

Характер диффузии водорода в некоторых металлах

А.М.Полянский¹, В.А.Полянский², Д.Б.Попов-Дюмин¹,

1- ООО «НПК Электронные и Пучковые Технологии» СПб, ст.Броневая,6, Россия ,
198188, тел. (812) 247 99 44, факс (812) 555 63 41, e-mail: info@electronbeamtech.com,

2- СПб Политехнический Университет, СПб, ул. Политехническая, 29, Россия, 195259

Согласно установившемуся мнению, диффузия водорода в металлах происходит в атомарном состоянии [1,2]. Множество работ [1,3] посвящено моделированию процесса диффузии, исходя из предположения о том, что водород в металлах занимает места в тетраэдрических междоузлиях кристаллической решетки. Имеются работы [1,4], в которых моделируется процесс диффузии протонов. Авторы этих работ считают, что водород находится внутри металла, как в атомарном, так и в ионизированном состоянии (протоний), отдавая свой электрон в электронную систему металла.

Проанализируем некоторые опытные данные, которые не могут быть объяснены исходя из гипотезы демользации водорода при диффузии внутри металла.

Рассмотрим работу серийной установки для очистки газообразного водорода ОДВ-4. Ее принципиальная схема приведена на рис.1.

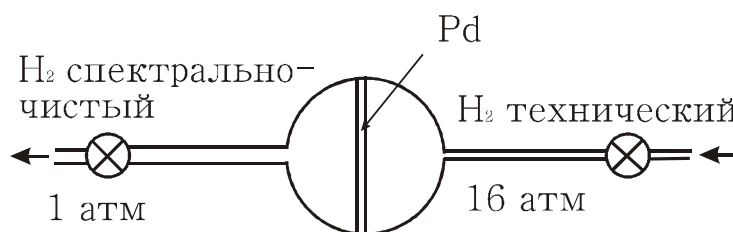


Рис.1. Схема установки ОДВ-4

Очищающим элементом установки являются палладиевые трубки, стенки которых нагреваются до температуры 450°C и пропускают только спектрально чистый водород. Будем придерживаться гипотезы об атомарной диффузии водорода. Тогда до и после фильтра водород находится в молекулярном состоянии, внутри палладия – в атомарном. Переход из молекулярного состояния в атомарное состояние и обратно в молекулярное состояние происходит в тонком приповерхностном слое металла.

Рассмотрим энергетику молекуляции водорода на поверхности палладия.

При образовании молекулы водорода выделяется энергия равная энергии связи молекулы водорода $D_0 = 4,72 \text{ эВ}$. Обозначим производительность установки буквой Q . Согласно паспорту установки ОДВ-4

$$Q = 4 \frac{\text{н.м}^3}{\text{час}} = 1,11 \frac{\text{н.л}}{\text{с}} = 0,0496 \frac{\text{моль}}{\text{с}} \quad (1)$$

Скорость образования молекул водорода ν составляет:

$$n = Q \cdot N_A = 0,0496 \frac{\text{моль}}{\text{с}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}} = 0,299 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{с}}$$

Мощность W , которая выделится при такой скорости молезаии составляет:

$$W = n \cdot D_0 = 0,299 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{с}} \cdot 4,72 \text{ эВ} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \frac{\text{Дж}}{\text{эВ}} = 2,26 \cdot 10^4 \text{ вт} \quad (2)$$

Возможны два механизма рассеивания этой мощности: на нагревание водорода, прошедшего фильтр и на нагревание тонкого приповерхностного слоя палладия.

Допустим, что вся мощность рассеивается водородом, прошедшим фильтр. Выходящий из фильтра газ должен нагреться на ΔT :

$$\Delta T = \frac{W}{Q \cdot C_V}, \quad (3)$$

где $C_V = \frac{5}{2} R = \frac{5}{2} \cdot 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = 20,785 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ - молярная изохорная теплоемкость водорода.

Рассчитаем величину ΔT , на которую нагреется водород, подставив значения W , Q , C_V :

$$\Delta T = \frac{2,26 \cdot 10^4 \text{ вт}}{0,0496 \frac{\text{моль}}{\text{с}} \cdot 20,785 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}} = 22000^0 \text{ К}$$

Таким образом, после молезаии водород должен нагреваться на 22 тысячи градусов, чего не наблюдается, газ выходит из установки при комнатной температуре.

Предположим, что нагревается тонкий приповерхностный слой. Вероятно, можно оценить толщину этого слоя $h=1 \text{ мкм}$. Площадь поверхности S трубок в фильтре установки имеет величину около 100 см^2 . Следовательно, удельное выделение энергии P составит

$$P = \frac{W}{S \cdot h} = \frac{2,26 \cdot 10^4 \text{ вт}}{10^{-2} \text{ м}^2 \cdot 10^{-6} \text{ м}} = 2,26 \cdot 10^{12} \frac{\text{вт}}{\text{м}^3},$$

Сравним полученную цифру с удельной мощностью, выделяемой при сжигании за 1 секунду 1 кг жидкого бензина. Удельная мощность составит около $6,3 \cdot 10^{10} \text{ вт/м}^3$, что на два порядка ниже значения, полученного для приповерхностного слоя.

Таким образом, даже самые приблизительные оценки делают невозможной молезаию водорода после диффузии в палладию.

Косвенным подтверждением молекулярного характера диффузии водорода в палладии может служить и тот известный факт, что палладиевые фильтры загрязняются в процессе очистки водорода. Причем, их пропускная способность не восстанавливается после очистки поверхности фильтра. Следовательно, поверхность не играет решающей роли в диффузии водорода сквозь металл. Если же предположить демолезацию водорода на поверхности фильтра, то ее состояние, напротив, должно полностью определять диффузию при заданной температуре фильтра, так как энергия демолезации на порядок выше энергетических затрат на диффузию.

Еще менее вероятной является ионизация водорода внутри металла, так как энергия ионизации составляет для атомов водорода 13,6 эВ.

Литература

1. Коган Я.Д., Колачев Б.А., и др. Константы взаимодействия металлов с газами. Справочное издание. М.: «Металлургия» 1987г.

2. Колачев Б.А., Ильин А.А., и др. Гидридные системы. Справочник. М.: «Металлургия» 1992г.

3. Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. М.: «Наука» 1985г.

4. В.К.Никулин В.К., Потехина Н.Д. Теория растворения и диффузии водорода в металлах// Журнал физической химии 1980. т.LIV, № 11, с.2751-2756.