

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДНОЙ ЕМКОСТИ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ

А.В. Звягинцева

Воронежский государственный технический университет
394026 Воронеж, Московский пр., д. 14
E-mail: zvygincevaav@mail.ru

Заключение совета рецензентов: 15.11.15 Заключение совета экспертов: 18.11.15 Принято к публикации: 21.11.15

Структурные дефекты оказывают влияние на процесс обратимой сорбции водорода в металлах. Они изменяют кинетику абсорбции и содержание водорода в единице объема. Проведен сравнительный анализ кинетики образования примесных сегрегаций из атомов водорода для краевой дислокации, вершины микротрещины и клиновой дисклинации. В качестве иллюстративного примера рассмотрена электрохимическая система «никель-бор-водород». Показано, что клиновидная дисклинация захватывает атомы водорода по линейному закону. Образование водородных сегрегаций для вершины микротрещины и краевой дислокации протекает более медленно. Рассмотрена водородная емкость упомянутых структурных дефектов. Показано, что они незначительно увеличивают содержание водорода в единице объема. Результаты теоретического анализа привлекаются для обоснования предельных возможностей металлов по обратимой сорбции водорода.

Ключевые слова: структурные дефекты, кинетика абсорбции, водородная емкость.

DETERMINATION OF HYDROGEN CAPACITY STRUCTURAL DEFECTS

A. V. Zvyagintseva

Voronezh State Technical University
14 Moscow ave., Voronezh, 394026, Russia
E-mail: zvygincevaav@mail.ru

Referred: 15.11.15 Expertise: 18.11.15 Accepted: 21.11.15

Structural defects have an impact on the process of reversible hydrogen sorption in metals. They alter the kinetics of absorption and the hydrogen content in unit volume. A comparative analysis of the kinetics of formation of hydrogen segregations for an edge dislocation, the top of the microcracks and wedge disclinations. As an illustrative example we consider the electrochemical system "nickel-boron-hydrogen bond." The kinetics of the process for the wedge disclination obeys a linear law. Hydrogen segregation to the top of microcracks and edge dislocation occurs more slowly. Hydrogen is considered the capacity mentioned structural defects. It has been shown that they do not significantly increase the amount of hydrogen per unit volume. The results of the theoretical analysis are attracted to justify limiting possibilities metals reversible hydrogen sorption.

Keywords: structural defects, the kinetics of absorption, the hydrogen storage capacity.



Алла Витальевна
Звягинцева
Alla V. Zvyagintseva

Сведения об авторе: канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры химии ВГТУ.
Образование: Воронежский гос. университет им. Ленинского комсомола (1983).
Область научных интересов: электрохимические системы и процессы, материаловедение, водородная энергетика; моделирование и прогнозирование опасных природных явлений.
Публикации: более 200, 3 монографии.

Information about the author: candidate of technical sciences, associate professor, Department of Chemistry of the Faculty of Radio Engineering and Electronics, Voronezh State Technical University.

Education: Voronezh State University (1983).
Research area: electrochemical systems and processes, materials, hydrogen energy; modeling and forecasting of natural hazards.

Publications: more than 200, 3 monographs.

Введение

В последнее время большой интерес у исследователей вызывают работы, связанные с изучением процессов поглощения водорода с целью использования металлических структур в качестве накопителей водорода. Перспективность способа хранения водорода в виде гидридов металлов не вызывает сомнений, поскольку для его хранения не требуется высоких давлений или использования сложных криостатных систем [1]. Извлечение свободного водорода для большинства металлов осуществляется при невысоких температурах 185-230 °С.

Некоторые металлы при взаимодействии с водородом образуют гидриды [2]. Сорбция и десорбция водорода представляет собой обратимую химическую реакцию. Обратная реакция протекает при других условиях (давлении, температуре) и обуславливает гистерезис процесса. Металлы имеют различные структурные дефекты, они изменяют кинетику абсорбции водорода и его содержание в единице объема. Поэтому предельные возможности металлов по обратимой сорбции водорода следует рассматривать с учетом полей напряжений структурных дефектов. Наиболее важными среди них являются краевые дислокации, вершины микротрещин и клиновидные дисклинации. Атомы водорода взаимодействуют с полями напряжений перечисленных дефектов. Это приводит к образованию сегрегации из атомов водорода. Содержание водорода в единице объема металла увеличивается. Целью данной работы является сравнительный анализ водородной емкости различных структурных дефектов в электрохимических системах на основе никеля. В качестве объекта исследования выбрана система Ni-B-H. Электрохимические системы на основе никеля, легированные бором, используют в качестве материалов радиоэлектронной промышленности [3]. Относительное содержание бора в сплаве Ni-B составляет 0,5-1%, а в пересчете на атомную массу соотношение легирующего компонента увеличивается примерно на 6-10 ат. %. Это означает, что на каждые 10-15 атомов Ni в фазе внедрения включается 1 атом бора. В этом случае при наличии неравномерности в распределении фазы внедрения (бор) возникает нестабильность силовых полей, вызванных искажениями атомных структур основного компонента с различной степенью дефектности. В соответствии с этим предположением по дефектам с высокой потенциальной энергией будет присоединяться водород, образуя гидридные соединения с никелем. Известно, что никель, полученный металлургическим методом, при взаимодействии с водородом образует гидриды [4].

Нами было установлено, что при электрохимическом образовании металлов становится возможным существование гидридной фазы в структуре катодовосстановленного металла [1, 3]. Вероятность образования гидридных соединений для такого способа формирования металла возрастает по двум причи-

нам, это 1) наличие атомарного водорода, обусловленного одной из возможных стадий суммарного электрохимического процесса; 2) наличие в структуре металла зон с высокими энергетическими потенциалами (дефектов структуры).

Кинетика водородных сегрегаций в окрестности структурных дефектов

При электрокристаллизации никеля в присутствии бора формируются различные структурные дефекты, которые изменяют кинетику абсорбции водорода и его содержание в единице объема. В общем случае число дефектов может быть определено выражением:

$$nd \equiv k i_k C_{\text{бора}} f(\text{pH}_{\text{эл-та}}) f(t_{\text{эл-та}}),$$

где nd – число дефектов; k – коэффициент пропорциональности, зависит от природы электролита; $C_{\text{бора}}$ – концентрация борсодержащего компонента в электролите; i_k – катодная плотность тока; $f(\text{pH}_{\text{эл-та}})$ – функциональная зависимость от pH; $f(t_{\text{эл-та}})$ – функциональная зависимость от температуры электролита.

Использование этой зависимости вызывает определенные трудности в связи с взаимовлиянием изменяющихся параметров. Ранее в работах изучено влияние данных факторов на структуру и свойства электрохимических никелевых систем, легированных бором [3, 5]. В работе [6] показаны первые возможные оценки водородной емкости различных структурных дефектов, возникающих в электрохимических системах на основе никеля. В данной работе проведен сравнительный анализ водородной емкости различных структурных дефектов в электрохимических системах на основе никеля, но только для одного технологического режима формирования данной системы (один и тот же набор i_k , $C_{\text{бора}}$, $\text{pH}_{\text{эл-та}}$, $t_{\text{эл-та}}$) в целях упрощения решения данной задачи.

Предельные возможности электрохимических систем на основе никеля по обратимой сорбции водорода рассматривались с учетом полей напряжений, создаваемых структурными дефектами.

Рассмотрим основные типы структурных дефектов: краевые дислокации, вершины микротрещин и клиновидные дисклинации. Атомы водорода взаимодействуют с полями напряжений перечисленных дефектов. Это приводит к образованию водородных сегрегаций. Содержание водорода в единице объема металла увеличивается. Кроме того, структурные дефекты изменяют кинетику абсорбции водорода. Первые из них образуются при пластической деформации металлов. Плотность краевых дислокаций (полная длина линий дислокаций в единице объема) увеличивается на несколько порядков. Вершины микротрещин являются концентраторами напряжений при действии внешних нагрузок.

Для моделирования полей напряжений в окрестности некоторых структурных несовершенств раз-



личных покрытий используют клиновые дисклинации. К клиновым дисклинациям принадлежат тройные стыки границ зерен, конечные полигональные стенки краевых дислокаций, вершины двойников. Данные структурные дефекты используют для моделирования полей напряжений в окрестности некоторых структурных несовершенств в металлах [6, 7]. Кроме того, клиновые дисклинации моделируют температурные и остаточные напряжения в полом цилиндре. Привлекательной особенностью клиновых дисклинаций является логарифмическая зависимость от координат первого инварианта тензора напряжений. Такая зависимость позволяет получить точное аналитическое решение уравнения диффузии в поле сил.

Потенциал взаимодействия атома водорода с полем напряжений структурных дефектов определяется известным соотношением [8]:

$$V = -\frac{\sigma_{II}}{3} \delta v, \quad (1)$$

где σ_{II} – первый инвариант тензора напряжений структурных дефектов; δv – изменение объема металла при размещении атома водорода. Эта величина имеет постоянные значения для всех металлов и равна $3 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ [9]. Для $\sigma_{II} > 0$ (положительная дилатация) и $\delta v > 0$ (атом водорода увеличивает параметр кристаллической решетки), потенциал V принимает отрицательное значение. Это соответствует притяжению атома водорода к области окружения структурного дефекта.

Для каждого дефекта потенциал V имеет свою зависимость от координат [6, 7]:

$$\begin{aligned} V_1 &= -A_1 \frac{\sin \theta}{r}; \quad A_1 = \frac{\mu b(1+\nu)}{3\pi(1-\nu)} \delta v \\ &\text{(краевая дислокация);} \\ V_2 &= -A_2 \frac{\cos(\theta/2)}{\sqrt{r}}; \quad A_2 = \frac{2\sqrt{a}\sigma(1+\nu)}{3\sqrt{2}} \delta v \\ &\text{(вершина микротрещины);} \\ V_3 &= -A_3 \ln \frac{r}{R}; \quad A_3 = \frac{\mu\omega(1+\nu)}{3\pi(1-\nu)} \delta v \\ &\text{(клиновая дисклинация),} \end{aligned} \quad (2)$$

где r и θ – полярные координаты; μ – модуль сдвига; b – модуль вектора Бюргерса краевой дислокации; ν – коэффициент Пуассона; ω – модуль вектора поворота дисклинации; a – полудлина микротрещины; σ – внешнее напряжение; R – внешний радиус окружения дисклинации.

Кинетика сегрегации водорода в окрестности структурных дефектов описывается уравнением параболического типа при соответствующих начальных и граничных условиях:

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \Delta C + \frac{\nabla(C\nabla V)}{kT}, \quad r_0 < r < R;$$

$$C(r, 0) = C_0; \quad C(r_0, t) = C_p^1; \quad C(R, t) = C_p^2, \quad (3)$$

где D – коэффициент диффузии атомов водорода; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; r_0 – характерный размер внутреннего радиуса структурного дефекта; $2R$ – среднее расстояние между дефектами; C_0 – средняя концентрация атомов водорода; C_p^1 и C_p^2 – равновесные концентрации атомов водорода на границах окружения структурных дефектов.

Точное аналитическое решение (3) возможно только для потенциала V клиновой дисклинации: V – гармоническая функция, а ее градиент ∇V обратно пропорционален радиусу в полярной системе координат. Для других структурных дефектов решение (3) вызывает математические трудности. Поэтому используют различные приближенные методы. Так, например, в уравнении диффузии учитывают только второй член в правой части. Это справедливо для описания кинетики сегрегации около структурного дефекта. В этом случае определяющий вклад в кинетику процесса дает градиент поля напряжений. Соответствующие зависимости имеют вид:

$$\begin{aligned} N_1(\tau) &= B_1 \tau^{2/3} \quad \text{(краевая дислокация);} \\ N_2(\tau) &= B_2 \tau^{4/5} \quad \text{(вершина микротрещины);} \\ N_3(\tau) &= B_3 \tau \quad \text{(клиновая дисклинация),} \end{aligned} \quad (4)$$

где $\tau = Dt/r_0^2$ – безразмерное время; B_1 , B_2 и B_3 – постоянные, зависящие от свойств материала; r_0 – характерный размер области для исключения сингулярностей в потенциалах взаимодействия.

Величина $N(\tau)$ представляет собой зависимость от времени числа захваченных атомов водорода. Она пропорциональна квадрату характерного размера сегрегации атомов водорода на структурных дефектах. Приведенные соотношения показывают способность различных дефектов захватывать атомы водорода из твердого раствора на основе никеля. Образование водородных сегрегаций для структурного дефекта – клиновой дисклинации осуществляется по линейному закону. Кинетика процесса формирования водородных сегрегаций для вершины микротрещины и краевой дислокации протекает более медленно.

По-видимому, объемы поглощаемого водорода зависят не только от дефектов структуры никеля, количество которых должно определяться степенью искажения от внедренных атомов бора. По всей вероятности, эффект поглощения водорода сплавом зависит и от других причин, одной из которых является локализация в пограничном слое температурных областей.



Определение водородной емкости структурных дефектов

Сравнительный анализ водородной емкости структурных дефектов рассмотрим для стационарного процесса. В окрестности каждого структурного дефекта формируется равновесная водородная сегрегация. Определение водородной емкости структурных дефектов подробно рассмотрено в работе [6].

Избыточная концентрация атомов водорода по отношению к среднему значению определяется из выражения:

$$C_p - C_0 = C_0 [\exp(V/kT) - 1]. \quad (5)$$

Для краевой дислокации число атомов водорода на единицу длины находится путем интегрирования (5):

$$\frac{N}{L} = \int_0^R \int_0^{2\pi} (C_p - C_0) r dr d\theta. \quad (6)$$

Разложим экспоненциальную функцию в ряд. За водородную емкость ответственны только четные члены разложения. Ограничиваясь первым из них, получим:

$$\frac{N}{L} = \frac{\pi A_2 C_0}{2k^2 T^2} \ln \frac{R}{r_0}. \quad (7)$$

Выполним соответствующие оценки для системы Ni-B-H.

Для $\mu = 4 \cdot 10^{10}$ Па; $\nu = 0,3$; $\delta v = 3 \cdot 10^{-30}$ м³; $kT = 10^{-20}$ Дж; $b = 3,23 \cdot 10^{-10}$ м; $R/r_0 = 50$ получим $N/L = 0,5 \cdot 10^{-18} C_0$ ат./м³. Это означает, что при $C_0 = 5 \cdot 10$ ат./м³ ($5 \cdot 10^{-2}$ ат.) на единицу длины линии дислокации приходится $2,5 \cdot 10^9$ избыточных атомов водорода (менее одного атома на атомную плоскость). Плотность краевых дислокаций в реальном материале составляет $p = 10^{14}$ м⁻². Единица объема материала размещает $\rho N/L = 5 \cdot 10^{23} C_0$ ат./м³ атомов водорода. Эта величина существенно меньше содержания водорода в бинарных гидридах.

Вершина микротрещины является концентратором внешних напряжений. Их уровень определяется из условия недопустимости пластической деформации в окрестности вершины при $r_0 = 2b$ (b – модуль вектора Бюргерса краевой дислокации). Принимая $a = 10^2 b$; $\sigma = 10^7$ Па; $kT = 10^{-20}$ Дж; $R = 10^2 b$; $r_0 = 2b$; $\delta v = 3 \cdot 10^{-30}$ м³; $b = 3,23 \cdot 10^{-10}$ м и ограничиваясь первым членом разложения экспоненциальной функции, получим $N/L = 0,4 \cdot 10^{-17} C_0$ ат./м³. При $C_0 = 5 \cdot 10^{27}$ ат./м³ на единицу длины вершины микротрещины приходится $2 \cdot 10^{10}$ избыточных атомов водорода (два атома на одну атомную плоскость). Однако плотность вершин микротрещин в реальном материале

(полная длина линий вершин в единице объема) незначительна. Поэтому такие структурные дефекты практически не увеличивают концентрацию водорода в единице объема.

Клиновые дисклинации моделируют различные структурные дефекты. Наиболее интересными из них считаются тройные стыки границ зерен. Они являются концентраторами напряжений при действии силовых или температурных нагрузок. Это обусловлено ориентационной зависимостью упругих и теплофизических характеристик материала соприкасающихся зерен. Поле дилатации клиновой дисклинации логарифмически зависит от радиальной координаты. Такая зависимость позволяет выполнить интегрирование без разложения экспоненциальной функции в ряд. Для $\mu = 4 \cdot 10^{10}$ Па; $\nu = 0,3$; $\omega = 0,03$ рад; $kT = 10^{-20}$ Дж; $\delta v = 3 \cdot 10^{-30}$ м³; $b = 3,23 \cdot 10^{-10}$ м; $r_0 = 2b$; $R = 10^2 b$ получим $N/L = 10^{-16} C_0$ ат./м³. При $C_0 = 5 \cdot 10^{27}$ ат./м³ на единицу длины линии дисклинации приходится $5 \cdot 10^{11}$ избыточных атомов водорода (пятьдесят атомов на атомную плоскость). Однако плотность дисклинации (полная длина линий дисклинации в единице объема) существенно уступает плотности краевых дислокаций. Поэтому эти структурные дефекты также не увеличивают концентрацию водорода в единице объема.

Заключение

Таким образом, из расчетов по (7) для основных дефектов получены следующие результаты. Для краевых дислокаций при концентрации $C_0 = 5 \cdot 10$ ат./м³ ($5 \cdot 10^{-2}$ ат.) на единицу длины линии дислокации приходится $2,5 \cdot 10^9$ избыточных атомов водорода (менее одного атома на атомную плоскость). Для вершины микротрещины при концентрации $C_0 = 5 \cdot 10^{27}$ ат./м³ на единицу длины приходится $2 \cdot 10^{10}$ избыточных атомов водорода (два атома на одну атомную плоскость). При той же концентрации $C_0 = 5 \cdot 10^{27}$ ат./м³ на единицу длины линии дисклинации приходится $5 \cdot 10^{11}$ избыточных атомов водорода (пятьдесят атомов на атомную плоскость). На основании проведенных расчетов можно сделать следующий вывод: основными структурными дефектами для атомов водорода являются краевые дислокации. Это обусловлено их высокой плотностью по сравнению с вершинами микротрещин и клиновыми дисклинациями. При этом последние дефекты действуют, как правило, в поле внешних нагрузок. Полученные результаты создают предпосылки для реализации новой технологии изготовления безопасных и эффективных аккумуляторов водородного топлива на твердых носителях.



Список литературы

1. Zvyagintseva A.V. and Shalimov Yu.N. On the stability of defects in the structure of electrochemical coatings // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2014. Vol. 50, No. 6. P. 466-477.
2. Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. Гидриды переходных металлов. М.: Наука. Главная редакция физ.-мат. литературы, 1985.
3. Zvyagintseva A. Boron-impurity trap in electrochemical nickel systems for the hydrogen atoms // International Journal of Innovative and Information Manufacturing Technologies. 2014. Vol. 1. P. 55-62.
4. Маккей К. Водородные соединения металлов. М.: Мир, 1968.
5. Звягинцева А.В., Гусев А.Л., Шалимов Ю.Н. Кинетика процессов электрохимического наводороживания металлов в присутствии бора // Альтернативная энергетика и экология – ISJAEЕ. 2009. № 4 (72). С. 20-27.
6. Власов Н.М., Звягинцева А.В. Математическое моделирование водородной проницаемости металлов. Монография. Воронеж: ВГТУ, 2012.
7. Любов Б.Я., Власов Н.М. Некоторые эффекты взаимодействия точечных и протяженных структурных дефектов // Физ. мет. и металловед. 1979. Т. 47, № 1. С. 140-157.
8. Теодосиу К. Упругие модели дефектов в кристалле. М.: Мир, 1985.
9. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. М.: Металлургия, 1985.

References

1. Zvyagintseva A.V. and Shalimov Yu.N. On the stability of defects in the structure of electrochemical coatings // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2014. Vol. 50, No. 6. P. 466-477.
2. Gel'd P.V., Râbov R.A., Mohraçeva L.P. Vodorod i fiziçeskie svojstva metallov i splavov. Gidridy perehodnyh metallov. M.: Nauka. Glavnaâ redakciâ fiz.-mat. literatury, 1985.
3. Zvyagintseva A. Boron-impurity trap in electrochemical nickel systems for the hydrogen atoms // International Journal of Innovative and Information Manufacturing Technologies. 2014. Vol. 1. P. 55-62.
4. Makkej K. Vodorodnye soedineniâ metallov. M.: Mir, 1968.
5. Zvâginceva A.V., Gusev A.L., Šalimov Ū.N. Kinetika processov èlektrohimiçeskogo navodorozhivaniâ metallov v prisutstvii bora // Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ – ISJAEЕ. 2009. № 4 (72). S. 20-27.
6. Vlasov N.M., Zvâginceva A.V. Matematiçeskoe modelirovanie vodorodnoj pronicaemosti metallov. Monografiâ. Voronež: VGTU, 2012.
7. Lûbov B.Â., Vlasov N.M. Nekotorye èffekty vzaimodejstviâ toçeçnyh i protâžennyh strukturnyh defektov // Fiz. met. i metalloved. 1979. T. 47, № 1. S. 140-157.
8. Teodosiu K. Uprugie modeli defektov v kristalle. M.: Mir, 1985.
9. Kolaçev B.A. Vodorodnaâ hrupkost' metallov. M.: Metallurgiâ, 1985.

Транслитерация по ISO 9:1995

