В обох випадках це дві моди режиму, лімітованого поверхнею (surface limited regime – SLR).

У разі DLR (великі значення W), концентрація на вхідній стороні дорівнює Сівертсівській концентрації, а на вихідному боці - нулю, як показано на рис. 1.8. Проникаючий потік при цьому описується класичною формулою Річардсона [5]:

$$j = j_{DLR} = \frac{Dc_s}{L} = \frac{DS\sqrt{P}}{L} \quad (1.32)$$

У разі SLR концентраційні профілі плоскі, тож концентрація на вхідному боці та вихідному боці майже однакові, як показано на рис. 2.3 за малих W_2). Якщо десорбція на вихідному боці пригнічена, а адсорбція на вхідному боці йде швидко (випадок $\frac{K_1}{K_2} = 0,01$ на рис. 1.8), то по всій мембрані встановлюється концентрація, що дорівнює Сівертсівській. У зворотному випадку (наприклад $\frac{K_1}{K_2} = 100$ на рис. 1.8), концентрація у мембрані багато менша за Сівертсівську. У разі симетричної мембрани, коли обидві сторони однакові ($\frac{K_1}{K_2} = 1$ на рис. 1.8), квадрат концентрації дорівнює половині Сівертсівської [2] концентрації. Швидкість проникнення в SLR записується як

$$j = j_{SLR} = \left(\frac{1}{k_{r1}} + \frac{1}{k_{r2}}\right)^{-1} \cdot c_S^2 = \frac{k_{r1}k_{r2}}{k_{r1}+k_{r2}} \cdot PS^2 \quad (1.33)$$

На рис. 1.8 показано області існування дифузійно лімітованого режиму і двох мод режиму, лімітованого поверхнею. Між цими двома граничними режимами (DLR і SLR) принципова різниця. У DLR проникаючий потік не залежить від стану поверхні і пропорційний кореню з тиску. У SLR проникаючий потік не залежить від швидкості дифузії і пропорційний тиску. В обох граничних режимах в стаціонарі немає різниці, яка сторона мембрани є вхідною, а яка – вихідна. У області, яка є проміжковою між цими двома крайніми режимами, це не так.

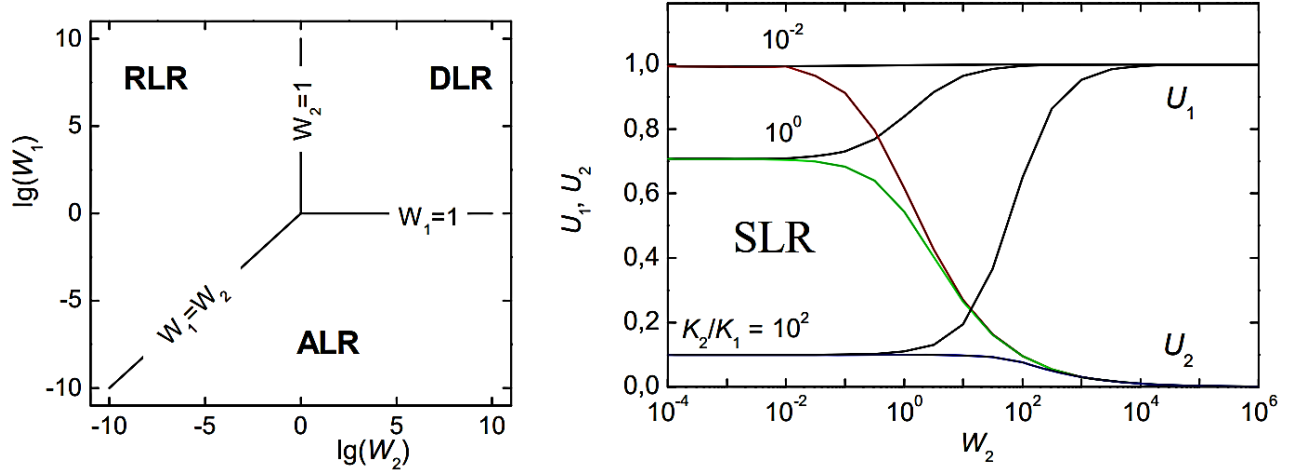


Рисунок 1.8 – Діаграма режимів проникності і три приклади (для трьох значень параметра асиметрії $\gamma = 0,01; 1; 100$) залежності безрозмірних концентрацій на вхідній і вихідній поверхнях $U_1 = C_1/C_S$ і $U_2 = C_2/C_S$ від транспортного параметра на вихідній стороні W_2 [6]

Для SLR характерний цікавий ефект. Якщо умови на вхідній і на вихідній поверхнях однакові, то половина атомів, що проникають у мембрану через вхідну поверхню, проходить через мембрану і десорбується з вихідного боку. В асиметричному випадку може виявитися, що майже весь вхідний потік проникає через мембрану, незалежно від її товщини.

Режим, лімітований поверхнею, часто експериментально спостерігається за низьких тисків, а дифузійний режим за високих тисків. При зміні тиску можна спостерігати перехід між режимами за зміною нахилу кривої $\lg(j) = f(\lg(p))$. У DLR проникаючий потік пропорційний кореню квадратному з тиску, а в SLR він пропорційний тиску.

Швидкість проникнення в DLR $j = j_{DLR}$ описується рівнянням Річардсона і є верхньою межею для мембрани із заданим коефіцієнтом дифузії через те, що сповільнення процесів на поверхні при відхиленні від DLR зменшує проникність. [17]

1.2.3 Динаміка проникнення через одношарову мембрану

Для знаходження часової залежності профілю концентрації і потім проникаючого потоку необхідно розв'язувати рівняння дифузії з граничними умовами, до яких входять потоки абсорбції, десорбції та дифузії. Аналітичне розв'язання можливе у двох граничних випадках.

Тимчасова залежність для проникаючого потоку в DLR відома як формула Дайнеса [17]:

$$j = \frac{DS\sqrt{P}}{L} \left[1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp \left(-\frac{D}{L^2} \pi^2 m^2 t \right) \right] \quad (1.34)$$

У SLR концентрації на вході та виході рівні. У цьому випадку немає необхідності розв'язувати задачу про дифузію, а достатньо розглянути баланс частинок у мембрані. Це дає наступне рішення:

$$j = \frac{k_{r1}k_{r2}}{k_{r1}+k_{r2}} \cdot PS^2 \operatorname{th} \left(\frac{S\sqrt{P}\sqrt{k_{r1}(k_{r1}+k_{r2})}}{L} t \right) \quad (1.35)$$

Аналітичні вирази для проникаючих потоків у DLR справедливі, якщо обидва транспортні параметри великі, тобто, якщо $W_1 \gg 1$ і $W_2 \gg 1$. У SLR вони справедливі, якщо хоча б один транспортний параметр малий, тобто якщо $W_1 \ll 1$ або/та $W_2 \ll 1$. У проміжних режимах ($W \approx 1$) аналітичні формули дають хибний опис проникаючого потоку, і для знаходження рішення потрібно користуватися чисельними методами.

Для несиметричної мембрани в DLR мають одночасно задовольнятися дві умови якщо $W_1 \gg 1$, $W_2 \gg 1$. Виявляється, що для виконання умов DLR особливо важливо підтримувати чистоту вихідної поверхні мембрани. У разі SLR умова $W \ll 1$ потрібна тільки для одного з двох транспортних параметрів, другий при цьому може набувати досить великих значень. У стаціонарному режимі аналітичні вирази можуть давати правильний

результат, навіть якщо аналітичні залежності потоку від часу дають невірний результат.

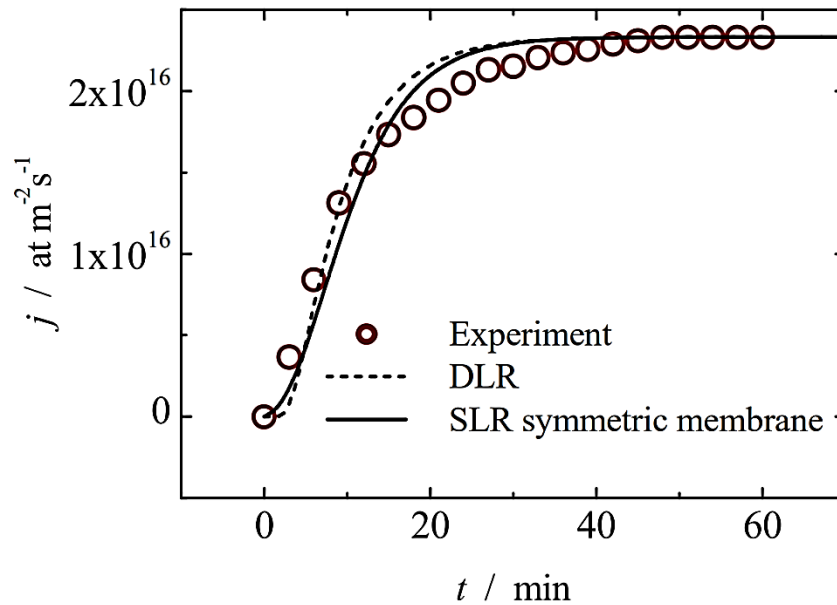


Рисунок 1.9 – Тимчасові залежності проникаючого потоку. Точки – експеримент із ванадієм. Суцільна крива – розрахунок для режиму, лімітованого поверхнею. Пунктирна крива – розрахункова підгонка (розчинність і коефіцієнт дифузії як підгоночні параметри) за формулою для режиму, лімітованого дифузиею [14]

Цікаво, що, незважаючи на те, що залежності проникаючого потоку від часу різні, їхні форми дуже схожі, і відрізняються вони лише часовим масштабом і величиною потоку. Досить яскравий приклад наведено на рис.1.9. На ньому показано експериментальні точки, отримані для ванадію, який має демонструвати типовий випадок режиму, лімітованого поверхнею, і дві розрахункові криві: одна для SLR, а інша для DLR, отримані формальною підгонкою параметрів. Видно, що вони схожі. Тобто згода кривої проникності з якимось аналітичним рішенням не є свідченням виконання одного з двох режимів проникності.

Таким чином, за формою кривої проникності або нагромадження важко судити про те, чи задовольняє експеримент умовам DLR або SLR, чи проникність відбувається в якомусь проміжному між ними режимі.

1.2.4 Визначення коефіцієнта дифузії

Експерименти з проникності часто використовують для визначення коефіцієнта дифузії та розчинності водню в металах. Це можна робити тільки в умовах, які відповідають вимогам дифузійно-лімітованого режиму. Для контролю над виконанням цього режиму рекомендується проводити вимірювання залежності величини стаціонарного проникаючого потоку від тиску. Якщо ця залежність – коренева, то експеримент задовольняє умовам DLR. Якщо ні, то значення коефіцієнта дифузії, визначені з такого експерименту, будуть нижчими за значення істинного коефіцієнта дифузії. У граничному випадку режиму SLR, який найхарактерніший за низьких тисків, проникність не залежить від коефіцієнта дифузії, і експерименти з його визначення взагалі втрачають сенс.

Дифузійний режим вимагає великих значень транспортного параметра, тобто порівняно високих тисків, великої товщини, низького коефіцієнта дифузії, чистої поверхні і позитивної або злегка негативної теплоти розчинення.

Зручним способом вимірювання коефіцієнта дифузії є вимірювання кількості частинок, що пройшли через мембрану, від часу. Цю величину вимірюють або використовуючи будь-які характерні точки на залежності проникаючого потоку від часу, або за характерними особливостями на залежності кількості водню, що пройшов через мембрану, від часу. Зазвичай проникаючий потік вимірюють в експериментах, у яких вихідний об'єм відкачується, і залежність $j(t)$ іноді називають кривою проникності. Кількість частинок, що пройшли, зазвичай вимірюють в експериментах, у яких вихідний

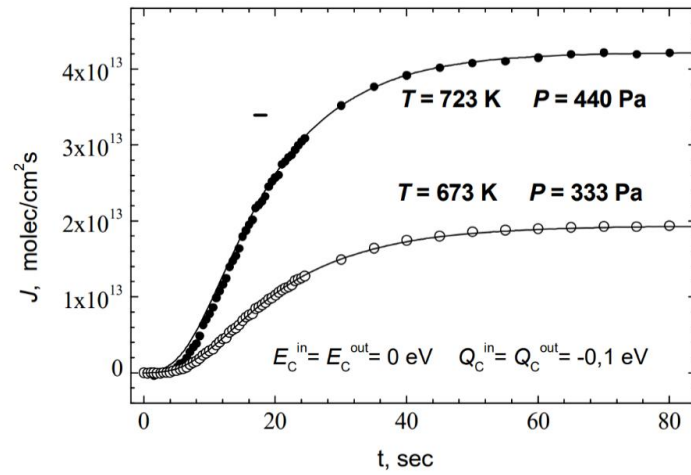
об'єм замкнутий, і залежності тиску у вихідному об'ємі від часу часто називають кривими накопичення.

Наприклад, за великих часів крива накопичення лінійно зростає в часі. Нахил цієї прямої за формулою Річардсона пропорційний добутку коефіцієнта дифузії на розчинність, а точка перетину цієї прямої з віссю часу дає так званий час затримки t_0 , за яким визначається коефіцієнт дифузії.

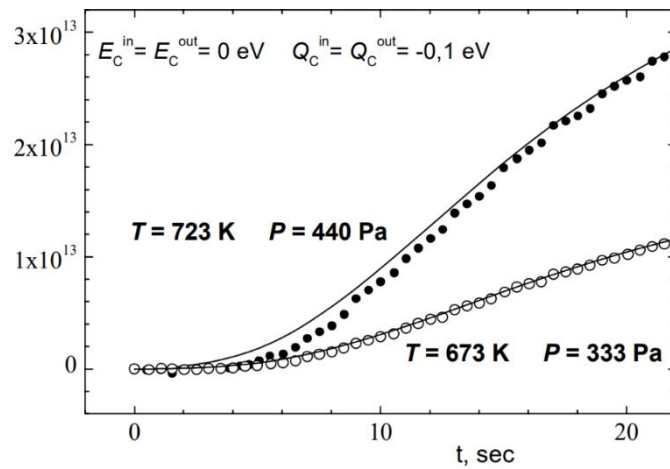
$$t_0 = \frac{L^2}{6D} \quad (1.36)$$

Таким чином, якщо ці експерименти проводити за різних температур, то з них можна знайти температурні залежності і коефіцієнта дифузії, і розчинності. Побудувавши ці значення в логарифмічному масштабі залежно від зворотної температури можна знайти енергії активації для дифузії та теплоти розчинення. Криві, побудовані в такому масштабі, називаються Арреніусівськими [2] залежностями, і якщо температурна залежність є експоненціальною, що характерно для термічно активованих процесів, то Арреніусівські залежності є прямими лініями.

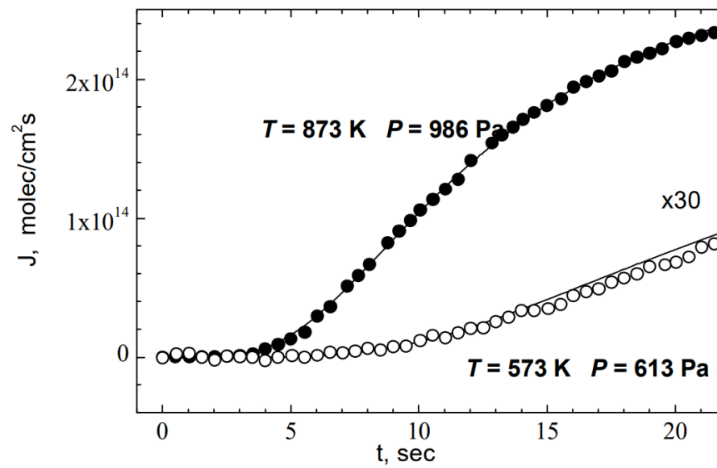
Якщо поверхня починає відігравати помітну роль в експериментах з проникності через матеріали, які мають демонструвати DLR, то це може призвести до помилок у визначенні коефіцієнта дифузії та розчинності. У цьому випадку потрібно враховувати не тільки дифузію, а й процеси на поверхні. На рис. 1.10 наведено приклад порівняння експериментальних кривих, виміряних для сталі F82H, яка повинна демонструвати DLR, з розрахунковими кривими, отриманими для DLR (рис. 1.10, а, б) і в проміжному режимі між DLR і SLR (рис. 1.10, в). Видно, що DLR дійсно дуже добре описує криву загалом (рис. 1.10, а), проте в області малих часів (рис. 1.10, б) є дуже невелика відмінність між експериментом і розрахунком.



a



б



в

Рисунок 1.10 – Приклад експериментальних кривих проникності водню через сталь F82H і розрахунку, виконаного в DLR (а, б) і в проміжному режимі між DLR і SLR (в) [11]

Ця відмінність спостерігається в низці експериментів і слугує приводом для обговорення в рамках різного роду моделей, пропонованих для цього. Причина такої відмінності, однак, може бути набагато прозаїчнішою: вона повністю зникає, якщо врахувати вплив ефектів на поверхні (рис. 1.10, в).

1.2.5 Проникність через багат шарові мембрани

Багат шарові мембрани часто зустрічаються на практиці. У кожному з шарів є свої значення D_i і S_i , а на границі між ними концентрації зазнають розриву, зумовленого відмінністю розчинності. У стаціонарі потоки через усі шари однакові. На зовнішніх кордонах умови записуються також як і для одно шарових мембран.

Так само як і для одно шарових мембран, можна ввести два транспортні параметри, які визначають режим проникності $V_1 = 2K_{a1}\sqrt{P}\sum_{i=1}^n \frac{l_i}{D_i S_i}$, $V_n = 2K_{an}\sqrt{P}\sum_{i=1}^n \frac{l_i}{D_i S_i}$ і параметр асиметрії $\gamma = \frac{V_n}{V_1}$. Тут l_i - товщини шарів, K_{a1} - коефіцієнт абсорбції на вхідній стороні, K_{an} - коефіцієнт абсорбції на вихідному боці. У багат шарових мембранах також можливі DLR і SLR режими, і умови для них у термінах V такі самі, як для одно шарових мембран у термінах W . В одно шаровій мембрані параметр асиметрії залежить тільки від параметрів, що характеризують стан вхідної та вихідної поверхонь. У багат шаровій же мембрані до нього входять також коефіцієнти дифузії та розчинності в першому (вхідному) і останньому (вихідному) шарах.

Стаціонарні проникаючі потоки в граничних режимах записуються у вигляді

$$J_{DLR} = \left(\sum_{i=1}^n \frac{l_i}{D_i S_i \sqrt{P}} \right)^{-1} \quad (1.37)$$

$$J_{SLR} = \frac{2K_{a1}K_{an}P}{K_{a1}+K_{an}} \quad (1.38)$$

Проникність у DLR не залежить від властивостей поверхні, а в SLR не залежить від властивостей внутрішніх шарів. В обох випадках перестановка внутрішніх шарів мембрани не впливає на проникаючий потік. Перестановка внутрішнього і зовнішнього шару може призвести до зміни характеристик поверхні та зміни режиму проникності. Арреніусівські [2] залежності для проникаючого потоку через багат шарові мембрани мають складний вигляд. Найпростіші приклади для тришарової мембрани показано на рис. 1.11.

Залежно від характерних значень енергій активації дифузії, десорбції та теплот розчинення, проникаючий потік може зростати з температурою, убувати з температурою або мати максимум за деякої температурі. У будь-якому випадку Арреніусівська залежність проникаючого потоку складається з декількох відрізків, кожен з яких відповідає будь-якій стадії, що лімітує: дифузії через один із шарів, або абсорбції чи десорбції з поверхні на вхідному чи вихідному боці.

Кожна із цих ділянок Арреніусівської кривої добре описується як проникність через одношарову мембрану, що складається з шару, який лімітує проникність у багат шаровій мембрані. Дифузія лімітує проникність за високих температур, а процеси на поверхні - за низької температурі. Чи спостерігається в експерименті перехід від DLR до SLR для заданої мембрани, це лише питання про температуру, необхідну для цього.

В експерименті зазвичай спостерігається, що проникність зростає з температурою, проте розрахунок передбачає, що в DLR можливе і зменшення проникності зі зростанням температури. Настільки рідкісне явище можна очікувати, якщо сума енергії активації для дифузії, яка завжди позитивна, і теплоти розчинення, яка може бути як позитивною, так і негативною, менша за нуль.

Використовуючи підхід до опису проникності через багат шарові мембрани, можна отримати рівняння для мембран із властивостями, що безперервно змінюються за глибиною, якщо спрямувати товщину шарів до нуля.

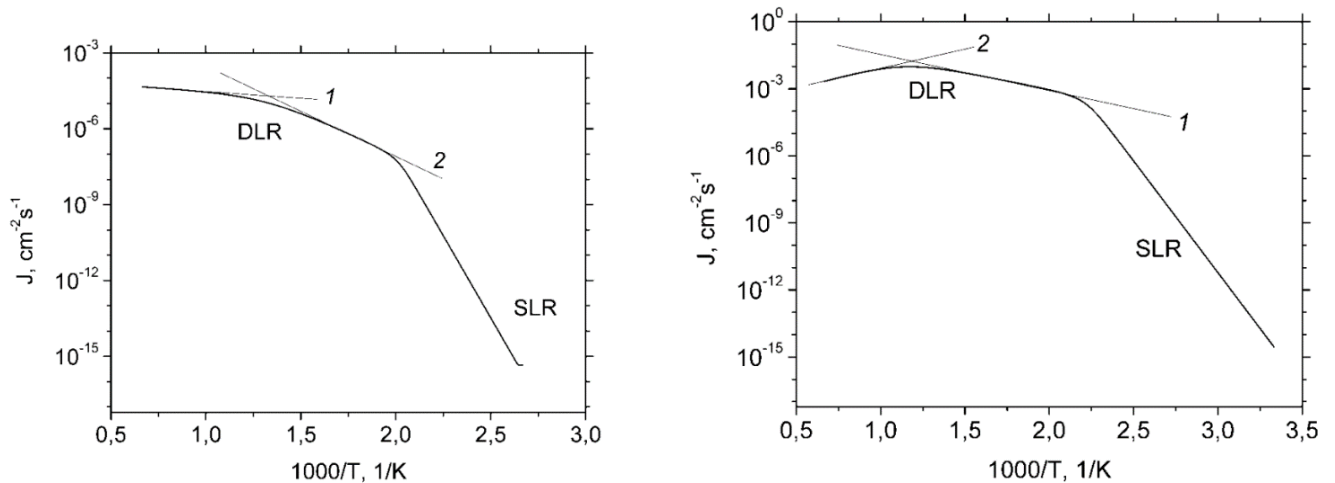


Рисунок 1.11 – Приклад розрахунку стаціонарного проникаючого потоку через тришарову мембрану. Температурна залежність складається з трьох ділянок, на кожній з яких проникність лімітована або дифузією через один із шарів, або процесами на поверхні [19]

Опис багат шарових мембран виявляється корисним під час розгляду захисних бар'єрів на конструкційних матеріалах, створених для зменшення проникності водню. Для характеристики ефективності захисних шарів використовується так званий коефіцієнт зниження проникності (permeation reduction factor – PRF), який визначається як відношення проникності через перегородку без покриття до проникності через перегородку із захисним покриттям. [11]

Перестановка шарів у мембрані може змінити кількість атомів водню в ній, навіть якщо проникність при цьому не змінюється. У окремому випадку створення захисних бар'єрів, зменшення проникності може призвести до істотного збільшення кількості водню в мембрані, наприклад, якщо захисні бар'єри створюють на вихідному боці перегородки.

Стосовно захисних бар'єрів від витоків тритію в термоядерних реакторах, наприклад, це неприйнятно.

1.2.6 Вплив шорсткості поверхні

Шорсткість поверхні - один із факторів, який може впливати на проникність водню через твердотільні перегородки. Шорсткість можна врахувати, якщо ввести параметр $\sigma = \frac{A}{A_0}$, який іноді називають коефіцієнтом шорсткості, де A – дійсна площа поверхні мембрани, A_0 - геометрична площа поверхні і для обчислення швидкостей абсорбції та десорбції потрібно взяти добутки ($K_a = \sigma k_a$) і ($K_r = \sigma k_r$). У цьому випадку можна використовувати одновимірну модель, аналогічну найпростішій моделі одношарової мембрани, яку розглянули вище.

Для аналізу специфічних особливостей різних рельєфів потрібно розв'язувати тривимірну задачу, що враховує ці особливості. Як найпростіший приклад можна розглянути систему чотирикутних пірамід на поверхні, розбити мембрану на елементарні об'єми, записати рівняння балансу частинок у них і розв'язати систему рівнянь чисельно.

Розрахунки в тривимірній (3D) моделі, показаній на рис. 1.12, свідчать, що у випадку, коли характерні розміри рельєфу на поверхні набагато менші за товщину мембрани, лінії рівної концентрації в DLR викривлені тільки всередині виступів і в безпосередній близькості від них, а в SLR концентрація приблизно однакова по всій мембрані, зокрема в ділянці поверхневої шорсткості. Проте, вже на невеликих відстанях від поверхні концентрації, розраховані за тривимірною моделлю, стають близькими до концентрації, розрахованої за одновимірною моделлю. Це призводить до того, що одновимірна модель непогано описує проникність через перегородку, якщо коефіцієнти абсорбції та десорбції в ній помножити на коефіцієнт шорсткості поверхні.

Однаковий ступінь шорсткості σ можна отримати різними способами, змінюючи геометрію поверхні. При цьому проникаючий потік у DLR змінюється слабо, а в SLR не змінюється взагалі, якщо σ залишається

незмінною. Певний вплив може чинити зміна середньої товщини мембрани при зміні висоти рельєфу.

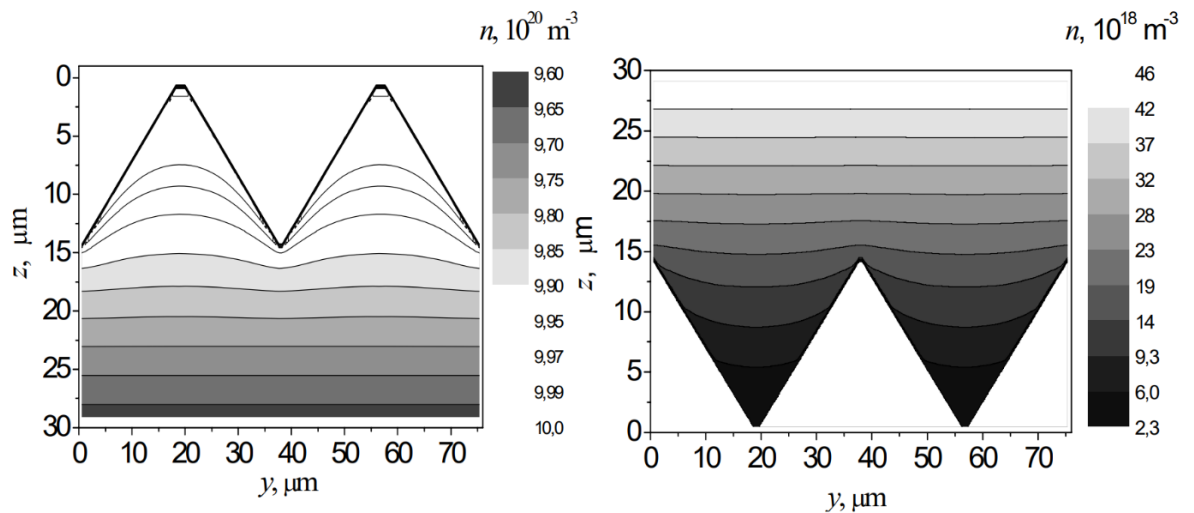


Рисунок 1.12 – Приклад тривимірної поверхні в розрахунках проникності і профілі рівної концентрації поблизу вхідної та вихідної поверхні [9]

Одновимірна модель дає хорошу згоду з тривимірною моделлю не тільки в стаціонарному режимі, а й у перехідних режимах, тому її цілком можливо використовувати для аналізу впливу шорсткості на динаміку проникності. У дифузійному режимі форма кривої проникності й абсолютні значення не залежать від шорсткості, як на вхідній, так і вихідній поверхні взагалі. У SLR збільшення шорсткості, як на вхідній, так і на вихідній поверхні, завжди веде до збільшення проникаючого потоку. Форма кривої проникності при цьому змінюється: збільшення шорсткості на вході дещо прискорює проникнення в метал і проникнення через перегородку.

Зміни проникності та накопичення, пов'язані з шорсткістю, аналогічні змінам, пов'язаним із коефіцієнтами абсорбції та рекомбінації. У режимі DLR накопичення водню не залежить від шорсткості σ .

У режимі SLR шорсткість на вхідному боці та вихідному боці призводить до збільшення накопичення водню за рахунок збільшення абсорбційного потоку. Одночасно це призводить і до зростання проникаючого

поток. Шорсткість на вихідному боці (за постійного абсорбційного потоку) призводить до збільшення проникаючого потоку і зниження накопичення водню.

Зокрема, якщо поверхню спочатку гладкої SLR мембрани зробити шорсткою, то проникність збільшиться в $\frac{2\sigma}{\sigma + 1}$ разів незалежно від того, який бік стає шорстким, а якщо шорстким стають обидва боки, то проникність збільшується в σ разів.

1.2.7 Вплив тріщин у захисному шарі

Для запобігання проникненню ізотопів водню через матеріали використовують різноманітні бар'єрні шари. Бар'єром є або оксидний шар, або інше покриття. Очікуваний коефіцієнт зменшення проникності за рахунок використання бар'єрних шарів становить близько 10000. Проте реально ця величина не перевищує 100 і може зменшуватися до 10. Однією з причин різкого зниження бар'єрного ефекту може бути наявність тріщин у матеріалі покриття.

Якщо припустити, що матеріал захисного шару абсолютно непроникний для водню, проте в ньому є тріщини або інші недосконалості, які дають змогу молекулам водню проникати через них і потім у конструкційний матеріал, то в цьому разі проникність водню залежатиме від частки відкритої поверхні в тріщинах $\alpha = \frac{S_{open}}{S_m}$.

Ситуацію з тріщинами можна розглядати також як ситуацію з рельєфом. Можна або розв'язувати тривимірну задачу чисельно, або розглянути одновимірну задачу, в якій коефіцієнти абсорбції та рекомбінації на поверхні з тріщинами зменшено в $1/\alpha$ разів.

Якщо відстані між тріщинами багато менші за товщину мембрани, то одновимірною задачею дає досить гарне наближення. На рис. 8 показано приклад тривимірної моделі мембрани з тріщиною і приклад контурів рівної

концентрації під поверхнею на різних глибинах для випадку, коли покриття організовано на вхідній стороні.

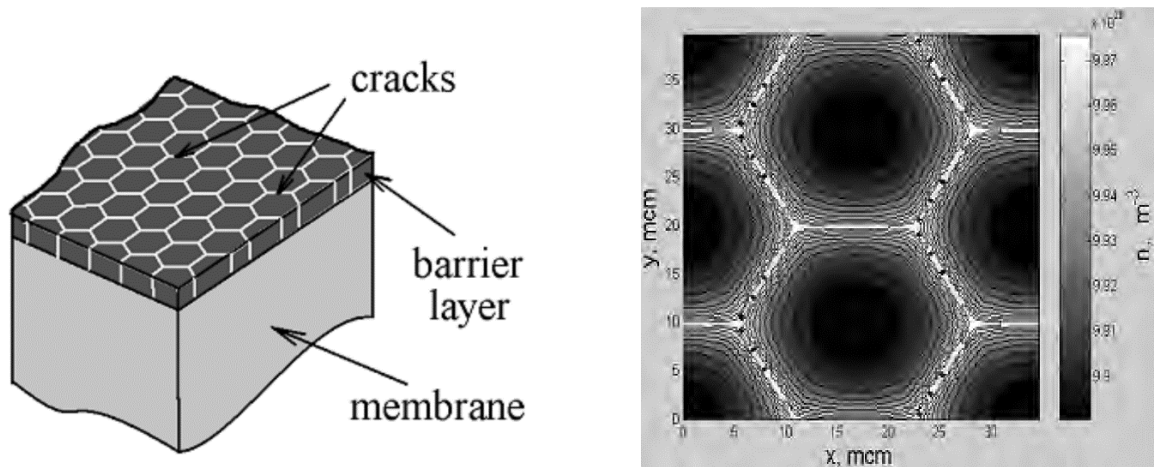


Рисунок 1.13 – Тривимірна модель мембрани з покриттям із тріщинами і контуру рівної концентрації під поверхнею [16]

У рамках тривимірного чисельного розрахунку виявляється, що для DLR перепад концентрації між зонами, відкритими для абсорбції з газу, і зонами, що перебувають під захисним покриттям, малий, а в разі SLR цей перепад взагалі непомітний. Майже рівномірний розподіл концентрації поблизу вхідної поверхні робить правомірним використання одновимірного наближення.

Зокрема, якщо покриття організовано на вхідній стороні, то розглянувши баланс потоків частинок у голій і захищеній мембрані, можна знайти коефіцієнт зменшення проникності PRF. У випадку SLR, він дорівнює $\frac{\alpha+1}{2\alpha}$, а у випадку DLR він дорівнює

$$\alpha \frac{\left[(1+4W^2)^{\frac{1}{2}} - 1 \right]}{\left[(1+4\alpha^2 W^2)^{\frac{1}{2}} - 1 \right]}, \quad (1.39)$$

де W - транспортний параметр незахищеної симетричної мембрани. За додаткової умови $\alpha W \ll 1$ (α прагне до нуля) PRF у DLR прагне до $1/\alpha W$.

На рис. 1.14 показано сімейство залежностей коефіцієнта зменшення проникності від ступеня розтріскування поверхні для різних значень транспортного параметра мембрани, що захищається.

Зі збільшенням ступеня розтріскування α проникаючий потік через мембрану із захисним шаром зростає і в кінцевому підсумку стає таким самим, як і через незахищену мембрану, тобто захисне покриття перестає відігравати свою роль ($PRF = 1$). Найшвидше (за малих α) деградація захисних властивостей відбувається, якщо мембрана, що захищається, працює в DLR режимі ($W \gg 1$). Наприклад, за $W = 10^4$ коефіцієнт придушення проникності становить лише близько 10 вже за $\alpha = 10^{-5}$, за $\alpha = 10^{-4}$ він зменшується приблизно до 2, а за $\alpha = 10^{-3}$ ефективність захисного бар'єру практично зводиться до нуля, так що захищена мембрана майже не відрізняється від незахищеної.

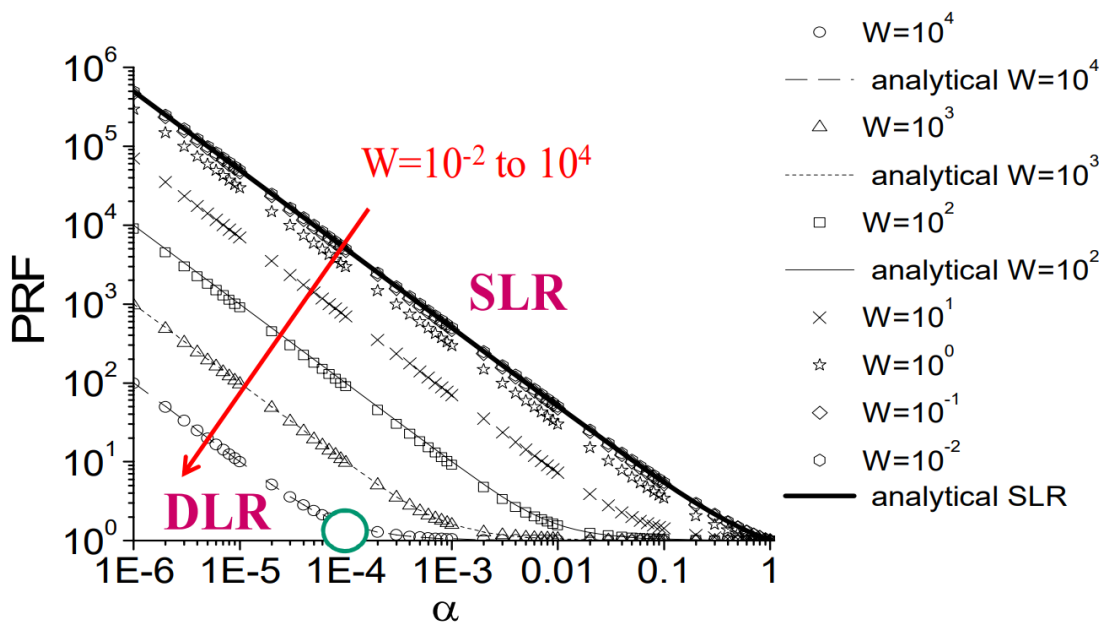


Рисунок 1.14 – Сімейство залежностей коефіцієнта зменшення проникності від ступеня розтріскування поверхні для різних значень транспортного параметра мембрани, що захищається.

Символи – розрахунок за тривимірною моделлю, лінії – розрахунок за аналітичною моделлю. Транспортний параметр змінюється від 10^{-2} (максимальні значення PRF у SLR) до 10^4 (мінімальні значення PRF у DLR) [20]

1.2.8 Проникність при наявності дефектів

Традиційний підхід до опису впливу дефектів на проникність полягає в тому, що дефекти розглядаються як центри захоплення атомів, що дифундують, що призводить до накопичення водню в них і уповільнення його проникнення через перегородку.

Захоплення водню дефектами можливе, якщо потенційна енергія атома водню в ділянці дефекту менша, ніж у звичайному міжвузельному положенні. Різниця між енергією атома в нормальному положенні і в дефекті називається енергією зв'язку атома водню в дефекті E_b , а енергія активації для виходу з дефекту дорівнює сумі енергії зв'язку та енергії активації для дифузії $E_t = E_b + E_d$, якщо не існує додаткових бар'єрів для переходу між зв'язаним і незв'язаним станами.

Зміну концентрації в дефектах записують по-різному, але ідеологія цього запису завжди однакова. Концентрація зростає за рахунок дифузійного припливу в дефекти з міжвузлів (цей член пропорційний коефіцієнту дифузії, концентрації водню в міжвузлах та кількості порожніх дефектів) та зменшується за рахунок виходу атомів з дефектів шляхом подолання бар'єру E_t (цей член пропорційний концентрації атомів водню в дефектах та швидкості стрибків з них). Один із видів запису зміни концентрації в дефектах:

$$\frac{dc_t}{dt} = 4\pi R \left[(n_t - c_t) \cdot c \cdot D_0 e^{\frac{-E_d}{kT}} - c_t \cdot \mu n_a D_0 e^{\frac{-E_d}{kT}} \right], \quad (1.40)$$

де c - концентрація в розчині, n_t - концентрація дефектів, c_t - концентрація в дефектах. Перший доданок описує захоплення в дефекти, а другий - вихід водню з дефектів.

Якщо характерний час заповнення пасток воднем (що дорівнює характерному часу стрибка на одну міжвузельну відстань) і характерний час виходу атомів водню з пасток набагато менший за характерний дифузійний час, то можна вважати, що в будь-який момент існує локальна рівновага між захопленими і вільними атомами водню, тобто потоки атомів водню в дефекти і з дефектів приблизно рівні. У цьому разі значення концентрації захоплених у пастки атомів водню визначається у кожній точці простору співвідношенням:

$$c_t = \frac{n_t c}{n_q + c}, \quad (1.41)$$

де $n_q = \mu n_a e^{\frac{-E_b}{kT}}$. Якщо енергія зв'язку водню з пасткою велика, то $n_q \ll c$ і $c_t = n_t$, тобто всі пастки будуть заповнені. Якщо енергія зв'язку мала, то $n_q \gg c$, і концентрація захопленого в пастки водню пропорційна концентрації вільного водню:

$$c_t = \frac{n_t c}{n_q} \quad (1.42)$$

Рівняння дифузії в полі дефектів зазвичай записується у вигляді:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial c_t}{\partial t} \quad (1.43)$$

Якщо вважати, що дефекти рівномірно розподілені по всій товщині матеріалу і в кожній точці простору існує локальна рівновага між вільним і зв'язаним воднем, то:

$$\frac{dc}{dt} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (1.44)$$

де D_{eff} - ефективний коефіцієнт дифузії в полі пасток, що дорівнює

$$D_{\text{eff}} = D \left(1 + \frac{n_t}{n_q}\right)^{-1} = D \left[1 + \frac{n_t}{n_a} \cdot \frac{1}{\mu} \exp\left(\frac{E_b}{kT}\right)\right]^{-1} \quad (1.45)$$

Таким чином, рівняння дифузії в полі дефектів переписано у вигляді звичайного рівняння дифузії, у якому замість нормального коефіцієнта дифузії вільного водню по міжвузлях стоїть ефективний коефіцієнт дифузії, який менший за звичайний коефіцієнт D за рахунок захоплення водню в пастки в процесі перенесення атомів від вхідної до вихідної сторони перегородки. Важливо зазначити, що це рівняння справедливе, тільки якщо концентрація водню в розчині і ступінь заповнення пасток воднем малі.

Такий опис транспорту водню в полі дефектів із використанням D_{eff} можна назвати моделлю ефективного коефіцієнта дифузії. Він був запропонований Мак-Набом [5] і Фостером [6] і широко використовується для випадків, коли роль дефектів, які є пастками для водню, істотна.

Під час експериментального визначення коефіцієнта дифузії, наприклад за часом затримки, часто спостерігається злам на Арреніусівських [2] залежностях, як показано на рис. 1.15. За низьких температур дефекти активно захоплюють водень, і вимірювана в експерименті уявна енергія активації для дифузії, що вимірюється в експерименті, відповідає енергії активації ефективного коефіцієнта дифузії, що дорівнює $E_t = E_b + E_d$. За високих температур дефекти не утримують водень, і не впливають на дифузію, яка відбувається з нормальною енергією активації E_d . Слід звернути увагу на те, що тут можлива помилка, пов'язана з тим, що за низьких температур дефекти можуть опинитися в стані, близькому до насичення воднем, і в цьому випадку умова застосовності наближення Мак-Наба і Фостера може не виконуватися, а значення E_t , обчислене за нахилом $\ln D_{\text{eff}} \frac{1}{T}$, буде заниженим.

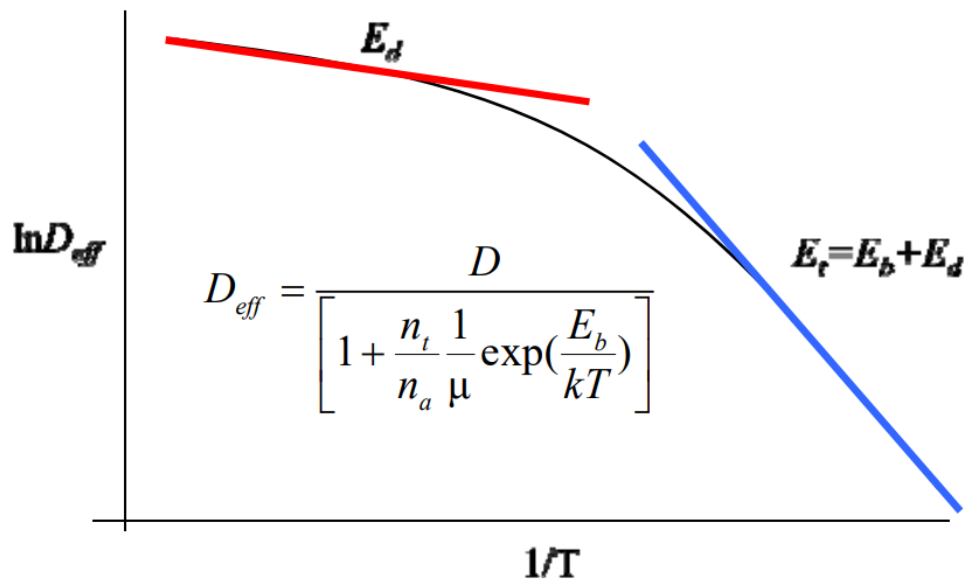


Рисунок 1.15 – Схематичне зображення Арреніусівської залежності коефіцієнта дифузії. Показано дві температурні області, в яких вплив дефектів суттєвий (низькі температури) і несуттєвий (високі температури) [9]

Порівняння чисельних розрахунків рівняння дифузії в полі дефектів з розрахунками за моделлю ефективного дифузії показує, що модель ефективного коефіцієнта дифузії відмінно описує профіль концентрації розчиненого водню. Це не дивно, якщо взяти до уваги ідеологію появи моделі ефективного коефіцієнта дифузії.

При аналізі ролі дефектів важливо, що дефекти призводять до зменшення концентрації розчиненого водню тільки в перехідній стадії проникнення ($\tau \ll 1$). Розрахунки за повною моделлю та за моделлю ефективного коефіцієнта дифузії свідчать, що стаціонарний профіль розчиненого водню в присутності дефектів такий самий, як і без дефектів. Відповідно, присутність дефектів призводить лише до збільшення часу затримки проникності та зменшення проникаючого потоку на початковій стадії проникнення, але в сталому режимі не впливає на величину проникаючого потоку. Час затримки прямо пропорційний кількості частинок, які накопичуються в зразку в розчині та дефектах, і затримка проникності за наявності дефектів пов'язана з необхідністю заповнення дефектів у міру

дифузії вглиб зразка. Після заповнення дефектів водень вже не захоплюється в них і дефекти не впливають на проникнення.

За рахунок захоплення в дефекти, загальна кількість водню в металі більша, ніж кількість вільного водню, яка фігурує в моделі ефективного коефіцієнта дифузії.

Під час використання моделі ефективного коефіцієнта дифузії слід мати на увазі дуже важливу обставину, пов'язану з тим, що ця модель добре описує профіль концентрації, але дає невірне значення величини проникаючого потоку. На рисунку 1.16 показано профілі концентрації рухомого водню (у разі дифузії в полі дефектів у мембрані є також водень, пов'язаний дефектами) у різні моменти часу та криві проникності, розраховані в режимі DLR у трьох різних моделях: дифузія з нормальним коефіцієнтом у полі дефектів, дифузія з нормальним коефіцієнтом дифузії без дефектів і дифузія з ефективним коефіцієнтом дифузії. Дифузія в полі дефектів і дифузія з ефективним коефіцієнтом дифузії дають абсолютно однакові профілі в будь-який момент часу. У разі дифузії без дефектів, концентрація розчиненого водню в перехідному режимі вища, ніж у разі дифузії в полі дефектів і дифузії з ефективним коефіцієнтом дифузії. У стаціонарному режимі всі концентрації рухомого водню однакові.

Стаціонарна проникність у разі дифузії в полі дефектів і дифузії без дефектів однакові, наявність дефектів зменшує проникаючий потік лише в перехідному режимі за малих часів. Проникність, розрахована в моделі ефективного коефіцієнта дифузії, дає занижене значення, оскільки коефіцієнт дифузії в цій моделі нижчий за справжній коефіцієнт дифузії, а концентрація рухомого водню така сама, як під час дифузії в полі дефектів. З цієї причини використання ефективного значення коефіцієнта дифузії при обробці експериментальних даних часто дає завищене значення розчинності.

Незважаючи на те, що модель ефективного коефіцієнта дифузії дає занижене значення проникаючого потоку, форма кривої проникності правильна, оскільки профіль концентрації правильний. Тому, якщо

віднормувати потік проникності, розрахований за моделлю ефективного коефіцієнта дифузії, помноживши його на відношення D до D_{eff} , то цей віднормований потік відмінно узгоджується з розрахунками за моделлю дифузії у полі дефектів.

Спроби застосування ефективного коефіцієнта дифузії в SLR режимі приречені на невдачу. Це не дивно, оскільки в SLR профілі і проникаючі потоки не залежать від коефіцієнта дифузії та визначаються константами, що характеризують процеси на поверхні.

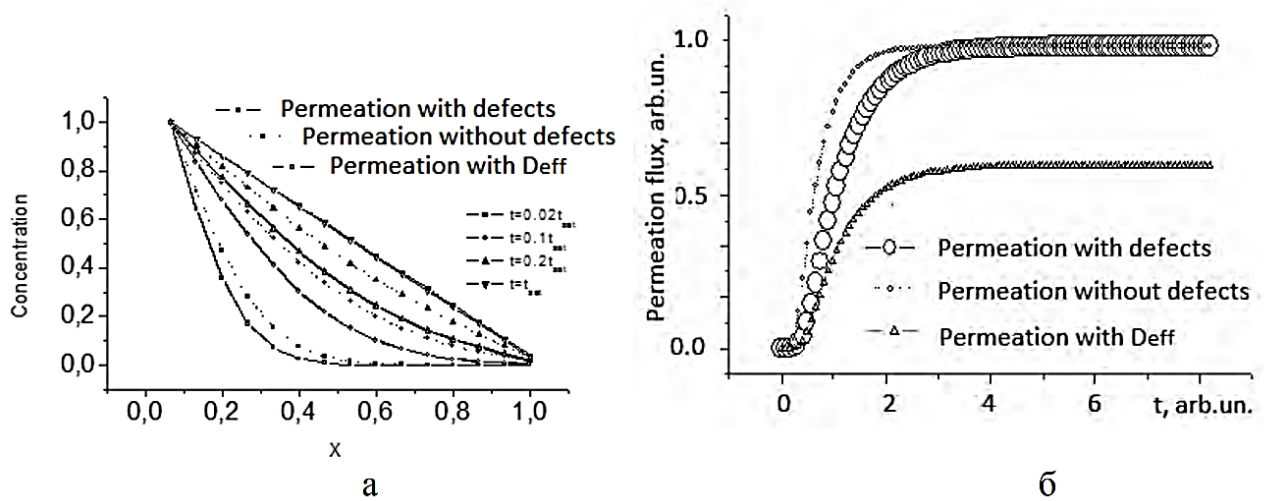


Рисунок 1.16 – Профілі концентрації рухомого водню в різні моменти часу (а) і криві проникності (б), розраховані в режимі DLR у трьох різних моделях: дифузія з нормальним коефіцієнтом у полі дефектів, дифузія з нормальним коефіцієнтом дифузії без дефектів і дифузія з ефективним коефіцієнтом дифузії [2]

1.2.9 Вплив пор

Пори, на відміну від нуль-мірних, одновимірних і двовимірних дефектів, мають вільну поверхню та об'єм. Тому вони можуть захоплювати водень у хемосорбований стан на поверхні та накопичувати водень у молекулярному стані в об'ємі пори.

Переходи атомів водню з розчиненого стану на поверхню пор, десорбція з поверхні пори в її об'єм і зворотні процеси дисоціативної хемосорбції на поверхні пори з її об'єму та перехід з поверхні в розчинений стан описуються так само, як і аналогічні процеси на вхідному або вихідному боках мембрани. При цьому поверхня пор, як правило, є чистою, тому енергія активації хемосорбції мала, і процеси на поверхні пор відбуваються швидко.

Рівняння дифузії в полі пор можна якісно записати також, як і рівняння дифузії в полі точкових дефектів, увівши в ньому два члени, один з яких відповідальний за захоплення в пори, а другий - за звільнення з пор за рахунок зворотного розчинення молекулярного водню в решітку.

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} + (2K_a p(x) - K_r n^2(x,t)) \frac{n_p S_p}{(1-n_p V_p)} \quad (1.46)$$

Тут n - концентрація розчиненого водню в металі. V_p - середній об'єм пори, S_p - середня площа поверхні пори, n_p - концентрація пор у матеріалі. Добуток концентрації пор і середнього об'єму пор визначає частку об'єму пор від загального об'єму мембрани, тобто пористість матеріалу: $\eta = n_p V_p$.

Рівняння для тиску водню в порах записується як:

$$\frac{dp(x,t)}{dt} = \left(\frac{K_r n^2(x,t)}{2} - K_a p(x) \right) \frac{S_p}{V_p} kT \quad (1.47)$$

Корисно мати на увазі таку обставину. Якщо розміри пор малі, то довжина вільного пробігу молекул водню в порі може виявитися більшою за характерний розмір пор. У цьому разі газ у порі вже не буде ідеальним (ультрарозрідженим). Однак формула $p = nkT$, яка визначає потік абсорбції, залишається чинною і в цьому випадку. На рис. 1.17 показано модель розрахунку проникності в полі пор і профілі концентрації в розчині та тиску в порах у різні моменти часу.

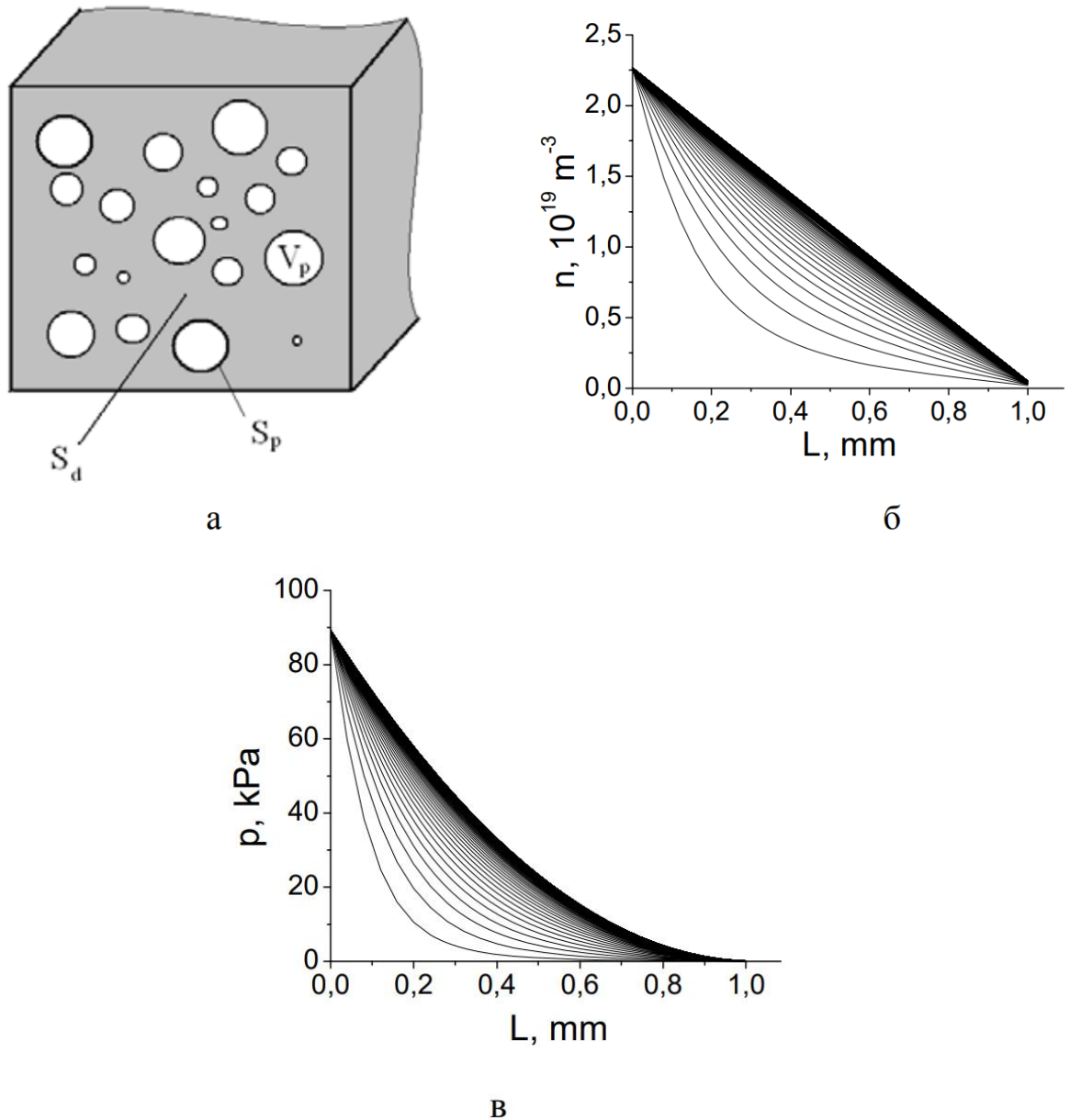


Рисунок 1.17 – Модель розрахунку проникності в полі пор (а) і профілі концентрації у розчині (б) і тиску в порах (б) у різні моменти часу [13]

Поведінка водню під час дифузії через пористе середовище і під час дифузії через середовище зі звичайними нуль-мірними дефектами мають як спільні, так і відмінні риси. З плином часу профіль концентрації стає лінійним, що відповідає виходу проникаючого потоку на стаціонарний рівень. Однак, профіль концентрації молекулярного водню у порах нелінійний. Це пов'язано з тим, що вхід у дефекти з розчину пропорційний концентрації в розчині, а вхід із розчину в об'єм пор пропорційний квадрату концентрації в розчині. Це

призводить до такого співвідношення між тиском у порі та концентрацією в розчині:

$$p(x) = S^2 n^2(x) \quad (1.48)$$

Таким чином, тиск у порах у будь-якому місці мембрани пов'язаний співвідношенням Сівертса [6] з концентрацією в розчині в цьому місці. Це є наслідком локальної рівноваги між газом у порах і атомами в розчині. Тиск у порах зростає як квадрат концентрації в розчині. Поблизу вхідної межі концентрація в розчині близька до Сівертсівської, а тиск у порах близький до тиску молекулярного газу на вхідному боці мембрани.

Як і у випадку з дефектами, захоплення в пори призводить до збільшення часу затримки проникаючого потоку, а стаціонарний проникаючий потік однаковий як за відсутності, так і за наявності пор.

Особливістю проникності в DLR у присутності пор є те, що час затримки проникності через мембрану не залежить від середньої площі поверхні пор. Це пояснюється тим, що площа поверхні пор у процесах на межі пори відіграє якісно таку саму роль, як і коефіцієнт абсорбції на її поверхні, а в DLR процеси на поверхні відбуваються швидко і від них нічого не залежить. У цьому випадку затримка проникності визначається не поверхнею, а об'ємом пор. Чим більший об'єм пор, тим більше часу необхідно для їхнього заповнення, тим більший час затримки проникності і час виходу її на стаціонарне значення.

Тиск водню на вхідній стороні і тиск водню в порах поблизу вхідного боку однакові в рівновазі. Тому при зміні температури мембрани тиск у порах поблизу вхідного боку залишається незмінним, незважаючи на те, що концентрація в розчині змінюється. Теж саме відбувається і в об'ємі мембрани. Концентрація змінюється по товщині лінійно, а тиск у порах пропорційний квадрату концентрації.

У результаті тиск у порах і в об'ємі мембрани не змінюється з температурою. Кількість же водню в порі за певного тиску обернено

пропорційна температурі. Таким чином, кількість водню, накопиченого в порах, обернено пропорційна температурі і прямо пропорційна тиску на вхідному боці.

Фізична модель для опису проникності через перегородку, що ґрунтується на дисоціативно–рекомбінаційних процесах на вхідній поверхні та дифузії через тіло перегородки, яка була запропонована Вангом [2] понад 70 років тому, так і не була замінена чимось принципово новим дотепер. Аналіз впливу процесів на поверхні та в об'ємі залишається цікавим для теоретиків і вкрай важливим для експериментаторів. Незважаючи на гадану простоту експериментів із проникності, ці експерименти надзвичайно складні насправді, оскільки їхні результати залежать від багатьох, здавалося б, незначних чинників. Ці експерименти вимагають особливої акуратності. Часто нехтування дрібними деталями в експерименті загрожує серйозними помилками в інтерпретації результатів.

2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА УСТАНОВКА, ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Вибір об'єкту дослідження

Для налагодження методики дослідження дифузії водню крізь тверді тіла було обрано ніобій, нікель, мідь. Так як система водень-нікель достатньо добре вивчена [17] близька до цієї системи, по властивостям взаємодії з воднем, система водень – ніобій.

Ніобій, нікель, мідь та їх сплави завдяки своїм властивостям відіграють важливу роль в конструкціях для зберігання та транспортування водню, в конструкціях атомних реакторів, космічній техніці, ракетобудуванні, водневій енергетиці, і ще в багатьох галузях пов'язаних з проблемою руйнування кристалічної решітки металів, в процесі дифузії водню в цих металах.

Тому в даній дипломній праці об'єктом дослідження вибрані ніобієва, нікелева і мідна мембрани.

2.2 Система водень – нікель

Нікель:

Атомний номер 28;

Атомна маса 58,71;

Густина при 20⁰С 8,90 г/см³;

Температура плавлення 1453⁰С;

Температура кипіння 3080⁰С;

Структура α – Ni гексагональна щільна, $a = 2,65$ к, $c=4,32$ к, $c/a = 1,63$;

Структура β – Ni гранецентрована кубічна, $a = 3,5169$ к, рентгенівська густина 8,897 г/см³;

Температура перетворення α – Ni \rightarrow β – Ni $\sim 250 - 300^{\circ}\text{C}$.

Система водень - нікель на сьогоднішній час досліджена більш детально [17, 18].

Проникність нікелю стосовно водню дуже висока. Значення константи дифузії й енергії активації дифузії визначали Смітелс і Ренслей, Бореліус і Ліндблом, Гамір [17] і інші автори. Дані, отримані різними дослідниками, близько збігаються один з одним, і процес дифузії може описуватися рівнянням:

$$D = 1,65 \cdot 10^{-2} \cdot e^{\frac{-9200}{RT}} \quad (2.1)$$

Джонсон і Хілл [17] вивчали дифузію водню в нікелі шляхом вимірювання швидкості його виділення з циліндричних зразків у вакуум при температурах 380 – 1000°C. Вони знайшли, що температурна залежність коефіцієнта дифузії для даного випадку може бути виражена рівнянням (2.2).

$$D = 4,47 \cdot 10^{-3} \cdot e^{\frac{-8600}{RT}} \quad (2.2)$$

Для температур 970–1320°C, залежність описується рівнянням (2.3).

$$D = 5,5 \cdot 10^{-2} \cdot e^{\frac{-8920}{RT}} \quad (2.3)$$

Висока дифузійна здатність водню в металевому нікелі дозволяє використовувати його поряд з паладієм для очищення водню від домішок.

Дифузія водню в нікелі протікає транскристалічно: границі зерен і площини спайності не оказують переважного впливу [13].

Розчинність водню у твердому і розплавленому нікелі збільшується при підвищенні температури і підкоряється закону квадратного кореня. Чисельні значення рівноважної розчинності водню в нікелі значно вище, ніж у залізі і кобальті.

У більш ранніх роботах повідомлялося, що процес сорбції водню нікелем у високодисперсному стані має екзотермічний характер і

супроводжується виділенням тепла в кількості 47,2 – 56,6 кДж/моль (11,5 – 13,5 ккал/моль).

2.3 Система водень – ніобій

Ніобій:

Атомний номер 41;

Атомна маса 92,9064;

Густина при 20°C 8,57 г/см³;

Температура плавлення 2500 °C;

Температура кипіння 4927 °C;

Структура α -Nb кубічна об'ємно центрована, $a = 0,3294$ нм

Однією із характерних особливостей ніобію – поглинати водень [8]. При низькій температурі водень поглинається повільно, при температурі приблизно 360°C водень поглинається з максимальною швидкістю, причому відбувається не лише адсорбція, але і утворюється гідриду NbH. Поглинений водень додає металу крихкість, але при нагріванні у вакуумі вище 600°C майже весь водень виділяється і колишні механічні властивості відновлюються, такий метод використовують і для гідрування компактного ніобію: крихкий гідрид подрібнюють і дегідрують у вакуумі, отримуючи чистий порошок ніобій для електролітичних конденсаторів.

З воднем ніобій утворює твердий розчин впровадження (до 10 с ат.% водню) і гідрид складу від NbH_{0,7} до NbH. Розчинність водню в Nb (у г/см³) при 20°C 104, при 500°C 74,4, при 900°C 4,0.

2.4 Система водень – мідь

Мідь:

Атомний номер 29;

Атомна маса 63,546;

Густина при (20°C) 8,96 г/см³;

Температура плавлення 1083°C;

Температура кипіння 2600°C;

Структура Cu гранецентрована кубічна решітка, з параметром $a = 3,6074$;

З воднем мідь не реагує навіть при високих температурах [18, 15].

Розчинність водню в твердій міді незначна і при 400°C складає 0,06 міліграм в 100гр міді. Водень діючи при високій температурі на злитки міді, які містять Cu₂O, відновлюють її до металу з утворенням CO₂ і водяної пари. Ці продукти, будучи нерозчинними в міді, виділяються з неї, викликаючи появу тріщин, що різко погіршує механічні властивості Cu.

2.5 Метод визначення газового потоку

Стаціонарний потік газу, який виражається у м³ Па/с, можна записати у вигляді [15]:

$$Q = U(p_1 - p_2) \quad (2.4)$$

де U – провідність вакуумної системи.

Рівняння (2.4) може бути використане для вимірювання стаціонарних газових потоків методом двох манометрів по перепаду тиску на вакуумному елементі відомої провідності.

Інший вираз для визначення як стаціонарних, так і нестаціонарних газових потоків можна записати в диференціальній формі:

$$Q = \frac{d(pV)}{dt} = p \frac{dV}{dt} + V \frac{dp}{dt} \quad (2.5)$$

Відповідно до рівняння (2.5) для вимірювання газових потоків використовують два методи: постійного тиску і постійного об'єму. При $p=\text{const}$ потік газу $Q = p \frac{dV}{dt}$, а його вимірювання здійснюється по швидкості зміни тиску в камері постійного об'єму. При $V=\text{const}$ потік газу $Q = V \frac{dp}{dt}$, а його вимірювання здійснюється по швидкості зміни об'єму газу при постійному тиску. В нашому експерименті використовується метод постійного об'єму [16].

Для визначення газового потоку методом постійного об'єму можна використовувати схему на рисунку 2.1, а. У цьому випадку насос (1) і клапан (2) використовуються в якості допоміжної вакуумної системи для одержання вакууму в об'ємі (3). У процесі вимірювання клапан (2) закривається. Газ з балона (6) через натікач (4), що знаходиться в об'ємі (3), викликає збільшення тиску p . Якщо потік газу постійний, то відбувається лінійне підвищення тиску (крива 2 на рисунку 2.1, б).

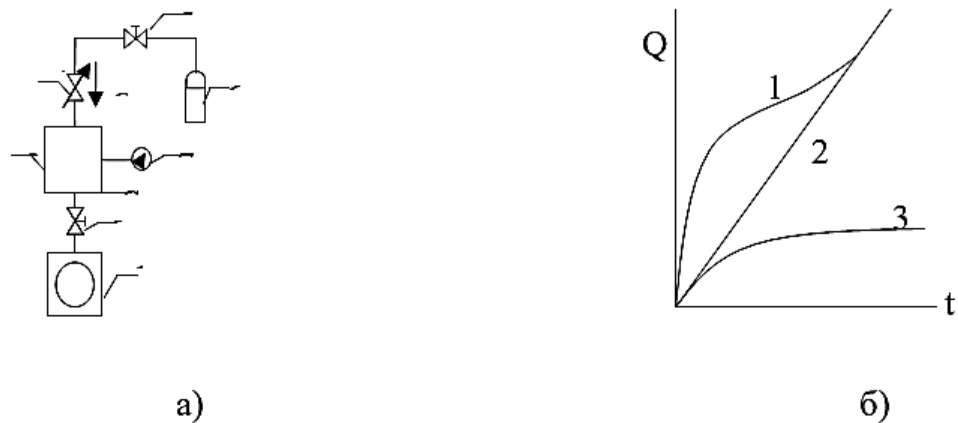


Рисунок 2.1 – Схема для визначення потоку газу методом постійного об'єму: а) вакуумна схема; б) криві відкачування

По швидкості збільшення тиску визначають газовий потік:

$$Q = V \frac{dp}{dt} \quad (2.6)$$

В момент припинення відкачки вакуумної камери ($t = 0$) у ній виникає газовиділення адсорбованих газів, що приводить до нелінійного підвищення тиску (крива 3 на рисунку 2.1, б). Сумарна зміна тиску відбувається згідно кривої 1 (рисунку 2.1, б). Для надійного вимірювання потоку методом постійного об'єму газовиділення повинне бути мале в порівнянні з вимірюваним газовим потоком. Цього можна досягти тривалою попередньою відкачкою вакуумної камери.

2.6 Експериментальна установка

Схема експериментальної вакуумної установки для налагодження методики дослідження дифузії водню у тверде тіло показана на рисунку 2.3. Основними частинами цієї системи є низьковакуумна (А) і високовакуумна (В) системи, розділені між собою зразком з досліджуваного матеріалу, який закріплений в утримувачі (9), до якого кріпиться нагрівач (10) (рисунок 2.2), який представляє собою фланець, що складається із основи (2) та затискача (5) з отворами для трубки, що з'єднує низько – та високовакуумні частини системи. Між ними закріплюється досліджуваний зразок (1) та ущільнювач (4) за допомогою шести болтів, які знаходяться на сталених кільцях.

Ущільнювач представляє собою мідне кільце, виготовлене методом електрозварювання. Перевірка придатності до використання відбувалась за допомогою механічного насоса, та термодатчика.

Низьковакуумна система призначена для подачі молекулярного водню, та атомарного водню до поверхні досліджуваного зразка. Її відкачка здійснювалась за допомогою механічного вакуумного насоса (7) з масляним ущільненням типу 2НВР – 5ДМ. Вимірювання вакууму здійснювалось за допомогою термодатчика манометричного типу (6) типу ПМТ-2. Граничний вакуум у цій частині установки складає 0,1 Па.

Молекулярний водень одержували шляхом електролізу водяного розчину NaOH за допомогою W – подібного манометру (8), трубки якого виготовлені з молібденового чи іншого міцного скла, з газовідвідними трубками для кисню і водню. Робочий тиск молекулярного водню в низьковакуумній системі підтримувалося за допомогою щільного натікача.

Для одержання атомарного водню використовувався безелектродний високочастотний розряд, створюваний у розрядній трубці (5), за допомогою ВЧ генератора (ГВЧ). Фіксація частоти Вч-генератора (40,7 МГц) і рівнів потужності (20, 40, 70) регулювати вихід атомів водню. Ступінь дисоціації молекулярного водню в розрядній трубці складала 4 – 5 %. Для усунення електричних перешкод, створюваних розімкнутим контуром Уч-генератора, розрядна трубка мала зовнішній екран із заземленням.

Досліджуваний зразок розташовувався на відстані 10 см від області розряду. Це забезпечувало нейтралізацію заряджених часток з області розряду і їх термалізацію. Надходження атомів водню до зразка здійснювалася шляхом дифузії. Відкритий кінець розрядної трубки розташовувався на відстані 10мм від зразка, що дозволяє говорити про максимум концентрації атомів водню на поверхні об'єкта.

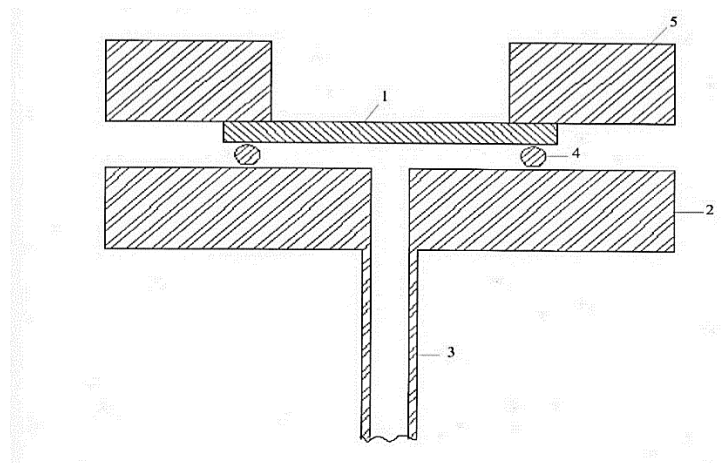


Рисунок 2.2 – Утримувач зразків: 1 – зразок; 2 – затискач; 3 – трубка; 4 – ущільнювач; 5 – основа

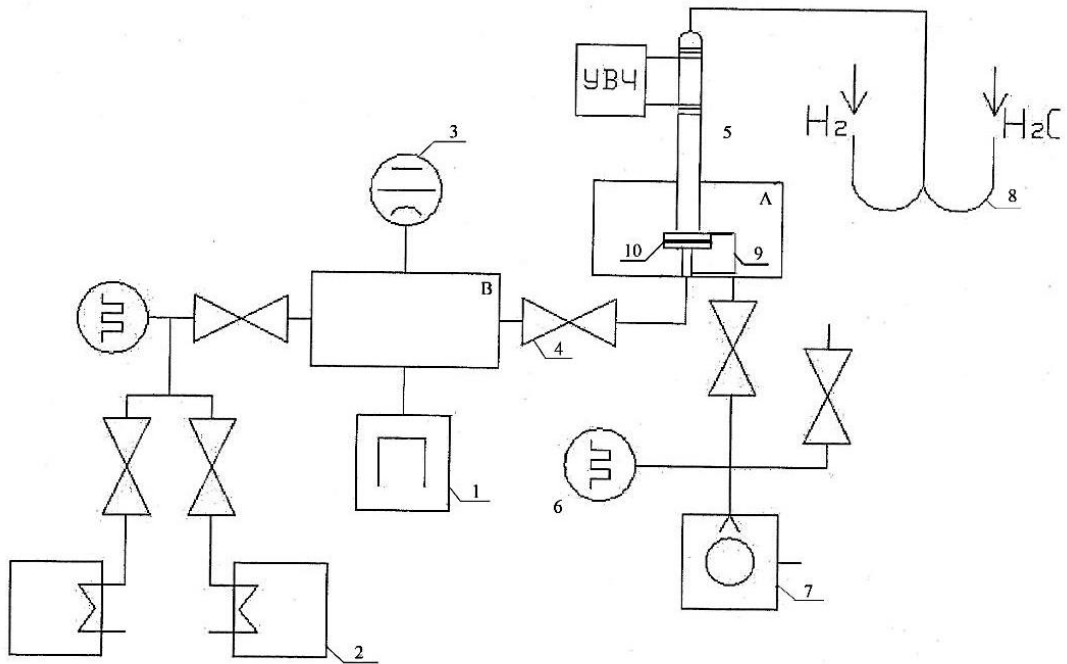


Рисунок 2.3. Схема вакуумної установки: 1 – магніторозрядний насос; 2 – кріоадсорбційний насос; 3 – іонізаційний датчик; 4 – натікач; 5 – розрядна трубка; 6 – термопарний манометричний датчик; 7 – механічний вакуумний насос з масляним ущільненням; 8 – W - подібний манометр; 9 – утримувач; 10 – нагрівач

Високовакуумна система побудована на базі універсальної установки УСУ-4. Призначена для реалізації методу остійного об'єму. Попереднє розрядження в камері установки створювалося двома адсорбційними насосами (2), а робочий вакуум – магніторозрядним насосом (1). Тиск у камері контролювалося іонізаційним датчиком (3) типу ПМИ-27. Залишковий тиск у камері складав 10^{-7} Па.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

В ході експериментів проводилися такі дослідження.

У низьковакуумну область напускався молекулярний водень. Тиск підтримувався на рівні 10 Па. Зміна нагрівання зразка відбувалася від 280 до 550°C. Після кожної зміни температури, ми виключали насос у високовакуумній частині системи і вимірювали потік газу продифундованого через зразок. Тиск вимірявся манометричним перетворювачем типу ВІ-14. Об'єм камери складає 40 літрів.

Були одержані залежності зміни тиску в УСУ-4 від часу, які представлені на рисунках 3.1, 3.2, 3.3:

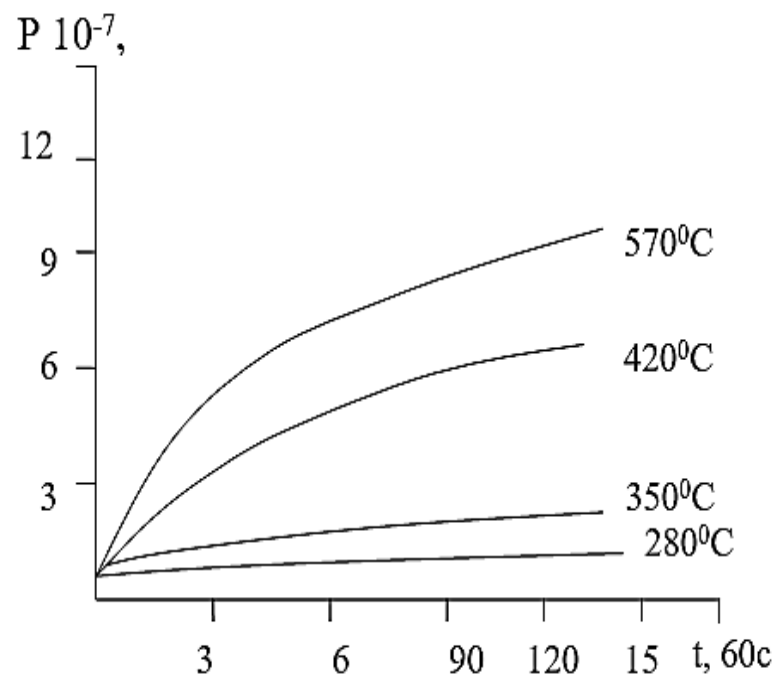


Рисунок 3.1 – Часова залежність зміни тиску при пропусканні крізь нікель молекулярного водню

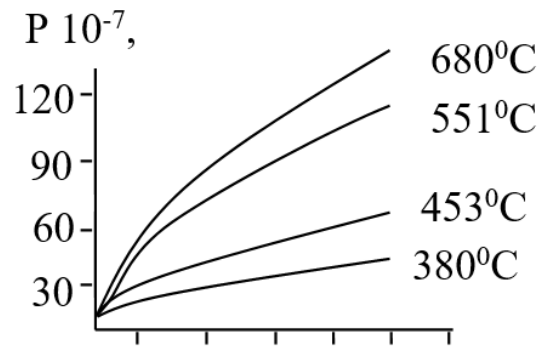


Рисунок 3.2 – Часова залежність зміни тиску при пропусканні крізь ніобій молекулярного водню

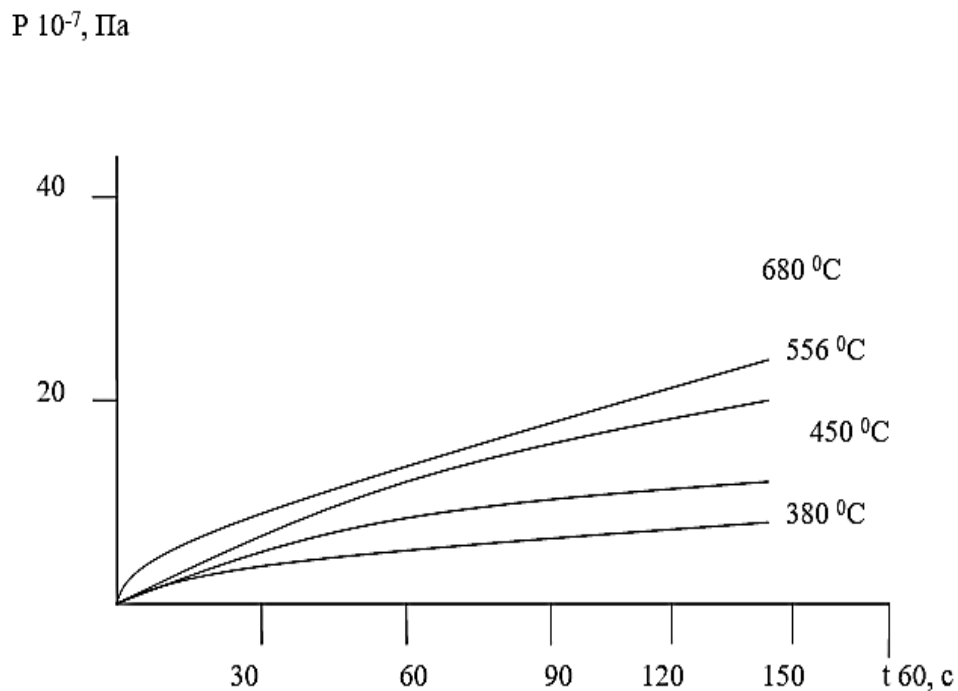


Рисунок 3.3 – Часова залежність зміни тиску при пропусканні крізь мідь молекулярного водню

Після включення розряду виникає майже миттєве збільшення тиску у високовакуумній частині системи. Час затримки зв'язаний, скоріше, з дифузійними процесами усередині камер, а не усередині зразка. Таким чином воно складається з часу необхідного для дифузії атомів з області розряду до

зразка і часу дифузії водню від зразка після десорбції до манометричного перетворювача.

Для розуміння лімітуючих процесів дифузії водню в цілому, необхідно зазначити, як атомізація водню в камері низького тиску впливає на зміну потоку через досліджувані зразки. При напусканні атомарного водню в камеру низького тиску було отримано залежність зміни тиску в УСУ-4 від часу при температурі 500°C для різних зразків (рис. 3.4):

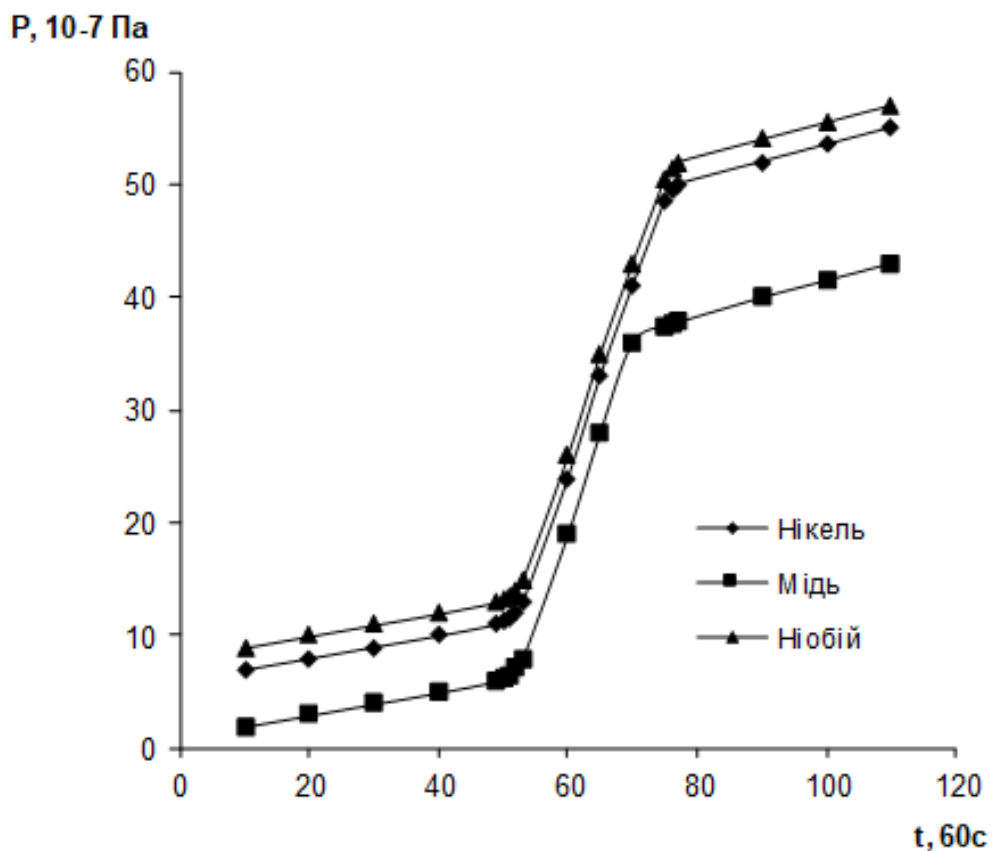


Рисунок 3.4 – Часова залежність зміни тиску в високовакуумній камері при вмиканні та вимиканні розряду для різних зразків (загальний вид залежності)

З залежності на рис. 3.4 видно що при атомізації водню у камері низького тиску процес дифузії взагалі пришвидшується і цей факт має місце для усіх зразків. Якщо модель процесу дифузії розглядати згідно рисунку 3.1 та діаграми на рисунку 3.2, то атомізація водню дає нам зменшення витрат

молекул на дисоціацію. Таким чином можна припустити що лімітуючою стадією при дифузії водню в металевих зразках є поверхнева адсорбція, тому далі розраховуючи енергію активації процесу дифузії взагалі, ми можемо говорити про енергію активації адсорбції.

Щоб розрахувати енергію активації адсорбції необхідно визначити газовий потік через зразки. Для визначення газового потоку крізь тверді тіла використовувався метод постійного об'єму (об'єм УСУ - 4 становить $40 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$). Отримані потоки представлені в таблиці 3.1:

Таблиця 3.1 – Температурна залежність потоку, яка визначалась методом постійного об'єму

Нікель	T, °C	382	442	550	680
	Q, м ³ Па/с	$4 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-8}$
Ніобій	T, °C	380	453	551	680
	Q, м ³ Па/с	$6 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$3,1 \cdot 10^{-9}$	$6,5 \cdot 10^{-8}$
Мідь	T, °C	380	450	556	680
	Q, м ³ Па/с	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$0,3 \cdot 10^{-9}$	$0,8 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$

Для визначення потоку в одиницях кг/с, згідно закону Фіка [6], використовувалось рівняння стаціонарної дифузії газу в елементі вакуумної системи. Отримані потоки представлені в таблиці 3.2:

Таблиця 3.2 – Температурна залежність потоку, яка визначалась за допомогою рівняння стаціонарної дифузії газу в елементі вакуумної системи

Нікель	T, °C	382	408,74	611,2	687,6
	Q, кг/с	$1,8 \cdot 10^{-13}$	$7,2 \cdot 10^{-13}$	$9,9 \cdot 10^{-13}$	$1,8 \cdot 10^{-11}$
Мідь	T, °C	380	450	556	680
	Q, кг/с	$5,8 \cdot 10^{-14}$	$1,34 \cdot 10^{-13}$	$3,6 \cdot 10^{-13}$	$5,38 \cdot 10^{-12}$
Ніобій	T, °C	380	453	551	680
	Q, кг/с	$2,7 \cdot 10^{-13}$	$8,5 \cdot 10^{-13}$	$1,4 \cdot 10^{-12}$	$2,9 \cdot 10^{-11}$

Залежність коефіцієнта дифузії від температури для досліджуваних зразків розраховували використовуючи формулу, що пов'язує фізичні розміри зразків, різницю тисків що розділяє зразок, потік та коефіцієнт дифузії.

Таблиця 3.3 – Залежність коефіцієнта дифузії від температури

Нікель	T, °C	382	442	550	680
	D, м ² /с	4,1 · 10 ⁻¹⁰	1,7 · 10 ⁻⁹	3,053 · 10 ⁻⁹	6,028 · 10 ⁻⁸
Мідь	T, °C	380	405	610	680
	D, м ² /с	2,2 · 10 ⁻¹¹	6 · 10 ⁻¹¹	4,1 · 10 ⁻¹⁰	6,3 · 10 ⁻⁹
Ніобій	T, °C	380	453	551	680
	D, м ² /с	6,2 · 10 ⁻¹⁰	2,02 · 10 ⁻⁹	4,3 · 10 ⁻⁹	9,72 · 10 ⁻⁸

Для розрахунку енергії активації процесу адсорбції за формулою (1.3) зручно побудувати залежність $\ln(Q)$ від $1/T$, в такому випадку коефіцієнт при $1/T$ (на рисунку коефіцієнт при x) визначає тангенс кута нахилу прямої, який дорівнює відношенню енергії активації адсорбції до сталої Больцмана [5]:

$$\Delta E = k \cdot \operatorname{tg} \alpha \quad (3.1)$$

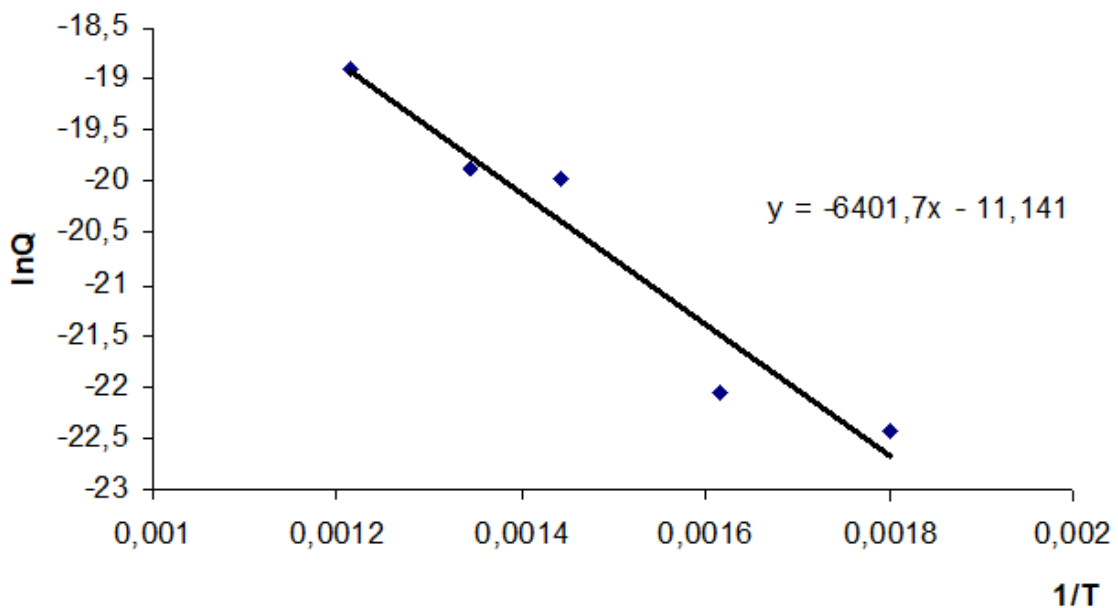


Рисунок 3.5 – Залежність $\ln Q$ від $1/T$ для молекулярного водню крізь нікелеву мембрану

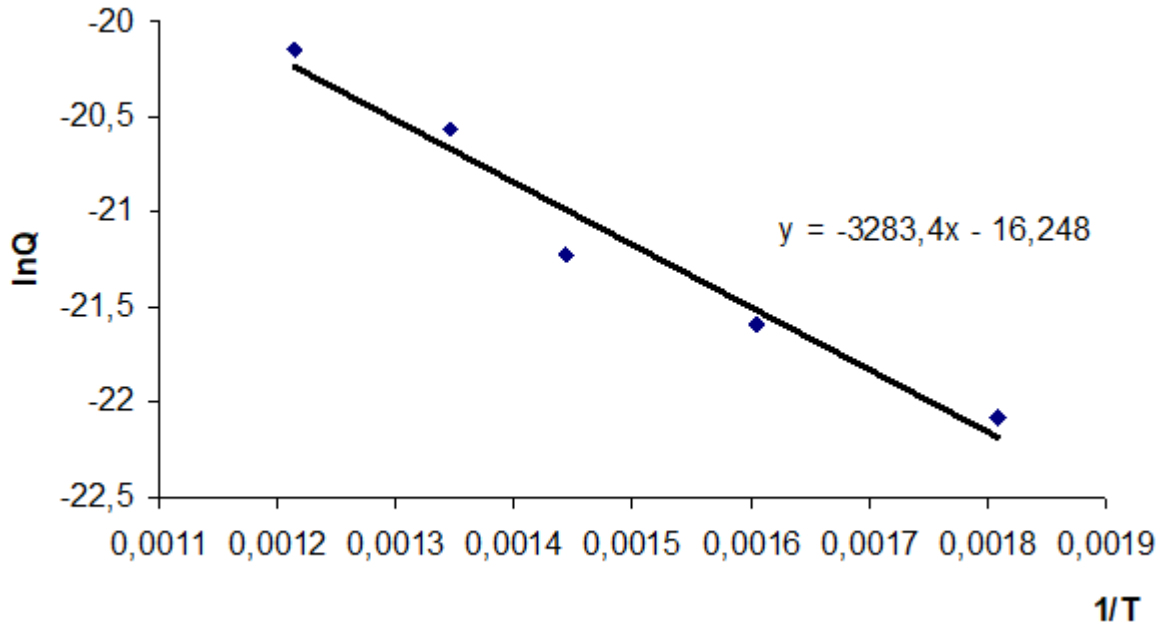


Рисунок 3.6 – Залежність $\ln Q$ від $1/T$ для молекулярного водню крізь ніобієву мембрану

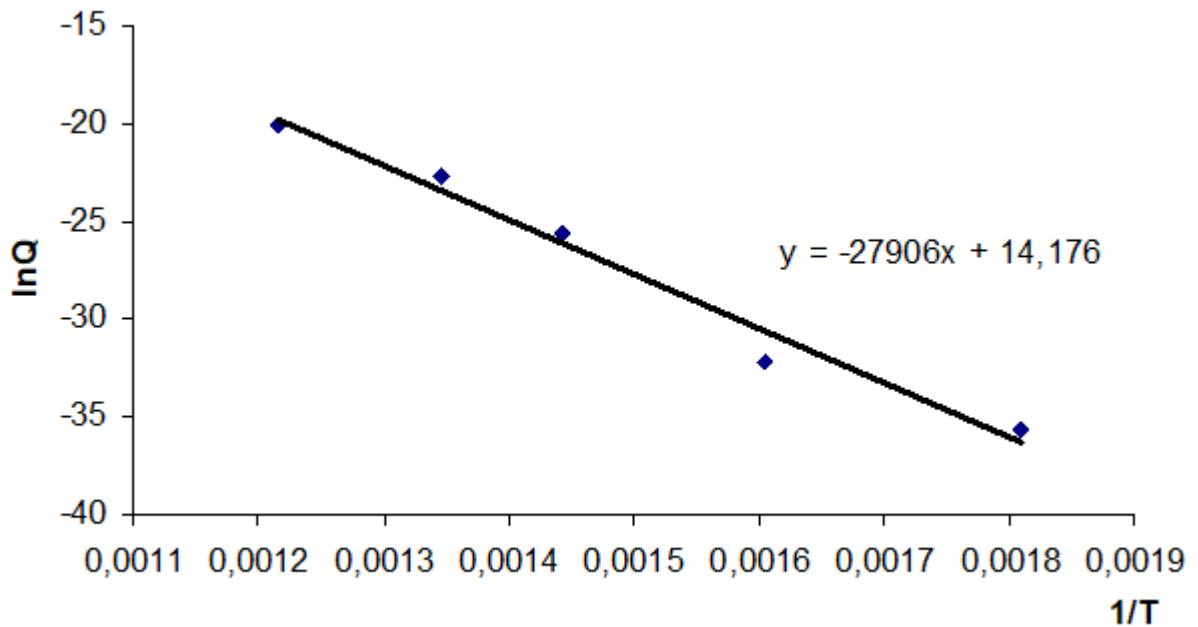


Рисунок 3.7 – Залежність $\ln Q$ від $1/T$ для молекулярного водню крізь мідну мембрану

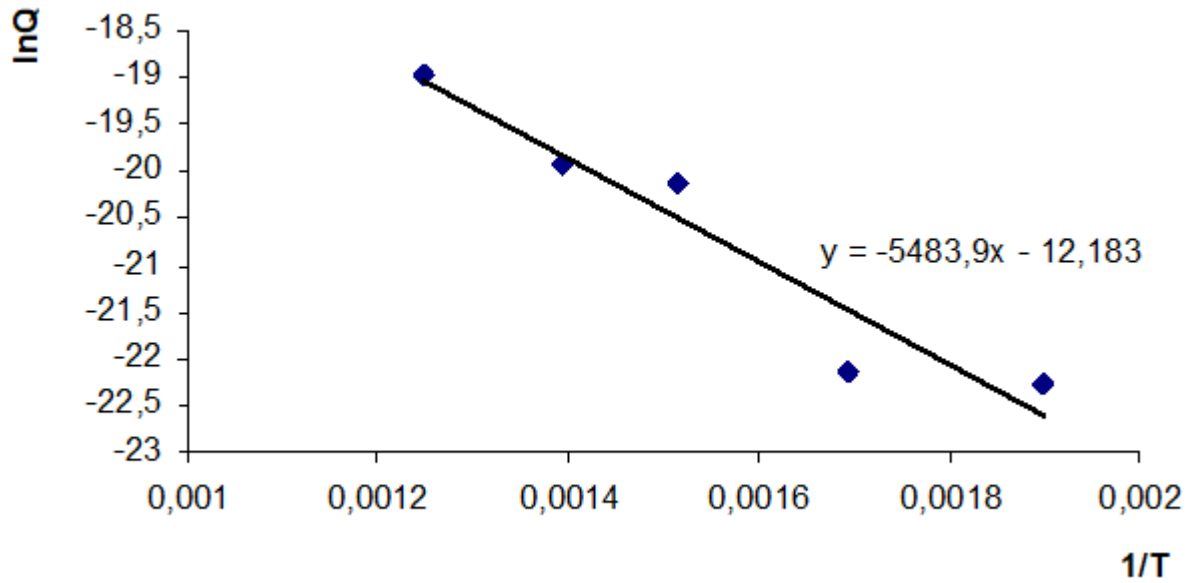


Рисунок 3.8 – Залежність $\ln Q$ від $1/T$ для атомарного водню крізь нікелеву мембрану

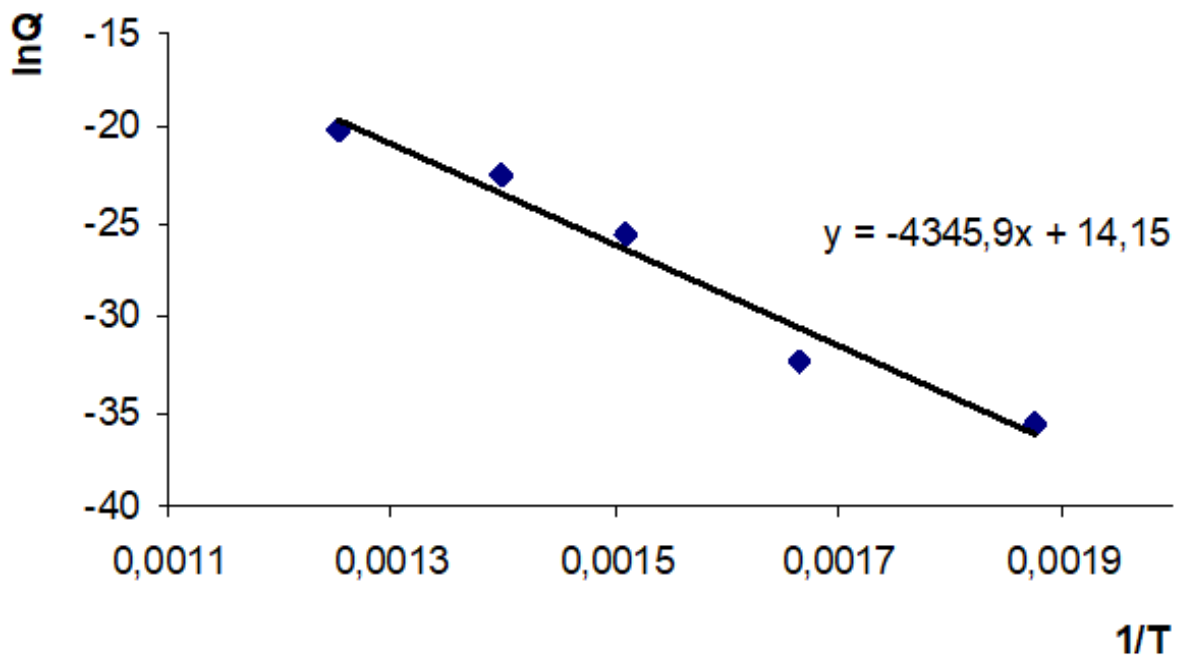


Рисунок 3.9 – Залежність $\ln Q$ від $1/T$ для атомарного водню крізь ніобієву мембрану

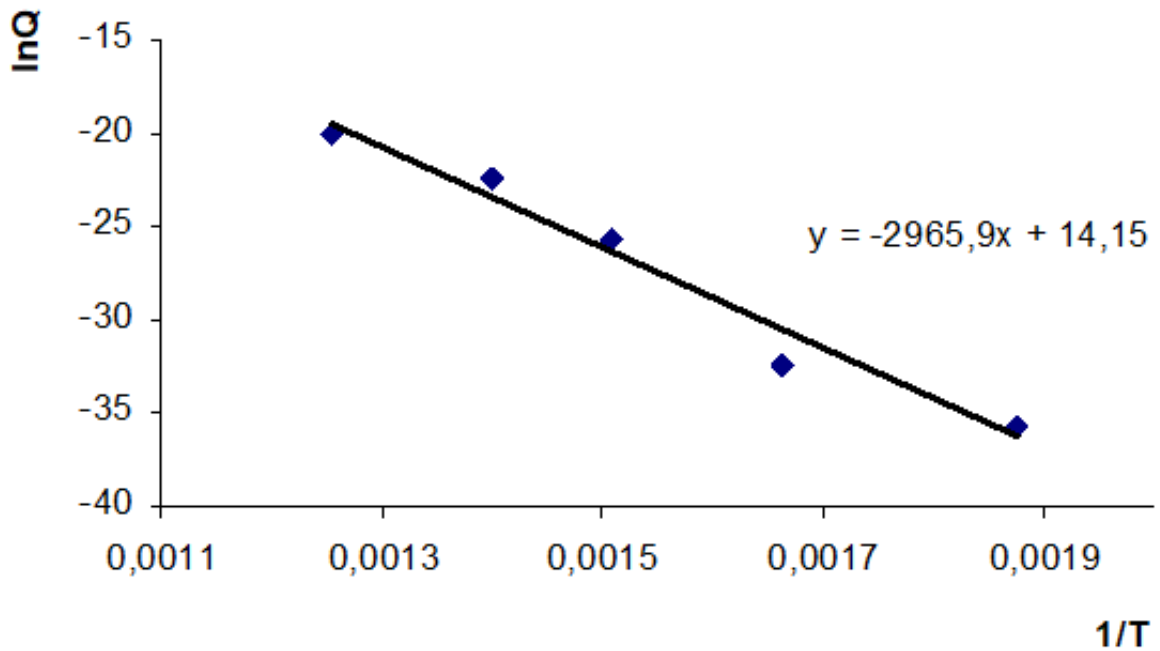


Рисунок 3.10 – Залежність $\ln Q$ від $1/T$ для атомарного водню крізь мідну мембрану

Було розраховано енергію активації молекулярного і атомарного водню досліджуваних зразків:

Нікель:

- 1) молекулярний водень: $\Delta E = 0,55$ eV;
- 2) атомарний водень: $\Delta E = 0,073$ eV.

Ніобій:

- 1) молекулярний водень: $\Delta E = 0,28$ eV;
- 2) атомарний водень: $\Delta E = 0,047$ eV.

Мідь:

- 3) молекулярний водень: $\Delta E = 2,4$ eV;
- 4) атомарний водень: $\Delta E = 0,32$ eV.

ВИСНОВКИ

1. Проаналізовано ряд моделей проникнення водню у тверді тіла, запропонована методика вивчення ролі адсорбційних етапів проникнення атомарного водню крізь тонкі твердотільні мембрани.

2. Запропоновано метод постійного об'єму для визначення газового потоку крізь металеві мембрани.

3. Розроблено та апробовано оригінальний утримувач зразків з мідним ущільненням, що дозволяє вивчати дифузійні процеси в будь яких металевих мембранах.

4. Розраховано енергії активації процесу дифузії для молекулярного та атомарного водню. Виявлено, що попередня атомізація зменшує енергію активації приблизно на порядок. Це засвідчує, що лімітуючою стадією процесу дифузії взагалі є адсорбційні процеси на поверхні.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Алефельда Г. Водень у металах / Г. Алефельда, В.Фелькля. - Москва: Світ, 1981. Т.1 430 с.
2. Берер Р. Дифузія в твердих тілах / Р. Берер. Москва: ІЛ, 1948. 528 с.
3. Біляков Ю.І. Вплив швидкості адсорбції на дифузію дейтерію крізь нікель / Ю.І. Звездін, А.А. Курдюмов, Г.Г. Невдаха Г.Г. // ЖТХ. 1974. Т.44. В.7. № 7. С. 1534-1538.
4. Бокштейн Б. С. Дифузія у металах / Б. С. Бокштейн. Москва: Металургія, 1973. - 206 с.
5. Карнаухов А. П.: Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.
6. Бокштейн Б. С. Дифузія у металах / Б.С. Бокштейн. Москва: Металургія, 1978. 248 з.
7. Бокштейн Б. С. Термодинаміка та кінетика дифузії у твердих тілах / С. З. Бокштейн, А. А. Жуховицький. Москва: Металургія, 1974. 280 с.
8. Боледзюк В. Б., Камінський В. М., Ковалюк З. Д., Склярчук В. М., Склярчук О. Ф. ІЧ-поглинання гідрованих шаруватих кристалів GaSe. / Фізика і хімія твердого тіла, 2013. Т. 14, № 3. С. 589-592
9. Камінський В. М., Ковалюк З. Д., Іванов В. І., Нетяга В. В. Релаксаційна поляризація у воденьмісних шаруватих кристалах GaSe. / Фізика і хімія твердого тіла. 2017.Т. 18, № 1. С. 49-51
10. Виноградов А. П. Проблеми дегазації металів / Виноградов Олександр Павлович. Москва: Наука, 1972. 324 с.
11. Габіс І. Є. Дослідження взаємодії водню з нікелем та міддю / Габіс І. Є. // Діс. на здобуття наукового ступеня к.ф.-м.н. Львів: 1984. 182 с.

12. Грошковський Я. Техніка високого вакууму / Я. Грошковський. Москва: Мир, 1975. С. 63-65.
13. Захаров А. П. Взаємодія водню з металами/За ред. А. П. Захарова. Москва: Наука, 1987. 295 с.
14. Зісман Г. А. Курс загальної фізики /Г. А. Зісман, О. М. Тодес. Москва: Наука, 1964. Т.1. 362 с.
15. Компанієць Т. М. Дослідження кінетики проникнення водню крізь мідні мембрани/В. А. Куракін, А. А. Курдюмов, В. М. Лясников // ФТТ. 1978. вип. 12.- С. 3533-3538.
16. Красіков Є. А. Дослідження радіаційно-водневого охрупчування та дифузії водню в опроміненій сталі 48ГС-3. Канд. дис. МІФІ, Москва: 1974.
17. Малишев Л. Г., Лебедєв С. А., Сабірзяков А. В. Адсорбційно-дифузійна модель проникності мембран / Л. Г. Малишев, С.А. Лебедєв, А.В. Сабірзяков // ЖФГ. Т.42, № 9, С. 2392-2397.
18. Полторак О. М.: Термодинамика в физической химии. Москва: Высшая школа, 1991. 319 с.
19. Писарєв А. А., Цветков І. В., Маренков Є. Д., Ярмо С. С. Проникність водню через метали. Москва: МІФІ, 2008, 143 с. (дата звернення: 07.11.2023)
20. Сидоренко В. М., Сидорак І. І. Гранична та об'ємна дифузія водню в міді, нікелі та залізі/ В. М. Сидоренко, І. І. Сидорак // ФГММ. 1973. т. 9. № 1. С. 12
21. Панасюк В. В. Концепція декогезивного впливу водню на метали. Фізико-хімічна механіка матеріалів. 2014. № 2.
22. Яновський О. С., Ткач Ю. Р., Використання програмного забезпечення з астрономії для вивчення законів механіки на уроках фізики, Збірник наукових праць студентів, аспірантів, докторантів і молодих вчених «Молода наука-2023»: у 5 т. / Запорізький національний університет. – Запоріжжя: ЗНУ, 2023. – Т.3. – 399 с.