

УДК 539.292. 669.018

**К.И.Луданов**, канд.техн.наук, (Институт возобновляемой энергетики НАН Украины, Киев),**Т.И.Братанич**, докт.техн.наук (Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев)

### Аккумуляция водорода. Кинетика поглощения водорода в металлах

*В статье разработаны аналитические методы расчета параметров кинетики поглощения водорода металлами: представлен краткий вывод формул процесса и разработаны способы совместного определения интегральных параметров поглощения водорода – максимальной удельной водородоемкости, приведенного диффузионного сопротивления процесса поглощения  $H_2$  и "времени активации" поверхности на основе ограниченной выборки (2-3 точки) экспериментальных данных. Этот способ реализуется путем решения систем двух трансцендентных уравнений, в качестве коэффициентов которых используются экспериментальные данные процесса поглощения водорода.*

**Ключевые слова:** водород, металл, кинетика поглощения, диффузионное сопротивление, водородоемкость, индукционный период, энергия активации.

*У статті розроблено аналітичні методи розрахунку параметрів кінетики поглинання водню металами: наведено коротке виведення формул процесу і розроблені способи спільного визначення інтегральних параметрів поглинання водню – максимальної питомої воднеємності, приведенного дифузійного опору процесу поглинання  $H_2$  і "часу активації" поверхні на основі обмеженої вибірки (2-3 точки) експериментальних даних. Цей спосіб реалізується шляхом розв'язання систем двох трансцендентних рівнянь, в якості коефіцієнтів яких використовуються експериментальні дані процесу поглинання водню.*

**Ключові слова:** водень, кінетика поглинання, дифузійний опір, воднеємність, індукційний період, енергія активації.

**Введение.** Практически все металлы поглощают водород. Некоторые металлы водород гидрирует (например, Fe, Al, Mo, Pt), образуя химические соединения – гидриды. В иных металлах водород растворяется, образуя твердые растворы. Кинетика поглощения водорода металлами в основном определяется процессом его диффузии в образцах, представляющих собой порошки, прессовки или пластины. Это вызвано тем, что скорость химического взаимодействия, например, гидрирования, намного выше, чем скорость диффузии водорода в металлическом образце. Поэтому лимитирующим фактором поглощения  $H_2$  металлом является диффузионное сопротивление потоку водорода на его пути к молекулам кристаллической решетки.

**Обзор.** Впервые явление поглощения водорода металлами (в палладии, Pd) установил английский ученый Т.Грэм (Т.Gram, 1866). В настоящее время металлы рассматриваются как очень перспективный материал для аккумуляции и хранения водорода, поскольку в таком случае он практически взрывобезопасен.

Уже давно установлена [1] и последовательность диффузионного распространения водорода

в металлах. Сначала молекулы газа  $H_2$  адсорбируются на металлической поверхности: точнее на ее "активных центрах". На них молекулы  $H_2$  диссоциируют на атомы, которые далее движутся под действием градиента концентрации по поверхности образцов к границам зерен. Потом атомарный водород диффундирует "по линии наименьшего сопротивления": входит в образцы по границам зерен, где сопротивление его движению – минимально, а уж затем атомы Н входят непосредственно в зерна кристаллов – по дислокациям. И только потом происходит собственно взаимодействие атомов водорода с молекулами кристаллической решетки.

Известно три механизма поглощения металлом водорода [2]. Все они начинаются с адсорбции молекул  $H_2$  газообразного водорода, граничащего с поверхностью образца (порошка, прессовки или пластины), а точнее, на активных точках поверхности (центрах диссоциации) и их последующей диссоциации на атомы Н. Причем в двух первых случаях и на поверхности, и внутрь образца металла диффундируют именно атомы Н. В первом случае водород химически не реагирует с металлом, а образует твердый раствор. В иных

случаях происходит химическая реакция водорода с молекулами металла, и его максимальная водородоемкость определяется стехиометрией гидрирования (в соответствии с коэффициентами формулы реакции). Принципиально отличается третий механизм диффузии водорода в металле, в котором на его поверхности образуется двойной электрический слой (ДЭС). ДЭС ионизирует атомы водорода и в кристаллическую решетку металла диффундируют не атомы, а ядра H, т.е. протоны, диаметр которых в 60 тыс. раз меньше диаметра атома H ( $R_H = 0,529 \text{ \AA}$ ). Поэтому протоны распространяются в кристаллической решетке очень быстро.

В случае, если водород не вступает с металлом в реакцию, он образует с ним твердый раствор. При этом максимальная концентрация водорода в металле называется растворимостью, значение которой при низких давлениях определяется законом Сиверта [1]:  $H_{\max} = k\sqrt{P_{H_2}}$ , где  $P_{H_2}$  – давление газообразного водорода над поверхностью образца.

Например, в работе [2] экспериментально установлено, что скорость поглощения водорода в порошке Ti при постоянном давлении водорода в камере экспоненциально уменьшается от времени:

$$V_t = V_0 \exp\left(-\frac{p}{c}t\right),$$

где  $p$  – давление газа;  $c$  – константа;  $t$  – текущее время процесса. А количество водорода, поглощенного за время  $t$ , определяется формулой:

$$Q_t = V_0\theta \left[1 - \exp\left(-\frac{p}{c}t\right)\right]. \quad (1)$$

Общее количество водорода, которое способен поглотить образец при давлении  $p$ , равно:

$$Q_{\max} = V_0\theta.$$

Однако математического вывода и физического анализа этих зависимостей в работе [2] не приведено, неясен также и механизм поглощения водорода.

В работе [3] представлены первичные экспериментальные данные кинетики поглощения водорода металлическим образцом в координатах "водородоемкость – время" (рис. 1а) и предвари-

тельно обработанные экспериментальные данные в полулогарифмических координатах: по оси ординат – логарифм свободной емкости образца для насыщения водородом, по оси абсцисс – время (рис. 1б). Анализ кривых показывает, что в случае, если известна стехиометрия реакции, т.е. можно рассчитать  $H_{\max}$ , вторая форма представления гораздо более информативна, поскольку позволяет установить, в частности, то, что в момент времени процесса  $t=10$  мин резко меняется темп насыщения образца водородом. Это характеризуется изломом "прямой" в результате изменения условий диффузии. Темп насыщения водородом уменьшается, очевидно, по причине резкого изменения структуры образца в результате быстрой химической реакции, при которой изменяется диффузионное сопротивление процесса насыщения водородом. Тогда как на графике (рис. 1а), где представлены первичные данные, этот переход установить очень сложно.

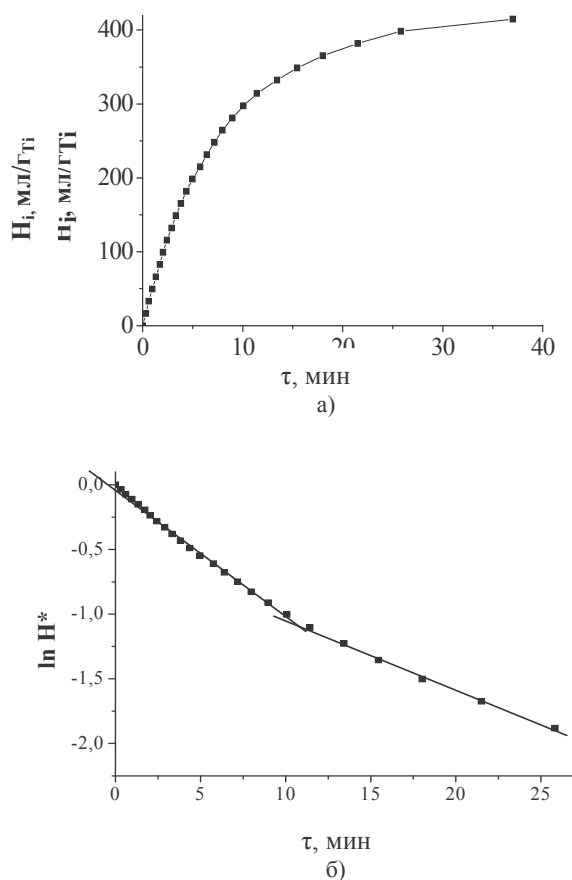


Рис. 1. Первичные данные в координатах "водородоемкость – время" (а) и пересчитанные данные в координатах " $\ln H^* - \tau$ " (б) скорости диффузии при деструктивном гидрировании (773 К, 1 МПа) прессованного слитка TiCu.

Очевидно, что в полулогарифмических координатах (рис. 1б) достаточно легко увидеть изменение скорости диффузии **водорода**, более того, на рисунке очень просто можно установить и момент структурного превращения в образце ( $t = 10$  мин). Однако в тех случаях, когда неизвестно максимальное значение водородоемкости образца, представить экспериментальные данные в полулогарифмических координатах нельзя. Кроме того, в рамках логарифмической модели нельзя проанализировать и случай, приведенный на рис. 2 (кривая 3) [5], в котором имеет место так называемый инкубационный период (время активации)  $t_A$  поверхности образца ( $t_A \neq 0$ ).

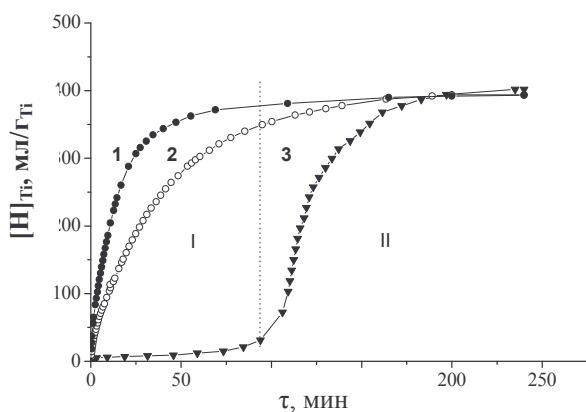


Рис. 2. Скорость поглощения водорода титаном в процессе деструктивного гидрирования  $Ti_2Ni$  при температуре 773 К: 1 – прессованный порошок; 2 – прессованная отливка; 3 – пластина.

**Постановка задачи.** Анализ кинетики поглощения водорода металлами показывает, что эта проблема вполне актуальна. То есть, существует необходимость в разработке простых экспресс-методов оценки параметров процесса: диффузионного сопротивления процесса  $R_D$  и предельной водородоемкости образца  $C_H$ , которые объединены в так называемую "постоянную времени"  $T_0 = R_D C_H$ . Для этого, во-первых, необходимо сформулировать строгую математическую модель процесса поглощения водорода металлом. Априори очевидно [2], что модель кинетики имеет экспоненциальный вид. Во-вторых, необходимо сформировать параметры экспоненциальной кривой кинетики поглощения. И, в-третьих, необходимо разработать экспресс-методы оценки значений параметров кинетиче-

ской модели на основе ограниченной выборки экспериментальных данных.

Так, например, анализ графика (рис. 2) из работы [3] показывает, что кинетическую кривую поглощения водорода металлом можно записать математически в общем виде. На основе анализа первичных данных поглощения водорода металлами (рис. 2) кинетическую кривую процесса в общем виде можно записать следующим уравнением:

$$H(t) = A(1 - e^{-B-t/T_0}), \quad (2)$$

где  $H(t)$  – удельная водородоемкость образца;  $t$  – текущее время процесса;  $T_0$  – "постоянная времени" процесса, равная  $T_0 = R_D C_H$ ;  $B$  – безразмерная величина, характеризующая время активации  $t_A$  поверхности образца.

Поскольку поток водорода в металле преодолевает последовательный ряд диффузионных сопротивлений, разделить которые сложно (если вообще возможно), то основной задачей данной работы является формирование именно обобщенных (интегральных) оценок кинетики: приведенного диффузионного сопротивления процесса  $R_D$ . Ведь  $R_D$  учитывает и коэффициент диффузии  $D$ , и площадь поперечного сечения потока  $F$  водорода, и "глубину проникновения" атомов водорода в кристаллическую решетку  $L$ . А третья неизвестная (время активации  $t_A$ ) определяется длительностью процесса образования на поверхности образца "центров активации". Время активации  $t_A = T_0 \cdot B$  определяется длительностью процесса образования на поверхности образца достаточного количества "центров активации".

#### Результаты исследования.

**1. Краткий вывод формул кинетики поглощения  $H_2$  в металлах.** Законы диффузии были открыты немецким ученым Адольфом Фиком [3]. Первый закон Фика (1855 г.) записывается так:

$$j = -D \text{grad } c,$$

где  $j$  – поток вещества через поперечное сечение  $F$ ;  $c$  – его концентрация;  $D$  – коэффициент диффузии. Для одномерного случая закон Фика имеет вид:

$$\frac{dm}{dt} = -D \frac{dc}{dx}.$$

Если перейти к конечным разностям в производной  $\frac{dc}{dx}$ , то можно записать:  $\Delta c \sim \Delta H = H_{\max} - H(t)$ , где  $H(t)$  – средняя водородоемкость по образцу:

$$H(t) = V^{-1} \int H(x) dV$$

и  $\Delta x \sim L$ , где  $L$  – средняя глубина проникновения водорода в образец. Если же использовать пропорциональность  $m \sim \frac{1}{F} \Delta H$ , где  $F$  – эффективная площадь сечения потока водорода, то в дифференциальном уравнении, полученном из первого закона Фика, можно разделить переменные:

$$\frac{dH}{H_{\max} - H(t)} = D \left( \frac{F}{L} \right) \cdot dt.$$

Интегрирование полученного дифференциального уравнения дает формулу, аналогичную (1):  $\delta H(t) = [H_{\max} - H(t)] / H_{\max} = \exp(-t / T_0)$ , (3) где  $\delta H(t)$  – удельная свободная водородоемкость образца,  $\delta H(t) = H_{\max} - H(t)$ . В безразмерном виде  $\delta H(t) / H_{\max} = H^*$  – безразмерная свободная водородоемкость, %;  $T_0$  – "постоянная времени" процесса,  $T_0 = C_H R_D$ , где  $C_H$  – предельная водородоемкость образца;  $R_D$  – диффузионное сопротивление процесса поглощения водорода, которое равно:  $R_D = L / (F \cdot D)$ , т.е. оно объединяет все физические величины, которые в данном рассмотрении определены условно.

Для всей цепочки последовательных диффузионных сопротивлений на пути водорода от поверхности в кристаллическую решетку можно записать:

$$R_D = \sum (R_D)_i = \sum [L / (F \cdot D)]_i.$$

Из формулы (3) следует и другая зависимость: выражение для текущей водородоемкости образца:

$$H(t) = H_{\max} [1 - \exp(-t / T_0)]. \quad (4)$$

**2. Совместное определение параметров кинетики ( $H_{\max}$ ,  $R_D$ ).** Обычно в процессах поглощения водорода металлическими порошками параметр  $B = t_A / T_0 = 0$ , где  $t_A$  – время активации поверх-

ности. В этом случае формула (2) упрощается:

$$H(t) = A(1 - e^{-t/T_0}), \quad (5)$$

где  $A$  – максимальная водородоемкость образца;  $T_0$  – величина, равная произведению приведенного диффузионного сопротивления  $R_D$  на расчетную водородоемкость образца  $C_H$ .

Кривую (3) можно условно назвать "экспоненциальной кинетической кривой", которая записывается в следующем виде:

$$H(t) = A[1 - \exp(-t / T_0)].$$

Для определения значений неизвестных параметров кривой  $A$  и  $T_0$  по экспериментальным точкам необходимо провести хотя бы два измерения и решить систему двух уравнений с двумя неизвестными:

$$\begin{cases} H_1 = A[1 - \exp(-t_1 / T_0)] \\ H_2 = A[1 - \exp(-t_2 / T_0)]. \end{cases}$$

Поскольку экспонента не алгебраическая функция, то получаем систему двух трансцендентных уравнений с двумя неизвестными, которая в общем случае решения не имеет и точно решается только в некоторых частных случаях, например, при  $t_2 = 2t_1$ . Если подставить во второе уравнение системы  $t_2 = 2t_1$ , то получим:

$$\exp(-t_2 / T_0) = \exp(-2t_1 / T_0) = [\exp(-t_1 / T_0)]^2.$$

Вводя новое обозначение:  $\exp(-t_1 / T_0) = E$ , получаем равносильную систему двух уравнений:

$$\begin{cases} H_1 = A(1 - E) \\ H_2 = A(1 - E^2). \end{cases}$$

Ее анализ показывает, что это система двух алгебраических уравнений с двумя неизвестными ( $A$  и  $E$ ), которая имеет решение. Оно может быть получено, например, путем почленного деления правых и левых частей обоих равенств. В результате получим:

$$\frac{H_2}{H_1} = \frac{1 - E^2}{1 - E} = 1 + E,$$

откуда получим:

$$E = \frac{H_2}{H_1} - 1 = \exp(-t_1 / T_0).$$

Из этого равенства, логарифмируя правую и левую часть, можно найти обратное значение "постоянной времени" процесса  $T_0$ :

$$(T_0)^{-1} = \frac{1}{t_1} \ln \left[ \frac{H_2 - H_1}{H_1} \right]^{-1}.$$

Преобразуя это выражение, получаем окончательно:

$$T_0 = t_1 / \ln \frac{H_1}{H_2 - H_1}. \quad (6)$$

Из формулы для  $T_0$  легко определить диффузионное сопротивление  $R_D = T_0/C_H$ , где  $C_H$  – расчетная водородоемкость экспериментального образца массой  $m$ .

А теперь достаточно просто получить выражение параметра  $A$ , так как  $A = H_{\max}$ . Подставляя значение  $E$  в систему уравнений, получаем:

$$H_{\max} = A = \frac{(H_1)^2}{2H_1 - H_2}. \quad (7)$$

### Пример 1.

а) Выберем на крутом участке кинетической кривой процесса поглощения водорода композитом 50TiFe – 50Ni [4] при 303 К две экспериментальные точки на кривой 4 (рис. 3), для которых выполняется равенство:  $t_2 = 2t_1$  ( $t_1 = 30$  с,  $t_2 = 60$  с). Подставим их абсциссу  $t_1$  и ординаты ( $m \cdot H_1/C_H = 81,1\%$  и  $m \cdot H_2/C_H = 87,7\%$ ) в формулы, полученные для  $T_0$  и  $H_{\max}$ . После чего получаем их точные значения по формулам:

$$m \cdot H_{\max}/C_H = 88,3\%; \quad T_0 = 12,0 \text{ с.}$$

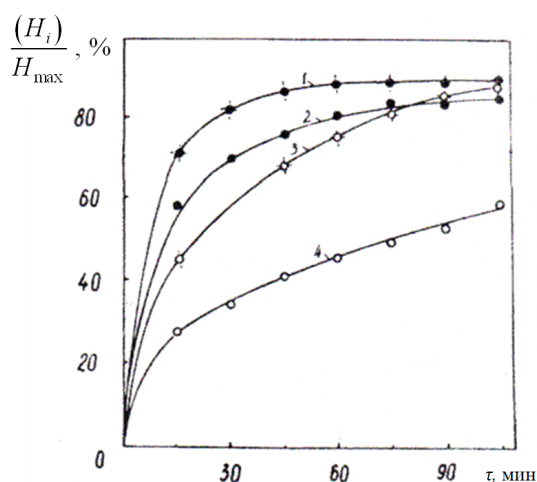


Рис. 3.

б) Выберем на крутом участке кинетической кривой процесса поглощения водорода [4] при 343 К две экспериментальные точки на кривой 3

(рис. 3), для которых выполняется равенство:  $t_2 = 2t_1$  ( $t_1 = 30$  с,  $t_2 = 60$  с). Подставим значение их абсциссы  $t_1$  и ординаты ( $m \cdot H_1/C_H = 69\%$  и  $m \cdot H_2/C_H = 78,9\%$ ) в формулы, полученные для  $R_D$  и  $H_{\max}$ . После чего из полученных формул получаем их точные значения:

$$m \cdot H_{\max}/C_H = 80,6\%; \quad T_0 = 16,6 \text{ с.}$$

Вывод: при повышении температуры образца на 40°C (от 303 К до 343 К) скорость поглощения водорода композитом уменьшается за счет повышения диффузионного сопротивления  $R_D$  на 38%, максимальная водородоемкость образца при этом уменьшается на 9%.

### Пример 2.

а) Выберем на крутом участке кинетической кривой процесса поглощения водорода в образец (прессованный порошок)  $Ti_2Ni$  [5] при его деструктивном гидрировании при 773 К две экспериментальные точки на кривой 4 (рис. 3), для которых выполняется равенство:  $t_2 = 2t_1$  ( $t_1 = 25$  мин,  $t_2 = 50$  мин). Подставим их абсциссу  $t_1$  и ординаты ( $H_1 = 305$  мл/г и  $H_2 = 351,5$  мл/г) в формулы, полученные для  $T_0$  и  $H_{\max}$ . После чего получаем их точные значения по формулам:

$$H_{\max} = 360 \text{ мл/г}; \quad T_0 = 13,1 \text{ мин.}$$

б) Выберем на крутом участке кинетической кривой процесса поглощения водорода в образец (прессованный слиток)  $Ti_2Ni$  [5] при его деструктивном гидрировании при 773 К две экспериментальные точки на кривой 4 (рис. 3), для которых выполняется равенство:  $t_2 = 2t_1$  ( $t_1 = 50$  мин,  $t_2 = 100$  мин). Подставим их абсциссу  $t_1$  и ординаты ( $H_1 = 273,7$  мл/г и  $H_2 = 347,4$  мл/г) в формулы, полученные для  $T_0$  и  $H_{\max}$ . После чего получаем их точные значения по формулам:

$$H_{\max} = 356,7 \text{ мл/г}; \quad T_0 = 38,1 \text{ мин.}$$

Вывод: анализ разницы в значениях максимальной удельной водородоемкости образца из прессованного порошка и образца, представляющего собой прессованный слиток, составляет менее 1% (0,9%), что говорит в пользу высокой точности принятой теоретической модели. Диффузионное сопротивление потоку водорода в прессованном слитке почти в три раза выше, чем в образце из прессованного порошка. Эту оценку можно получить из соотношения:

$$R_{D1}/R_{D2} = T_{01}/T_{02} = 38,1 \text{ мин}/13,1 \text{ мин} = 2,9.$$

**3. Совместное определение двух параметров кинетики ( $R_D$ ,  $t_A$ ).** Предположим, что к числу неизвестных относятся  $R_D$ ,  $t_A$ , а максимальная удельная водородоемкость образца  $H_{\max}$  – величина известная. В таком случае, если процесс поглощения водорода в металлах начинается не сразу после контакта с водородом по причине очень большого "времени активации"  $t_A$ , то очевидно, что необходимо установить величину  $t_A$ , по которой, кстати, можно судить о механизме процесса активации поверхности.

Для определения неизвестных необходимо выбрать три точки на крутом участке кинетической кривой (причем на ее выпуклой части):  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$ , для которых  $t_2 - t_1 = \delta t = t_3 - t_2$ . Таким образом, получаем три уравнения:

$$H_1 = H_{\max} - \Delta_1,$$

$$H_2 = H_{\max} - \Delta_2,$$

$$H_3 = H_{\max} - \Delta_3.$$

Используя координаты средней точки на крутом участке экспоненты, можно записать:

$$\Delta_i = H_{\max} \exp\left[B - (t_2 \pm \delta) / T_0\right].$$

Отсюда на основе анализа уравнений можно составить систему уравнений:

$$\begin{cases} \Delta_1 = H_{\max} \exp\left[B - (t_2 - \delta) / T_0\right] \\ \Delta_3 = H_{\max} \exp\left[B - (t_2 + \delta) / T_0\right]. \end{cases}$$

Подставляя выражения  $\Delta_i$  в данную систему уравнений и логарифмируя обе стороны равенств, получаем:

$$\begin{cases} B - (t_2 - \delta) = T_0 \ln(\Delta_1 / H_{\max}) \\ B - (t_2 + \delta) = T_0 \ln(\Delta_3 / H_{\max}). \end{cases}$$

Решая эту систему уравнений относительно  $T_0$ , получаем:

$$T_0 = 2\delta / \ln(\Delta_1 / \Delta_3) = 2\delta / \ln \frac{H_{\max} - H_1}{H_{\max} - H_3}. \quad (8)$$

Отсюда можно определить  $R_D = T_0 / C_H$ , зная априори значение  $C_H$ .

Вторую неизвестную определяют из выражения для  $B = t_A / T_0$ :

$$t_A = t_2 - T_0 \cdot \ln \frac{H_{\max}}{\sqrt{(H_{\max} - H_1) \cdot (H_{\max} - H_3)}}. \quad (9)$$

### Пример 3.

Выберем на крутом участке кинетической кривой (3) процесса поглощения водорода (рис. 2) интерметаллидом  $Ti_2Ni$  в процессе его деструктивного гидрирования три экспериментальные точки, для которых выполняется равенство:  $t_2 - t_1 = \delta t = t_3 - t_2$  ( $t_1 = 112$  мин,  $t_2 = 132$  мин,  $t_3 = 152$  мин и  $\delta = 20$  мин). Примем, что значение  $H_{\max}$  в этом случае тоже равно 360 мл/г. Подставляя в формулу (8)  $H_{\max}$  и ординаты  $H_1$  и  $H_3$  двух экспериментальных точек, получим, что "постоянная времени"  $T_0 = 15,0$  мин. После чего, подставляя значения  $t_2$  и  $T_0$ , а также ординаты  $H_1$  и  $H_3$ , получаем из формулы (9) значение "времени активации":  $t_A = t_2 - 25,0 = 107$  мин.

**4. Определение энергии активации процесса поглощения  $H_2$  металлом.** Поскольку диффузионное сопротивление  $R_D$  в процессе поглощения водорода металлом включает коэффициент диффузии  $D$ , то значения  $R_D$  можно использовать для определения энергии активации  $Q_A$ , которая определяет зависимость коэффициента диффузии от абсолютной температуры. Эта формула была получена шведским ученым Сванте Аррениусом в 1889 г. для оценки скорости химических процессов в виде:

$$D \sim \exp\left(-\frac{Q_A}{RT}\right),$$

где  $Q_A$  – энергия активации химического процесса, Дж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $R = 8,31$  Дж/моль·К);  $T$  – абсолютная температура, К.

Экспериментально установленные значения энергии активации для диффузии водорода в металлах составляют: Al (0,47 эВ), Cu (0,4 эВ), Ag (0,326 эВ), Au (0,245 эВ). Но эти значения получены [3] для "совершенной" кристаллической решетки без наличия границ зерен и без наличия дислокаций в самой решетке зерен. В реальных случаях "диффузионные" значения  $Q_A$  могут сильно отличаться в зависимости от величины зерен, их взаимной ориентации и концентрации дислокаций в кристаллической решетке зерен.

Для определения значения энергии активации  $Q_A$  необходимо иметь хотя бы два найденных экспериментально значения диффузионного

сопротивления  $R_D$  при двух различных температурах процесса поглощения водорода определенным образцом (порошок, прессовка или пластина).

Итак, для диффузионного сопротивления можно записать:

$$R_D \sim \exp\left(\frac{Q_A}{RT}\right),$$

а для отношения  $R_D(T_1)/R_D(T_2)$  при  $T_2 > T_1$  получим:

$$R_D(T_1)/R_D(T_2) = \exp\left[\frac{Q_A}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right].$$

Откуда можно выразить энергии активации  $Q_A$ :

$$Q_A = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{R_D(T_2)}{R_D(T_1)}. \quad (10)$$

#### Пример 4.

Если в результате исследования кинетики процесса поглощения водорода металлическим образцом при двух различных температурах получено два значения диффузионного сопротивления  $R_D(T_1)$  и  $R_D(T_2)$  для конкретного образца, то по формуле (10) можно оценить величину энергии активации процесса  $Q_A$ .

В примере 1 установлены значения "постоянных времени" кинетики  $T_0 = C_H R_D$  для двух экспериментов (процессов поглощения водорода композитом 50TiFe – 50Ni) при различных температурах ( $T_1 = 303$  К,  $T_2 = 343$  К). Поскольку в формуле для определения энергии активации  $Q_A$  используются не абсолютные значения  $R_D(T)$ , а их отношение, то в этом случае можно воспользоваться равенством:

$$R_D(T_1)/R_D(T_2) = T_0(T_1)/T_0(T_2),$$

поскольку значение  $C_H$  одинаково в обоих случаях. Таким образом, имеем:

$$Q_A = R \cdot [(303 \cdot 343)/(343 - 303)] \cdot \ln(16,6/12,0) = 7,0 \text{ кДж/моль.}$$

Вывод: анализ полученного результата дает все основания полагать, что водород в образец композита 50TiFe – 50Ni входит именно за счет диффузии, поскольку известно [3], что величина энергии активации  $Q_A$  процесса диффузии водорода в металлах имеет значение

порядка ~10 кДж/моль.

**Выводы.** В статье разработаны аналитические методы расчета параметров кинетики поглощения водорода в металлах по очень ограниченной выборке экспериментальных данных процесса на основе строго полученной экспоненциальной математической модели кинетики и сформированных затем характерных физических комплексах (параметрах кинетической модели).

На основе оригинальных решений систем двух трансцендентных уравнений разработаны экспресс-методы определения параметров кинетической модели: значения максимальной удельной водородоемкости металла  $H_{\max}$ , диффузионного сопротивления потоку водорода  $R_D$  и времени активации его поверхности  $t_A$  на основе ограниченной выборки экспериментальных данных (2-3).

Установлена возможность определения величины максимальной удельной водородоемкости  $H_{\max}$  металла в случае, если он с водородом образует твердый раствор, что позволяет вычислить коэффициент в формуле Сиверта.

Найдена возможность определения величины максимальной водородоемкости  $H_{\max}$  в случае, если водород гидрирует металл, что позволяет установить массу металла, которая прореагировала с водородом.

Получена формула для определения энергии активации  $Q_A$  процесса поглощения водорода в случае, если диффузионное сопротивление  $R_D$  образца получено в экспериментах при двух различных температурах.

Полученные в данной работе результаты могут быть использованы для оценки параметров и других химических и физических процессов, скорость которых экспоненциально уменьшается со временем.

1. Аб Э.А., Плотников Р.И., Хуцишвили Л.А. Сорбция водорода титаном и цирконием при низком давлении // ЖТФ. – 1959. – Т.29. – №8. – С. 1146–1151.
2. Коган Я.Д., Колачев Б.А., Левинский Ю.В. и др. Константы взаимодействия металлов с газами. – Справочник. – М.: Металлургия, 1987. – 368 с.
3. Никулин В.К., Потехина Н.Д. Теория растворения и диффузии водорода в металлах // ЖФХ. – 1980. – Т. 14. – №11. – С. 2751–2756.

4. Братаніч Т.И., Солонин С.М. Исследование скорости взаимодействия с водородом порошковых композиций TiFe-Ni // Современные проблемы физического материаловедения / Труды ИПМ НАНУ. – Киев-2008. – Вып. 17. – С. 169–174.

5. Скороход В.В., Братаніч Т.І. Термодинаміка, структурні механізми та кінетика деструктивного гідрування титано-вмісних інтерметалідів // Фізико-технічні проблеми сучасного матеріалознавства. В 2-х т. – Т.2. – НАН України. – К.: Академперіодика, 2013. – С. 7–32.

УДК 621.311

М.М.Кузнєцов, канд.техн.наук (Інститут відновлюваної енергетики НАН України, Київ)

### Моделювання спільної роботи вітрової та сонячної електростанцій

*Врахування сумарної потужності вітрової та сонячної електростанцій потребує їх опису та математичного моделювання в однакових параметрах з урахуванням випадкової природи енергоносія. Математична модель рівня сонячної радіації враховує такі характеристики, як темп та розмах випадкових коливань, середні та максимально досяжні значення. Визначення імовірних параметрів роботи сонячних електростанцій дозволяє оцінити можливості їх використання спільно з вітровими, для ефективного впровадження відновлюваної енергетики.*

**Ключові слова:** вітроелектростанція, сонячна радіація, математична модель, випадковий процес.

*Учет суммарной мощности ветровой и солнечной электростанций требует их описания и математического моделирования в одинаковых параметрах с учетом случайной природы энергоносителя. Математическая модель солнечной радиации учитывает такие характеристики, как темп и размах случайных колебаний, средние и максимально достижимые значения. Определение возможных параметров работы солнечных электростанций позволяет оценить возможности их использования совместно с ветровыми, для эффективного внедрения возобновляемой энергетики.*

**Ключевые слова:** ветроэлектростанция, солнечная радиация, математическая модель, случайный процесс.

Робота вітрових та сонячних електростанцій, на відміну від інших напрямів відновлюваної енергетики, має безпосередню залежність від погоди. Як швидкість вітру, так і стан хмарності (від якого залежить рівень сонячної радіації) у кожен момент часу можна розглядати як випадкові величини, які можуть бути передбачені з деякою імовірністю. Методи прогнозування, їх точність та доцільний часовий горизонт прогнозу є предметом окремих досліджень. Разом з тим режим роботи цих електростанцій має бути достатньо передбачуваним. Доцільною є розробка математичних моделей поточної потужності вітрових (ВЕС) та сонячних (СЕС) електростанцій, з допомогою яких можна оцінити можливість певних робочих режимів із заданим довірчим рівнем. Бажано, щоб моделі ВЕС та СЕС враховували такі важливі параметри їх роботи, як імовірність критичних рівнів потужності, розмах можливих перепадів потужності в одиницю часу тощо.

Особливої уваги потребують локальні (особливо автономні) енергетичні системи, в яких обмежена чи відсутня можливість компенсувати нестачу електроенергії чи її надлишок. Мінімальна конфігурація автономної системи передбачає наявність вітроелектричної установки чи фотоелектричного модуля для виробництва електроенергії та споживача електричної енергії. Якщо такий споживач має певні технічні обмеження за потужністю, то можливість оптимізації його роботи вимагатиме імовірнісної оцінки часової протяжності різних режимів роботи. Адже ефективність такої системи може бути незначною внаслідок тривалих простоїв чи неповного завантаження як споживача, так і генеруючого обладнання при неналежній кількості вітрової чи сонячної енергії.

**Математична модель миттєвої потужності ВЕС** розглянута, зокрема, в роботах [1, 2]. Для моделювання роботи ВЕС застосовано представ-