

ИССЛЕДОВАНИЕ МИГРАЦИИ ВОДОРОДА В НЕОДНОРОДНЫХ СРЕДАХ

В.В. Ларионов, Ш. Сюй, А.А. Нерода

Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: isxusp@qq.com

Одним из ключевых факторов, способствующих глобальному внедрению водородной энергетики, становится технология производства, хранения и транспортировки водорода, а также применение водородных энергоносителей в различных секторах экономики. Возникает необходимость развивать российские технологические компетенции в области водородной энергетики. В этой связи актуальным становится исследование процессов наводороживания, хранения и извлечения водорода из различных материалов, исследование оптимальных систем для указанных целей. При наводороживании и извлечении водорода особое значение приобретает знание характеристик ряда процессов, например миграции водорода в таких материалах, так как при высоких концентрациях, необходимых для технологического применения, образуются трудно извлекаемые по водороду гидриды. При проникновении водорода в материалы возникают внутренние напряжения, происходит водородное охрупчивание, что часто приводит к разрушению используемых материалов, в частности в условиях цикличности процессов. Давление молекулярного водорода в полостях расклинивает границы нанозерен с образованием микротрещин. Если концентрация атомов водорода в окрестности тройного стыка превышает предел растворимости при данной температуре, то в некоторых металлах (например, в цирконии) образуются гидриды. Их объемные изменения также приводят к образованию микротрещин вдоль границ нанозерен. Целью настоящего доклада является разработка метода измерения коэффициентов диффузии в слоистой среде водород-металл в условиях градиента концентрации водорода. Именно слоистая среда может быть внедренчески полезной для технологии водородной энергетики. Для создания неоднородности концентрации водорода применили барьерное напыление на поверхность изделия из технического титана VT1-0 пленкой TiN. Толщину барьерной пленки подбирали экспериментально так, чтобы водород не проникал вглубь пластины при наводороживании по методу Сивертса. Оптимальная толщина оказалась равной 1,5–2,6 мкм. После напыления 1/10 часть образца наводороживали, получая, таким образом, существенный градиент концентрации водорода в материале по координатам X и Y. Количество введенного водорода оценивалось на приборе Сивертса. Изменение содержания водорода по длине и толщине пластины определяли посредством воздействия магнитным полем различной частоты. Дополнительно интегральное изменение содержания водорода исследовали методом термоэдс по положению зонда до и после насыщения пластины водородом. Отклик системы на воздействие магнитным полем определяли вихретоковым датчиком. Термоэдс измеряли на установке с электродом из золота. Для калибровки определяли термоэдс Cu (1,8 мкВ/К), Pt (-5,3 мкВ/К) относительно Ag (термо"LC 1,5 мкВ/К) [2]. Отличие величины термоэдс с пленкой TiN и без пленки до наводороживания достигает значения более 0,18 мВ [1]. Максимум напряжения на датчике магнитного спектрометра при миграции смещается противоположно градиенту концентрации водорода в титане. Его положение дополнительно зависит от частоты возбуждающего магнитного поля и соответственно от глубины проникновения поля в материал. Коэффициент диффузии может быть определен по формуле Бэррера по возникающим максимумам значений термоэдс вдоль образца.

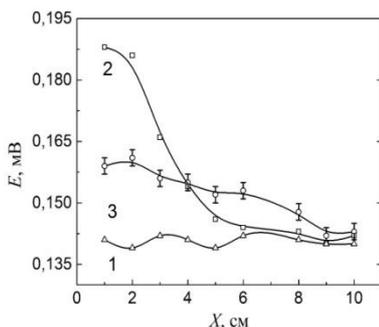


Рис. 1. Зависимость термоэдс от координаты по длине титановой пластины (1 - до наводороживания, 2 - начальное значение термоэдс после 1,5 часов наводороживания, 3 - через 144 часа, температура зонда составляет 62 °C)

Ниже приведены значения коэффициента диффузии для координат 4 и 5 см. $D_1 = 4,5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$; $D_2 = 3,1 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$. Предполагается, что это происходит вследствие различия в концентрации водорода в слоях образца. Обнаруженные различия характерны и для других координат образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lider A.M., Larionov V.V., Syrtanov M.S. Hydrogen concentration measurements at titanium layers by means of thermo-EMF // Key Engineering Materials. 2016. Vol. 683. P. 199–202.