

МИНИСТЕРСТВО ЦИФРОВОГО РАЗВИТИЯ,
СВЯЗИ И МАССОВЫХ КОММУНИКАЦИЙ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций
им. проф. М.А. Бонч-Бруевича»

УДК 669.046.516.2
ГРНТИ 53.49.03

На правах рукописи



Кузенов Сергей Ризабекович

**ОПТИМИЗАЦИЯ ВАНАДИЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ
МЕМБРАН, ОБЛАДАЮЩИХ ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫМ
ПЕРЕНОСОМ ВОДОРОДА**

Специальность: 2.6.17. Материаловедение
(технические науки)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Лившиц А.И.

Санкт-Петербург – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	6
Глава 1 Состояние изучаемой проблемы.....	14
1.1. Растворимость водорода в металлах	15
1.1.1 Растворимость водорода в чистых металлах.....	15
1.1.2 Влияние абсорбированного водорода на механические свойства	19
1.2 Влияние легирования на растворимость водорода в металлах 5 группы	24
1.3 Диффузия водорода в металлах 5 группы	35
1.3.1 Диффузия водорода в металлах 5 группы: случай идеальных растворов.....	36
1.3.2 Диффузия водорода в металлах 5 группы: случай неидеальных растворов.....	38
1.3.3 Влияние легирования на коэффициент диффузии водорода	40
1.4. Перенос водорода через металлические мембраны	45
1.4.1 Случай лимитирования диффузией через объём мембраны.....	45
1.4.2 Влияние диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности мембраны.....	47
1.4.3 Влияние углеродсодержащих газов на производительность мембран из металлов 5 группы, покрытых палладием.....	54
1.4.4 Описание переноса водорода через многослойные мембраны с учётом диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности.....	57
1.5 Эксперименты с мембранами из металлов 5-ой группы и их ОЦК сплавов, покрытых палладием.....	59
Постановка задачи исследования	63
Глава 2 Материалы и методы исследований.....	65
2.1 Образцы для исследования растворимости водорода в ОЦК-сплавах V-Fe.....	65
2.2 Образцы для исследования транспорта водорода в ОЦК-сплавах V-Fe.....	70

2.3 Образцы для исследования термостабильности защитно-каталитического покрытия из Pd.....	73
2.4 Методика измерения растворимости водорода.....	75
2.5 Методика проведения эксперимента по определению проникающего потока водорода через испытываемые мембраны.....	79
2.6 Методика проведения эксперимента по определению термостабильности защитно-каталитического покрытия мембран из ОЦК-сплава ванадия.....	83
Выводы к 2 главе.....	85
Глава 3 Растворимость водорода в разупорядоченных ОЦК сплавах V-Fe.	86
3.1 Результаты эксперимента.....	87
3.1.1 Выполнение закона Сивертса за пределами области разбавленных растворов.....	89
3.1.2 Предельная концентрация растворённого водорода, $(H/M)_{max}$	90
3.1.3 Температурная зависимость константы растворимости K_{V-kFe}	91
3.1.4 Зависимость константы растворения водорода в сплавах V-kFe от концентрации Fe.....	92
3.2 Обсуждение результатов.....	94
3.2.1 Эффективность Fe в снижении растворимости водорода в бинарных ОЦК сплавах ванадия.....	94
3.2.2 «Глобальный» эффект легирования.....	96
3.2.3 Расширение области выполнения закона Сивертса.....	103
3.2.4. Выбор сплава оптимального состава для минимизации риска водородного охрупчивания мембраны в условиях, близких к эксплуатационным.....	105
Выводы к главе 3.....	107
Глава 4 Исследование транспорта водорода сквозь мембраны на основе сплавов V-Fe.....	108
4.1 Теоретические аспекты переноса водорода через мембраны.....	108
4.2 Экспериментальные результаты.....	111
4.2.1 Изотермы плотностей проникающего потока H_2 через трубчатые мембраны из ОЦК-сплавов V-Fe.	111
4.2.2 Сплав V-13.1Fe.	115

4.2.3 Сплавы V-8.0Fe и V-6.3Fe.	119
4.2.4 Случай слаболегированного сплава V-3.5Fe.	122
4.2.5 “Нефикоподобное” поведение проникающего потока.	125
4.2.6 Несивертсовый коэффициент диффузии.	129
4.2.7 Роль процессов на поверхности каталитического покрытия.	132
4.3 Обобщение экспериментальных результатов. Оптимальное содержание легирующего элемента в ОЦК сплавах V-Fe для изготовления водородопроницаемых мембран.	133
Выводы к главе 4	139
Глава 5 Термостабильность защитно-каталитического покрытия для мембран из металлов 5 группы	140
5.1 Термическая деградация каталитического покрытия.	140
5.2. Эксперимент по термостабильности защитно-каталитического палладиевого покрытия	144
5.2.1 Образцы и процедура проведения эксперимента	145
5.3. Результаты эксперимента	145
5.3.1 Поток H ₂ через мембрану Pd-(V-9.0ат.%Pd)-Pd в течении эксперимента по термостабильности каталитического покрытия	145
5.3.2 Состояние каталитического покрытия мембраны после 2300 часов выдержки при T=400°C	149
5.3.3 Состояние покрытия мембраны после выдержки при T=350°C	154
5.3.4 Эксперимент без предварительной активации каталитического покрытия в O ₂	157
5.3.5 Результаты долговременных испытаний каталитического Pd покрытия, нанесенного на мембраны из ОЦК-сплава V-9.0ат.%Pd.....	159
5.3.6 Влияние растворенного водорода на скорость термической деградации палладиевого покрытия.....	167
Выводы к главе 5	169
Заключение	171

Список использованной литературы.....	173
Список обозначений.....	186
Приложение А	187

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Мировое потребление водорода непрерывно растет, за последние 20 лет потребление водорода чистотой $\geq 99.99\%$ выросло в 1.5-2 раза, достигнув показателя 75 млн тонн в 2021 г. Чистый водород рассматривается как перспективный энергоноситель для энергетической и транспортной отраслей экономики на фоне глобального стремления к декарбонизации [1].

Нефтехимическая промышленность потребляет с каждым годом все больше чистого водорода, поскольку спрос на более чистые и легкие нефтяные топлива постоянно растет. Крупнейшие российские нефтяные компании (Лукойл, Роснефть) используют заводские установки французской фирмы Air Liquid, на которых водород чистотой до 99,9999% получается паровым риформингом природного газа с последующим выделением H_2 из продуктов риформинга с помощью короткоциклового абсорбции (КЦА) [2].

Развитие водородной энергетики требует все большее количество чистого водорода для питания низкотемпературных твердополимерных топливных элементов (PEMFC), которые являются наиболее распространённым типом топливных элементов, применяемым на транспорте, в автономных энергоустановках, коммунальном хозяйстве и др. Данный тип топливных элементов имеет жесткие требования по содержанию CO в H_2 : не более 1 ppm. Соответственно, если водород получается из углеводородных топлив (например, путём их парового риформинга), когда CO, наряду с H_2 , является продуктом реакции, требуются специальные меры глубокой очистки.

Отдельно стоит задача получения ультрачистого водорода для производства полупроводников и приборов микроэлектроники. Водород чистотой не ниже 99.999999% используется для эпитаксиального роста полупроводников методом металлоорганической газофазной эпитаксии (MOCVD), роста поликристаллического кремния методом газофазного осаждения (CVD или PVD)

для солнечных фотоэлементов и оптоволокна, а также в целом ряде других процессов, играющих ключевую роль в электронной промышленности.

Одним из наиболее эффективных способов получения особо чистого водорода является использование плотных металлических мембран, обладающих 100%-ной селективностью. На сегодняшний день для этой цели обычно используются коммерчески доступные мембраны из сплавов палладия, однако высокая стоимость мембранного материала и недостаточная производительность данных мембран сильно тормозит применение этих мембранных технологий.

Одним из способов существенно снизить расход драгметалла и одновременно увеличить производительность мембран, является осаждение палладиевого покрытия толщиной несколько микрон на пористую подложку (из стекла [3,4] керамики [5 - 8] или нержавеющей стали [9,10]). Однако, несмотря на заметный прогресс данного направления, проблема срока службы и термической устойчивости таких мембран остается открытой, кроме того, их селективность не является идеальной, и они не способны выделять сверхчистый водород.

Альтернативой палладию как мембранному материалу, являются металлы 5-ой группы (ванадий, ниобий и тантал), скорость переноса водорода через кристаллическую решетку которых более чем на порядок выше, чем через решетку палладия. Однако поверхность этих химически активных металлов покрыта стойким оксидом, практически непроницаемым для водорода. Решением является создание мембраны из металла 5-ой группы, обе поверхности которой покрыты тонким слоем палладия [49, 53 - 55], обеспечивающего высокую скорость диссоциативно-ассоциативных процессов при абсорбции-десорбции молекул H_2 и защищающий мембрану от коррозии при работе в среде химически активных газов. Скорость переноса водорода через такую композитную мембрану может быть более, чем на порядок выше, чем через мембрану из палладия той же толщины [53, 87].

Проблемой, однако, является слишком высокая растворимость водорода в чистых металлах 5-ой группы. В результате при типичных для практических применений условиях работы (давление H_2 выше 0.1 МПа, температура 300-400°C)

концентрация растворённого в мембране водорода достигает значений, недопустимых с точки зрения её механической стабильности.

Решением является создание сплавов металлов 5-ой группы с оптимально пониженной растворимостью водорода, но с сохранением характерной для металлов 5-ой группы высокой подвижности абсорбированных атомов водорода. Соответственно, сплав должен представлять собой разупорядоченный раствор, в котором атомы легирующего элемента замещают атомы металла 5-ой группы в его ОЦК-решётке.

За последние годы были опубликованы многочисленные работы по исследованию растворимости и транспорту водорода в таких разупорядоченных ОЦК-сплавах металлов 5-ой группы. При этом наибольший интерес представляют ОЦК сплавы ванадия, поскольку среди металлов 5-ой группы ванадий обладает самой низкой растворимостью водорода и самой высокой подвижностью растворённых атомов водорода. Среди исследованных ОЦК-сплавов ванадия, особое внимание привлекают сплавы V-Fe. Во-первых, в литературе [86] были указания на то, что Fe, является одним из наиболее эффективных легирующих элементов в отношении снижения растворимости водорода в ванадии. В связи с этим, представлял интерес провести систематическое исследование растворимости водорода в ОЦК-сплавах V-Fe и получить значения концентрации растворенного водорода в сплавах с разным содержанием легирующего элемента в равновесных условиях (PCT-данные). Во-вторых, сообщалось [86], что подвижность водорода в ОЦК-сплавах V-Fe *выше*, чем в чистом ванадии (подвижность атомов H в ванадии *рекордная среди всех металлов*). Это мотивировало автора на проведение более тщательного исследования переноса водорода сквозь ОЦК- сплавы V-Fe с учетом (1) процессов диссоциативного прилипания молекул H₂ к палладиевому покрытию и (2) эффектов неидеальности раствора атомов H в ванадии и его сплавах в условиях мембранного эксперимента. Другим мотивом данного исследования являются недавние достижения в создании высокопроизводительных мембран из ОЦК-сплавов V-Pd [84, 106] и, соответственно, был интерес создать мембраны из сплавов ванадия, не содержащих дорогостоящего палладия.

Цель и задачи диссертационной работы

Целью данной работы является оптимизация легирования ОЦК сплавов ванадия на основе определения термодинамических и кинетических параметров, ответственных за транскристаллический перенос водорода, а также минимизация риска водородного охрупчивания мембран из ОЦК сплавов ванадия.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Экспериментально получить РСТ-данные (изотермы зависимости равновесного давления H_2 от концентрации растворенного в металлах водорода) для системы H_2 - ОЦК сплавы V-Fe и определить из этих данных константы растворимости водорода в ОЦК сплавах V-Fe и их зависимости от температуры и содержания легирующего элемента.

2. Экспериментально определить величины потока водорода, проникающего через мембраны из ОЦК сплавов V-Fe с различным содержанием, и найти параметры, которые отвечают за перенос водорода в этих сплавах, включая коэффициенты диффузии водорода и получить их температурные зависимости.

3. Определить температурный диапазон работы мембран из ОЦК-сплавов ванадия с защитно-каталитическим палладиевым покрытием, позволяющем мембранам работать длительное время без существенного снижения производительности.

4. Определить оптимальную концентрацию легирующего элемента, при которой риск водородного охрупчивания материала мембраны в условиях ее эксплуатации минимален.

Объектом исследования являются новые ОЦК сплавы ванадия, которые могут служить материалом для создания высокопроизводительных мембран, обладающих 100% селективностью по водороду.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Железо является одним из наиболее эффективных легирующих элементов, снижающих растворимость водорода в ОЦК сплавах ванадия.

2. При содержании железа в ОЦК сплавах V-Fe 7.0 ат.% и более риск водородного охрупчивания мембран из данных сплавов минимален при их эксплуатации в диапазоне температур 350-400°C и давлений водорода 0.1 – 0.8 МПа.

3. Число мест, доступных для абсорбции атомов водорода в решетке чистого ванадия и в решетке ОЦК сплавов V-Fe, одинаково.

4. Снижение степени легирования ОЦК-сплавов V-Fe от 13.1 до 3.5 ат.% ведет к росту плотности проникающего потока водорода через мембраны из данных сплавов примерно в 3 раза в диапазоне давлений водорода 0.1 – 0.8 МПа, однако в указанном диапазоне давлений возрастает риск водородного охрупчивания материала мембраны, если содержание железа в сплаве менее 7.0 ат.%. При этом, мембраны выполненные из сплавов V-Fe с содержанием железа от 7.0 до 13.1 ат.% в несколько раз производительней палладиевых мембран аналогичной толщины.

5. При увеличении содержания в ОЦК сплавах V-Fe легирующего элемента от 3.5 до 13.1 ат.% растет энергия активации и предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии водорода. При этом, в диапазоне температур 300 – 450°C значения коэффициента диффузии водорода в указанных ОЦК сплавах V-Fe остаются высокими - сравнимыми со значениями коэффициента диффузии водорода в чистом ванадии.

Научная новизна результатов, полученных автором диссертации:

1. Из экспериментальных данных было установлено, что железо эффективнее других легирующих элементов снижает растворимость водорода в ванадии, и при этом твердые растворы водорода в ОЦК сплавах ванадия с содержанием Fe выше 7 ат.% ведут себя как идеальные вплоть до концентраций H, близких к насыщению ($H/M \approx 0.5$), в то время как твердый раствор водорода в *чистом* ванадии ведет себя как идеальный, только если он является разбавленным (при $H/M < 0.05$).

2. Установлено, что риск водородного охрупчивания материала мембраны, выполненной из ОЦК-сплава V-Fe с содержанием легирующего

элемента 7.0 - 13.1 ат.% в диапазоне температур 300-400°C, наступает при давлениях водорода выше 0.6 МПа, в то время как для мембран из чистого ванадия в указанном диапазоне температур риск водородного охрупчивания появляется уже при давлениях водорода 0.01-0.03 МПа.

3 Получены значения константы растворимости водорода для системы H_2 - ОЦК-сплавы V-Fe с содержанием Fe от 3.5 до 13.1 ат.% в температурном диапазоне 250-450°C. Установлено, что при легировании ванадия железом константа растворимости снижается практически только за счет изменения энтальпии растворения, тогда как энтропийный множитель, а также предельная концентрация водорода $(H/M)_{max}$ остаются практически неизменными. Из этого делается вывод, что число мест, доступных для абсорбции атомов водорода, в решетке ОЦК сплавов V-Fe и в решетке чистого ванадия - одинаково, и растворенный водород равновероятно занимает эти места абсорбции.

4. Экспериментально определены значения проникающего потока водорода через мембраны из ОЦК-сплавов V-Fe с содержанием железа от 3.5 до 13.1 ат.% в температурном диапазоне 300-450°C при давлениях водорода на входной стороне мембран 0.1-0.8 МПа и давлении на выходной стороне 0.1 МПа. Установлено, что плотность проникающего потока снижается с ростом степени легирования, но даже в случае мембраны из сплава V-Fe с максимальным содержанием железа (13.1 ат.%), она в 2-3 раза выше плотности потока, проникающего через палладиевую мембрану аналогичной толщины в указанных условиях.

5. Мембранным методом были определены значения коэффициентов диффузии водорода в ОЦК-сплавах V-Fe с содержанием железа от 3.5 до 13.1 ат.% как в разбавленных, так и в концентрированных (близких к насыщению) растворах водорода.

6. Установлено, что в интервале температур 300-400°C и времени экспозиции до 18 тысяч часов скорость снижения потока водорода, проникающего через мембраны из ОЦК сплава V-Pd с содержанием Pd 9ат.%, покрытые с обеих

сторон слоями палладия толщиной 1.5 мкм, коррелирует с известной скоростью процесса взаимной диффузии в системе ванадий –палладий.

Практическая значимость работы.

1. Оптимизирован состав сплавов ванадия как материала водородопроницаемых мембран и созданы прототипы высокопроизводительных мембран из ОЦК-сплавов V-Fe с возможностью их герметичного монтажа к газораспределительной арматуре. Производительность этих мембран в несколько раз превышает производительность используемых в настоящее время мембран из сплавов палладия. Подписан **акт о внедрении** результатов кандидатской диссертационной работы ООО «Меводэна».

2. Определен интервал температур, в котором мембраны из ОЦК сплава V-Pd с содержанием легирующего элемента 9 ат.%, имеющие защитно-каталитическое палладиевое покрытие, могут работать без существенного снижения их производительности не менее 18000 часов.

3. По сравнению с коммерчески доступными мембранами из палладиевых сплавов в 25-50 раз снижен расход палладия, который в случае мембран из сплавов V-Fe требуется только для создания защитно-каталитического покрытия из Pd толщиной 1-2 мкм.

Достоверность и обоснованность результатов работы обеспечивается применением современных аналитических методов материаловедения, использованием оптимизированных для конкретных задач данной работы стандартных методик исследования растворимости и переноса водорода, а также методов обработки результатов мембранных экспериментов, учитывающих роль процессов на поверхности. Результаты работы находятся в согласии с современными литературными данными и представлениями в данной области.

Личный вклад автора в получении научных результатов, изложенных в работе заключается в: 1) постановке целей и задач исследования в рамках диссертационной работы, проводимой совместно с научным руководителем; 2) подготовке и проведении экспериментов; 3) обработке экспериментальных данных (РСТ-данные системы водород – ОЦК сплавы V-Fe, экспериментально полученные

значения потоков водорода, проникающих через мембраны из ОЦК сплавов V-Fe и из ОЦК сплава V-9ат.-%Pd); 4) определении и интерпретации найденных из экспериментальных данных основных параметров, ответственных за транскристаллический перенос водорода в ОЦК сплавах V-Fe; 5) определении температурного режима эксплуатации мембран из сплавов ванадия при тех давлениях водорода, ожидаемых при их практическом применении; 6) подготовке результатов исследований к опубликованию.

Апробация работы. Материалы работы докладывались на следующих 11 Российских и зарубежных конференциях: IX, X, XI и XII Международной научно-технической и научно-методической конференции "Актуальные проблемы инфотелекоммуникаций в науке и образовании «АПИНО-2020», «АПИНО-2021», «АПИНО-2022» и «АПИНО-2023» Санкт-Петербург, 2020, 2021, 2022 и 2023 г., 7-ой, 8-ой и 9-ой Международной конференции и 14,15 и 16-ой Международной школе молодых учёных и специалистов имени А.А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» (IHISM-21), (IHISM-22), и (IHISM-23), Гатчина 2021 г., Окуловка, 2022 г., Саров, 2023 г. Международной онлайн-конференции World Online Conference on Sustainable Technologies, 17-19 марта, 8-10 ноября 2021 г., XV ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ с международным участием "МЕМБРАНЫ-2022", Тульская обл., 26-30 сентября 2022 г., 3-ей Международной конференции «Коррозия и новые материалы в нефтегазовой промышленности», Санкт-Петербург, 24-26 мая 2023 г.

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 13 печатных работах, в том числе в 3-х статьях в тематических международных журналах, квартиля Q1, входящих в базы данных Scopus и Web of Science, в 2-х статьях журналов, включенных в перечень ВАК, 8 - в других научных изданиях и материалах конференций.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и заключения. Полный объем диссертации 188 страниц с 68 рисунками и 7 таблицами. Список литературы содержит 147 наименований.

ГЛАВА 1 СОСТОЯНИЕ ИЗУЧАЕМОЙ ПРОБЛЕМЫ

Одной из целей данной работы является исследование растворимости водорода в ОЦК сплавах V-Fe и, таким образом, *растворимость водорода в металлах и сплавах*, в особенности в сплавах металлов 5-ой группы, включая ванадий, должна быть одной из тем обзора.

Другой целью работы является исследование переноса водорода в сплавах V-Fe. Для этого используется мембранный метод, а именно экспериментально исследуется транспорт водорода через трёхслойные мембраны Pd-(V-Fe)-Pd, который включает в себя диссоциативно-ассоциативные процессы при абсорбции и десорбции молекул H_2 на входной и выходной сторонах мембраны (на поверхности палладиевого покрытия) и диффузию абсорбированных атомов H через трёхслойную мембрану (включая слой V-Fe). Соответственно, в обзоре следует рассмотреть *растворимость и диффузию водорода в металлах*, в особенности, в металлах 5-ой группы и их сплавах, *кинетику диссоциативной абсорбции и рекомбинативной десорбции* молекул H_2 на поверхности (в первую очередь на поверхности палладия), а также *многостадийный процесс переноса водорода через многослойные мембраны*, включающий вышеперечисленные процессы.

Заметим, что в металлах 5-ой группы транскристаллический перенос водорода происходит быстрее, чем в любых других металлах, и соответственно, существенно большую роль здесь играют процессы на поверхности и поэтому в обзоре им уделяется специальное внимание.

1.1 Растворимость водорода в металлах и сплавах

1.1.1 Растворимость водорода в чистых металлах

Поскольку водород в металле находится в виде атомов, реакция растворения водорода в металле записывается в виде:



Соответственно, в случае равновесия $\mu_H = \frac{1}{2}\mu_{H_2}$, где μ_H и μ_{H_2} – химические потенциалы атомов H, растворённых в металле, и молекул H_2 в газе. Согласно классической работе Вагнера, посвященной системе водород-палладий [11]

$$\mu_H = \mu_H^0 + RT \cdot \ln\left(\frac{C}{1-C}\right) + \Delta\mu_H(C), \quad (1.2)$$

где μ_H^0 – стандартный химический потенциал растворённого водорода, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, $C=H/M$ – отношение числа растворённых атомов водорода к числу атомов металла (атомное отношение), $\Delta\mu_H(C)$ – дополнительный (по Вагнеру «избыточный»), потенциал, который становится существенным при достаточно высоких концентрациях, когда поведение раствора заметно отклоняется от поведения идеального раствора. Для молекул H_2 в газе

$$\mu_{H_2} = \mu_{H_2}^0 + 2RT \cdot \ln P_{H_2}^{0.5}, \quad (1.3)$$

где $\mu_{H_2}^0$ стандартный химический потенциал водорода в газе и P_{H_2} – давление газообразного водорода. Далее, по определению

$$\mu_H^0 - \frac{1}{2}\mu_{H_2}^0 = \Delta G, \quad (1.4)$$

где ΔG – изменение энергии Гиббса при переходе атомов Н из их состояния в составе молекул газообразного водорода в состояние раствора в металле. При равновесии ($\mu_H = \frac{1}{2} \mu_{H_2}$) из (1.2) – (1.4) получаем

$$\Delta G + RT \cdot \ln\left(\frac{C}{1-C}\right) + \Delta\mu_H(C) = RT \cdot \ln P_{H_2}^{0.5}. \quad (1.5)$$

В случае идеального раствора (когда можно положить $\Delta\mu_{Hn}(C) = 0$ и считать $C \ll 1$) из (1.5) вытекает закон Сивертса

$$C = K(T) \cdot \sqrt{P_{H_2}}, \quad (1.6)$$

где $K(T)$ – константа Сивертса (константа равновесия реакции (1.1)):

$$K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right), \quad (1.7)$$

Учитывая, что

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1.8)$$

где ΔH и ΔS – изменение молярной энтальпии и энтропии, константа Сивертса может быть выражена в виде

$$K(T) = K^* \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (1.9)$$

где K^* – независимый от T предэкспоненциальный (или энтропийный) множитель

$$K^* = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right), \quad (1.10)$$

Заметим, что изменение молярной энтальпии ΔH – это тепловой эффект реакции (1.1). Особенностью реакции растворения H_2 в металлах 5 группы является выраженный экзотермический эффект. Например, при растворении H_2 в чистом ванадии $\Delta H \approx -33$ кДж/моль [14-16]. Изменение молярной энтальпии ΔH в пересчёте на атом, т.е. $\Delta H/N_A$, где N_A – число Авогадро, – это разность между

энергией химической связи атома Н в молекуле H_2 (≈ 2.25 эВ на атом Н) и энергией химической связи атома Н в металле (которая, таким образом, в случае металлов 5 группы сильнее).

Абсорбированные атомы Н в фазе раствора в металлической ОЦК-решетке (в том числе, в решётке ванадия) могут находиться в тетра и окта порах (рисунок 1.1) [17]. Согласно литературным данным, растворенным атомам водорода энергетически более выгодно занимать тетрапоры [19].

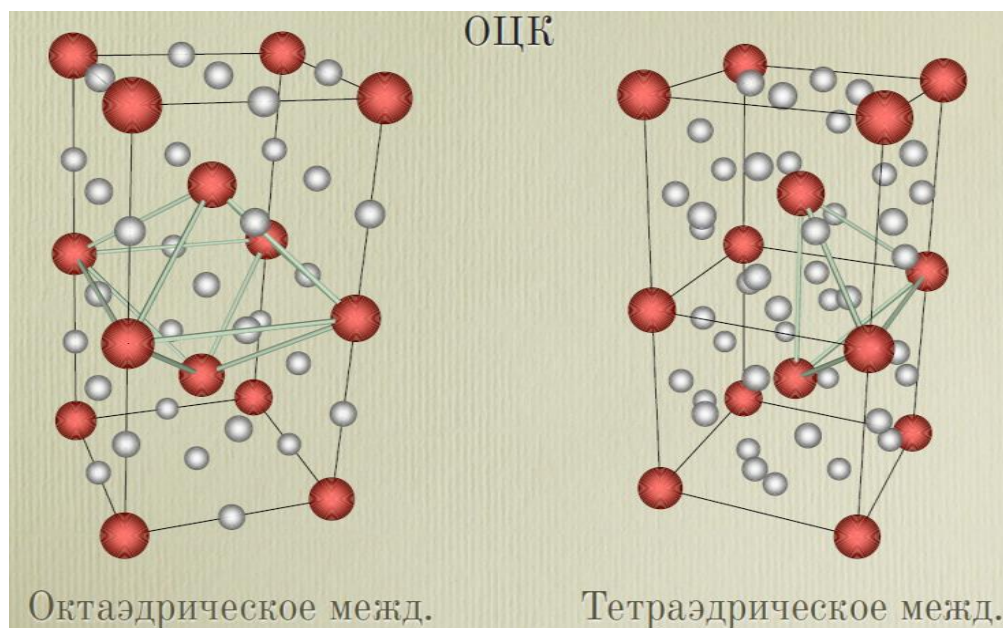


Рисунок 1.1 - Возможные места расположения растворённых атомов Н в ОЦК решётке (белые шарики): октапоры (слева) и тетрапоры (справа) [17].

В системе Н-V может существовать несколько фаз. Для мембранных исследований в первую очередь представляет интерес фаза разупорядоченного твёрдого раствора (α -фаза), поскольку рабочая температура мембран превышает критическую температуру гидридообразования (160°C для системы водород-ванадий [14]). При температуре ниже 160°C может (но отнюдь не обязательно) образовываться гидридная фаза V_2H (β -фаза), представляющая из себя моноклинную решетку с расположенными в октапорах атомами водорода [20]. В контексте мембранных исследований β -фаза представляет интерес в том смысле, что она может образовываться в нештатных ситуациях (при аварийном снижении температуры ниже 160°C в атмосфере H_2), и это несёт риск разрушения

мембранного материала. Возможны и другие фазы в системе H-V [14-16], но в условиях работы мембран их образование представляется маловероятным.

На рисунке 1.2 представлены в двойном логарифмическом масштабе PCT-данные для равновесия в системе H₂-V. Можно видеть, что в области температур выше 160°C и концентраций ниже, чем $C \approx 0.05$, измеряемой в атомном отношении H/M (число атомов водорода/число атомов металла) концентрация C и давление P_{H_2} связаны законом Сивертса (1.6).

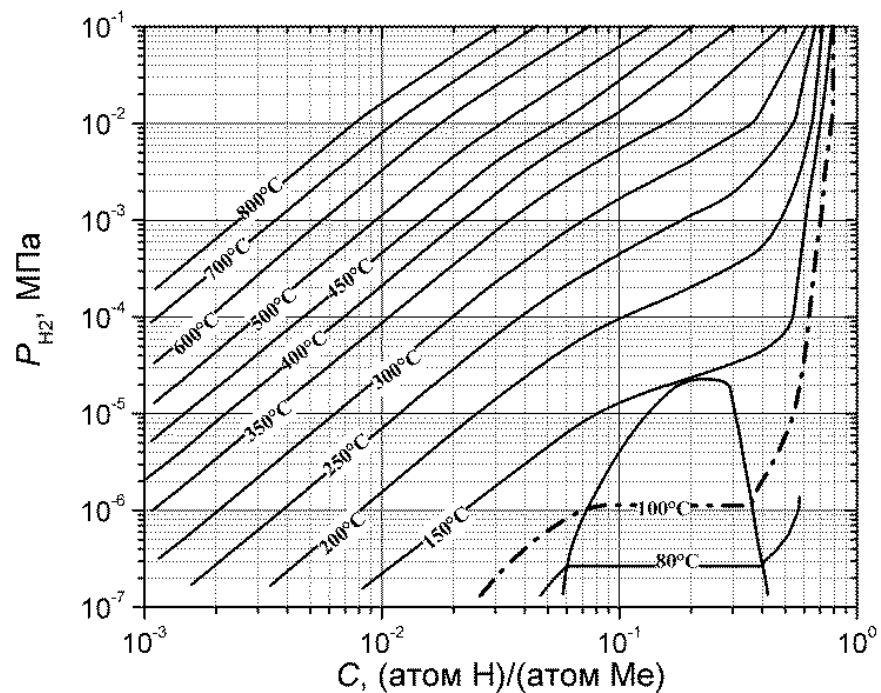


Рисунок 1.2 - PCT-диаграмма системы H₂-V [14 – 16].

При концентрации $C > 0.05$ закон Сивертса перестаёт выполняться (рисунок 1.2), и соответственно, раствор H в V перестаёт вести себя как идеальный. Конкретно (рисунок 1.2), при дальнейшем увеличении C сначала концентрация растёт с ростом P_{H_2} *быстрее*, чем по закону $C \sim \sqrt{P_{H_2}}$ (закон Сивертса (1.6)), при ещё большем увеличении концентрации рост C с ростом P_{H_2} замедляется и становится *медленнее*, чем по закону $C \sim \sqrt{P_{H_2}}$, а при ещё больших значениях концентрации рост C замедляется настолько, что при дальнейшем росте P_{H_2} , C практически перестаёт увеличиваться, т.е. происходит «насыщение» раствора H в V. При этом характерно, что максимальное значение концентрации, $(H/M)_{\max}$, к

которому C асимптотически приближается с ростом давления, остаётся заметно меньше 1 [15,16] (как это наблюдается и в случае более детально изученной системы H_2 -Pd, где $(H/M)_{\max} = 0.59$ [18]). Подобное поведение неидеальных растворов водорода в металлах подробно исследовалось на примере системы H_2 -Pd [18], и, как было сказано выше, для его интерпретации в выражение химического потенциала растворённых в металле атомов (1.2) был введён дополнительный («избыточный») потенциал $\Delta\mu_H(C)$.

В качестве физической причины отклонения P - C -изотерм от закона Сивертса в сторону *более быстрого*, чем $C \sim \sqrt{P_{H_2}}$, роста C (область $0.05 < H/M < 0.3$ на рисунке 1.2) Вагнер предположил расширение решетки растворителя, которое, в свою очередь, проявляется как эффект взаимодействия между растворёнными атомами H [20 - 25] и делает растворение более энергетически выгодным, чем в случае разбавленного раствора.

В области ещё более высоких C ($H/M > 0.3$, рисунок 1.2), в качестве причины *замедления* роста C с ростом P_{H_2} и стремления C насыщению рассматривается электронный вклад растворённых атомов H [11-13], приводящий в случае системы H_2 -Pd к заполнению 4d-зоны и, как следствие, делающий энергетически невыгодным дальнейшее растворение [26-28].

1.1.2 Влияние абсорбированного водорода на механические свойства

В контексте данной диссертационной работы стоит вопрос о механической стабильности в водородной среде, собственно металлов и сплавов, используемых в качестве мембранных материалов (в первую очередь металлов 5 группы и их сплавов), а также вопрос надёжности соединения мембран с конструкционными материалами. Соответственно, мы рассмотрим литературные данные по водородному охрупчиванию и водородной дилатации металлов 5 группы и их сплавов.

Что касается водородного охрупчивания, то его причиной может быть, как образование гидридной фазы, так и слишком высокая концентрация водорода в фазе раствора.

Влияние гидридообразования. При температуре ниже критической (в случае V это 160°C), в системе водород-металл могут образовываться гидридные фазы [14-16], которые обычно являются хрупкими, а также смешанные гидридсодержащие фазы ($\alpha+\beta$), являющиеся неомогенным твердым раствором с включениями β -гидридов (для системы водород-ванадий на рисунке 1.2 представлена РСТ диаграмма). Несоответствие постоянных решеток β -гидрида и решетки α -фазы твердого раствора может приводить к деструкции, особенно при неоднократных переходах между α - и ($\alpha+\beta$)-фазами [29-35].

В контексте мембранной тематики вопрос о механических разрушениях при образовании гидридных фаз возникает в случае нештатных ситуаций, поскольку рабочая температура металлических мембран выше критической температуры гидридообразования. Соответственно, чтобы не допустить образования гидридных фаз, перед охлаждением мембранной системы регламентом предусматривается удаление как газообразного, так и растворённого в материале мембран водорода. Поскольку необходимость проведения такой процедуры осложняет применение металлических мембран, в случае мембран на основе палладия одной из задач было создание сплава, в котором гидридные фазы не образуются при охлаждении в водороде вплоть до комнатной температуры и при этом проницаемость по водороду сплава должна быть не ниже, чем у чистого палладия. Решением этой задачи стало создание сплава Pd-25Ag, для которого критическая температура перехода в гидридную фазу снижена до 25°C , и который к тому же имеет более высокую, чем чистый палладий водородопроницаемость [36, 37].

Что касается металлов 5 группы, переход из пластичного в хрупкое состояние обусловлен не столько фактом существования смешанной ($\alpha+\beta$) фазы, сколько соотношением объемных долей α и β фаз в металле. При малой объемной доле β фазы в твердых растворах водорода в ванадии и тантале не происходит перехода в хрупкое состояние даже при $T = 77^{\circ}\text{K}$ [38].

Экспериментальные исследования водородного охрупчивания твёрдых растворов водорода в металлах 5 группы. Специфика металлов 5 группы состоит в том, что они являются столь сильными поглотителями водорода, что даже при повышенных температурах (300-400°C) и не слишком высоких давлениях (масштаба 0.1 МПа) равновесная концентрация растворённого в них водорода Н/М превышает значение, при котором происходит переход металла из пластичного состояния в хрупкое [39-43]. Это одна из причин, из-за которой проблематично использовать чистые металлы 5 группы в качестве материалов водородопроницаемых мембран, и для этой цели приходится создавать сплавы с пониженной растворимостью водорода.

К сожалению, имеется лишь несколько экспериментальных работ по исследованию перехода твердых растворов водорода в металлах 5 группы из пластичного состояния в хрупкое. В работе Гару и Бирнбаума [44] исследовались механические свойства ленточных образцов из ниобия путем их растяжения *in situ* в атмосфере водорода. Согласно Гару и Бирнбауму, граница области пластичности ниобия определяется не только концентрацией абсорбированного водорода, но и температурой (рисунок 1.3), например, при $T \leq 300^\circ\text{C}$ ниобий становится хрупким уже при $\text{Н/М} \approx 0.2$, тогда как при $T \geq 450^\circ\text{C}$ ниобий не переходит в хрупкое состояние вплоть до самых высоких концентраций Н/М, достижимых в фазе твёрдого раствора, а поскольку при $T \geq 450^\circ\text{C}$ никаких других фаз не образуется, это означает, что *при $T \geq 450^\circ\text{C}$ ниобий в водороде не охрупчивается.*

В работе Намбы и Юкавы, и др. [45] был сделан иной вывод: граница перехода в хрупкое состояние твердых растворов Nb-H не зависит от температуры, по крайней мере до 500°C и наступает при концентрации водорода $\text{Н/М} = 0.25 - 0.30$ (рисунок 1.3). Аналогичные выводы эта научная группа делает и в отношении ОЦК сплава ванадия V-5ат.%W [46]: твердый раствор переходит из пластичного в хрупкое состояние при концентрации водорода $\text{Н/М} \approx 0.22$ и эта концентрация *не меняется с температурой* вплоть до 400°C. Экспериментальные данные работы [45] достаточно хорошо согласуются с теоретическими расчетами работы [47], в которой был проведен аналитический разбор термодинамических

параметров систем металлы 5 группы – водород. Данные для расчетов были получены из семейств *P-C*-изотерм для систем V-H, Nb-H и Ta-H.

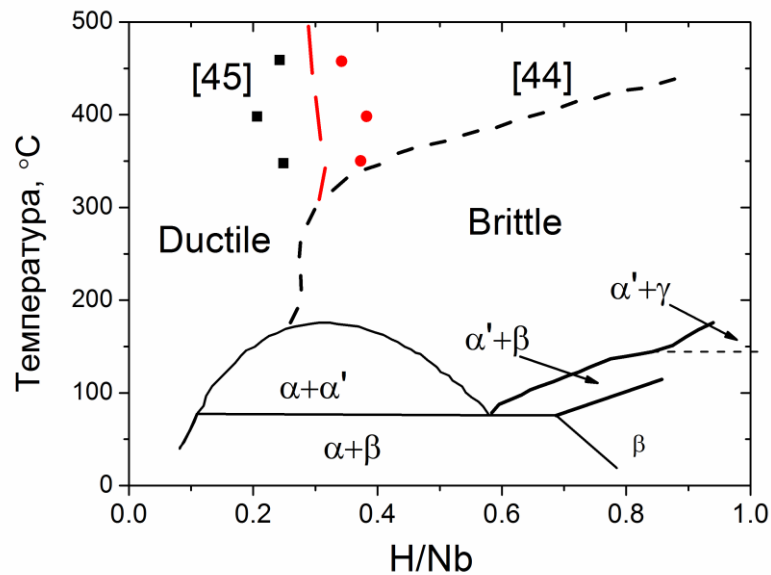


Рисунок 1.3 - Фазовая диаграмма Nb-H, на которой показана граница между зонами пластичности и хрупкости (пунктирные линии). Черные пунктирные линии – данные работы [44], красные пунктирные линии – данные работы [45], черные квадраты соответствуют пластичному состоянию, красные кружки – охрупченному состоянию твердого раствора Nb-H, по оси абсцисс – концентрация растворенного водорода в виде соотношения H/Nb.

Следует отметить, что в методиках механических испытаний образцов в атмосфере водорода, применяемых в указанных выше работах, имеются различия, которые могли повлиять на результат. В работах Юкавы и др. [45,46] механическим испытаниям подвергались закрепленные по периметру мембраны, имеющие форму дисков, на которые под воздействием нагрузки оказывал давление металлический шар диаметром несколько мм, давления H_2 на входной и выходной сторонах мембраны были разными. У Бирнбаума [44], как уже было сказано ранее, использовался ленточный образец, который был погружен в водород при постоянном давлении. Под воздействием растягивающего усилия в продольном направлении образца проводилось его испытание на разрыв.

Следует также обратить внимание на состояние образцов до проведения их механических испытаний в атмосфере водорода. Например, у Бирнбаума [44] предварительный отжиг образцов проводился до более высокой температуры, чем у группы Намбу и Юкавы [45,46], у Бирнбаума образцы вырезались из листов, полученных холодным прокатом, а у Юкавы образцы вырезались из слитков.

Нам представляется, что вопрос о границе перехода из пластичного в хрупкое состояние для металлов 5 группы при их наводороживании остаётся открытым, и пока это так, для практических применений мембран следует принимать данные Намбу и Юкавы [45,46], которые в существенно большей степени ограничивают концентрацию абсорбированного водорода, соответствующую пластичному состоянию в той области температур, в которой работают мембраны на основе ванадия и его сплавов (300 - 450°C).

Водородная дилатация. Под водородной дилатацией понимается относительное линейное расширение, вызванное водородом, растворённым в кристаллической решётке металла:

$$\frac{\Delta L}{L} = \delta \cdot C, \quad (1.11)$$

где δ - коэффициент дилатации, не зависящий от концентрации C . Согласно работам [47-49], коэффициент дилатации δ зависит от типа решетки металла и от величин упругих постоянных решетки. Концентрацию абсорбированного водорода для данного металла или сплава можно определить из РСТ данных, например, для чистого ванадия – из данных, представленных на рисунке 1.2. В случае выполнения закона Сивертса (1.6) выражение (1.11) можно представить в виде:

$$\frac{\Delta L}{L} = \delta \cdot K(T) \cdot \sqrt{P}, \quad (1.12)$$

где $K(T)$ – константа растворимости. При практическом использовании мембран давление водорода, P , как правило, не является варьируемым параметром и, следовательно, при данной T дилатация определяется значением константы растворимости, K , которая в случае металлов 5-ой группы специфически велика.

Конкретно для ванадия было найдено $\delta \approx 0.13$ [50]. Соответственно, из (1.11) и РСТ данных для V (рисунок 1.2) следует, что при $P = 0.1$ МПа $\Delta L/L$ составляет ≈ 0.04 при 400°C и ≈ 0.08 при 300°C ($300^\circ\text{C} - 400^\circ\text{C}$ – температурный интервал, в котором работают мембраны из металлов 5 группы и их сплавов).

Поскольку конструкционные материалы (типично, аустенитная нержавеющая сталь) практически не поглощают водород и, соответственно, не расширяются в водородной атмосфере, возникает проблема обеспечения герметичного соединения мембран на основе металлов 5-ой группы, включая ванадий, с конструкционными материалами. Заметим, что эта проблема далеко не так остро стоит в случае мембран из палладия и его сплавов, поскольку константа растворимости K у них много ниже [14,15], а рабочая температура – выше [51].

1.2 Влияние легирования металлов 5 группы на растворимость в них водорода

В контексте водородо-мембранной тематики на сегодняшний день исследовано достаточно большое количество бинарных сплавов палладия (с Y, Se, Ni, Au, Ag, Cu), в которых легирующие элементы не только снижали температуру перехода в гидридную фазу, уменьшая риск водородного охрупчивания, но и при определенных температурах увеличивали проницаемость мембран [36, 37, 52].

Важной задачей в направлении термодинамики систем водород – ГЦК сплавы Pd было снижение критической температуры образования β -фазы до комнатной, и эта задача была решена созданием сплава Pd-25Ag [37]. В том же контексте проблема чрезмерной растворимости водорода при использовании палладия и его сплавов в качестве мембранных материалов не стоит, и, соответственно, управление растворимостью водорода не являлось специальной целью исследований взаимодействия водорода с палладием и его сплавами.

Для нашего исследования особый интерес представляют системы металлы 5-ой группы – водород, которые отличаются от систем Pd-H₂ и водород – ГЦК сплавы Pd существенно более высокой растворимостью водорода. В частности, для

создания материалов водородопроницаемых мембран важными являются особенности поведения систем металлы 5-ой группы – водород при давлениях $P \geq 0.1$ МПа и температурах $\leq 400^\circ\text{C}$. При этих условиях концентрация растворенного в металлах 5-ой группы водорода становится слишком высокой, и это создаёт проблемы при практическом использовании мембран из металлов 5 группы (водородная дилатация и водородное охрупчивание). Высокая растворимость водорода в металлах 5-ой группы может быть оптимально снижена с помощью легирования. Многочисленные исследовательские группы работают над созданием мембран из сплавов на основе металлов 5-ой группы с пониженной растворимостью водорода, в первую очередь, из сплавов ванадия (например, [46, 53-64]). Для того, чтобы легирование не слишком снизило высокую подвижность абсорбированных атомов водорода, сплав должен сохранять ОЦК кристаллическую решётку металла-хозяина, т.е. представлять собой разупорядоченный твердый раствор, в котором атомы легирующего элемента замещают атомы решетки-хозяина.

Растворимость водорода в бинарных ОЦК сплавах V-Al. Согласно фазовой диаграмме системы V-Al (рисунок 1.4), алюминий растворяется в ванадии при 300°C почти до 40 ат.%, что даёт возможность в широких пределах варьировать состав твердых растворов V-Al и исследовать их взаимодействие с водородом в контексте возможных применений в качестве мембранного материала [58-62].

В работе группы Юкавы [59] была исследована растворимость водорода в бинарных ОЦК сплавах V-Al с содержанием алюминия до 25 ат.%. В этой работе, кроме PCT-данных систем V-Al-водород, были произведены оценки значений ΔH и ΔS для K в ОЦК сплавах V-Al, зависимости от температуры которой были найдены из PCT данных (1.8) - (1.9) водорода в бинарных сплавах V-kAl ($k = 5.5, 16, 20$ и 25 ат. %).

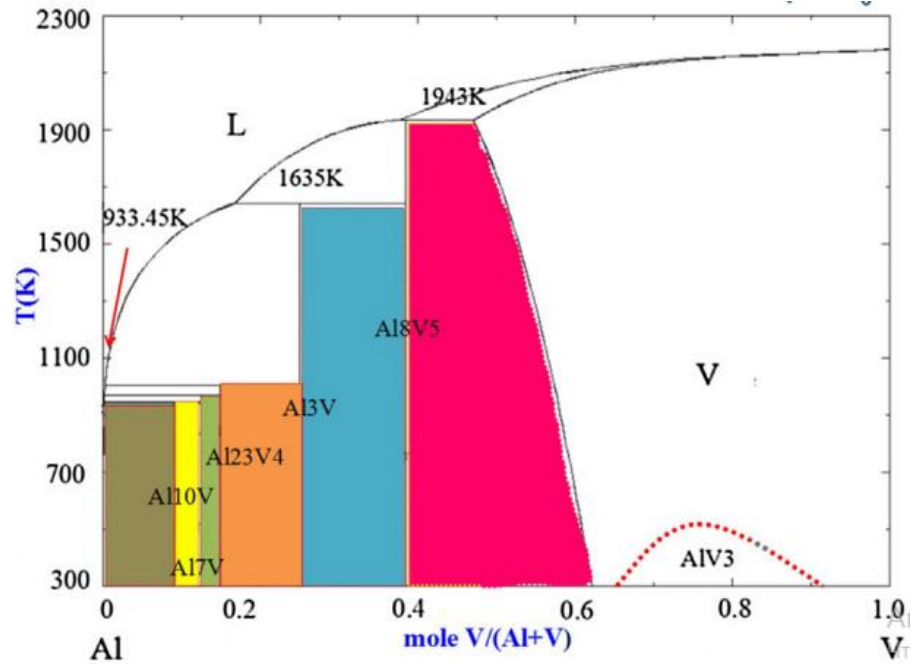


Рисунок 1.4 - Фазовая диаграмма системы V-Al [58].

На рисунке 1.5 представлены в аррениусовском масштабе температурные зависимости констант растворимости водорода в сплавах V- k Al ($k = 5.5, 16, 20$ и 25 ат. %) [59], а также в чистом ванадии. Как можно видеть (рисунок 1.5), константа растворимости заметно снижается лишь при концентрации алюминия 20 ат.%, хотя при ещё более высокой степени легирования (25 ат.%) происходит резкое снижение константы растворимости. Высокая степень легирования ванадия алюминием, необходимая для требуемого снижения концентрации растворённого водорода, приводит к заметным изменениям механических свойств сплавов V-Al по сравнению с чистым V [60]: при увеличении содержания алюминия в сплаве происходит линейный рост твёрдости (например, твёрдость сплава V- 20 ат.%Al в ≈ 3 раза превышает твёрдость ванадия). Авторы работы [60] полагают, что следствием увеличения твёрдости стала повышенная хрупкость высоколегированного образца из ОЦК-сплава V-Al, мембранный образец из сплава V- 20 ат.%Al треснул при входном давлении $H_2 \approx 0.11$ МПа и температуре 300°C .

На основании результатов работ [59, 60] можно сделать вывод, что алюминий заметно снижает растворимость водорода в ванадии лишь при весьма высокой степени легирования ванадия, при которой значительно снижается проницаемость

по водороду мембран V-Al [59, 61], а также сильно снижается пластичность материала мембран, по сравнению с чистым ванадием [60].

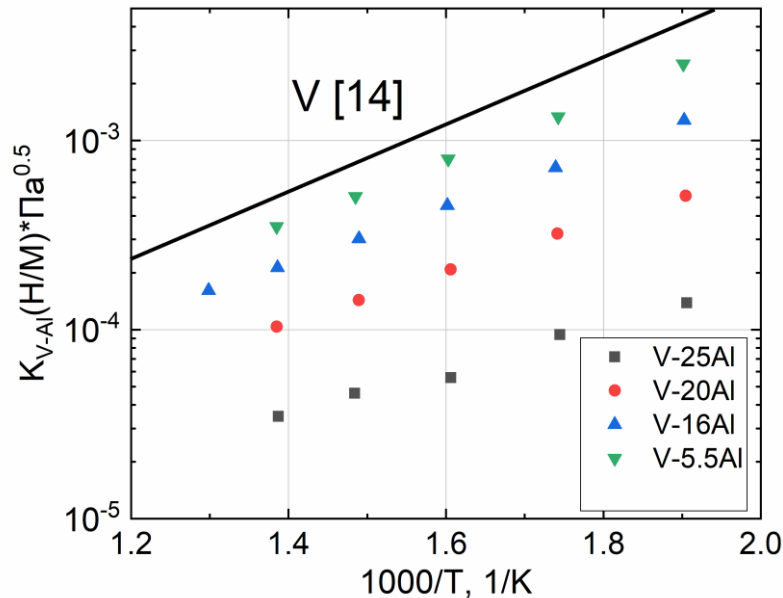


Рисунок 1.5 - Температурная зависимость константы Сиверса для ОЦК сплавов V-κAl [59] и для чистого V (сплошная линия) [14]. Концентрация Al в сплаве, κ, указана в ат.%.

В работах Кумара и др. [61,62] растворимость водорода в сплавах V-Al исследуется в широких пределах концентраций алюминия: от V-4ат.%Al [61] до V-52ат.%Al [61] и подтверждается слабое влияние Al на растворимость водорода в V. Отметим, что данные работ группы Кумара вызывает определённые сомнения. Так растворимость водорода в чистом ванадии в работе [62] оказывается на порядки ниже, чем это известно из литературы [14,15], а удельное электросопротивление монотонно *снижается* (!) с ростом содержания алюминия в сплаве [61].

Резюмируя, можно заключить, что сплавы V-Al мало подходят в качестве мембранных материалов: при легировании ванадия алюминием снижения растворимости водорода, являющегося целью легирования, почти не происходит, и при этом наблюдаются обычные неблагоприятные эффекты легирования: снижение пластичности и уменьшение коэффициента диффузии.

Растворимость водорода в бинарных ОЦК сплавах V-Cr. Хром и ванадий являются соседями в одном периоде и, соответственно, имеют близкую электронную структуру. Как и ванадий, металлический хром имеет ОЦК решётку. Ванадий и хром полностью взаимно растворимы (рисунок 1.6). Однако, в отличие от ванадия, хром обладает малым сродством к водороду и вполне ожидаемым будет эффект снижения растворимости водорода в сплавах V-Cr по сравнению с чистым ванадием.

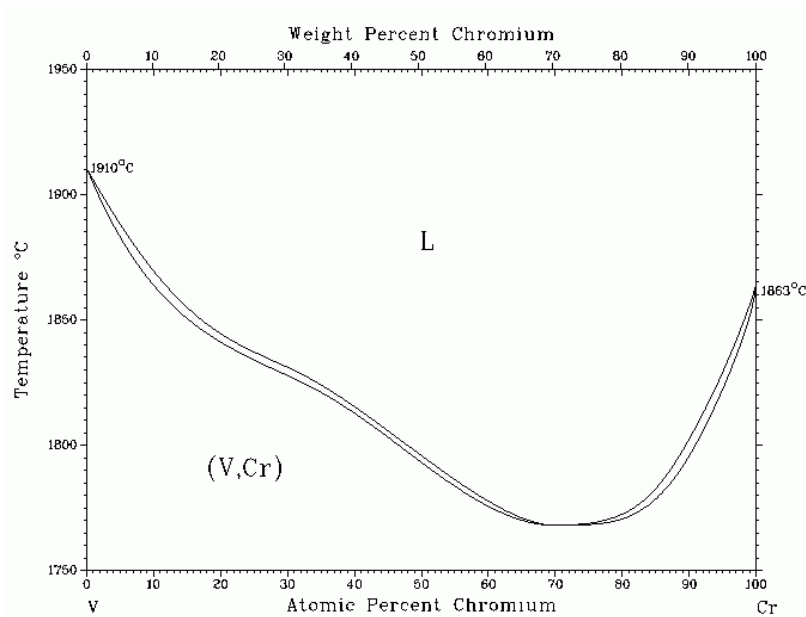


Рисунок 1.6 - Фазовая диаграмма системы V-Cr [63].

В работах [59, 64] была исследована растворимость водорода в бинарных сплавах V-Cr с содержанием хрома от 4 до 30 ат.%. На рисунке 1.7 представлены температурные зависимости константы растворимости водорода в бинарных сплавах V-kCr ($k = 0, 4, 10, 14, 20, 23$ и 30 ат. %) [14, 59, 64]. Однако имеется различие между результатами работы [59] и [64] по значениям констант Сивертса в сплавах V-kCr, например, как видно из рисунка 1.7, добавка 23 ат.% хрома в ванадий [59] подавляет несколько сильнее растворимость, чем добавка 30 ат.% [64].

Из представленных на рисунке 1.7 зависимостей для $K_{V-kCr}(T)$, где ($k = 4.0, 10, 14, 20, 23$ и 30 ат. %) видно, что для заметного подавления растворимости водорода в ванадии требуется высокий процент легирования хромом (не ниже 20

ат. %), и это ведет к снижению пластичности сплава V-20 ат.%Cr по сравнению с чистым ванадием почти в 2 раза [64].

Интересным решением проблемы недостаточной пластичности сплавов V-Cr является добавление в сплав отдельной фазы пластичного материала. Например, медь не растворяется в ванадии [65] и, поэтому, если в ванадий добавить Cu, то получится двухфазная смесь, т.е. смесь ОЦК кристаллов ванадия и ГЦК кристаллов меди, имеющих характерную для меди высокую пластичность. Примером такого подхода являются данные работы [66], где в решётку сплава замещения V-Cr добавлена медь. Cr добавлялся в ванадий с целью снижения растворимости и при этом сплав, в отличие от чистого ванадия, становился мало пластичным.

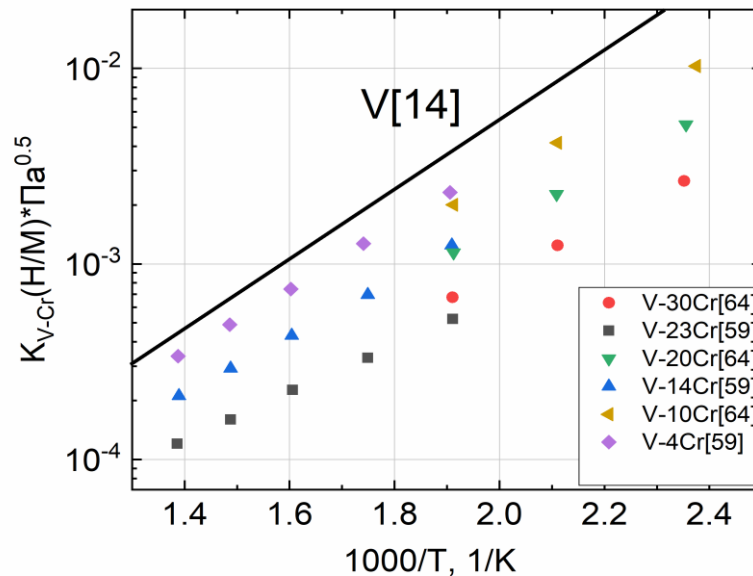


Рисунок 1.7 - Температурная зависимость константы Сивертса для ОЦК сплавов V-kCr и для чистого V (сплошная линия) [14]. Концентрация Cr в сплаве, k, отображена в ат.%.

Добавление меди пластифицирует сплав. Как утверждают авторы работы [66], сплавы (V-5 ат.%Cr)-30ат.%Cu и (V-10 ат.% Cr)-30ат.%Cu достаточно хорошо поддаются механической обработке и из них можно методом холодного проката изготавливать листы толщиной 100-200 мкм.

В работе [64] говорится о малом влиянии легирования ванадия хромом на предэкспоненциальный множитель константы растворимости водорода и о заметном влиянии на энтальпию растворения ΔH . Этот факт авторы объясняют «глобальным» механизмом воздействия легирования ванадия хромом на растворимость водорода. Как будет сказано ниже, подобный характер воздействия легирования на растворимость водорода наблюдается и при легировании ванадия другими элементами.

Растворимость водорода в бинарных ОЦК сплавах V-Ni. Бинарным сплавам замещения V-Ni посвящен ряд работ [54, 67-69], поскольку эти сплавы рассматривались в качестве потенциального материала для водородо-проницаемых мембран, несмотря на то что, фазовая диаграмма системы V-Ni представляется не вполне для этого благоприятной (рисунок 1.8). Согласно фазовой диаграмме, при температуре 400°C термодинамически равновесная фаза раствора никеля в ванадии ограничивается всего лишь несколькими атомными процентами Ni, и столь малой концентрации Ni может быть недостаточно для требуемого снижения растворимости водорода. Тем не менее, твердые растворы V-Ni с ОЦК решёткой могут быть созданы и при существенно более высоких содержаниях Ni с помощью специальной закалки сплавов V-Ni. Именно по такой технологии были созданы ОЦК-сплавы V-Ni в работах [67-69]. Однако, такие сплавы являются термодинамически неравновесными и, соответственно, имеется опасность образования интерметаллидных фаз, нежелательных как с точки зрения механической стабильности мембран, так и с точки зрения их проницаемости по водороду. Например, для сплава V-10 ат.%Ni было зафиксировано образование тетрагональной фазы при 400°C [69].

В работе [67] группы Нишимуры были представлены зависимости K_{V-kNi} от T . Примечательно, что были представлены 2 семейства аррениусовских зависимостей: первое семейство было получено из PCT данных по растворимости H в сплавах V-Ni, второе семейство было найдено из мембранных экспериментов (из стационарного проникающего потока и времени его установления, с помощью которого находился, коэффициент диффузии). При этом, найденные таким образом

значения констант растворимости оказывались в 3 - 5 раз ниже (в диапазоне 300 - 400°C), чем найденные из РСТ данных, и эта разница была тем больше, чем ниже была температура. На рисунке 1.9 представлены температурные зависимости K_{V-kNi} , где ($k = 10$ и 15 ат. %), которые были получены РСТ-данных.

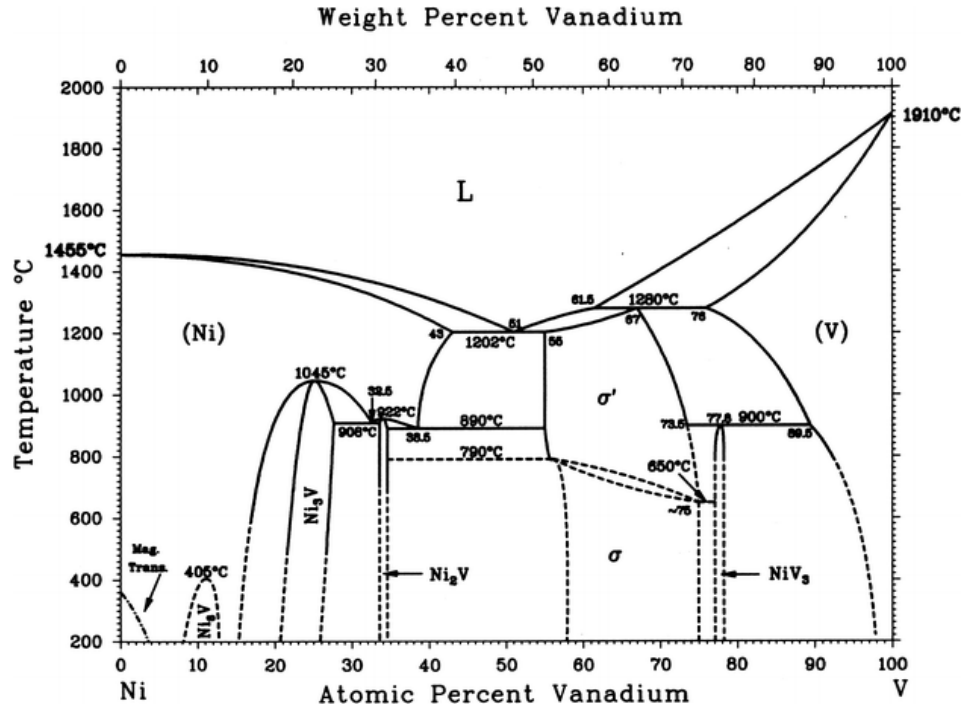


Рисунок 1.8 - Фазовая диаграмма системы V-Ni [70].

Причину расхождений в значениях константы растворимости мы видим в эффектах диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности, которые не учитывались авторами работы [67] при определении растворимости из мембранных экспериментов. Следует отметить, что столь сильные эффекты поверхности имели место, несмотря на использование мембран с толщиной стенки ≈ 1 мм (толстостенные мембраны).

Снижение растворимости Н в сплавах V-10 ат.%Ni и V-15 ат.%Ni авторы работы [67] объясняют снижением числа мест доступных для абсорбции атомов Н из-за блокирующего влияния легирующего элемента. Заслуживает внимания то, что в работе [67] растворимость водорода исследовалась, в том числе, и в области концентрированных растворов Н, близких к насыщению. При этом такие концентрированные растворы вели себя как идеальные [67] в том смысле, что

растворение водорода в данных сплавах описывалось законом Сиверта (тогда как растворение водорода в чистом ванадии не описывается законом Сиверта при таких концентрациях [14]).

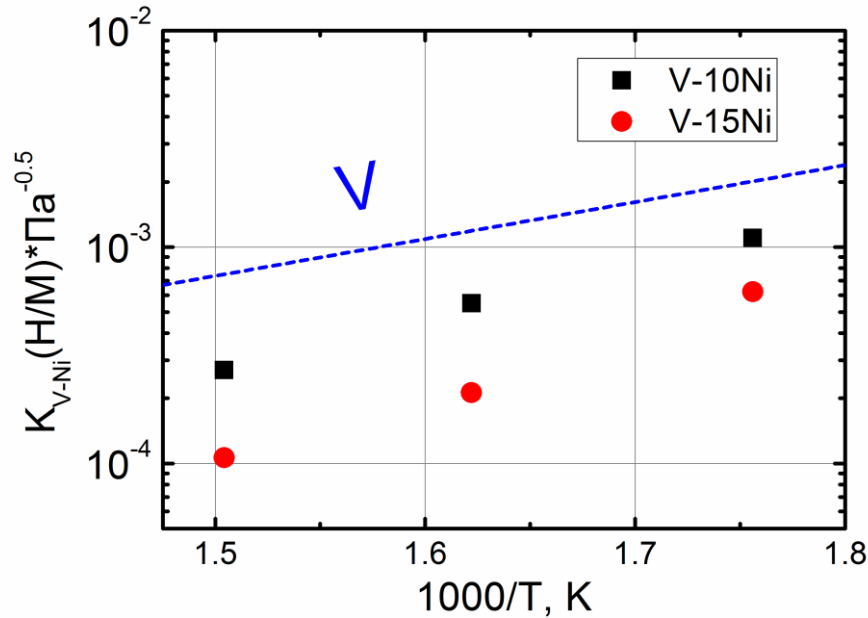


Рисунок 1.9 - Температурная зависимость константы Сиверта для бинарных ОЦК-сплавов V-10 ат%Ni и V-15 ат%Ni [67], а также для чистого V [14,15].

Растворимость водорода в бинарных ОЦК сплавах V-Pd. Согласно фазовой диаграмме системы V-Pd, представленной на рисунке 1.10 [71], при концентрациях Pd выше 20 ат.% в сплаве возможно присутствие фазы V_3Pd . Таким образом, пределы вариации состава ОЦК сплавов V-Pd более ограничены по сравнению со ОЦК сплавами V-Cr и V-Al, но существенно шире, чем в случае термодинамически равновесных сплавов V-Ni.

Растворимость водорода в ОЦК сплавах V-Pd была систематически исследована в работах [59,72,73]. На рисунке 1.11 представлены зависимости $K_{V-kPd}(T)$ для серии сплавов V-kPd, где ($k = 5.0, 7.3, 9.7, 10, 12.3, 14$ и 18.8 ат. %). Эти зависимости были построены из данных *P-C* изотерм, представленных в работе [73], а также из данных *P-C*-изотерм для сплавов V-10ат.% Pd и V-14ат.% Pd в работе [59].

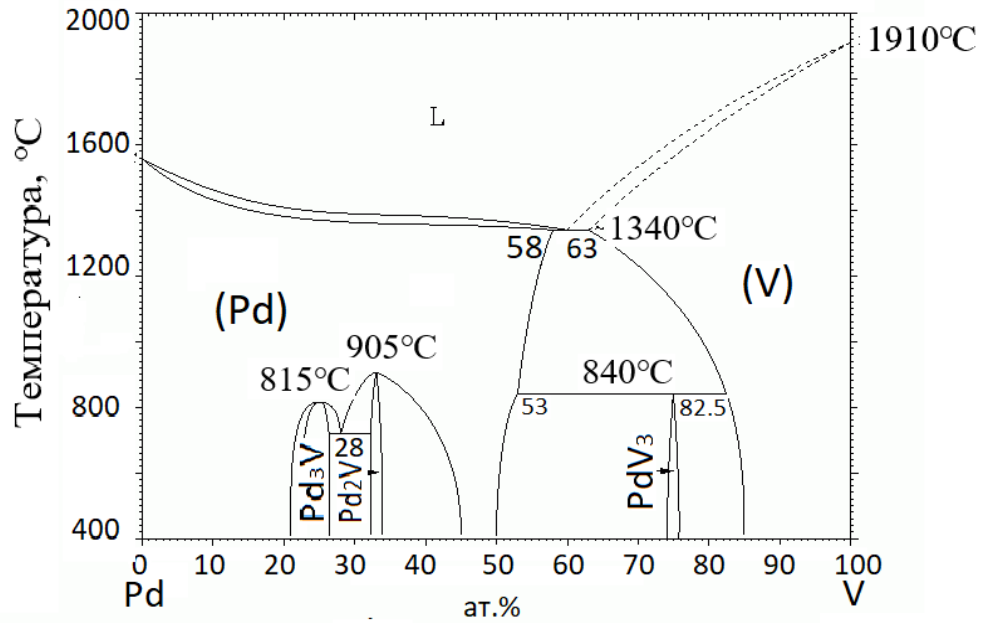


Рисунок 1.10 - Фазовая диаграмма системы V-Pd [71].

Из анализа этих данных авторы [73] заключают, что предэкспоненциальный (энтропийный) множитель константы Сивертса (1.9) для всех исследованных сплавов V-Pd почти одинаков и близок к значению предэкспоненциального множителя константы Сивертса для чистого ванадия. Таким образом, при легировании ванадия палладием растворимость водорода в металле снижается практически за счет роста энтальпии растворения. Аналогичный результат был получен Линчем и др. для сплавов V-Cr [74], также группой Сузуки и Юкавы для сплавов V-Al, V-Cr и V-Pd [59]. Предположение о неизменности энтропийного множителя константы Сивертса при легировании ванадия хромом было высказано и в работе Петерсона и Нельсона [64].

При растворении водорода в ОЦК сплавах V-Pd наблюдался также ряд особенностей [73], среди которых особое внимание следует уделить выполнению закона Сивертса в концентрированных растворах, в чистом ванадии закон Сивертса справедлив до концентрации растворенного водорода $H/M \approx 0.05$ [14]. При содержании палладия в ванадии 7.3 ат.% и выше, растворы водорода в ОЦК сплавах V-Pd ведут себя как идеальные почти до концентраций, близких к насыщению раствора (до $H/M \approx 0.7-0.8$) [15].

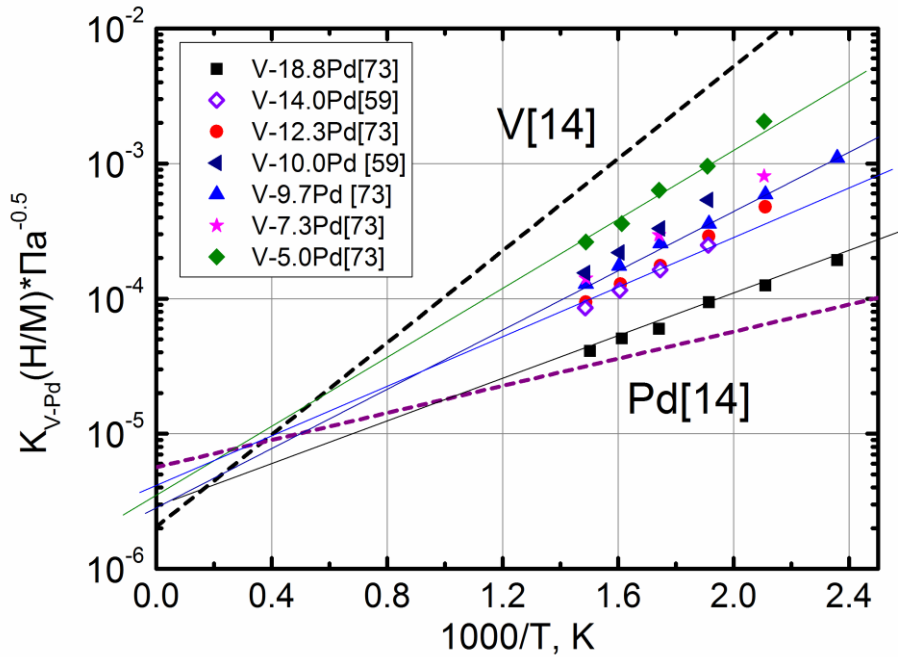


Рисунок 1.11 - Температурная зависимость констант Сиверта для ОЦК сплавов V-кPd [59, 73] и для чистых V и Pd (штриховые линии) [14]. Концентрация Pd в сплавах, k , выражена в ат.%).

Важной особенностью влияния степени легирования Pd в бинарных ОЦК сплавах V на растворимость водорода является то, что чистый Pd сам по себе является сильным окклюдером водорода, более сильным чем Ni [67, 68], Cr [59, 64, 74] и даже W [46], которые имеют слабое средство к водороду. Радикальное снижение растворимости водорода с ростом содержания Pd в бинарных ОЦК сплавах V не согласуется с корреляцией между влиянием степени легирования ванадия другими элементами, такими как Ti, Nb и Cr на растворимость водорода и средством этих металлов к водороду [64].

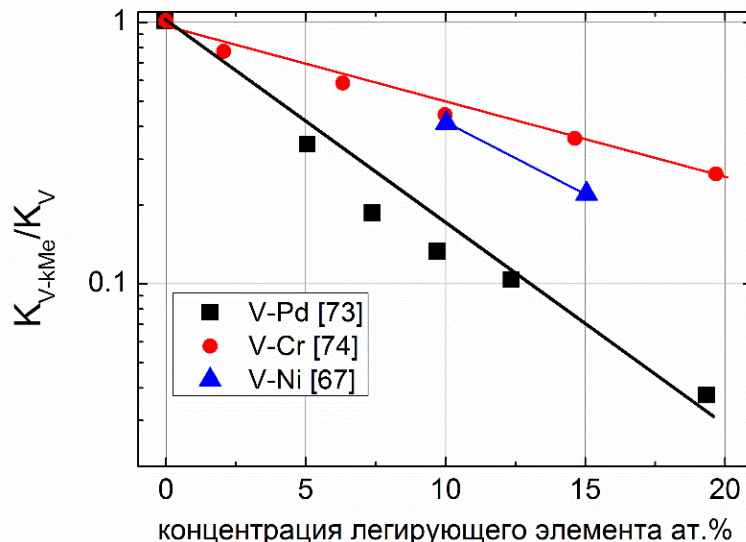


Рисунок 1.12 - Зависимость констант Сиверта для сплавов V-kMe (Cr, Ni, Pd) от концентрации легирующего элемента в ванадии при $T=300^{\circ}\text{C}$. Константы растворимости водорода в сплавах, K_{V-kMe} , нормированы на константу растворимости H_2 в чистой ванадии, K_V [14].

1.3 Диффузия водорода в металлах 5 группы и их сплавах

Согласно сказанному в разделе 1.1, водород растворяется в металле в виде атомов и равновесными позициями растворённых атомов Н являются междуузлия, образуемые ионами металлической кристаллической решётки (конкретно, в случае металлов 5 группы – это преимущественно тетрапоры в ОЦК решётке). В равновесных позициях потенциальная энергия растворённых атомов Н минимальна и перемещение в соседнее междузлия связано с переходом через разделяющую междуузлия область, в которой атомы водорода имеют более высокую потенциальную энергию. Соответственно, диффузия водорода в металле происходит путём термически активированных переходов («прыжков») из одного междуузлия в другое через потенциальный барьер, представляющего собой самый низкий уровень потенциальной энергии атома Н в области, разделяющей соседние междуузлия.

1.3.1 Диффузия водорода в металлах 5 группы: случай идеальных растворов

В идеальных растворах внедрения все возможные направления скачков междоузельного атома равновероятны и вероятность перескока в единицу времени выражается как

$$\Gamma = \nu \cdot \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right), \quad (1.12)$$

где ν частота колебаний атома Н в равновесной позиции (величина масштаба 10^{12} - 10^{14} с^{-1}), а E_D – энергия активации диффузии, равная разнице между потенциальными энергиями атома Н в равновесной и перевальной позициях. Коэффициент диффузии атомов Н в гомогенной металлической среде (в том числе поликристаллической) выражается как:

$$D = D^* \cdot \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right), \quad (1.13)$$

где D^* - предэкспоненциальный множитель, который может быть представлен как [75]

$$D^* = g \cdot a^2 \cdot \nu, \quad (1.14)$$

где a – постоянная кристаллической решетки, а g – геометрический фактор, зависящий от типа решетки и типа междоузлия. Например, для октаэдрических междоузлий в ГЦК решетке $g = 1$ [75].

Коэффициент диффузии водорода в металлах чрезвычайно велик, при комнатной температуре атомы Н в ванадии совершает $\approx 2 \cdot 10^{12}$ перескоков, что на много порядков выше, чем у более тяжелых междоузельных примесей внедрения типа О или N. Такая высокая подвижность растворённых атомов Н обусловлена низкой (по сравнению с другими междоузельными примесями) величиной энергии

активации водорода в металлах E_D [75,76]. В таблице 1.1 представлены параметры коэффициентов диффузии водорода в некоторых металлах с ГЦК решеткой (Pd и Ni) и ОЦК решеткой (V, Nb и Ta) [14].

Таблица 1.1 – Параметры коэффициентов диффузии водорода в различных металлах [14].

	Pd	Ni	V	Nb	Ta
$D^*, 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$	5.25	6.70	0.35	0.50	0.44
E_D , кДж/моль	24.1	39.8	4.8	10.2	13.5

Соответствующая этим параметрам зависимость D от T представлена на рисунке 1.13. Как можно видеть, диффузия растворённых атомов H, в важном для мембранных применений, температурном диапазоне 400-550°C происходит в ОЦК-металлах в разы быстрее, чем в металлах с ГЦК решёткой. Видно также, что при $T < 600^\circ\text{C}$ коэффициент диффузии атомов H в ванадии является самым высоким, что является преимуществом ванадия по отношению к другим металлам 5 группы (Nb и Ta) (особенно в сочетании с тем, что ванадий среди других металлов 5 группы обладает наименьшей растворимостью).

Отметим интересную особенность металлов 5 группы, наиболее выраженную в случае ванадия. Согласно данным в таблице 1.1, при тех температурах, при которых типично работают мембраны ($>300^\circ\text{C}$) энергия активации диффузии водорода, E_D , сравнима с RT , а в случае ванадия при $T=300^\circ\text{C}$ E_D , становится меньше RT (!), и модель прыжковой диффузии становится неадекватной [77] (соответственно, становятся некорректными и выражения (1.12) и (1.14)). Формула (1.13), тем не менее, удовлетворительно описывает экспериментальные данные и может применяться в качестве эмпирического выражения. Как об этом более подробно сказано ниже, при легировании ванадия энергия активации диффузии растёт, и модель прыжковой диффузии становится более применимой.

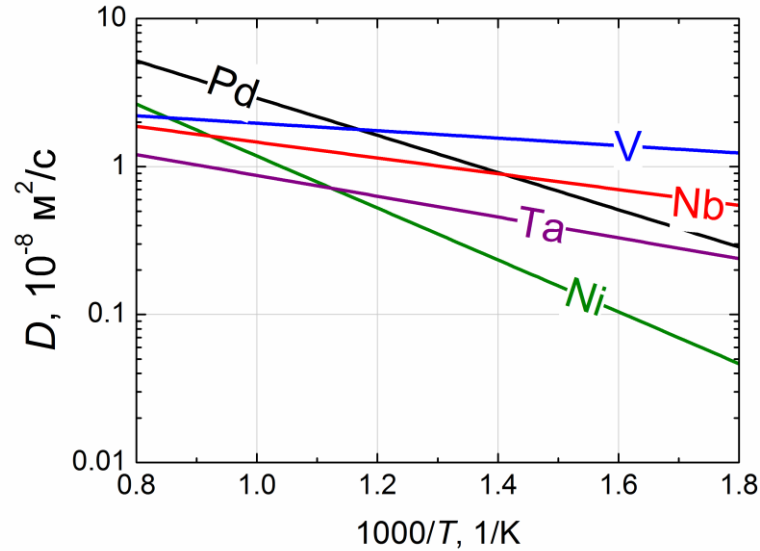


Рисунок 1.13 - Зависимость коэффициента диффузии водорода от температуры в металлах.

1.3.2 Диффузия водорода в металлах 5 группы: случай неидеальных растворов

Экспериментально коэффициент диффузии Н в металлах находят с помощью методик двух типов: исследуя перенос растворенных атомов водорода (с помощью метода Горского [78] или мембранным методом), или производя измерения в равновесных условиях (ЯМР, нейтронная спектроскопия, эффект Мессбауэра [76, 79]). Если используется метод, основанный на переносе водорода, и при этом раствор водорода в металле является идеальным, коэффициент диффузии можно найти с помощью закона Фика, который для одномерной задачи (случай мембраны) имеет вид:

$$j = -D \cdot \frac{dC}{dx}, \quad (1.15)$$

где D и C - коэффициент диффузии и концентрация абсорбированных атомов водорода в материале образца, x - координата, вдоль которой происходит перенос водорода, j - поток диффундирующих частиц.

Раствор водорода можно считать идеальным, если выполняется закон Сиверта (1.6). Например, в чистом V закон выполняется при $H/M < 0.05$ при том, что насыщение раствора водорода в ванадии происходит при существенно более высоких концентрациях: $H/M \approx 0.7-0.8$ [14-16]. Соответственно, в области концентраций $H/M > 0.05$ использование закона Фика для нахождения коэффициента диффузии водорода из данных по переносу водорода в ванадии (в частности, для мембранных экспериментов) является некорректным. Заметим, что перенос водорода в области давлений и температур, представляющих практический интерес ($P \geq 0.1$ МПа и $T \approx 400^\circ\text{C}$), в случае мембран из чистого ванадия происходит только в условиях неидеальных растворов ($H/M > 0.2$).

Если раствор водорода в металлах 5 группы неидеальный, при переносе атомов H наблюдается ряд специфических эффектов. Например, в работе группы Долана [80] исследовался перенос водорода через ванадиевую мембрану в области концентраций H/M от 0.40 до 0.65 (т.е. близких к насыщению) и в данной области наблюдался выраженный рост коэффициента диффузии водорода. Аналогичный результат был получен в работе [81], где также перенос водорода через мембраны из ОЦК сплавов V-Ni исследовался в области концентраций близких к насыщению.

Однако, коэффициент диффузии водорода в случае отступления от закона Сиверта не всегда растёт с ростом концентрации. Например, Цанг и др. [82] обнаружили, что коэффициент диффузии водорода в чистом Nb *снижается* почти втрое (!), когда концентрация растворённого водорода H/M увеличивается от 0.1 до 0.2.

Представляет интерес сравнение коэффициентов диффузии водорода в неидеальных твердых растворах, измеренных с помощью двух упомянутых выше типов методик. В работе [83] сравнивались значения коэффициентов диффузии водорода в чистом Ta при концентрации $H/M = 0.62$, которые были получены двумя способами: по методу Горского и с помощью нейтронной спектроскопии. При столь высокой концентрации растворенного в тантале H, значение коэффициента диффузии, измеренное методом Горского в 20 (!) раз превышает значение такового, найденное с помощью нейтронной спектроскопии. Возможной причиной такого

различия являются особенности методов измерения коэффициента диффузии. При измерении коэффициента диффузии методом Горского происходит механическое воздействие на твердый раствор в связи с чем, возможно, наступает градиент концентраций растворенных атомов водорода в местах упругих деформаций кристаллической решетки. В четвертой главе будет продемонстрирован эффект роста коэффициента диффузии водорода при транскристаллическом переносе водорода в концентрированных растворах (также наблюдается градиент концентраций). В случае нейтронной спектроскопии коэффициент диффузии водорода измеряется в твердом растворе, когда он находится в равновесных условиях.

1.3.3 Влияние легирования ванадия на коэффициент диффузии водорода

Как было сказано в разделе 1.3.1, коэффициент диффузии водорода в ванадии - самый высокий среди металлов в том диапазоне температур (300 – 500°C), в котором предполагается работа мембран на основе ванадия и его ОЦК сплавов. Для создания мембранных материалов ванадий следует легировать таким образом, чтобы оптимально снизить растворимость водорода, но при этом сохранить, насколько возможно, рекордный коэффициент диффузии атомов водорода. Вовлечённые в данную тематику исследователи и разработчики полагают, что легирование ванадия не должно существенно снижать подвижность абсорбированных металлом атомов водорода, если в сплаве сохраняется ОЦК решётка ванадия.

ОЦК сплавы V-Al. В работе группы Нишимуры представлены результаты систематического исследования коэффициента диффузии, D , в сплавах V-Al [60], в которых D определялось мембранным методом из характерного времени τ установления потока, проникающего через мембрану толщиной L . Для определения D использовалось выражение [14-16]

$$\tau = \frac{L^2}{6D}, \quad (1.17)$$

которое (1.17) справедливо в том случае, когда раствор водорода является разбавленным. Испытуемые мембранные образцы в работе [60] имели большую толщину 1.8 мм, и как будет сказано ниже в разделе 1.4, этот случай благоприятствует лимитированию проникающего через мембрану потока стадией диффузии растворенного в мембране водорода и более точному определению коэффициента диффузии.

Как можно видеть из представленных на рисунке 1.14 данных, коэффициент диффузии D сплавов V-кAl остаётся специфически высоким (близким к D для чистого V) вплоть до 10 ат.%. Однако, в той же работе [60] говорится о слабом влиянии такой концентрации алюминия в ванадии на растворимость водорода.

Для заметного снижения растворимости водорода требуются более высокие концентрации алюминия (например, согласно [60], $k = 20$ и 30 ат.%), а столь высокая концентрация алюминия уже существенно снижает D (рисунок 1.14).

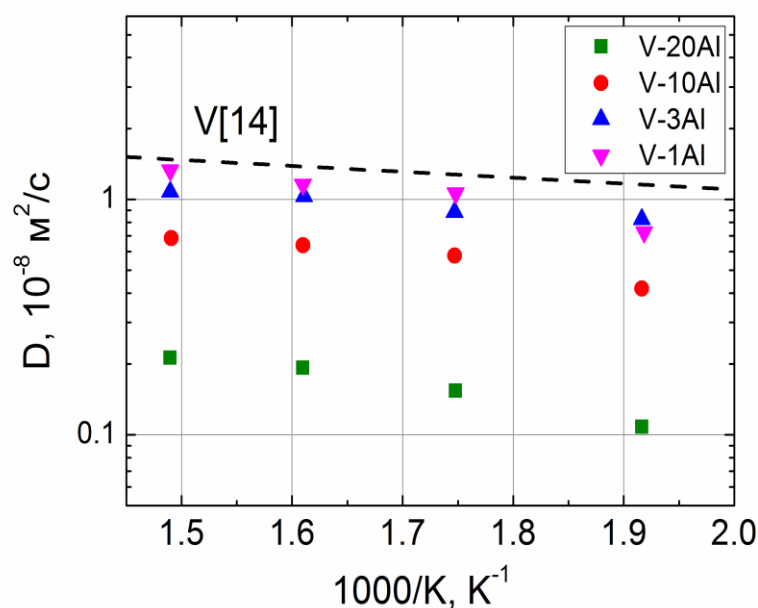


Рисунок 1.14 - Температурная зависимость коэффициента диффузии D в ОЦК сплавах V-кAl ($k = 1.0, 3.0, 10.0$ и 23.0 ат.%) [60] и в чистом ванадии [14].

ОЦК сплавы V-Cr. В работе [59] представлены температурные зависимости подвижности $B(T)$ атомов водорода в ОЦК сплавах V-кCr ($k = 4.0, 14.0$ и 23.0 ат.%). Значения подвижности атомов водорода были получены из РСТ-данных для

указанных сплавов V-Cr (см. раздел 1.2) и из установившегося потока водорода, проникающего через мембранные образцы. На основе данных работы [59], соискателем построены и представлены на рисунке 1.15 зависимости D от T для сплавов V- κ Cr ($\kappa = 4.0, 14.0$ и 23.0 ат.%), демонстрирующие влияние легирования ванадия хромом на энергию активации диффузии атомов водорода в ОЦК сплавах V-Cr.

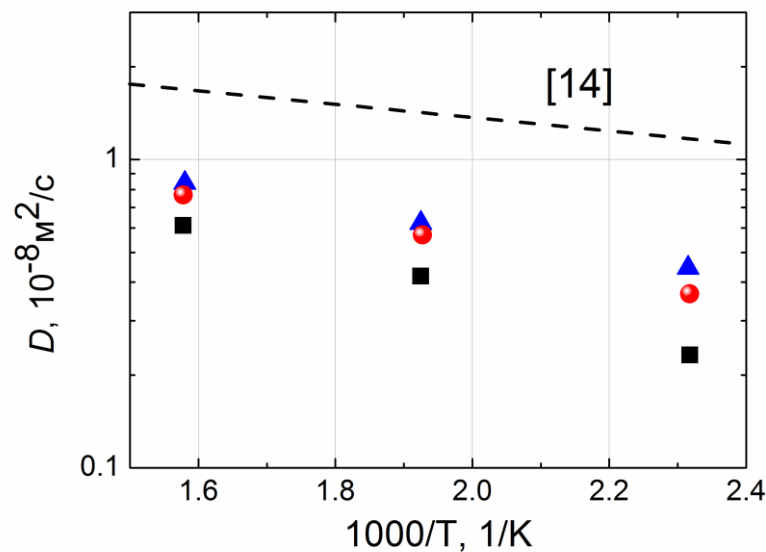


Рисунок 1.15 - Температурная зависимость коэффициента диффузии H в ОЦК сплавах V- κ Cr ($\kappa = 4.0, 14$ и 23 ат.%). Построено соискателем по данным работы [59]. Для сравнения приведены данные для чистого ванадия [14].

ОЦК-сплавы V-Ni. Влияние легирования ванадия никелем на диффузию водорода исследовалось в работе [67], где D определялось из измерений характерного времени установления проникающего потока (см. формулу (1.17)). На рисунке 1.16 представлены зависимости $D(T)$ в сплавах V-10 ат.%Ni и V-15 ат.%Ni [67], а также для чистого ванадия [14-16]. Анализ представленных зависимостей позволяет оценить значение энергии активации коэффициента диффузии водорода в ОЦК-сплавах V-Ni, например, в сплаве V-15 ат.%Ni она оказалась в 2 раза выше энергии активации диффузии водорода в чистом V.

В работе [81] исследовалось влияние легирования ванадия никелем на диффузию атомов водорода в широком диапазоне концентраций растворенного

водорода, включая самые высокие (близкие к насыщению) значения концентраций, при которых нарушается закон Сивертса. При выполнении закона Сивертса значения коэффициентов диффузии Н в ОЦК-сплавах V-kNi ($k = 5.0, 10.0$ и 15.0 ат.%) в температурном диапазоне $300-400^\circ\text{C}$ оказались в разы ниже, чем в работе [67] и авторы статьи [81] этот факт никак не комментируют. В области концентраций близких к насыщению твердого раствора (неидеальный раствор), согласно данным работы [81], наблюдался резкий рост коэффициента диффузии при дальнейшем росте концентрации растворенного водорода.

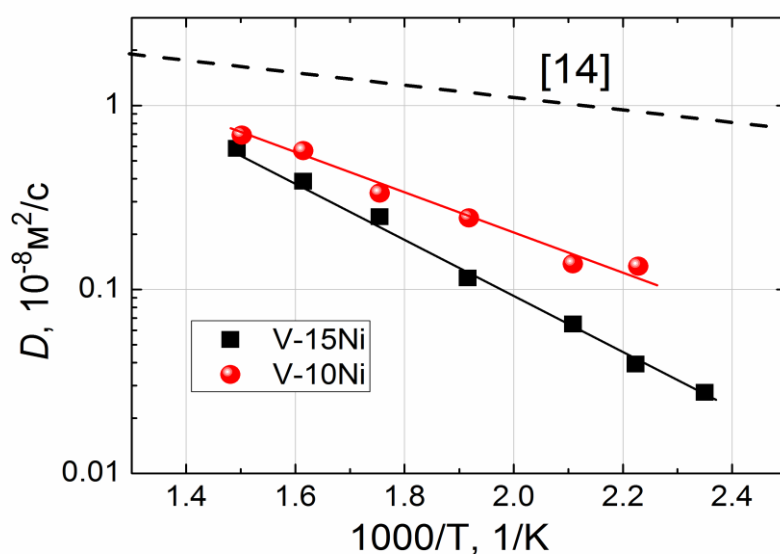


Рисунок 1.16 - Температурная зависимость коэффициента диффузии Н в сплавах V-Ni [67].

ОЦК сплавы V-Pd. Диффузия водорода в ОЦК сплавах V-Pd была подробно исследована в работе [84]. На рисунке 1.17 зависимость D от T представлена для ОЦК-сплавов V-kPd ($k = 4.3, 8.9$ и 13.3 ат.%) Значения D были найдены в той области концентраций Н/М в сплавах, где, согласно РСТ данным [73], выполняется закон Сивертса.

Как можно видеть, коэффициент диффузии Н даже в наиболее легированном сплаве (V-13.3ат.%Pd) и наименьшей рабочей температуре $T=300^\circ\text{C}$ не сильно (не более чем в 3 раза) снижается по сравнению с D в чистом ванадии. В комбинации с эффективным снижением растворимости водорода (раздел 1.2) это делает ОЦК

сплавы V-Pd перспективным материалом для создания высокопроизводительных мембран.

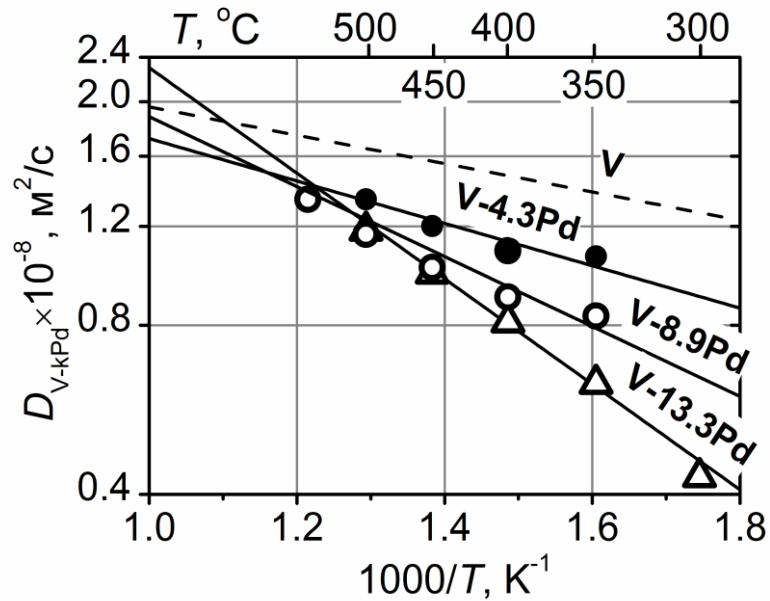


Рисунок 1.17 - Температурная зависимость коэффициента диффузии H в ОЦК сплавах V-Pd [84].

ОЦК сплавы V-Fe. В работе [85] представлены значения D для водорода в сплаве V-10Fe, и эти значения оказались существенно ниже, чем D для чистого ванадия в диапазоне температур 300-400°C. В той же работе приводятся значения D водорода в сплаве V-10Al, которые оказались значительно меньше значений D в точно таком же сплаве V-10Al, найденных в работе [60]. Например, при $T=300^\circ\text{C}$ найденный коэффициент диффузии водорода в сплаве V-10Al в работе [85] оказался в 6 раз меньше, чем в работе [60]. Согласно [85], значения D в сплаве V-10Fe оказались несколько выше, чем в сплаве V-10Al, и близки к значениям D для V-10Ni в диапазоне температур 300-400°C (рисунок 1.16).

В исследованиях группы Юкавы [86] представлена информация о коэффициентах диффузии водорода в ОЦК сплавах V-2.5 ат.%Fe, V-7.5 ат.%Fe и V-10 ат.%Fe, которые были найдены из значений стационарного потока H_2 через мембраны из указанных сплавов, а также из значений констант растворимости, найденных из PCT данных для тех же сплавов. Особый интерес представляет информация о необычайно высоком коэффициенте диффузии атомов водорода в

ОЦК сплавах V-Fe, который оказался выше, чем в чистом ванадии (!). Столь неожиданные и благоприятные в практическом отношении результаты для $D(T)$ в ОЦК-сплавах V-Fe, полученные в работе [86], явились одной из причин, вызвавших интерес у соискателя к систематическому исследованию переноса водорода через мембранные образцы из ОЦК-сплавов V-Fe.

1.4 Перенос водорода через металлические мембраны

Как уже было сказано, перенос водорода сквозь металлическую мембрану – это процесс, состоящий из ряда последовательных стадий. Упрощённо это – диссоциативная абсорбция молекул H_2 через входную поверхность, транскристаллическая диффузия атомов водорода через материал мембраны и ассоциативное выделение абсорбированных атомов в виде молекул H_2 через выходную поверхность. Каждая из этих стадий может лимитировать процесс переноса водорода через мембрану. Начнём со случая, когда лимитирующей стадией переноса водорода сквозь мембрану является диффузия через её объём.

1.4.1 Случай лимитирования диффузией через объём мембраны

Если мембрана имеет большую толщину, к ее выходной стороне проникает лишь малая часть абсорбированного водорода, тогда как большая его часть выходит обратно в газовую фазу через входную сторону. Следовательно, в этом случае концентрация водорода, растворённого в приповерхностной области, близка к равновесной (относительно газовой фазы, контактирующей с входной поверхностью). Таким образом, в данном случае можно положить

$$C_{in} = C_{eqin}, \quad C_{out} = C_{eqout}, \quad (1.18)$$

где C_{in} , C_{out} , C_{eqin} и C_{eqout} – концентрации атомов H, растворённых на входной и выходной сторонах мембраны, и их равновесные значения, соответственно. С учётом (1.18) из закона Фика (уравнение (1.15)) следует, что плотность

стационарного потока водорода, j_p , диффундирующего сквозь такую толстую мембрану выражается соотношением:

$$j_p = \frac{1}{2} \cdot \frac{D}{L} \cdot (C_{eq_{in}} - C_{eq_{out}}), \quad (1.19)$$

где коэффициент $1/2$ появляется потому, что проникающий поток мы считаем в молекулах, L – толщина мембраны, D – коэффициент диффузии растворённых атомов H. Равновесные концентрации $C_{eq_{in}}$ и $C_{eq_{out}}$ можно найти с помощью (1.6) и (1.9). С учётом этого, а также принимая во внимание выражение (1.13) для D , плотность проникающего потока можно переписать в виде

$$j_p = \frac{D \cdot K}{2L} \cdot (\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}) = \frac{D^* \cdot K^* \exp - \left(\frac{E_D + \Delta H}{RT} \right)}{2L} \cdot (\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}), \quad (1.20)$$

Выражение этого вида часто называют уравнением Ричардсона, а произведение $K \cdot D$ – константой проницаемости.

Обратим внимание на то, что, благодаря большой *отрицательной* энтальпии растворения водорода ΔH и малой энергии активации диффузии E_D , металлы 5 группы имеют ту особенность, что для них $(E_D + \Delta H)$ - величина *отрицательная* (например, для ванадия $E_D + \Delta H = -27.9$ кДж/моль). Таким образом, в случае металлов 5 группы показатель экспоненты в (1.20) имеет *положительное* значение и, следовательно, согласно (1.20) проникающий поток *растёт* (!!) при снижении температуры. Это иллюстрируют представленные на рисунке 1.18 температурные зависимости констант проницаемости для металлов 5 группы (V, Nb, Ta) и для Pd. Как можно видеть, скорость транскристаллического переноса водорода в металлах 5 группы (за эту скорость отвечает произведение $K \cdot D$) существенно выше, чем в палладии и, в соответствии со сказанным выше, эта разница тем больше, чем ниже температура (в важном для работы мембран диапазоне 300-400°C эта разница достигает более чем 2-х порядков величины).

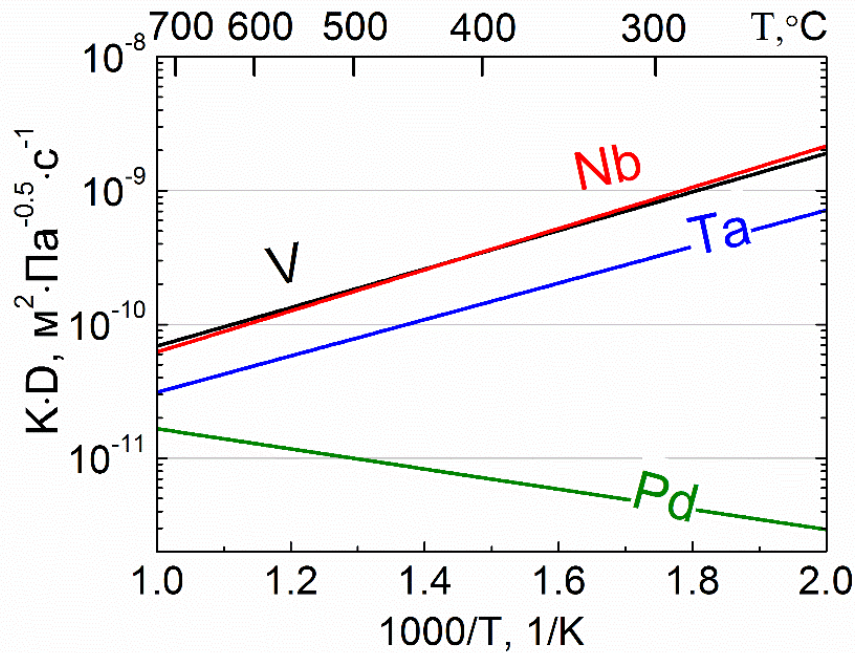


Рисунок 1.18 - Температурная зависимость константы проницаемости $K \cdot D$ для металлов 5-ой группы и Pd [14 - 16].

Чтобы использовать рекордную скорость транскристаллического переноса водорода, характерную для металлов 5 группы (рисунок 1.18) с целью создания эффективных мембран, следует ускорить ассоциативно-диссоциативные процессы на поверхности в такой степени, чтобы они не лимитировали перенос водорода через мембрану. Для этой цели входная и выходная стороны мембран из металлов 5 группы (или их сплавов) покрываются тонким слоем Pd. В результате формируются трёхслойные мембраны типа Pd-V-Pd или Pd-Nb-Pd.

В работах [53,87] было продемонстрировано, что поток водорода через мембраны Pd-V-Pd и Pd-Nb-Pd более чем на порядок превосходит поток через палладиевые мембраны той же толщины при такой же 100%-ой селективности [88].

1.4.2 Влияние диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности мембраны

Выражение (1.20) не учитывает диссоциативно-ассоциативные процессы на поверхности. Соответственно, выражение (1.20) удовлетворительно описывает процесс проникновения водорода сквозь мембраны с большой толщиной

(несколько мм) при достаточно высоких давлениях, и при этом описание с помощью (1.20) тем менее точно, чем более проницаемым для водорода является материал мембраны, т.е. чем больше при данной температуре значение константы проницаемости $K \cdot D$. Последнее представляется вполне понятным, поскольку, чем более проницаемым является материал мембраны, тем в меньшей степени стадия диффузии через её объём тормозит процесс переноса через мембрану в целом и, соответственно, в тем большей степени на этот перенос влияют процессы на поверхности. Соответственно, поскольку скорость транскристаллического переноса водорода в металлах 5 группы - рекордная, процессы на поверхности в случае мембран из металлов 5 группы могут играть *существенную* роль и даже лимитировать трансмембранный перенос водорода и это при том, что обе поверхности мембраны специально для ускорения процессов на поверхности покрыты палладием.

Если стадия диссоциативной абсорбции молекул H_2 лимитирует процесс переноса и выходное давление H_2 пренебрежимо по сравнению с входным, т.е.

$$P_{in} \gg P_{out}, \quad (1.21)$$

то проникающий через мембрану поток близок к потоку абсорбции, плотность которого j_{ab} можно выразить как

$$j_{ab} = j_{inc} \cdot \xi, \quad (1.22)$$

где ξ - вероятность диссоциативной абсорбции (растворения) молекулы H_2 при столкновении с поверхностью, а j_{inc} - плотность падающего потока молекул H_2 :

$$j_{inc} = Z \cdot P_{in}, \quad (1.23)$$

где P_{in} - входное давление H_2 , а Z - газокинетический коэффициент:

$$Z = (2\pi mkT)^{-1/2} \quad (1.24)$$

где m – масса молекулы H_2 , k – постоянная Больцмана. Как показано в работах [89-91], вероятность диссоциативной абсорбции молекулы H_2 , ξ , равна вероятности диссоциативного связывания α_{in} молекулы H_2 при её столкновении с поверхностью:

$$\xi = \alpha_{in} \quad (1.25)$$

С учётом (1.23) – (1.25)

$$j_{ab} = Z \cdot P_{in} \cdot \alpha_{in}, \quad (1.26)$$

Если диссоциативная абсорбция является лимитирующей стадией переноса водорода через мембрану, то плотность проникающего потока $j_p \approx j_{ab}$ и, таким образом,

$$j_p = j_{ab} = Z \cdot P_{in} \cdot \alpha_{in}, \quad (1.27)$$

Согласно [89-91], лимитирование переноса процессами именно на входной поверхности возможно лишь в случае, когда

$$\alpha_{in} \ll \alpha_{out} \quad (1.28)$$

где α_{out} – вероятность диссоциативной абсорбции молекулы H_2 при столкновении с выходной поверхностью. Согласно [89-92], в общем случае лимитирования переноса через мембрану диссоциативно-ассоциативными процессами

$$j_p = \frac{Z \cdot (P_{in} - P_{out})}{\frac{1}{\alpha_{in}} + \frac{1}{\alpha_{out}}}. \quad (1.29)$$

т.е. кинетика ассоциативно-диссоциативных процессов на входной и выходной поверхностях одинаково влияет на плотность проникающего потока (на процесс

переноса в целом). В частности, если входная и выходная поверхности мембраны идентичны (симметричная мембрана), и, соответственно,

$$\alpha_{in} = \alpha_{out} \equiv \alpha \quad (1.30)$$

то, согласно (1.29) [89-91],

$$j_p = 0.5 \cdot Z \cdot P_{in} \cdot \alpha \quad (1.31)$$

и, таким образом, если перенос водорода через *симметричную* мембрану лимитируется процессами на её поверхностях, то проникает *половина* абсорбируемого потока.

Если выходным давлением нельзя пренебречь, то, согласно [84] в формулах (1.29) и (1.31) вместо P_{in} следует писать $P_{in} - P_{out}$, например,

$$j_p = 0.5 \cdot \alpha \cdot Z \cdot (P_{in} - P_{out}). \quad (1.32)$$

Как можно видеть из представленных выше формул, при лимитировании процессами на поверхности, вся специфика переноса водорода через мембрану определяется вероятностью диссоциативной абсорбции α . Для атомарно-чистой поверхности α_{in} – это вероятность хемосорбции [89-96]. Хемосорбция на чистой поверхности переходных металлов, включая Pd, не требует энергии активации и происходит с вероятностью 0.1 – 1.0, не зависящей от температуры [90-93], следовательно, и абсорбция молекул H_2 в переходных металлах происходит с вероятностью $\alpha = 0.1 - 1.0$. На примере палладия это было продемонстрировано в мембранном эксперименте [93]: при низком давлении водорода, когда лимитирующей стадией был процесс диссоциативной хемосорбции, молекулы H_2 проникали через палладиевую мембрану с чистой поверхностью с вероятностью ≈ 0.6 , не зависящей от температуры.

Сложность получения состояния атомарно-чистой поверхности обусловлена помимо осаждения углерода из газовой фазы еще и его сегрегаций из объема металла на поверхность, например, предварительно очищенный Pd содержит в объеме ≈ 0.06 ат% углерода [95, 96]. То есть, количество углерода в объеме металла более чем на порядок превосходит то количество углерода, которое необходимо для образования монослойного углеродного покрытия на атомарно-чистом Pd. Таким образом, «реальная» поверхность Pd не в высоковакуумных условиях практически всегда пассивирована несколькими монослоями углерода. Поэтому при рассмотрении переноса водорода через палладиевую мембрану не в специальных условиях практически всегда будет $\alpha \ll 1$.

Таким образом, в контексте данного диссертационного исследования предметом рассмотрения должна быть кинетика ассоциативно-диссоциативного прилипания молекул H_2 именно к пассивированной поверхности палладия. Поверхность палладия в условиях работы мембран, скорее всего, покрыта углеродными плёнками [93-98]. Подтверждением присутствия углеродных пленок на поверхности палладия свидетельствует стандартный способ его очистки путем нагрева палладиевой мембраны в присутствии O_2 при вакуумных давлениях [95-97].

В случае пассивации палладия углеродными пленками вероятность диссоциативного прилипания α молекул H_2 становится термически активированным процессом, имеющим сильную зависимость от T , и значение α варьируется от 10^{-6} до 10^{-4} в температурном диапазоне 300-400°C. В работе [84] найдено эмпирическое выражение для α для типичных условий работы мембраны с палладиевым покрытием при нормальном и более высоком давлении H_2 :

$$\alpha(T) = 0.6 \cdot \exp\left(\frac{-50200 \text{ Дж/моль}}{RT}\right). \quad (1.33)$$

Согласно (1.33), α резко уменьшается при снижении T , в то время как скорость переноса через объём мембран из металлов 5 группы (константа проницаемости $K \cdot D$) при снижении T растёт (рисунок 1.18, уравнение (1.20)). С

учётом этого, а также принимая во внимание рекордные значения скорости транскристаллического переноса водорода в ванадии (рисунок 1.18), можно ожидать, что диссоциативно-ассоциативные процессы на поверхности могут полностью определять поток, проникающий через Pd-V-Pd мембрану в рабочем диапазоне температур (300°C - 400°C), что и подтверждается результатами экспериментальных исследований [84, 87].

В работе [53] для ниобиевой мембраны толщиной 100 мкм, с обеих сторон покрытой слоями палладия толщиной 2 мкм, экспериментально была определена граница между случаем, когда поток лимитируется процессами на поверхности и случаем, когда поток лимитируется стадией диффузии через материал мембраны (включая материал покрытий). На рисунке 1.19. эта граница обозначена прямой линией в координатах давление H_2 (P_{in})/вероятность диссоциативной абсорбции α при $P_{in} \gg P_{out}$. Из представленных на рисунке 1.19 данных следует, что при давлении водорода ≈ 0.1 МПа на входной стороне ниобиевой мембраны (с указанными толщинами слоев), поток H_2 будет определяться стадией диффузии водорода в материале мембраны, если температура будет равна $T = 400^\circ\text{C}$, поскольку при данной температуре вероятность диссоциативной абсорбции $\alpha \approx 10^{-4}$, согласно (1.33). Однако, если температура будет равна $T = 300^\circ\text{C}$, то значение α уже будет равно $\approx 10^{-5}$, и при том же давлении газообразного водорода на входной стороне мембраны $P_{in} = 0.1$ МПа, процессы на поверхности будут лимитировать проникающий поток H_2 через трехслойную ниобиевую мембрану.

Если использовать для мембранных материалов не чистые металлы 5 группы, а ОЦК сплавы V или Nb с пониженной растворимостью водорода, то роль стадии процессов на поверхности снижается, и значение $\alpha \approx 10^{-5}$ может быть уже не столь критично (см. уравнения (1.19) и (1.20)).

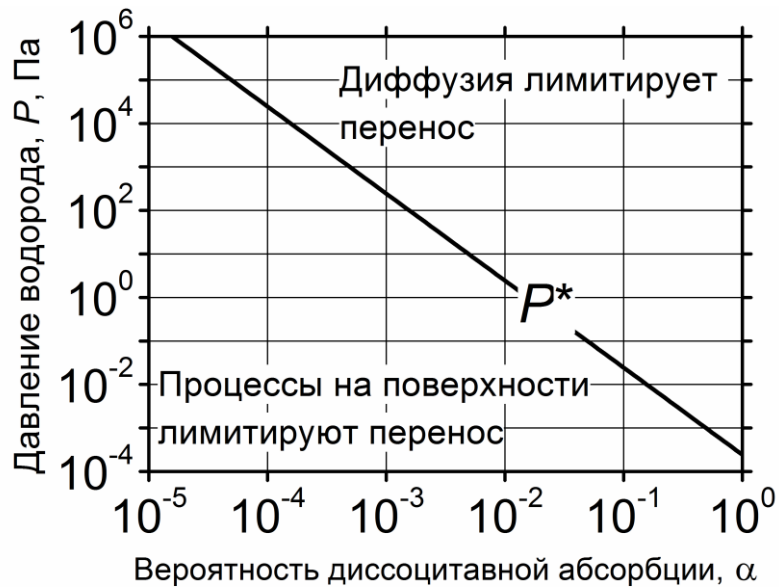


Рисунок 1.19 – Сплошная линия показывает характерное давление P^* для мембраны Pd-Nb-Pd, построенное в координатах $P(\alpha)$. Данная линия разделяет области ограничения потока «диффузионным режимом» и ограничения потока «режимом процессов на поверхности» [53].

Как было сказано выше, углеродные примеси на поверхности Pd удаляются воздействием O_2 и в случае высокого вакуума возможно получить атомарно-чистую поверхность [94-98]. Однако не в высоковакуумных давлениях эффективность удаления примесей воздействием O_2 на Pd является спорной. В работе [53] представлен эффект воздействия O_2 на изначально пассивированное углеродом Pd покрытие мембраны Pd-Nb-Pd в диапазоне давлений $10^{-6} - 10^3$ Па. При давлениях $10^{-6} - 10^{-3}$ Па уже после нескольких циклов активации покрытия путем воздействия O_2 (длительность цикла 10 минут) удалось достичь состояния атомарно-чистой поверхности и проникающий поток при данном состоянии поверхности возрастал на несколько порядков. Однако при давлении выше 10^{-3} Па эффективность активации покрытия в O_2 снижается, но тем не менее, даже при давлении ≈ 0.1 МПа проникающий поток H_2 через Pd-Nb-Pd мембраны возрастал на 10-20% после однократного цикла активации покрытия. Повторные же циклы активации при давлении ≈ 0.1 МПа имели практически нулевой эффект [53].

В экспериментах с мембранами из ванадия Pd-V-Pd [87] было найдено, что в процессе активации нагревом в O_2 при давлении 0.1 Па значение α достигает весьма высоких значений, но за несколько минут (при $400^\circ C$) снижается до $\alpha \approx 4 \cdot 10^{-4}$, которое сохраняется почти неизменным при работе мембраны с технически чистым водородом (чистота 99.9%). Постоянство значения α при работе с технически чистым водородом важно, если использовать мембраны из ОЦК-сплавов ванадия для очистки технически чистого водорода до уровня сверхчистого водорода (чистота $> 99.99999\%$), который применяется в технологиях микроэлектроники.

1.4.3 Влияние углеродсодержащих газов на производительность мембран из металлов 5 группы, покрытых палладием

Как было ранее сказано, стадия процессов на поверхности может полностью определять проникающий поток через мембрану и в этом случае ни толщина, ни материал мембраны не будут влиять на величину проникающего потока H_2 . Не в специальных высоковакуумных условиях случай лимитирования переноса водорода через мембрану стадией процессов на поверхности может наблюдаться если в водороде присутствуют химически активные газы. Например, при использовании мембран из ОЦК-сплавов ванадия для выделения водорода из газовых смесей, образующихся при конверсии углеводородных топлив (водородная энергетика, нефтехимия), в которых могут содержаться сравнимые по количеству с H_2 такие примеси как CO, CO_2 и др., способные сильно влиять на каталитическую активность палладиевого покрытия таких мембран.

Содержание химически активного CO в конверсионных смесях может приводить к снижению каталитической активности Pd покрытия из-за конкурентной адсорбции молекул CO по отношению к молекулам H_2 на химически активных участках покрытия. Иными словами, присутствие в водородсодержащей смеси молекул CO может снижать число доступных мест для диссоциативной адсорбции H_2 на поверхности каталитического покрытия.

В работах [99-101] были получены энергетические характеристики константы равновесия адсорбции СО на атомарно-чистой поверхности Pd (на гранях (111), (100)). Если поверхность Pd очистить до атомарно-чистого состояния, и при температуре 400°С произвести напуск СО до равновесного давления $\approx 10^{-4}$ Па, СО займет более 99% площади Pd [96, 100, 101]. Используя данные по давлению, занимаемой площади СО на Pd и значениям констант равновесия СО на Pd [100, 101], можно оценить ту часть поверхности, которую займет СО, пользуясь адсорбционной моделью Ленгмюра

$$\theta = \frac{K_{ads}(T) \cdot P_{CO}}{1 + K_{ads}(T) \cdot P_{CO}}, \quad (1.34)$$

где $K_{ads}(T)$ – константа равновесия для адсорбции СО на Pd покрытия, P_{CO} – равновесное давление СО, θ – часть поверхности, занятая адсорбированным СО. На рисунке 1.20 (а) представлены температурные зависимости изобар адсорбции молекулами СО атомарно-чистой поверхности Pd покрытия в %, $\theta(T)$, расчет был произведен при значениях $\Delta H = 90$ кДж/моль и $\Delta S = 140$ Дж/К для $K_{ads}(T)$ [99-101].

Значение давления 0.02 МПа было взято из данных работы [102], в котором представлено парциальное давление СО в газовой смеси, образующейся при паровом риформинге метана. Расчет зависимостей $\theta(T)$ был произведен для атомарно-чистой поверхности Pd.

Поскольку при давлении H_2 0.1-1.0 МПа поверхность палладия практически всегда покрыта монослоями углерода, тем не менее даже несмотря на загрязнение углеродом все еще сохраняется каталитическая активность поверхности палладия в отношении молекул H_2 . В настоящее время остаются еще неясными детали термически активированного процесса растворения молекул H_2 на пассивированной углеродом поверхности палладия.

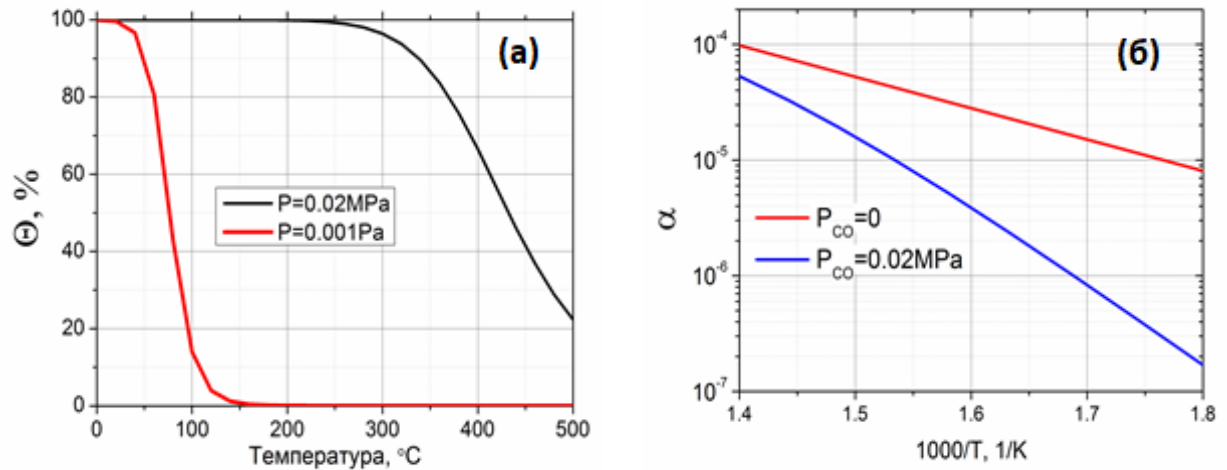


Рисунок 1.20 - Изобары адсорбции СО на палладии, построенные с помощью (1.34), (а), $\alpha(T)$ на палладиевом покрытии при соотношениях парциальных давлений $P_{\text{CO}}/P_{\text{H}_2}$ в конверсионной смеси 0 и 0.03 [102,103] (б).

Можно предположить, что на поверхности пассивированного углеродом палладия имеются химически активные центры, которые могут быть малочисленными кластерами атомарно-чистой поверхности Pd покрытия и вероятность диссоциативной абсорбции H_2 на этих кластерах близка к 1 [89-92]. На самом деле каталитическая активность этих кластеров по отношению к молекулам H_2 может отличаться от каталитической активности атомарно-чистой поверхности из-за влияния соседствующих, покрытых углеродом, площадей Pd покрытия. Тем не менее, мы попытались сделать оценку сверху для изменения $\alpha(T)$ в случае присутствия СО, принимая во внимание вышесказанные оценочные суждения.

На рисунке 1.20 (б) представлены расчетные зависимости $\alpha(T)$, построенные с помощью (1.33), значений константы равновесия системы Pd-CO [99-101] и данных по парциальному давлению СО [102]. В расчете учитывалось значение $\alpha_{\text{out}} = 10^{-4}$ и температурная зависимость α (1.33), то есть

$$\alpha_{\text{CO}}(T) = \alpha(T) \cdot (1 - \theta(T)). \quad (1.35)$$

При $T=300^{\circ}\text{C}$ содержание такого количества СО более чем на порядок снижает α и это может быть критическим даже если перенос водорода будет

происходить через мембраны из ОЦК сплавов металлов 5 группы с пониженной растворимостью [103].

Эффект влияния CO на проникающий поток через мембрану исследовался в работе [104], правда, в данной работе объектом исследования являлась палладиевая мембрана толщиной 10 мкм, на входную сторону которой подавалась бинарная смесь 90%N₂ + 10%CO при $P_{in} = 0.3$ МПа и $T = 380^{\circ}\text{C}$. При данных условиях за несколько минут проникающий поток через мембрану снизился почти в 2 раза.

Важной информацией относительно загрязнения CO поверхности Pd покрытия является *обратимость процесса* блокирования CO числа доступных мест для диссоциативной адсорбции молекул H₂ [104]. Например, в работе [105] сообщается что при выдержке тонкостенной мембраны из сплава Pd₇₇Ag₂₃ в атмосферном O₂ при $T=350^{\circ}\text{C}$ производительность мембраны возвращается почти на тот же уровень, который наблюдался до эксперимента с CO.

Менее изученным является влияние CO₂ на каталитическую активность палладиевого покрытия. И хотя в работе [106] говорится о том, что присутствие CO₂ в соизмеримом с H₂ количестве приводит к образованию дефектов в виде пор на покрытии, нам такое предположение представляется спорным, поскольку исследование проводилось при достаточно высокой температуре $T=450^{\circ}\text{C}$ и с достаточно тонким (0.1 мкм) покрытием. При данной температуре происходит изменение морфологии палладевого покрытия толщиной 0.25 мкм и в отсутствии CO₂ из-за термического разрушения тонкопленочных покрытий [107,108].

1.4.4 Описание переноса водорода через многослойные мембраны с учётом диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности

Для диапазона концентраций, в котором растворимость водорода в металле описывается законом Сивертса (1.6), коэффициент диффузии не зависит от концентрации растворённого водорода, и, с учётом того, что диссоциативное связывание молекул H₂ определяет скорость их абсорбции (соотношения (1.26), (1.27)), было найдено уравнение, из которого может быть определена плотность

установившегося потока j_p , проникающего сквозь многослойную металлическую мембрану [109]

$$\sqrt{P_{in} - \frac{j_p}{Z \cdot \alpha_{in}}} - \sqrt{P_{out} - \frac{j_p}{Z \cdot \alpha_{out}}} - 2 \cdot j_p \cdot \sum_i \frac{L_i}{K_i \cdot D_i} = 0. \quad (1.36)$$

В (1.36) P_{in} и P_{out} – давления H_2 на входной и выходной сторонах мембраны, α_{in} и α_{out} – вероятности диссоциативной абсорбции молекул H_2 к входной и выходной сторонам мембраны, K_i и D_i – константа растворимости и коэффициент диффузии водорода в материале i -того слоя многослойной мембраны, L_i – толщина i -того слоя. Выражение (1.36) для j_p представлено в неявном виде. В предельных случаях из (1.36) можно получить явные выражения для j_p . Например, когда проникающий поток определяется транскристаллическим переносом атомов водорода через объем мембраны, поток через многослойную мембрану можно выразить в виде [84, 87, 93]:

$$j_p = \frac{1}{2} \frac{(\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}})}{\sum_i \frac{L_i}{K_i \cdot D_i}}. \quad (1.37)$$

Соответственно, для однослойной мембраны получается известное выражение (сравни с (1.20))

$$j_p = \frac{K \cdot D}{2L} \cdot (\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}). \quad (1.38)$$

Переход (1.36) в (1.38) возможен не только при увеличении толщины мембраны, но и при увеличении давления H_2 на входе мембраны. Например, для симметричной мембраны ($\alpha_{in} = \alpha_{out} = \alpha$) при $P_{in} \gg P_{out}$ условием такого перехода будет [87]

$$\sqrt{P_{in}} \cdot \alpha \cdot Z \cdot \sum_i \frac{L_i}{K_i \cdot D_i} \gg 1. \quad (1.39)$$

Как следует из (1.36), снизить влияние процессов на поверхности на перенос водорода сквозь мембрану можно увеличивая давления при неизменных значениях толщины мембраны и значения α .

Когда поток лимитируется ассоциативно-диссоциативными процессами, соотношение (1.36) даёт явное выражение для потока в виде (1.29).

В случае $\alpha = \alpha_{in} = \alpha_{out}$ выражение (1.36) можно переписать в виде (1.32).

1.5 Эксперименты с мембранами из металлов 5-ой группы и их ОЦК сплавов, покрытых палладием

Возможно, первой публикацией, посвященной изучению транспорта водорода через мембрану, покрытую с обеих сторон палладием, была работа Мосса и др. [110]. В данной работе были исследованы 2 образца в виде плоских мембран из 40-микронной ванадиевой фольги, на обе поверхности которых напылялись палладиевые покрытия (толщина покрытия на входной и выходной сторонах была одинаковой). На одном мембранном образце толщина покрытия была 0.5 мкм, на другом - 1 мкм. На входную сторону мембран подавалась смесь 75%Н₂ + 25%Ar при давлении 0.08 МПа, выходная сторона мембран поддерживалась при давлении 2·10⁻³ МПа, состав газа на выходной стороне регистрировался на масс-анализаторе, температура мембран в течении всего эксперимента составляла $T = 300^{\circ}\text{C}$.

Одним из важных результатов данной работы является демонстрация высокой производительности данных образцов мембран: плотность проникающего потока достигала чрезвычайно высокого значения $j_p = 1.7 \text{ см}^3/(\text{см}^2\text{с})$ в пересчете на нормальные условия (н.у.) - давление газа = 101.325 кПа и его температуру $T = 0^{\circ}\text{C}$ или $T = 273.2 \text{ К}$. При этом производительность образца с покрытием толщиной 0.5 мкм была на $\approx 15\%$ выше, чем у образца с толщиной палладиевого покрытия 1 мкм, эти значения позволяют оценить роль диффузии через палладиевое покрытие на перенос водорода.

Другим важным результатом данной работы является факт сохранения герметичности мембраны в течении 575 часов выдержки при температуре $T = 300^\circ\text{C}$ и давлении на входной стороне мембраны 0.08 МПа, несмотря на то, что в данных условиях равновесная концентрация водорода, растворенного на входной стороне мембраны, достигала $H/M \approx 0.5$ [14,15].

Представляет также интерес полученная в работе [110] температурная зависимость проникающего потока: при повышении температуры от 275°C до 375°C , поток увеличивался, несмотря на обратную температурную зависимость константы проницаемости водорода в металлах 5 группы [14 - 16] (см. рисунок 1.18). Этот факт свидетельствует о том, что стадия переноса через слой ванадия не была определяющей. Это очевидно и из величины плотности проникающего потока: хотя полученное значение $j_p = 1.7 \text{ см}^3(\text{н.у.})/(\text{см}^2\text{с})$ весьма велико, значение плотности проникающего потока, рассчитанное для условий данного эксперимента в предположении, что перенос через ванадиевый слой лимитирует перенос через мембрану (т.е. из ур-й (1.20), (1.32)), составляет $j_p = 12 \text{ см}^3(\text{н.у.})/(\text{см}^2\text{с})$ и таким образом намного превосходит экспериментальное значение j_p .

В работе [82] исследовался поток H_2 сквозь мембрану из чистого ниобия Pd-Nb-Pd (толщина палладиевого покрытия составляла 0.15 мкм) при 500°C . При столь высокой температуре поток через ниобиевую мембрану оказался втрое ниже ожидаемого (т.е. рассчитанного из (1.32)), всего в 2 раза превышал поток через мембрану Pd-26Ag аналогичной толщины. При этом, найденный из значений потока и РСТ-данных коэффициент диффузии в чистом ниобии оказался в 2 раза ниже, чем в ГЦК-сплаве Pd-26Ag при $T = 500^\circ\text{C}$. Как было сказано ранее, авторы объясняют этот результат падением коэффициента диффузии H в Nb при высоких концентрациях водорода, где не выполняется закон Сивертса для ниобия. С другой стороны, при столь высокой температуре резко возрастает скорость процесса интердиффузии между материалом покрытия и основным материалом мембраны [53, 111] и перенос через слои интерметаллида может радикально снижать скорость транскристаллического переноса водорода.

В работе Алимова и др. представлены результаты экспериментов с плоскими и трубчатыми мембранами из ванадия (толщиной 100 и 150 мкм соответственно), покрытых с двух сторон химически осаждённым слоем палладия толщиной 2 мкм, а также мембраной из палладия толщиной 100 мкм для прямого сравнения [87]. Проницаемость мембран по водороду исследовалась при 400°C в диапазоне давлений H_2 от 10^{-2} до $6 \cdot 10^5$ Па. При низких давлениях P_{in} , где перенос водорода лимитировался диссоциативно-ассоциативными процессами, потоки H_2 через мембрану Pd-V-Pd и палладиевую мембрану практически совпадали. При высоких давлениях поток водорода через мембрану Pd-V-Pd в 16 раз превышал поток через палладиевую мембрану аналогичной толщины, достигая значения $2.4 \text{ см}^3(\text{н.у.})/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$.

Следует обратить внимание на сохранение герметичности мембран из металлов 5 группы при высоких концентрациях растворенного водорода [84]. Мембрана Pd-V-Pd при многократном достижении концентрации водорода, растворенного на входной стороне мембраны до $H/M = 0.52$, сохранила свою герметичность, несмотря на то, что эта концентрация значительно превышает критическую, при которой наблюдается переход в хрупкое состояние [46].

Как было сказано выше (раздел 1.1.2), высокие концентрации растворенного водорода приводят к охрупчиванию металлов 5 группы и к водородной дилатации, создающей риск разрушения мест соединения мембраны с конструкционными материалами. Поэтому успешные эксперименты с мембранами из *чистых* металлов 5 группы, о которых говорилось выше, следует рассматривать, скорее, как исключение. Соответственно, как об этом уже было сказано, мембраны, имеющие перспективу практического использования, должны быть созданы из ОЦК сплавов металлов 5 группы, и в первую очередь из сплавов ванадия. Однако, легирование ванадия приводит к потере пластичности, и это создает сложности получения из сплавов ванадия холоднокатаных листов, требуемых для создания мембран. На данный момент зарубежными исследовательскими группами созданы лишь образцы для лабораторных исследований, имеющие обычно форму диска

диаметром ≈ 1 см и толщиной ≈ 1 мм, который из-за невозможности сделать прокат просто вырезается из слитка сплава [59-63].

В работах [84, 112-114] удалось из ОЦК сплавов V-Pd создать тонкостенные трубчатые мембраны. Внешняя и внутренняя поверхности этих трубчатых мембран покрывались слоями палладия толщиной около 2 мкм. На рисунке. 1.21 представлена плотность потока H_2 , проникающего через мембраны из сплавов V-Pd с разным содержанием Pd, в зависимости от входного давления (на вход подаётся чистый водород) при 400°C и постоянном выходном давлении (0.1 МПа). Рост содержания Pd в сплаве V-Pd приводит к снижению проникающего потока, но при всех условиях он остаётся существенно выше, чем через палладиевые мембраны той же толщины и при тех же условиях. При этом в области рабочих давлений и температур концентрация растворённого водорода (указана цифрами на рисунке 1.21), остаётся достаточно низкой.

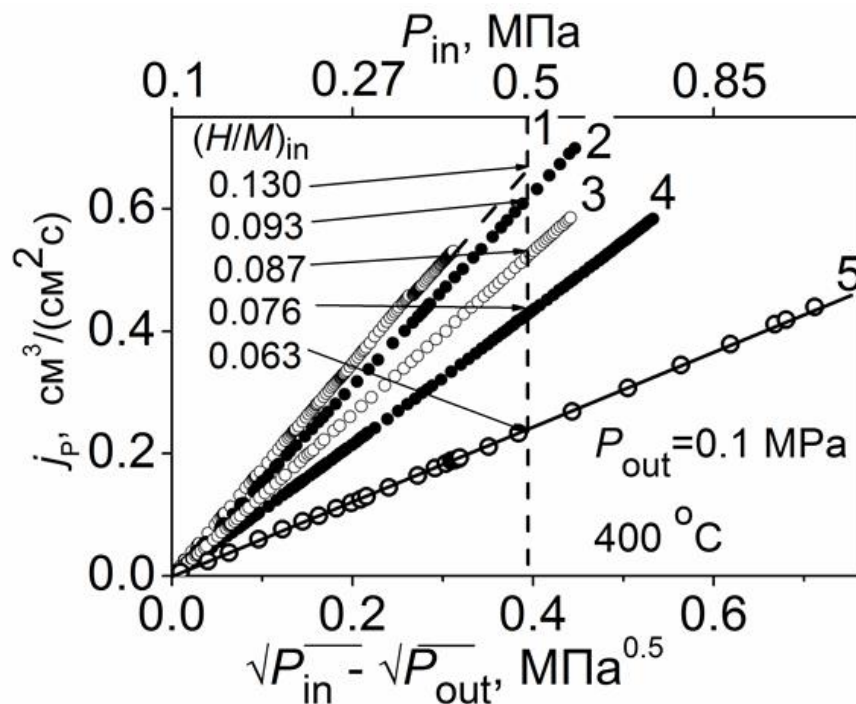


Рисунок 1.21 - Плотность потока водорода, проникающего через мембраны из ОЦК сплавов V-Pd с содержанием Pd: 1. 8.0 ат%, 2. 10.0 ат %, 3. 10.4 ат %, 4. 11.2 ат %, 5. 12.3 ат % [112]. Цифрами показана концентрация растворённого водорода в сплаве возле входной поверхности (в единицах атомного отношения).

В работе [114] была продемонстрирована работа сборки из 18 трубчатых мембран из ОЦК сплавов V-Pd, покрытых внутри и снаружи слоем палладия толщиной 2 мкм. Суммарная площадь мембран составила 772 см² и при этом удалось достичь проникающего потока H₂ 20 стандартных литров в минуту при входном давлении H₂ 0.50 МПа и выходном давлении 0.15 МПа.

Постановка задачи исследования

На основании анализа представленных выше литературных данных автор приходит к выводу, что среди исследованных ОЦК-сплавов ванадия, наиболее перспективным материалом для создания высокопроизводительных мембран, обладающих 100% селективностью к водороду, являются ОЦК-сплавы V-Pd. Однако для изготовления данных мембран будет расходоваться дорогостоящий палладий, в первую очередь как легирующий сплав элемент. Для минимизации расхода драгметалла, в случае изготовления мембран на основе металлов 5 группы – это расход на покрытие, необходим выбор такого ОЦК сплава ванадия, в котором одновременно будет оптимально снижена растворимость водорода, а подвижность растворенных атомов водорода будет сравнима с подвижностью атомов водорода в решетке чистого ванадия. В этом смысле большой интерес представляют ОЦК сплавы V-Fe в связи с информацией о возможности Fe эффективно, не меньше Pd, снижать растворимость водорода в ванадии [86].

В связи с этим, представлялось актуальным провести систематическое исследование растворимости водорода в ОЦК-сплавах V-Fe и получить РСТ-данные для сплавов с разным содержанием легирующего элемента. Кроме того, в работе [86] сообщалось, что подвижность водорода в ОЦК-сплавах V-Fe *выше*, чем в чистом ванадии, при том, что подвижность атомов H в ванадии *рекордная среди всех металлов*. Это сообщение мотивировало автора на проведение более тщательного исследования переноса водорода сквозь ОЦК сплавы V-Fe с учетом (1) процессов диссоциативного прилипания молекул H₂ к палладиевому покрытию и (2) эффектов неидеальности раствора атомов H в ванадии и его сплавах в

типичных условиях мембранного эксперимента. Другой мотивацией данного исследования также послужили недавние достижения в создании высокопроизводительных мембран из ОЦК-сплавов V-Pd [84, 113, 114] и, соответственно, был интерес создать мембраны из сплавов ванадия, не содержащих дорогостоящего палладия.

Целью данной работы является определение параметров, ответственных за транскристаллический перенос водорода в ОЦК сплавах V-Fe – перспективном материале для изготовления мембран, обладающих 100% селективностью к водороду.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Экспериментальное получение PCT-данных (изотермы зависимости равновесного давления H_2 от концентрации растворенного в металлах водорода) для системы H_2 - ОЦК сплавы V-Fe и определение из этих данных константы растворимости H_2 в ОЦК сплавах V-Fe и ее зависимости от температуры и содержания легирующего элемента.

2. Экспериментальное определение потока H_2 , проникающего через мембраны из ОЦК сплавов V-Fe с различным содержанием легирующего элемента, и нахождение параметров переноса водорода в этих сплавах, включая коэффициенты диффузии.

3. Определение температурного режима работы мембран из ОЦК-сплавов ванадия с защитно-каталитическим палладиевым покрытием, позволяющего мембранам работать длительное время без существенного снижения производительности.

Объектом исследования является новый материал из ОЦК сплавов ванадия для создания высокопроизводительных мембран, обладающих 100% селективностью по водороду.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Образцы для исследования растворимости водорода в ОЦК-сплавах V-Fe

Результаты исследования растворимости водорода в V- κ Fe сплавах предполагалось далее использовать для нахождения коэффициента диффузии D в этих сплавах с помощью *мембранных* экспериментов. Поэтому с целью повышения точности определения D для исследования растворимости в качестве образцов были использованы те же трубки (или их фрагменты), сделанные из сплавов V- κ Fe (рисунок 2.1), что и для изготовления мембран.

Трубки из ОЦК бинарных сплавов V- κ Fe (рисунок 2.1) были предоставлены компанией ООО «МЕВОДЭНА», сплавы изготовлены из ванадия чистотой 99.96 масс. % и железа чистотой 99.9 масс. %, диаметр трубок составлял 6 мм, толщина стенки трубок была 130-150 мкм. Исследовались ОЦК сплавы V- κ Fe с содержанием Fe $\kappa = 3.5, 4.0, 7.1, 8.8$ и 13.1 ат. %.

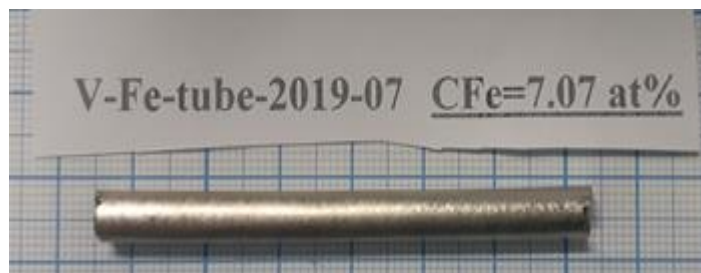


Рисунок 2.1 - Фотография образца V-Fe (V-7.1ат.%Fe) для исследования растворимости водорода.

С помощью рентгеноспектрального микроанализа были проверены элементный состав каждого сплава и однородность распределения концентрации легирующего элемента (Fe) в продольном и поперечном направлениях. На рисунках 2.2 и 2.3 показано изображение и распределение легирующего элемента по толщине стенки образца, полученное при помощи рентгеновской

энергодисперсионной спектроскопии для поперечного сечения образцов (шлифов) сплавов V-Fe.

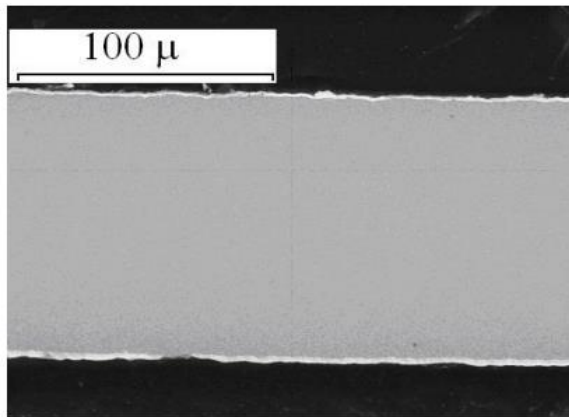


Рисунок 2.2 - Изображение поперечного шлифа трубчатого образца Pd-(V-Fe)-Pd, полученное с помощью электронной микроскопии. Светлые полосы по краям соответствуют покрытию.

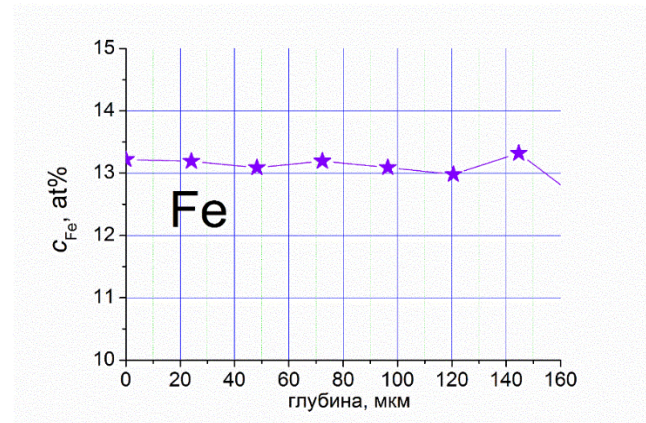


Рисунок 2.3 - Распределение содержания Fe по толщине образца V-13.1Fe, полученное с использованием рентгеноспектрального микроанализа поперечного шлифа (13.1 ат % - содержание Fe, указанное производителем).

Согласно фазовой диаграмме системы V-Fe [115], представленной на рисунке 2.4, лишь при концентрациях Fe выше 22 ат. % в сплаве возможно образование каких-либо фаз, кроме твердого раствора железа. Из представленных на рисунке 2.3 данных следует, что в образце V-13.1 ат.% Fe имеется равномерное распределение легирующего элемента по толщине образца и, следовательно, даже для самого высоколегированного образца невозможно образование никакой фазы в исследуемом диапазоне температур, кроме ОЦК твердого раствора.

Для достоверности существования только фазы твердого раствора железа в ванадии был проведен рентгеноструктурный анализ самого высоколегированного образца, содержащего 13.1 ат.% Fe при помощи рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV (рисунок 2.5). Согласно представленным на рисунке 2.5 результатам исследования, существуют только фаза твердого раствора железа в ванадии.

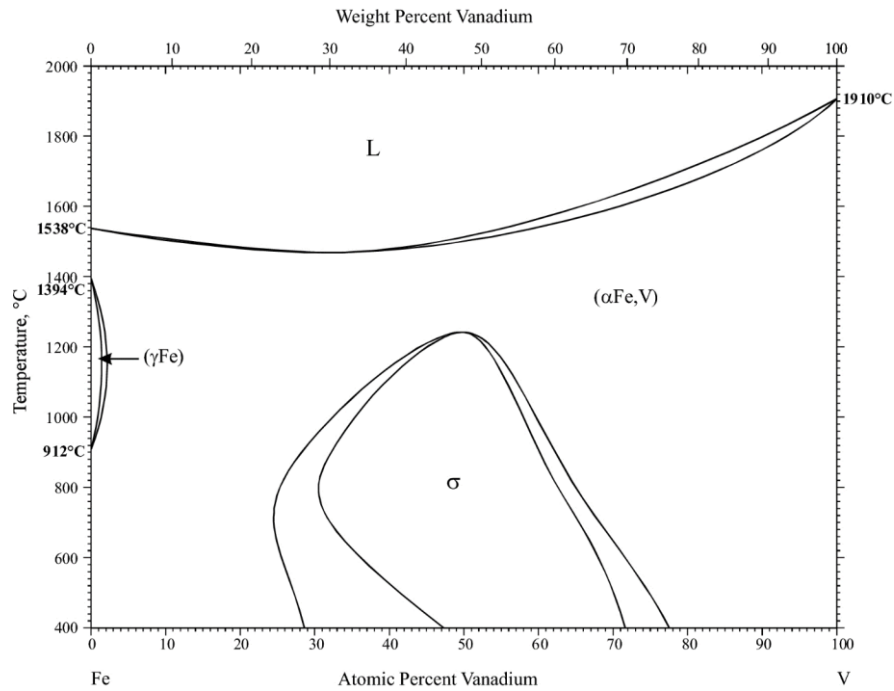


Рисунок 2.4 - Фазовая диаграмма системы Fe-V [115].

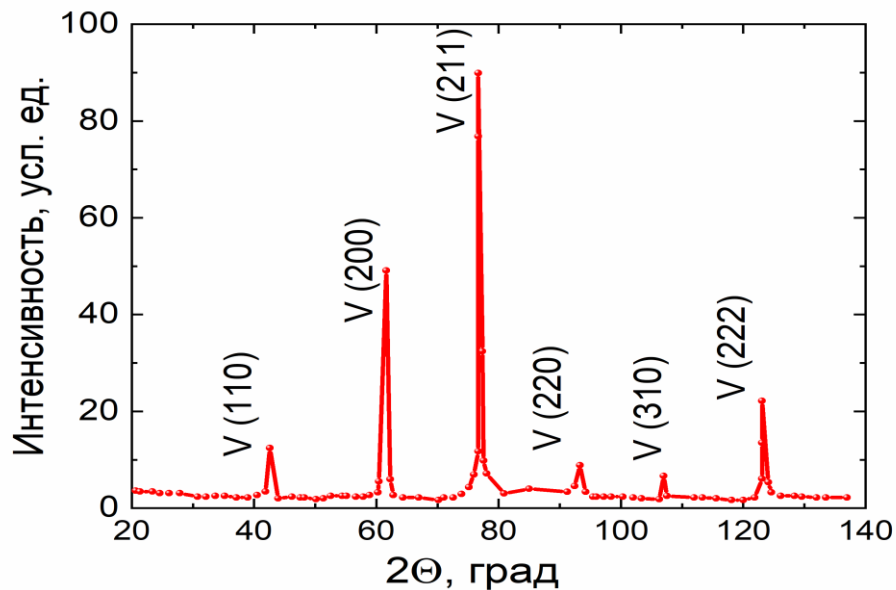


Рисунок 2.5 - Дифрактограмма сплава V-13.1Fe.

Трубчатые образцы для исследования растворимости были изнутри и снаружи покрыты слоем палладия толщиной 1-2 мкм. В измерениях растворимости водорода палладиевое покрытие увеличивало скорость реакций диссоциативной абсорбции и ассоциативной десорбции, тем самым обеспечивая достаточно быстрое достижение равновесия (заметим, что обычно в такого рода экспериментах

скорость абсорбции/десорбции увеличивают, применяя в качестве образцов мелкодисперсные порошки).

Каталитическое покрытие. Для ускорения каталитических процессов диссоциации молекул H_2 при их абсорбции, и ассоциации абсорбированных атомов H при их десорбции, наружная и внутренняя поверхности каждого трубчатого образца химически покрывались слоем Pd толщиной около 1-2 мкм [84, 87]. Перечислим особенности осаждения палладиевого покрытия.

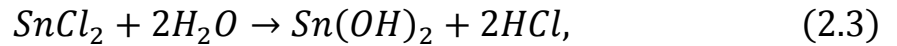
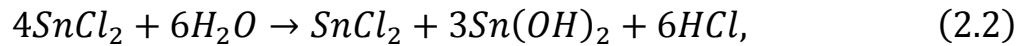
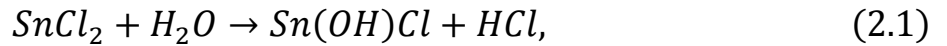
А. Предварительная подготовка поверхности.

Поскольку поверхность металлов 5 группы обычно покрыта различными неметаллическими примесями, перед нанесением покрытия необходимо их удалить. Органические загрязнения на поверхности удалялись при погружении мембран в щелочной раствор, после чего мембраны промывались в ультразвуковой ванне в детергенте. Для удаления неограниченных загрязнений мембраны на несколько секунд погружались в серную или плавиковую кислоту и после проводилось их ополаскивание в деионизированной воде, и затем мембраны быстро переносились в ванну для следующих процедур активации поверхности.

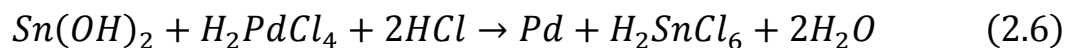
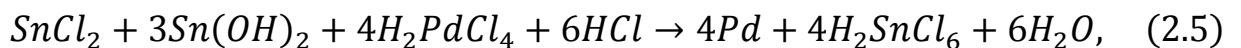
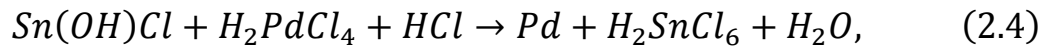
В. Сенсibilизация и активирование.

В основе метода химического осаждения лежит реакция взаимодействия ионов металла с растворённым восстановителем. Окисление восстановителя и восстановление ионов металла протекают с заметной скоростью только на металлах, проявляющих автокаталитические свойства. Такие свойства имеют Ni , Co , Fe , Cu , Sn , Ag , Au , Pd , Pt , Ru , Rh , Pd и In . Покрываемая поверхность должна проявлять каталитические свойства для протекания реакции восстановления металла. Наиболее распространённым способом активации являются две последовательные операции, получившие название сенсibilизирование и активирование. При сенсibilизировании происходит обработка поверхности раствором солей Sn^{2+} , Fe^{2+} , Ti^{3+} , Ge^{2+} , в нашем случае поверхности обрабатывались в растворе $SnCl_2$. В этом случае на поверхности покрываемого материала образуется слой с повышенной концентрацией этой соли. Во время

промывки образца в воде, соль олова подвергается гидролизу согласно следующим уравнениям:



Активирование является следующей стадией, и при активировании происходит обработка сенсibilизированной поверхности растворами соединений каталитически активных металлов: Pd, Pt, Ag, Au, Rh, Ru, Os, Ir. Наибольшее распространение получили растворы, содержащие соединения дихлорида палладия [116-118]. При активировании трубчатый образец с сенсibilизированной поверхностью погружается в солянокислый раствор, содержащий ионы Pd²⁺. Соединения Sn²⁺, образующиеся при гидролизе, восстанавливают соединения Pd²⁺ до металла. Хлорид палладия в солянокислых растворах находится в виде соединения H₂PdCl₄, и реакции, протекающие на поверхности при её активировании, могут быть представлены уравнениями



В результате процесса активации происходит равномерное распределение тончайшего слоя металлического палладия по всей поверхности образца, и на такой образец уже может быть химически осажден слой палладия требуемой толщины.

С. Химическое осаждение.

1-2-х микронный слой палладия осаждался из раствора, содержащего аммиакатный комплекс палладия и гидразингидрат в качестве восстановителя [116, 117]. Хотя морфология химически-осаждённого покрытия имеет существенную специфику, и химическое покрытие в этом отношении радикально отличается от гладкого покрытия. Выбор пал на химическое осаждение по двум причинам. Во-

первых, в специальных исследованиях не было найдено заметных различий между покрытиями, химически осажденными и напыленными с помощью магнетрона, в отношении как скорости абсорбции водорода, так и коррозионной стойкости [53, 84, 87]. Во-вторых, химическим методом осаждения палладиевого покрытия по сравнению, например, с гальваническими и плазменными (магнетронным) можно покрыть образцы сложной формы. Например, палладий удобно химически осаждать на внутреннюю сторону трубчатой мембраны. В конце концов, химическое осаждение легко масштабируется и на его основе можно создать промышленную технологию.

2.2 Образцы для исследования транспорта водорода в ОЦК-сплавах V-Fe

Исследования проводились с образцами, выполненными в виде безопорных трубчатых мембран. Все образцы были изготовлены ООО «МЕВОДЭНА» на основе бесшовных трубок длиной от 9 см до 20 см, диаметром 0.6 см при толщине стенки от 130 мкм до 150 мкм. Содержание железа в сплавах варьировалось в пределах 3.5 – 13.1 ат. %. Для создания сплавов использовались ванадий чистотой 99.96 масс. % и железо чистотой 99.9 масс. %. Для каталитической диссоциации молекул H_2 при их абсорбции и ассоциации абсорбированных атомов H при их десорбции, на обе стороны каждого образца-мембраны химически осаждался слой Pd толщиной от 1 до 1.75 мкм, подробно процедура нанесения покрытия описана в разделе 2.1.

При помощи аргонно-дуговой сварки оба конца такой трубки-мембраны герметично соединялись с трубками из нержавеющей стали (рисунок 2.6).

Следует обратить внимание, что мы выбрали способ сварного соединения, вместо наиболее часто встречаемых механических способов уплотнения с помощью графитовых пластин [59, 67]. Сварной способ, если он технически осуществим, более предпочтителен, поскольку многократно повторяющиеся циклы сорбции-десорбции водорода для материала мембраны при ее эксплуатации,

могут привести к разрушениям уплотнения из-за дилатации мембранного материала, а это в свою очередь ведет к потере герметичности мембраны.

Таким образом, способ сварного соединения, по-видимому, является важным шагом в создании коммерческих мембран, изготовленных из сплавов металлов 5 группы. Один из концов служил для подачи газа на внутреннюю сторону трубчатой мембраны (входной конец, рисунок 2.6).

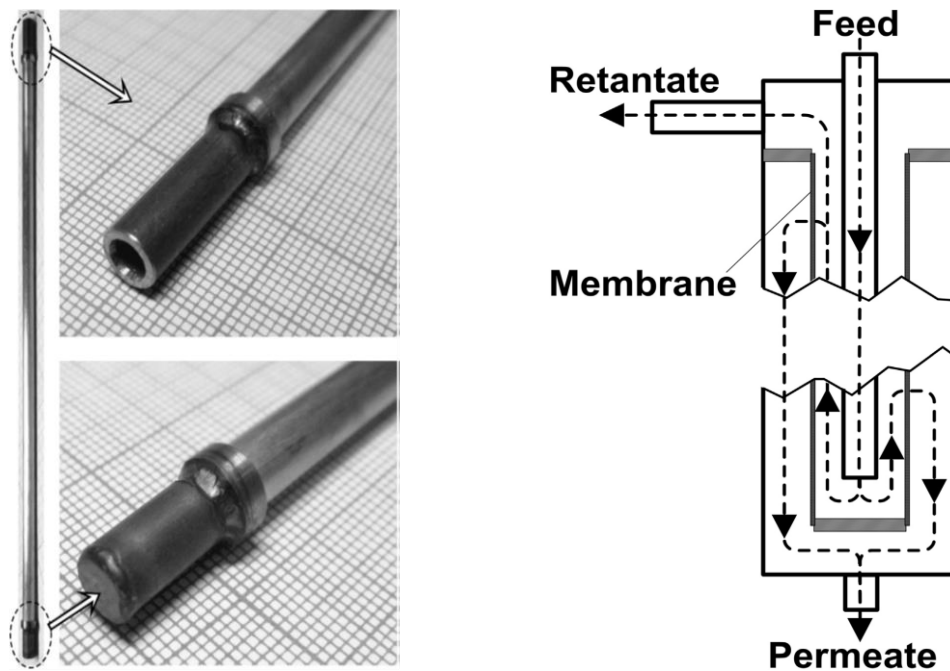


Рисунок 2.6 - образец трубчатой мембраны из сплава V-Fe покрытый снаружи и изнутри слоем палладиевого покрытия, с приваренными конструктивными переходами из нержавеющей стали (слева), конструкционная схема камеры мембраны с помещенной в нее и приваренной к камере мембраны (справа).

Этот конец был приварен к камере мембраны, выполненной из стали 12X18H10T (рисунок 2.6). Противоположный конец мембраны из 12X18H10T заваривался наглухо и оставался свободным (рисунок 2.6) в камере, что допускало свободное и обратимое удлинение, вызванное расширением водорода материала мембраны. Подаваемый газ поступал на внутреннюю сторону трубчатой мембраны, которая и являлась входной стороной, посредством тонкой газонапускной трубки-Фильды, проходящей через входной конец внутрь по направлению к заваренному концу

мембраны (рисунок 2.6). Камера с мембраной была помещена в термостат с регулируемой температурой. Температура нагреваемой камеры измеряется хромель-алюмелевой термопарой и автоматически поддерживается в пределах $\pm 5^\circ\text{C}$ от установленного значения.

Свойства мембранных образцов. Согласно фазовой диаграмме системы V–Fe [115], при содержании железа 13 ат.% (самый высоколегированный сплав) существует только твердый раствор Fe в решетке V. Однородность распределения легирующего элемента по образцу подтверждалась с помощью рентгеноспектрального микроанализа поперечных шлифов образцов (как по толщине стенки трубки, так и по длине) и распределение железа по толщине образца представлено на рисунке 2.7.

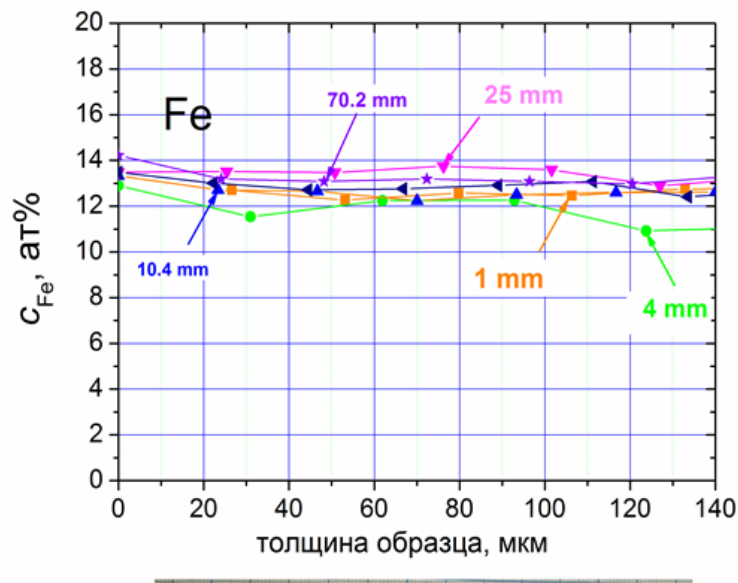


Рисунок 2.7 - Элементный состав трубчатого мембранного образца из ОЦК-сплава V 13.1ат.%Fe.

Для всех образцов был проведен дополнительный микроструктурный анализ. В соответствии с ГОСТ 5639-82, были определены размеры зерен исследуемых образцов. На рисунке 2.8 показано изображение микроструктуры мембраны из сплава V-13.1ат.%Fe, полученное с помощью оптического микроскопа (средний размер зерна составил около 100 мкм).



Рисунок 2.8 - Фотография микроструктуры образца.

Трубочатые мембраны из ОЦК сплавов V-κFe были аналогичны мембранам из ОЦК сплавов V-κPd, которые изучались в работах [84, 112-114]. Диаметр мембран 0.6 см, длина варьировалась от 10 до 27 см, толщина стенки мембран и слоя Pd покрытия представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Параметры исследуемых мембранных образцов.

Состав сплава	Толщина стенки мембранных образцов (без Pd покрытия), мкм	Толщина Pd покрытия (на входной и выходной стороне толщина покрытия одинакова), мкм
V-13.1 ат.% Fe	140	1.70
V-8.0 ат.% Fe	155	1.75
V-6.3 ат.% Fe	150	1.90
V-3.5 ат.% Fe	145	1.00

2.3 Образцы для исследования термостабильности защитно-каталитического покрытия из Pd

Эксперимент по термостабильности мембран проводился с 3 идентичными мембранами, выполненными из одного сплава V-9.0ат.%Pd, с одинаковой толщиной стенки и покрытия. Для эксперимента по исследованию термостабильности был выбран высоколегированный сплав V-9.0ат.%Pd с целью предотвращения риска разрушения мембраны при ее многократных циклах наводораживания. Согласно литературным данным, в диапазоне температур 300-400°C равновесная концентрация водорода, растворенного в указанном сплаве, не

превышает $H/M \approx 0.22$ [45,46,73]. Все образцы были изготовлены ООО «МЕВОДЭНА» на основе бесшовных трубок длиной 91 мм, диаметром 0.6 см и толщиной стенки 131 мкм, на наружную и внутреннюю сторону трубчатых мембран химически осаждался слой Pd толщиной 1.4 мкм. Для создания сплавов использовались ванадий чистотой 99.96 масс. % и палладий чистотой 99.9 масс. %. На наружную и внутреннюю сторону трубок химически осаждалось палладиевое покрытие толщиной 1.75 мкм. Мембрана с помощью аргонно-дуговой сварки вваривалась в специальную мембранную камеру (см. рисунок 2.6) и камера с мембраной была помещена в термостат с регулируемой температурой. Температура нагреваемой камеры измеряется хромель-алюмелевой термопарой и автоматически поддерживается в пределах $\pm 5^\circ\text{C}$ от установленного значения.

Использование мембран из ОЦК сплава V-Pd вместо ОЦК сплава V-Fe было обусловлено тем, что согласно литературным данным [119], легирующие элементы в ОЦК сплавах металлов 5 группы принципиально не влияют на процессы взаимной диффузии между материалом подложки и материалом покрытия. Следовательно, использование ОЦК сплава V-Pd вместо ОЦК сплава V-Fe в качестве материала-подложки также принципиально не должны повлиять на результаты эксперимента по изучению термостабильности палладиевого покрытия.

На рисунке 2.9 (а) представлена фотография трубчатых мембран до эксперимента по термостабильности: мембрана с названием V-Pd-tubeCh02_1 сокращенно обозначалась «мембрана №1», соответственно V-Pd-tubeCh02_2 - «мембрана №2». На рисунке 2.9 (б) представлена фотография химически осажденного палладиевого покрытия, полученная с помощью электронной микроскопии. Микроструктура трубчатых образцов мембран представлена на рисунке 2.8.



Рисунок 2.9 - Фотография трубчатых мембран до проведения эксперимента по термостабильности палладиевого покрытия (а), фотография электронной микроскопии химически осажденного покрытия (б).

2.4 Методика измерения растворимости водорода

Схема установки. Растворимость водорода в чистом V и сплавах $V-kFe$ была найдена по методу Сивертса путём определения равновесной концентрации водорода в образцах в зависимости от давления (10^{-5} – 1.3) МПа и температуры (250 – 450°C). На рисунке 2.10 представлена схема установки, на которой проводилось исследование растворимости водорода. Установка состоит из трех рабочих объемов: V_1 , V_2 и V_3 , трех датчиков давления Д1, Д2 и Д3, баллонов с газами (H_2 и N_2) и системы коммуникаций с перекрывающимися вентилями. В установке предусмотрена система откачки при дегазации образца.

Объем V_3 состоит из двух частей: прогреваемой и не прогреваемой. Прогреваемая часть объема V_3 с расположенным в ней образцом находится в термостате, температура которого измеряется хромель-алюмелевой термопарой и автоматически поддерживается в пределах $\pm 5^\circ C$ от установленного значения.

В объеме V_1 расположены датчик давления Д1, который измеряет давление в диапазоне от 10^{-6} до 10^{-3} МПа и датчик Д2, измеряющий давление в диапазоне от 10^{-3} до 0.16 МПа. В объеме V_3 расположены датчик давления Д3, который измеряет давление в диапазоне от 0.015 до 1.5 МПа.

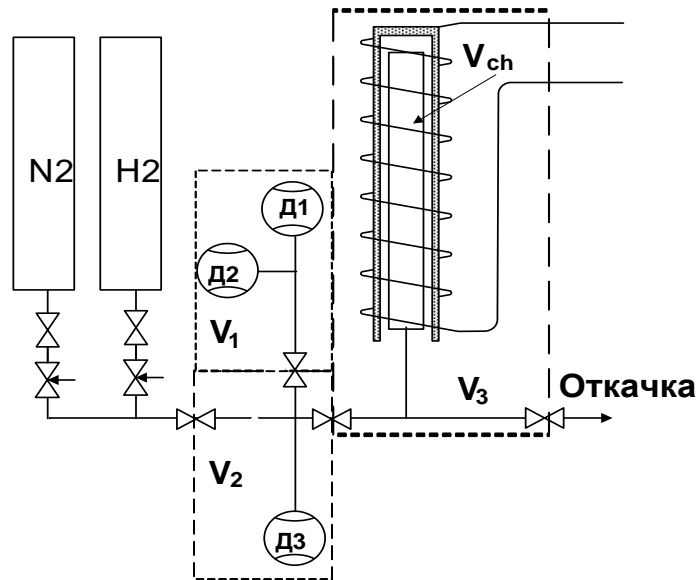


Рисунок 2.10 - Принципиальная схема установки для определения растворимости водорода.

Методика измерений. Определение равновесной концентрации проводилось стандартным методом: в известный объём напускалось известное количество водорода, который далее абсорбировался образцом, нагретым до температуры T , вплоть до установления равновесных значений концентрации растворённого водорода и давления газа. То есть, на установке проводились исследования зависимости равновесного давления от концентрации растворенного в образце водорода при различных температурах, и по результатам измерений строились Pressure-Concentration-Temperature (PCT)-зависимости, содержащие всю феноменологическую информацию о растворимости водорода в данном диапазоне P , C и T для каждого конкретного сплава.

Как было уже сказано, верхний предел температуры измерений (450°C) был обусловлен тем, что при более высоких температурах скорость термической деградации палладиевого покрытия становится неприемлемо высокой. Нижний предел температуры (250°C) обусловлен, во-первых, тем, что предметом исследования является только фаза твёрдого раствора водорода в металле (сплаве) и, соответственно, эксперимент проводился при температуре выше критической температуры гидридообразования (для чистого ванадия это 160°C [14]), во-вторых, при $T < 250^{\circ}\text{C}$ сильно замедляется кинетика диссоциативной адсорбции H_2 на

палладиевом покрытии и это снижает точность измерений равновесных концентраций при низких давлениях.

Для определения P - C зависимости при данной температуре, давление водорода пошагово увеличивалось от самого низкого $\approx 10^{-5}$ МПа до максимального значения (≈ 1.3 МПа). После достижения равновесия при данном давлении, водород откачивался, и образец дегидрировался в вакууме при $T=400^\circ\text{C}$ до тех пор, пока остаточное содержание поглощенного водорода не снижалось до пренебрежимо низкого уровня. Контроль степени дегидрирования образца производился с помощью масс-спектрального анализа откачиваемого газа. Как правило, за 15-20 минут остаточное содержание водорода в откачиваемом газе падало до пренебрежимо низкого уровня.

Поскольку все образцы были покрыты слоем палладия толщиной 1-2 мкм, для нахождения концентрации водорода, растворенного именно в сплаве V-Fe, из общего количества H_2 , поглощенного образцом, вычиталось то количество H_2 , которое растворялось в палладии. При известных условиях, используя справочные данные по растворимости водорода в палладии [14], нетрудно найти количество водорода в палладиевом покрытии. Даже для самого высоколегированного образца V-13.1 ат.%Fe эта поправка не превышала 2%.

Концентрация водорода в образце находилась из экспериментальных данных с помощью рутинных вычислений. На рисунке 2.11 представлено изменение давления во времени в течении установления равновесного давления водорода.

При исследовании растворимости в диапазоне давлений 10^{-5} до 0.1 МПа на экспериментальной установке задействованы объемы V_1 , V_2 и V_3 . Водород из баллона напускается в объёмы V_1+V_2 при давлении P_0 , объёмы V_1+V_2 после установления давления P_0 блокируются вентилями. Далее эти объёмы соединяются с помощью вентиля с объемом V_3 , в нагретой части которого (в термостате с температурой T) находится исследуемый образец. Далее наблюдается поглощение водорода образцом из объёмов $V_1+V_2+V_3$.

В момент времени t_1 объём V_2 (или $V_1 + V_2$), содержащий водород при давлении P_0 , соединяется с камерой, содержащей образец, объём увеличивается,

наблюдается ступенчатое падение давления. Дальнейшее падение давления водорода во времени вызвано его поглощением в образец.

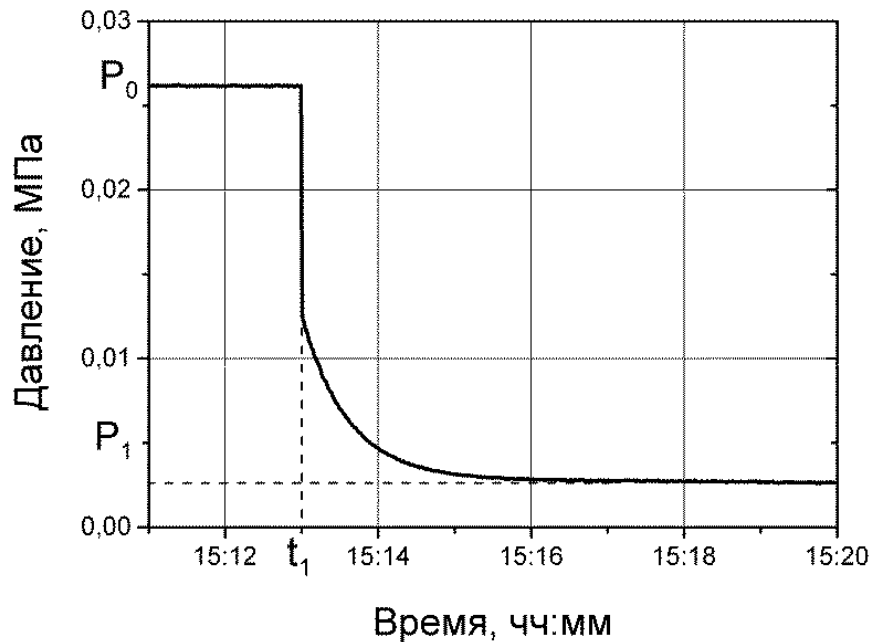


Рисунок 2.11 - Типичная картина, наблюдаемая в ходе эксперимента.

Количество атомов водорода, поглощенных образцом (включая палладиевое покрытие) по достижению равновесия есть

$$Q_H = 2 \cdot 2,7 \cdot 10^{14} \cdot \frac{273}{T_r} \cdot \left[P_0 \cdot (V_1 + V_2) - P_1 \cdot \left(V_1 + V_2 + V_C + V_{ch} \cdot \frac{273}{T} \right) \right], \quad (2.7)$$

где P_0 – давление в объемах $V_1 + V_2$ до соединения с объемом $V_3 = V_C + V_{ch}$, V_C – не прогреваемая часть объема V_3 , V_{ch} – прогреваемая часть объема V_3 , P_1 – давление после установления равновесия в объемах $V_1 + V_2 + V_3$, $2,7 \cdot 10^{14}$ – количество молекул H_2 в 1 см^3 при давлении 1 Па и температуре 273°К, T_r – температура в помещении, T – температура образца, поддерживаемая термостатом.

При исследовании растворимости в диапазоне давлений 0.1 - 1.3 МПа на экспериментальной установке задействованы объемы V_2 и V_3 , и выражение (2.7) преобразуется к виду

$$Q_H = 2 \cdot 2.7 \cdot 10^{14} \cdot \frac{273}{T_r} \cdot \left[P_0 \cdot V_2 - P_1 \cdot \left(V_2 + V_C + V_h \cdot \frac{273}{T} \right) \right]. \quad (2.8)$$

Искомая равновесная концентрация водорода в образце, как уже было ранее сказано, выражается в форме атомного отношения $C = H/M$, где концентрация атомов металла в сплаве V-Fe равна сумме концентраций атомов V и Fe. C может быть найдена из экспериментальных данных

$$\frac{C_H}{C_{Me}} = \frac{Q_H - Q_{HPd}}{M}, \quad (2.9)$$

где Q_{HPd} – количество атомов водорода, которое было абсорбировано палладиевым покрытием. M – количество атомов в сплаве, которое можно найти, используя значения массы образца без палладиевого покрытия - m_{alloy} , и концентрацию легирующего элемента - k :

$$M = \frac{100 \cdot m_{alloy}}{m_V \cdot (100 - k) + k \cdot m_{Fe}}, \quad (2.10)$$

где m_V и m_{Fe} – массы атомов ванадия и железа. Количество поглощенного водорода палладием можно вычислить с помощью закона Сивертса (1.6), зная равновесное давление водорода и значения константы растворимости из справочных значений [14-16] при известной температуре.

2.5 Методика проведения эксперимента по определению проникающего потока водорода через испытываемые мембраны

Испытательный стенд позволял проводить измерение проникающих потоков H_2 через мембраны в условиях, близких к условиям эксплуатации мембран на основе палладия [120, 121], а именно:

- диапазон давлений H_2 на входной стороне мембраны можно варьировать от 0.1 МПа до 1.2 МПа;

- потоки H_2 и других газов (N_2 , O_2) регулировать и измерять от 0.5 до 50 $см^3(н.у.)/с$;

- поддерживать и измерять заданную температуру мембранных образцов от комнатной до 500 °С.

На экспериментальном стенде имелась возможность проводить процедуры

- а) активации каталитического покрытия мембран в кислороде,
- б) удаление газов из объемов стенда,
- в) дегазацию образцов после работы с H_2 (во избежание деструкции образцов),
- г) контролировать герметичность мембранных образцов и коммуникаций стенда,
- д) сбор информации с измерительных приборов и проводить ее запись на системе сбора данных.

На рисунке 2.12 представлена схема стенда.

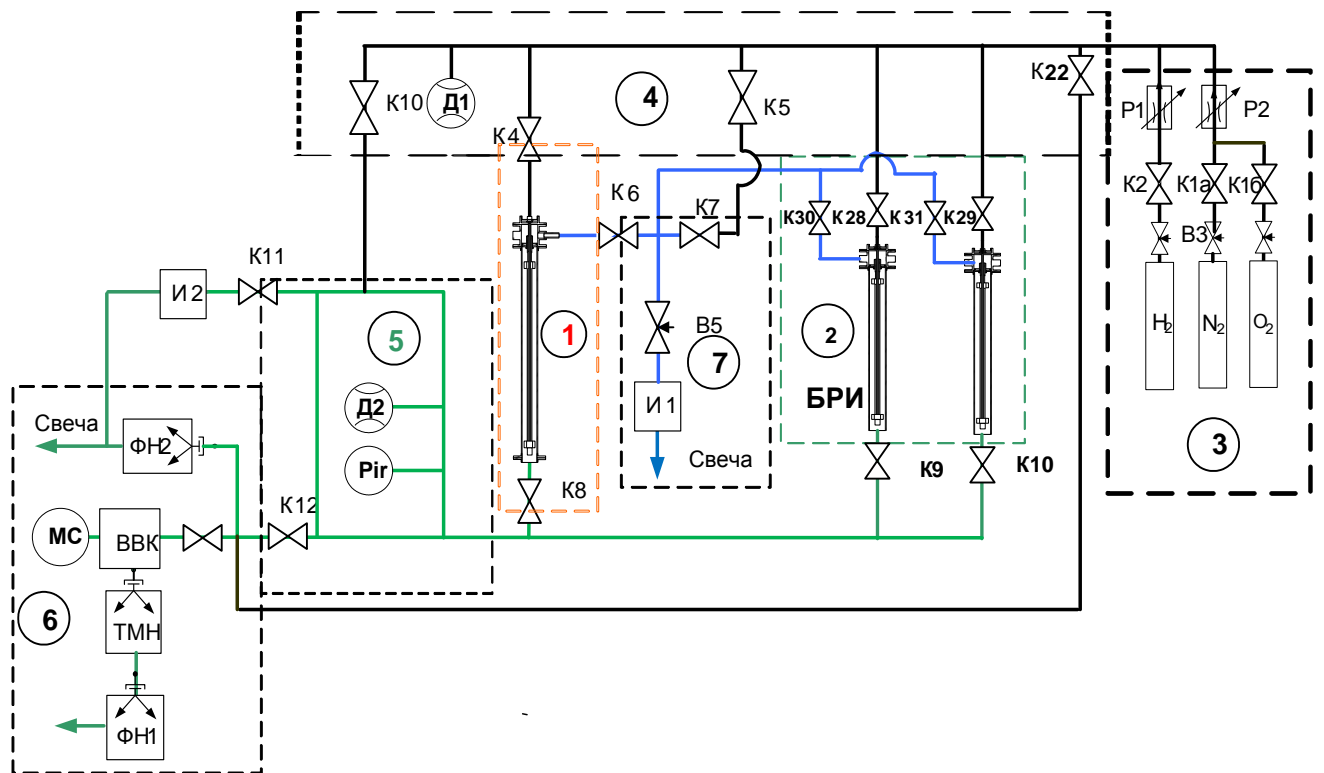


Рисунок 2.12 - Схема стенда: 1 – камера мембраны, 2 – блок ресурсных испытаний, 3 – система напуска газов, 4 – входной объем стенда, 5 – выходной объем стенда, 6 – система откачки, 7 - выхлопной объем стенда. Черные линии – коммуникации входного объема, синим обозначены коммуникации выхлопного объема, коммуникации выходного объема обозначены зеленым.

Определение герметичности мембраны. Перед установкой мембранного узла, включающего в себя камеру мембраны с вваренной в нее мембраной, все места сварных соединений, а также сама мембрана и коммуникации стенда проверялись на герметичность. После работы мембраны с H_2 в штатном порядке проводится процедура проверки герметичности мембраны и ее мест соединений с конструкционными материалами. Во входной объем мембраны (см. рисунок 2.6) через вентиль К4 из входного объема стенда напускается инертный газ (N_2) при давлении 0.1 МПа, который далее поступает в выхлопной объем и выбрасывается через вентиль В5. Выходной объем мембраны при этом откачивается через вентили К8 и К12 в высоковакуумную камеру и с помощью масс-анализатора определяется состав газов на выходе мембраны. Если мембрана герметична, входной объем полностью изолирован от выходного и в спектре масс-анализатора отсутствует пик инертного газа.

Процедура активации. Перед экспериментом с водородом (получение зависимости проникающего потока j_p от давления P_{in} на входной стороне мембраны) проводится процедура активации в кислороде каталитического покрытия мембраны.

Процедура активации состоит в следующем: входной и выходной объемы (4) и (5) стенда откачиваются форвакуумным (ФН2) насосом через вентили К4, К5 (или К12), К8, и К10 (рисунок 2.12). Процедура активации проводится при температуре мембраны $T=400^\circ C$. Из баллона с кислородом с помощью регулятора потока Р2, газ поступает во входной и в выходной объемы, активируя входную в выходную стороны мембраны, далее O_2 откачивается через вентиль К10 или К12. При типичном потоке $2.1 \text{ см}^3(\text{н.у.})/\text{с}$ и скорости откачки через коммуникации стенда с известной геометрией, давление O_2 во входном и выходном объемах устанавливается $\approx 0.002 \text{ МПа}$. Процедура активации проводится в течении 30-40 минут.

Измерение проникающего потока. После процедуры активации кислород удалялся из всех объемов стенда, температура мембраны при этом сохранялась равной $T=400^\circ C$. Перед напуском H_2 , выходной объем блокировался вентилем К12,

а во входной объем мембраны через регулятор P2 подавался инертный газ (N_2). Из входного объема N_2 поступал в выхлопной объем через вентиль K6 и регулировочным вентилем B5 на выхлопе мембраны устанавливалось давление ≈ 0.12 МПа, т.е. чуть выше атмосферного для предотвращения попадания во входной объем O_2 из атмосферы, за вентилем B5 N_2 выбрасывался в атмосферу.

Далее во входной объем, параллельно с N_2 , подавался H_2 через регулятор потока P1 и теперь уже азото-водородная смесь поступала на вход мембраны. Парциальная составляющая водорода на входе мембраны постепенно увеличивалась до 100% плавным уменьшением потока N_2 до 0 постепенное замещение N_2 на H_2 выполнялось с целью исключения резкого роста концентрации растворенного водорода в материале мембраны (минимизация риска водородного охрупчивания). После достижения давления на выходе мембраны ≈ 0.12 МПа (регистрировалось давление с помощью датчика Д2, см. рисунок 2.12), открывался вентиль K11 и H_2 через измеритель потока И2 выбрасывался в атмосферу. Устанавливаемое на регуляторе P1 значение проникающего потока H_2 рассчитывалось аналитически с помощью формулы (1.32), в которой значение α находилось из (1.33) при $T=400^\circ\text{C}$, для расчета по (1.32) давления на входе и выходе мембраны выбирались 1.0 МПа и 0.1 МПа, то есть устанавливаемый на регуляторе P1 поток H_2 был заведомо выше проникающего потока [84], более подробно об этом будет написано ниже.

Давление H_2 на входной стороне мембраны повышалось путем плавного перекрытия вентиля B5 и на измерителе потока И2 отображался рост проникающего потока. Для получения зависимости $j_p(P_{in})$ давление на входе пошагово увеличивалось.

Для контроля герметичности мембраны использовался инертный газ (N_2), подаваемый на вход мембраны через кран K1a и регулятор потока газа P2. Выходной объем при этом откачивался через кран K12 блоком откачки, который включал в себя высоковакуумную камеру с квадрупольным масс-анализатором (Extorr-100X). Высокий вакуум обеспечивался последовательной откачкой

турбомолекулярным насосом (Pfeiffer HiPace 300 Н) и форвакуумным насосом (Geowell GWS P600).

Десорбция мембраны после ее работы проводилась при температуре мембраны $T=400^{\circ}\text{C}$ и откачке газа из выходного и входного объема через вентили К8, К12 и К4, К10 с анализом состава десорбируемого газа на квадрупольном масс-анализаторе.

2.6 Методика проведения эксперимента по определению термостабильности защитно-каталитического покрытия мембран из ОЦК-сплава ванадия

На испытательном стенде, где проводилось исследование термостабильности, мембранные узлы располагались в специальном блоке ресурсных испытаний (блок БРИ на рисунке 2.12), представляющем собой два термостата, термически изолированные друг от друга и расположенные в одном защитном кожухе-блоке. Каждый термостат имел собственный регулятор температуры и автоматическую систему записи температуры во времени. Блок имел фитинги для подсоединения к газораспределительной арматуре экспериментального стенда. Через каждые 24-72 часа выдержки мембран при фиксированной температуре проводилась регистрация величины проникающего потока H_2 через мембраны с предварительной процедурой активации каталитического покрытия в атмосфере O_2 (см. пункт 1.4.2), дегазация мембранных образцов после получения экспериментальной зависимости $j_p(P_{in})$, проверка на герметичность мембран и напуск в мембранную камеру инертного газа (азот). Условия, при которых периодически проводился эксперимент для получения зависимости $j_p(P_{in})$ H_2 через мембрану, были близки к условиям практической эксплуатации коммерчески доступных палладиевых мембран (давление на входе 1 МПа, на выходе 0.1 МПа) [120, 121].

Блок БРИ позволял поддерживать в течении длительного времени и непрерывно измерять заданную температуру мембранных образцов от комнатной до 500 °С и имелась возможность проводить:

- а) измерение потока H_2 через исследуемые мембраны в диапазоне давлений H_2 на входной стороне мембраны от 0.1 МПа до 1.2 МПа, на выходной стороне давление было постоянным 0.1 МПа;
- б) процедуры активации мембран в кислороде;
- в) удаление водорода и напуска инертного газа, в котором при постоянной температуре выдерживались мембранные образцы;
- г) контроль чистоты проникающего водорода (определение герметичности образцов) а также регистрацию информации на системе сбора данных;
- д) проводить масс-спектрометрический анализ состава газа как на входе, так и на выходе мембран.

На рисунке 2.12 представлена схема стенда. Поток водорода из баллона через вентиль К2 и регулятор потока Р1 (рисунок 2.12) поступает в входной объем, ограниченный вентилями К9, К10 и К22, и при открытом вентиле К28 (или К29), далее поступает на вход мембраны. В этом объеме давление измеряется с помощью мембранно-емкостного датчика давления Д1 (МИДА). Часть водорода проникала через мембрану и далее в выходной объем мембраны поступал сверхчистый водород, который поступал в выходной объем при открытом вентиле К9 (или К10) и далее через открытый вентиль К11 водород поступал на расходомер газов И2, который и измерял проникающий через мембрану поток H_2 . Далее водород поступал на факельную установку и сжигался в атмосфере, таким образом на выходе мембраны поддерживалось постоянное давление 0.1 МПа, которое измерялось мембранно-емкостным датчиком давления Д2 (МИДА). Смесь газов, не попавшая в выходной объем, поступала через вентили К30 (или К31) в выхлопной объем и далее через вентиль тонкой регулировки В5 и ротаметр выбрасывалась в атмосферу через факел. В ходе процедуры измерения проникающего потока H_2 через мембрану, давление на входе мембраны увеличивалось с помощью уменьшения проводимости вентиля тонкой регулировки В5.

Десорбция мембраны после измерения зависимости изотермы $j_p(P_{in})$, проводилась при температуре мембран $T=400^\circ\text{C}$ и откачке газа из выходного и входного объема через вентили с анализом состава десорбируемого газа на квадрупольном масс-анализаторе. После удаления H_2 в мембранную камеру через вентили К8, К10, К27, К28 и К29, при закрытых вентилях К30, К31, К12 и К22 напускался азот до давления $\approx 0.10\text{-}0.15$ МПа, которое регистрировалось датчиками давления Д1 и Д2. После чего перекрывались вентили К8, К10, К28 и К29, и мембраны находились в атмосфере инертного газа при давлении $0.1\text{-}0.15$ МПа при температурах $T=400^\circ\text{C}$ и $T=350^\circ\text{C}$ соответственно до следующего цикла проверки производительности мембраны по H_2 .

Выводы к 2 главе

Растворимость и перенос водорода в ОЦК сплавах V-Fe исследовались на одних и тех же трубчатых образцах, предоставленных инновационной компанией ООО «МЕВОДЭНА». Трубчатые образцы покрывались с обеих сторон слоем палладия толщиной 1-2 мкм для катализа диссоциативно-ассоциативных процессов при абсорбции-десорбции водорода.

Для исследования переноса водорода трубчатые образцы мембран с помощью аргонно-дуговой сварки герметично соединялись с конструкционными переходами в виде трубок, выполненными из 12Х18Н10Т, которые в свою очередь соединялись с газораспределительной арматурой стенда.

Для эксперимента по термостабильности защитно-каталитического палладиевого покрытия трубчатые образцы мембран с конструкционными переходами помещались в специальный термостат с автоматически регулируемой температурой. Все мембранные эксперименты проводились на многофункциональном экспериментальном стенде, позволяющем проводить одновременно как эксперимент по термостабильности защитно-каталитического палладиевого покрытия, так и эксперимент по определению проникающего потока водорода через исследуемые образцы трубчатых мембран.

ГЛАВА 3 РАСТВОРИМОСТЬ ВОДОРОДА В РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ОЦК СПЛАВАХ V-Fe

Систематическое исследование растворимости водорода в разупорядоченных ОЦК сплавах V-Fe является одной из основных целей данной диссертации. Представленные результаты в работе [86] по исследованию растворимости и переноса водорода в ОЦК сплавах V-Fe вызвали интерес в связи с информацией о способности железа сильно подавлять растворимость водорода в ванадии, но также вызвали и сомнения касательно переноса водорода в ОЦК сплавах V-Fe, и в связи с этим возникла необходимость более систематического изучения системы водород - ОЦК сплавы V-Fe и верификации представленных в работе [86] результатов.

Из-за резкого ускорения процессов интердиффузии между палладиевым покрытием и ванадием с ростом температуры не рекомендуется работа мембран из ванадия и его сплавов при $T > 400^\circ\text{C}$. Но даже при $T = 400^\circ\text{C}$ и всего лишь *нормальном* давлении H_2 (0.1 МПа) равновесная концентрация водорода в ванадии достигает $\text{H}/\text{M} \approx 0.3$ (рисунок 1.2), а уже при давлении 0.3 МПа приближается к $\text{H}/\text{M} \approx 0.5$ [15]. Столь высокие концентрации растворённого водорода - неприемлемы с точки зрения механической стабильности мембраны (раздел 1.1.2), и в этом смысле нашей задачей является исследовать насколько легирование ванадия железом способно снизить растворимость водорода.

Другой причиной, которая в контексте данной работы делает необходимым исследование растворимости водорода, является то, что константа растворимости (константа Сивертса) K , наряду с коэффициентом диффузии, D , входит в константу проницаемости, $K \cdot D$, отвечающую за скорость переноса водорода через кристаллическую решетку материала мембраны (уравнения (1.20), (1.36)). Соответственно, K , как функция температуры T , и содержания легирующего

элемента, k , необходима для любых расчётов скорости переноса водорода через мембраны из сплавов V- k Fe (т.е. плотности проникающего потока водорода, j_p).

Учитывая, что целью данной работы в отношении практического использования её результатов являлось создание водородопроницаемых мембран, исследование растворимости водорода в сплавах V- k Fe проводилось в том диапазоне содержаний железа, в котором сплав сохраняет ОЦК решётку чистого ванадия (от 0 до 13.1 ат.%), и в том диапазоне давлений (10^{-5} - 1.3 МПа) и температур (250-450 °С), где предполагается работа мембран.

Во второй главе подробно описаны образцы из ОЦК сплавов V- k Fe при $k = 0.0, 3.5, 4.0, 7.1, 8.8, 13.1$ ат.%, являющиеся объектом исследования, а также приведено описание экспериментального стенда для исследования растворимости и процедура измерения растворимости водорода в ОЦК сплавах V-Fe.

3.1 Результаты эксперимента

На рисунке 3.1 представлены PCT данные для системы H_2 -V- k Fe при $k = 0.0, 3.5, 4.0, 7.1, 8.8, 13.1$ ат.%. PCT данные представлены в виде семейств P - C изотерм для каждого из сплавов при температурах 450°C, 400°C, 350°C, 300°C и 250°C. Концентрация водорода в сплаве C определялась как атомное отношение $C \equiv H/M$, где M – число атомов ванадия и железа в сплаве ($M=V+Fe$). Представленные на рисунке 3.1 P - C изотермы для чистого ванадия ($k = 0$) построены как из литературных данных для указанных выше значений T [14-16], так и по результатам нашего эксперимента и, как можно видеть, демонстрируют вполне удовлетворительную точность наших абсолютных измерений во всём интервале исследованных давлений и концентраций растворённого водорода.

Можно видеть (рисунок 3.1), что при данных температуре и давлении концентрация растворённого водорода, C , в исследованных сплавах V-Fe, включая даже наименее легированный сплав, существенно ниже, чем в чистом ванадии. Напомним, что именно снижение C являлось целью легирования ванадия.

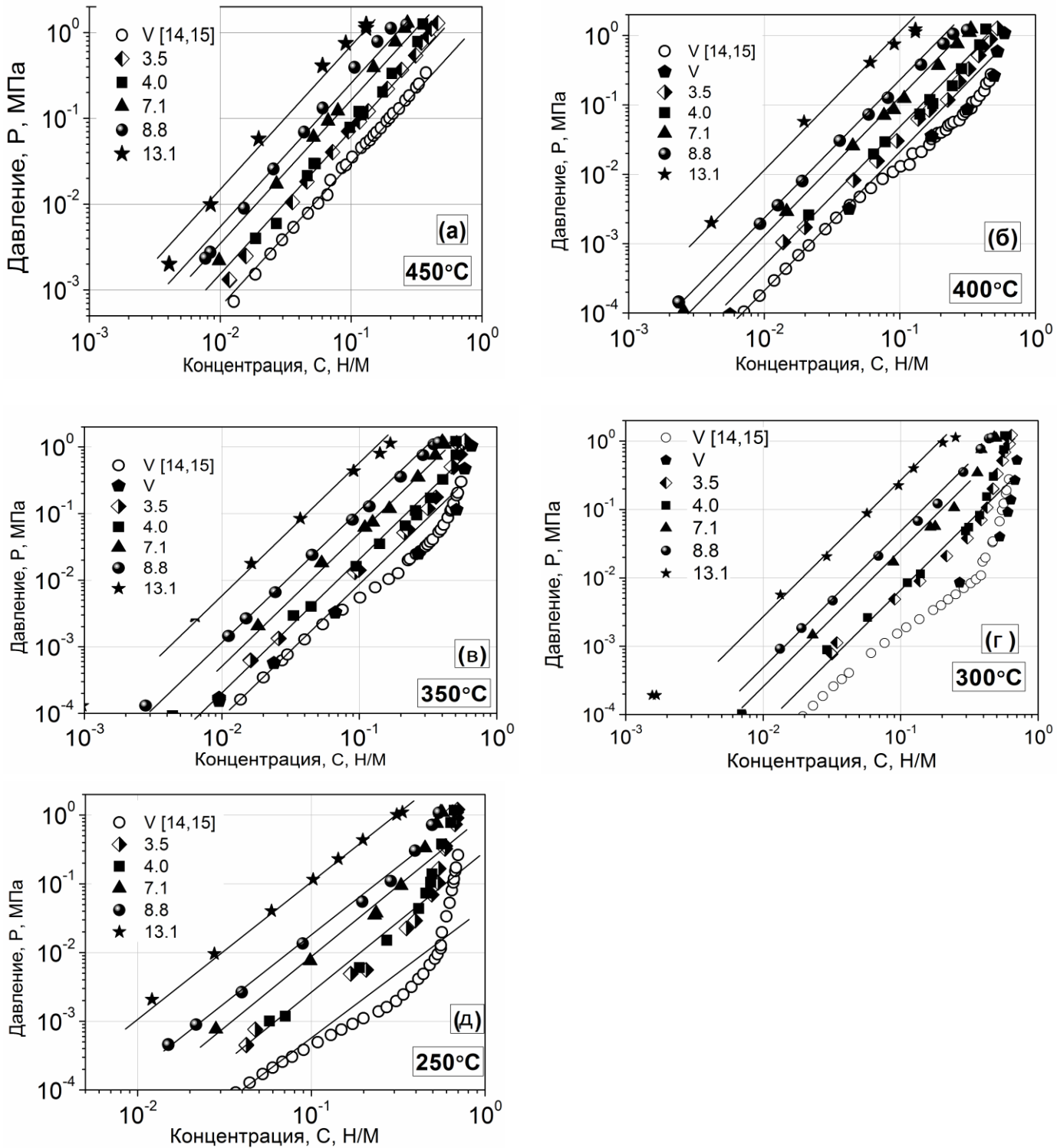


Рисунок 3.1 - P - C изотермы растворимости водорода в бинарных ОЦК сплавах замещения V-Fe с различным содержанием Fe (указано на рисунках в ат.%). Представлены также P - C изотермы растворимости водорода в чистом V [14, 15] (наши и литературные). Прямые линии соответствуют выполнению закона Сивертса ($C \sim P^{0.5}$). (а): 450°C, (б): 400°C, (в): 350°C, (г): 300°C, (д): 250°C.

3.1.1 Выполнение закона Сивертса за пределами области разбавленных растворов

Можно видеть (рисунок 3.1), что в случае *чистого* ванадия в области разбавленных растворов ($H/M < 0.05$) выполняется закон Сивертса:

$$C = K_V \sqrt{P}, \quad (3.1)$$

где K_V является константой растворимости водорода в чистом V (константой Сивертса). Однако, когда концентрация C становится выше, чем $H/M \approx 0.05$, P - C изотермы для чистого V отклоняются от закона Сивертса. Сначала их наклон с ростом C становится более пологим. Чем ниже температура, тем более выражено это снижение наклона (которое при температурах ниже 150°C приводит к образованию горизонтального плато, обусловленное образованием гидридной β -фазы, сосуществующей с фазой раствора (α фазой) [14-16]). При ещё более высоких C ($H/M > 0.4$, рисунок 3.1) наклон P - C изотерм для чистого V резко возрастает с дальнейшим ростом C из-за приближения C к предельной для ванадия концентрации водорода в α -фазе $(H/M)_{\max}$ [14,15].

В соответствии с представленными PCT данными (рисунок 3.1), пока C не превышает определённую величину, растворение водорода в сплавах V-Fe также следует закону Сивертса.

$$C = K_{V-kFe} \sqrt{P}, \quad (3.2)$$

где K_{V-kFe} – константа растворимости водорода в сплавах $V-kFe$. Особенность поведения P - C изотерм в сплавах V-Fe заключается в том, что закон Сивертса выполняется до значительно более высоких концентраций, чем в случае чистого V. Как можно видеть из представленных на рисунке 3.1 данных, чем выше концентрация Fe, тем для большего значения H/M выполняем закон Сивертса, а при концентрации Fe 7.1 ат.% и более закон Сивертса справедлив для $H/M \approx 0.4$. (рисунок 3.1 (б)–(г)). Схожая особенность поведения растворимости водорода в

ОЦК сплавах ванадия была описана не только в случае легирования Fe [86], но и для других легирующих элементов Pd [59, 73], Cr [59, 64] и Al [59-62].

В данной работе полученные PCT-зависимости для V-kFe сплавов достаточно хорошо согласуются с PCT-данными для ОЦК V-kFe сплавов, полученными в работе [86], в которой исследовались растворимость водорода в бинарных ОЦК сплавах V-kFe ($k = 2.5, 7.5$ и 10.0 ат%). Например, P-C изотермы для сплава V-7.1ат.%Fe почти совпадают с P-C изотермами V-7.5ат.%Fe в работе [86].

3.1.2 Предельная концентрация растворённого водорода, $(H/M)_{\max}$

Когда концентрация растворённого водорода становится достаточно высокой, наклон P-C изотерм возрастает и, таким образом, дальнейший рост концентрации H с ростом давления замедляется по мере приближения к насыщению раствора водорода, когда концентрация достигает предельного значения $(H/M)_{\max}$. В случае чистого V $(H/M)_{\max} \approx 0.7$ ([14-16], рисунок 3.1). На рисунке 3.1 (особенно (г)-(д)) обращает на себя внимание поведение P-C изотерм растворимости водорода в сплавах V-kFe: в области высоких концентраций они всё меньше различимы с P-C изотермами для чистого V и стремятся к той же предельной концентрации, что и для чистого ванадия. Эта особенность поведения изотерм растворимости особенно заметна для слаболегированных сплавов V-3.5ат.%Fe и V-4.0ат.%Fe на рисунке 3.1 (д), где в области близкой к насыщению, изотермы растворимости почти не различимы с изотермами для чистого ванадия и явно стремятся к значению $(H/M)_{\max} \approx 0.7$. Это дает основания полагать, что даже несмотря на значительное снижение растворимости, при легировании ванадия железом, значение $(H/M)_{\max}$ для системы V-kFe-H является близким к значению $(H/M)_{\max}$ для системы V-H. Подобный феномен наблюдался и для сплавов V-Pd [73], аналогичные результаты наблюдали Петерсон и Нельсон при легировании ванадия Ti, Nb и Cr [64].

3.1.3 Температурная зависимость константы растворимости K_{V-kFe}

На рисунке 3.2 построены аррениусовские зависимости константы растворимости для исследованных сплавов $V-kFe$ ($k = 3.5, 4.0, 7.1, 8.8, 13.1$ ат%), а также и для чистого V, полученные из литературных данных [14-16]. Зависимости были построены из РСТ данных, представленных на рисунке 3.2 в том диапазоне давлений, где выполняем закон Сивертса.

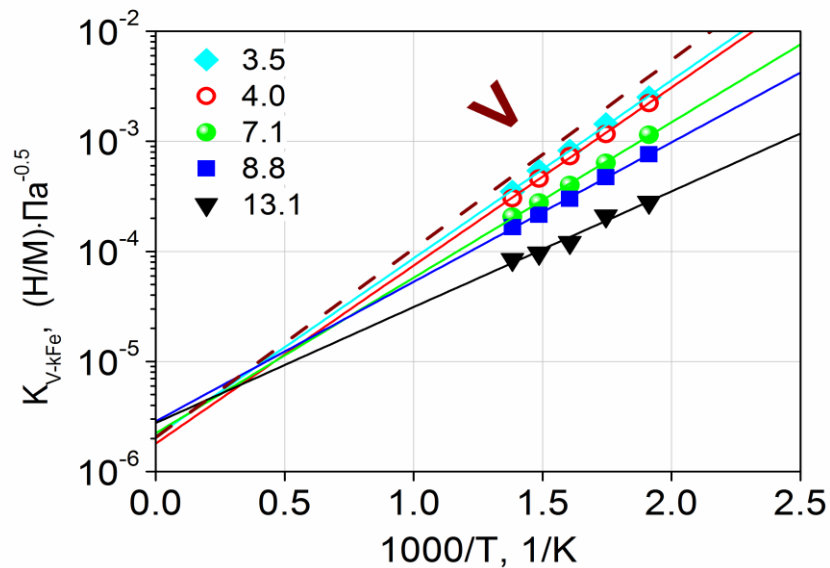


Рисунок 3.2 - Температурные зависимости констант Сивертса для сплавов $V-kFe$, а также чистого V [14,15]. Содержание железа в сплаве, k , измеряется в ат.%.

В аррениусовских координатах найденные значения K_{V-kFe} могут быть аппроксимированы прямыми линиями во всем диапазоне исследованных температур ($250^{\circ}C - 450^{\circ}C$) для всех исследованных сплавов V-Fe. Это означает, что константы растворимости могут быть описаны выражением вида

$$K_{V-kFe} = K_{V-kFe}^* \exp\left(-\frac{\Delta H_{V-kFe}}{RT}\right), \quad (3.3)$$

ΔH_{V-kFe} - энтальпия растворения водорода в сплавах V-Fe, которая может быть найдена из наклона аррениусовских графиков (рисунок 3.2), а K_{V-kFe}^* - предэкспоненциальный («энтропийный») множитель, значение которого даёт

точка пересечения аррениусовских прямых с осью ординат проходящей через $1000/T = 0$ (рисунок 3.2). Можно видеть, что аррениусовские графики на рисунке 3.2 для всех исследованных сплавов V-kFe пересекают ось ординат близко друг к другу и вблизи точки пересечения графика для чистого V.

Таким образом, предэкспоненциальный множитель для сплавов, K_{V-kFe}^* , почти равен предэкспоненциальному множителю для чистого ванадия K_V^* и, следовательно, константы растворимости водорода в сплавах V-kFe отличаются от константы растворимости водорода в чистом V практически только за счет разницы энтальпий растворения. Независимость предэкспоненциального множителя константы растворимости от концентрации легирующего элемента наблюдалась также для сплавов V-Pd [59, 73], V-Cr [59, 64] и V-Al [59-62].

Согласно сказанному, с точностью нашего эксперимента, мы можем положить предэкспоненциальные множители констант растворимости водорода в чистом ванадии и в сплавах V-Fe равными

$$K_{V-kFe}^* \approx K_V^*$$

и, соответственно, переписать, (3.3) как

$$K_{V-kFe} = K_V^* \exp\left(-\frac{\Delta H_{V-kFe}}{RT}\right). \quad (3.4)$$

Согласно сказанному выше (раздел 3.1.1), уравнение (3.2) может быть справедливо для сплавов V-kFe вплоть до равновесных концентраций водорода $H/M \approx 0.40$, то есть далеко за рамками тех концентраций растворённого водорода, при которых раствор можно считать разбавленным ($H/M \approx 0.05$).

3.1.4 Зависимость константы растворимости водорода в сплавах V-kFe от концентрации Fe

На рисунке 3.3 представлена зависимость энтальпии растворения водорода ΔH_{V-kFe} в ОЦК сплавах ванадия от концентрации Fe, которая была найдена из температурной зависимости константы растворимости, представленной на рисунке

3.2. На рисунке 3.3 также представлены данные для ОЦК сплавов V–kCr, V–kAl, и V–kPd, полученные из работ [59, 64, 73]. Обращает на себя внимание тот факт, что Pd и Fe практически одинаково влияют на рост энтальпии растворения водорода в ванадии и оба этих элемента существенно сильнее других элементов повышают энтальпию растворения водорода в сплавах ванадия.

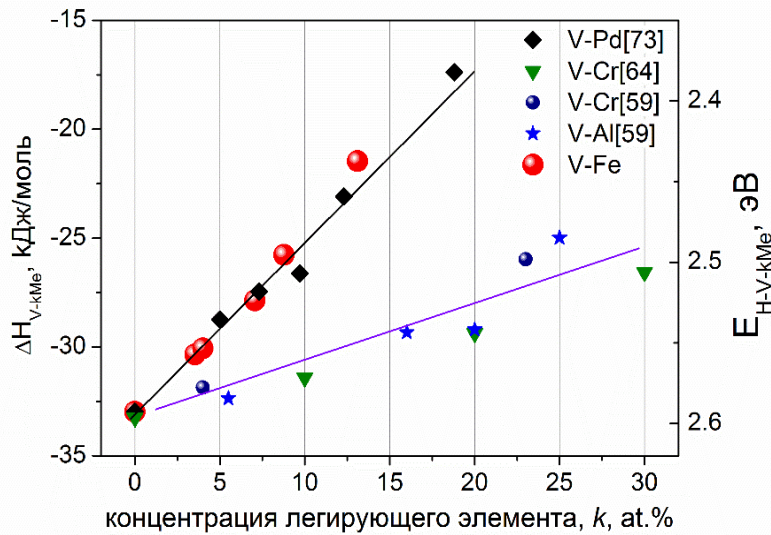


Рисунок 3.3 - Зависимость энтальпии растворения водорода, ΔH_{V-kMe} , (левая ось) и энергии связи атома H с решеткой металла $E_{H-V-kMe}$, (правая ось) в ОЦК сплавах V–kFe, V–kPd [73], V–kCr [59, 64] и V–kAl [59] от содержания легирующего элемента в сплаве.

Как можно видеть (рисунок 3.3), энтальпия растворения водорода растёт с увеличением содержания легирующего элемента по закону, близкому к линейному.

Для сплавов V-Fe её можно представить в виде

$$\Delta H_{V-kFe} \approx \Delta H_V + q_{V-kFe}k, \quad (3.5)$$

где ΔH_V является энтальпией растворения водорода в чистом V, а q_{V-kFe} – эмпирический коэффициент, который из данных, представленных на рисунке 3.3, определяется как

$$q_{V-kFe} = 0.81 \frac{\kappa \text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{ат}\%} \quad (3.6)$$

(для κ в ат.%). С учётом (3.5) и (3.6) уравнение (3.2) может быть преобразовано как

$$K_{V-kFe} = K_V \exp\left(-\frac{q_{V-kFe}}{RT} k\right) = K_V \exp\left(-\frac{0.81 \frac{\kappa \text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{ат}\%}}{RT} k\right). \quad (3.7)$$

Таким образом, константа растворимости водорода экспоненциально снижается с ростом концентрации Fe, и, чем ниже T , тем больше разница между K_{V-kFe} и K_V (это можно видеть на рисунке 3.2).

3.2 Обсуждение результатов

3.2.1 Эффективность Fe в снижении растворимости водорода в бинарных ОЦК сплавах ванадия

Согласно данным, представленным на рисунке 3.3, линейная зависимость энтальпии растворения водорода, ΔH_{V-kMe} , от содержания легирующего элемента k имеет место не только для V-кFe сплавов, но и для ряда других бинарных сплавов ванадия: V-кPd, V-кCr и V-кAl. На этом основании уравнение (3.5) может быть обобщено как

$$\Delta H_{V-kMe} = \Delta H_V + q_{V-kMe} k, \quad (3.8)$$

где q_{V-kMe} – коэффициент, показывающий изменение энтальпии растворения водорода при легировании каким-либо из перечисленных элементов, (q_{V-kMe} может быть найдено для Pd, Cr and Al из данных, представленных на рисунке 3.3 так, как это было сделано выше для Fe). Далее, примем во внимание, что, как было сказано выше, предэкспоненциальный множитель константы Сиверта, K_{V-kMe}^* ,

практически не зависит от концентрации легирующего элемента k как для V– k Fe, так и для других бинарных ОЦК-сплавов ванадия: V– k Pd [73], V– k Cr [59,64,74] и V– k Al [59]. Основываясь на этом, будем предполагать, что это справедливо в общем случае

$$K_{V-kMe}^* = K_V^* \quad (3.9)$$

Далее, учитывая уравнения (3.7) и (3.8), константу растворимости для бинарных сплавов ванадия (2.10) можно представить как

$$K_{V-kMe} = K_V \exp\left(-\frac{q_{V-kMe}}{RT} k\right). \quad (3.10)$$

Отношение K_{V-kMe}/K_V в зависимости от k представлено на рисунке 3.4 для нескольких легирующих элементов для сравнения их способности снижать растворимость водорода в ОЦК сплавах ванадия. Как следует из уравнения (3.10), рисунок 3.4 демонстрирует экспоненциальное снижение K_{V-kMe}/K_V с ростом k .

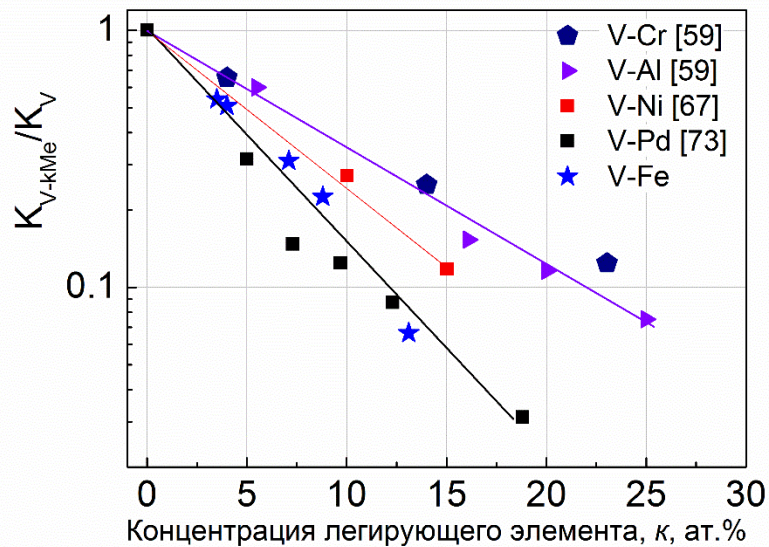


Рисунок 3.4 - Способность Fe и других легирующих элементов (Pd, Cr, Al, и Ni) снижать растворимость водорода в ОЦК сплавах ванадия при 300°C. Данные для сплавов ванадия с Pd, Cr, Al и Ni взяты из литературы [59, 67, 73]. Значения для V– k Fe найдены из экспериментальных РСТ данных, полученных в настоящей работе (рисунок 3.1).

Можно видеть, что Fe также эффективно, как Pd, снижает растворимость водорода в бинарных ОЦК сплавах ванадия, эффективнее других элементов, например Al, Cr и Ni [59, 67]. Впервые высокая эффективность Fe в снижении растворимости водорода в ОЦК сплавах ванадия была найдена в работе [86]. Результаты по близкой эффективности Fe и Pd представлены в работе [59]. Близкая эффективность Fe и Pd в снижении растворимости водорода представляется весьма неожиданной. Действительно, Fe и Pd имеют существенно разные атомные радиусы и радикально отличаются по химическим свойствам, и в том числе сильно разнятся по сродству к водороду. Впрочем, тот же вопрос может быть отнесён к столь разным элементам как Al и Cr: они также как Fe и Pd почти *одинаково* влияют на растворимость водорода в бинарных ванадиевых сплавах, хотя их эффект существенно слабее (рисунок 3.4 [59-62, 64]). Было бы интересно получить квантово-химическую интерпретацию этих экспериментальных результатов.

Сильный эффект Fe в снижении растворимости водорода в ОЦК сплавах V имеет практическое значение, поскольку это позволяет изготавливать мембраны из сплавов ванадия, не содержащих Pd (палладий будет использоваться только в качестве каталитического покрытия).

3.2.2 «Глобальный» эффект легирования

Константу растворимости в бинарных ОЦК-сплавах ванадия можно выразить с помощью уравнения (3.2), как и константу растворимости H в чистых металлах, тогда принимая во внимания выражения (3.4) и (3.8), уравнение (3.3) можно записать в виде

$$K_{V-kMe} = K_V^* \exp\left(-\frac{\Delta H_{V-kMe}}{RT}\right). \quad (3.11)$$

Уравнение (3.11) означает, что легирование ванадия перечисленными выше металлами влияет на константу растворимости практически только за счет изменения энтальпии растворения ΔH_{V-kMe} , в то время как предэкспоненциальный

множитель остается близким по значению к предэкспоненциальному множителю чистого ванадия K_V^* . Ниже приводится более подробное обсуждение данного феномена.

Как было сказано в пункте 1.1, атомы водорода абсорбируются в междоузлиях металлической решётки, в случае ОЦК-решётки – окта и тетрапорах. Будем предполагать, что имеется M междоузлий, которые могут быть заняты атомами Н (это предположение основано на том, что максимальная концентрация абсорбированного водорода в фазе твёрдого раствора, N/M приближается к 1).

Поскольку мы имеем дело со сплавом, в составе ОЦК решетки имеются атомы легирующего элемента и, соответственно, ближайшее окружение растворённого атома Н может иметь разный элементный состав: оно может состоять исключительно из атомов решётки хозяина, а может включать также атомы легирующего элемента [122]. Рассмотрим для упрощения сплав, содержащий только два типа междоузлий: в одном случае междоузлие сформировано только атомами металла-хозяина решетки, их доля в сплаве f (« h -тип»), в другом случае в составе атомов, образующих данное междоузлие, находится один примесный атом, и доля таких междоузлий в сплаве, соответственно, $(1-f)$ (« α -тип»). Следовательно, в сплаве с общим количеством элементарных ячеек M число ячеек « h -типа» и « α -типа» будет равно Mf и $M(1-f)$. Заметим, что в квантово-химических расчётах по растворимости водорода в бинарных разупорядоченных сплавах также обычно используется подобная модель с двумя типами мест абсорбции [122 - 124].

Обозначим величины энтальпий растворения водорода в междоузлиях « h -типа» и « α -типа» как ΔH_h и ΔH_α , соответственно. Поскольку, легирующий элемент (Fe) снижает растворимость, то естественно предположить, что

$$\Delta H_h \ll \Delta H_\alpha, \quad (3.12)$$

и, соответственно, места h -типа являются предпочтительными для абсорбции Н, в то время как места α -типа недоступны для абсорбции, согласно квантово-

химическим расчётам для ОЦК сплавов ванадия с пониженной растворимостью водорода (3.12) [122-124].

Покажем, что в таком случае предэкспоненциальный множитель K_{V-kMe}^* должен резко снижаться с ростом содержания легирующего элемента k . Таким образом, предположение (3.12) хоть и кажется логичным, оно противоречит экспериментальным результатам (3.9), и (3.10).

В условиях термодинамического равновесия, когда мы рассматриваем область разбавленных растворов, концентрация растворенного водорода в ячейках « h -типа» и « α -типа» рассчитывается как

$$\frac{H_h}{M_h} = K_h \sqrt{P} = K_h^* \exp\left(-\frac{\Delta H_h}{RT}\right) \cdot \sqrt{P}, \quad (3.13)$$

$$\frac{H_a}{M_a} = K_a \sqrt{P} = K_a^* \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \cdot \sqrt{P}, \quad (3.14)$$

где H_h и H_a концентрации атомов водорода, абсорбированных в ячейках « h -типа» и « α -типа». K_h и K_a - константы растворимости, K_h^* и K_a^* - энтропийные множители, ΔH_h и ΔH_a - энтальпии растворения для междоузлий « h -типа» и « α -типа» соответственно.

Определим парциальные концентрации водорода в междоузлиях « h -типа» и « α -типа» C_h и C_a как отношение H_h и H_a к концентрации междоузлий (равному концентрации атомов металла M):

$$C_h \equiv \frac{H_h}{M}, \quad C_a \equiv \frac{H_a}{M}. \quad (3.15)$$

Поскольку $M_h = M \cdot f$ и $M_a = M \cdot (1 - f)$, C_h и C_a можно переписать в виде

$$C_h = \frac{H_h}{M_h} \cdot f, \quad C_a = \frac{H_a}{M_a} \cdot (1 - f). \quad (3.16)$$

Общая же равновесная концентрация водорода, растворенного в бинарном ОЦК-сплаве, есть сумма концентраций водорода, растворенного в обоих видах элементарных ячеек:

$$C = C_h + C_a, \quad (3.17)$$

Принимая во внимание отсутствие физических причин для заметной разницы энтропийных множителей K_h^* и K_a^* , можно положить

$$K_h^* \approx K_a^* \approx K_V^*. \quad (3.18)$$

С учетом уравнений (3.13) - (3.15) и уравнения (3.18), выражение (3.17) можно записать в виде

$$C = K_V^* \left[f \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_h}{RT}\right) + (1 - f) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \right] \cdot \sqrt{P}. \quad (3.19)$$

Если мы исходим из допущения (3.12), и, соответственно, считаем, что междоузлия « α -типа» - практически недоступны для абсорбции, то уравнение (3.19) редуцируется к виду

$$C = K_V^* \cdot f \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_h}{RT}\right) \cdot \sqrt{P}. \quad (3.20)$$

Доля междоузлий « h -типа» f в бинарном ОЦК сплаве может быть выражена как

$$f = 1 - kr, \quad (3.21)$$

где k - концентрация легирующих атомов, выраженная в атомных долях (Fe/ M), и r - число междоузлий, в ближайшее окружение которых входит один и тот же легирующий атом. Поскольку r в разы больше 1, увеличение концентрации легирующего элемента, k , приведет к резкому уменьшению f и, соответственно, снижению энтропийного множителя $K_V^* \cdot f$ с ростом степени легирования, что диаметрально противоречит экспериментальным результатам (уравнения (3.9) и (3.10)).

Единственный способ согласовать уравнение (3.19) с эмпирическими уравнениями (3.9) и (3.10) – это поставить знак равенства в выражении (3.12):

$$\Delta H_h = \Delta H_a \quad (3.22)$$

Тогда уравнение (3.19) редуцируется к виду

$$C = K_V^* \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_h}{RT}\right) \cdot \sqrt{P}, \quad (3.23)$$

и будет полностью аналогично эмпирическому уравнению (3.10), если положить $\Delta H_h = \Delta H_{V-kMe}$.

Таким образом, можно сделать вывод, что уравнения (3.9) и (3.10) описывают нетривиальный экспериментальный факт: предэкспоненциальный множитель константы растворимости не зависит ни от содержания, ни от вида легирующего элемента. Это означает, что междоузельные места, ближайшее окружение которых имеет разный элементный состав, - эквивалентны в отношении абсорбции атомов H (уравнение (3.22)) и, соответственно, концентрация мест, доступных для абсорбции атомов H не меняется при легировании.

Если наблюдается значительное уменьшение предэкспоненциального множителя (фактически f , уравнение (3.21)), можно сделать вывод, что в случае растворения водорода в сплавах значительно (или даже в основном) влияют локальные эффекты (“блокирование” и т.п. [125]). Например, при легировании ванадия палладием, в ГЦК сплавах Pd–V предэкспоненциальный множитель константы растворимости водорода оказался значительно меньше, чем в случае чистого палладия [125].

Однако, измерения растворимости водорода в ОЦК сплавах V показывают, что нет сколько-либо заметных проявлений локальной неоднородности материала, т.е. неоднородный материал (сплав ванадия) ведет себя как вполне однородный по отношению к растворению в нем водорода (уравнения (3.22) и (3.23)). Несмотря на это, легирование значительно снижает растворимость водорода, и это происходит “глобально”, за счет *одинакового* (!!) увеличения ΔH_{V-kMe} во всех междоузельных

местах абсорбции, несмотря на различный элементный состав близлежащих атомов (см. уравнение (3.22)).

Если легирование не оказывает влияния на число доступных мест абсорбции, следует ожидать, что, в дополнение к постоянству энтропийного множителя, будет иметь место и другое явление, а именно, что несмотря на легирование, максимально возможная концентрация водорода C_{max} в твердом растворе (в α -фазе) ОЦК сплавов V не должна снижаться, т.е. она должна оставаться близкой к C_{max} для чистого V (для которого $(H/M)_{max} \approx 0.7$ (рисунок 3.1 (в)–(д) [14, 15, 73]). Другими словами, легирование не должно снижать максимальную концентрацию твердого раствора водорода (предельную емкость в α -фазе).

Как было ранее сказано, (раздел 3.1) РСТ данные на рисунке 3.1 демонстрируют этот факт экспериментально. В двойном логарифмическом масштабе изотермы P – C растворимости водорода в сплавах V – kFe остаются прямыми вплоть до приближения к той области C , где эффект насыщения становится заметным ($H/M > 0.4$, рисунок 3.1 (в)–(д)), и эта область насыщения, а также само значение C_{max} очень близки к показателям для чистого V ($H/M \approx 0.7 - 0.8$). P – C изотермы, в двойном логарифмическом масштабе (рисунок 3.1) являются прямыми (без изменений наклона) до приближения к C_{max} , что является дополнительным доказательством эквивалентности всех междоузельных мест абсорбции, вне зависимости от наличия в окружении этих мест атомов легирующего элемента.

Таким образом, весь набор экспериментальных данных указывает на то, что растворенный водород равновероятно занимает междоузельные места абсорбции в ОЦК сплавах замещения V – kFe , а также в других бинарных ОЦК сплавах V [59, 67, 73, 74]. Примечательно, что атом H не «чувствует», что он находится в месте, где в регулярной решетке примесный атом замещает атом решетки-хозяина, и, что еще более неожиданно, что свойства этого примесного атома неважны. Это происходит, например, когда V легируется химически сходным Cr и Fe , Pd , Ni и Al , чье сродство к водороду, а также атомарные, химические и металлические свойства непохожи на свойства как V , так и друг друга. Можно сказать, что легирование действует

“глобально” (то есть на металл в целом, следуя “глобальной”, а не “локальной” модели). Примечательно, что легирование ванадия титаном и ниобием *увеличивает* растворимость водорода, но при этом было найдено, что этот эффект также является “глобальным” (а не “локальным”, например, увеличение растворимости не является следствием ловушек, образованных атомами Ti или Nb) [64].

Наряду с вопросом о том, почему энтальпия растворения водорода одинакова в междоузлиях с различным элементным составом (уравнение ((3.22)), возникает вопрос о том, почему экспериментально наблюдаемая энтальпия вообще увеличивается при легировании (рисунок 3.3, уравнения (3.5) и (3.6)). Обычно изменение энтальпии растворения водорода при легировании объясняется эффектом сжатия или расширения решетки, который возникает, когда эффективный объем легирующего элемента в сплаве меньше или больше, чем у атомов матрицы («объемный фактор» [126 - 128]). Однако, например, атомы Pd и Al имеют близкий размер, но совершенно по-разному влияют на энтальпию растворения (не влияя на энтропийный множитель). В результате объяснение роста энтальпии растворения «объемным фактором» едва ли можно считать убедительным. Другим фактором, влияющим на изменение ΔH_{V-kMe} , может быть изменение электронной структуры при легировании. Так, согласно Фукаи [129], энтальпия растворения водорода в разупорядоченных сплавах металлов IV- VI в основном определяется электронной структурой.

Было бы интересно определить квантово-химические механизмы, отвечающие за весьма неожиданные экспериментальные результаты, обсуждаемые выше. Особенно интересно найти квантово-химическую причину явления, которое представляет собой чисто глобальный эффект легирования, проявляющийся в независимости K^*_{V-kMe} и C_{max} от концентрации и типа легирующих атомов, снижающих растворимость водорода в ванадии.

Однако квантово-химические расчеты, как правило, дают *противоположные* результаты. Например, согласно [59, 123, 125], если легирующий элемент снижает растворимость водорода в бинарных сплавах ванадия, то *тетраэдрические поры* (наиболее энергетически выгодные места абсорбции атомов водорода) - TIS —,

содержащие легирующие атомы, оказываются менее предпочтительными или даже практически заблокированными для поглощения атомов водорода. Очень ясное и информативное исследование выполнено в работе Qin и др. [123]. Согласно расчетам в данной работе, энтальпия растворения водорода ΔH в тетра- и октапоре, окруженной только атомами ванадия меньше, чем в поре, в окружении которой имеется примесный атом (Mo, W, Co, Pd и Ru), а при наличии Pd, энтальпия растворения вообще положительна. В результате этих вычислений, междоузлия содержащие легирующий атом, фактически недоступны для абсорбции атома H. Учитывая, что каждый легирующий атом вносит вклад в образование нескольких междоузлий в решетке, число междоузлий доступных для абсорбции должно быть намного меньше, чем в чистом V, если содержание легирующих атомов превышает несколько атомных процентов.

Если исходить из этих квантово-химических расчетов, энтропийный множитель константы растворимости, K_{V-kMe}^* , и максимально достижимая концентрация водорода C_{max} должны быть существенно ниже, чем в чистом V. Однако K_{V-kMe}^* и C_{max} не изменяются, когда V легируется Fe (рисунки 3.1 и 3.2, уравнение (3.10)), Pd [59, 73], а также Al и Cr [59, 74].

3.2.3 Расширение области выполнения закона Сивертса

В разделе 3.1 обращалось внимание на то, что в сплавах V-kFe закон Сивертса действителен далеко за пределами диапазона C , где раствор H можно считать разбавленным. Если $P-C$ изотермы построены в двойном логарифмическом масштабе (рисунок 3.1), они спрямляются в области $0.05 \leq H/M \leq 0.4$, примыкающей к области насыщения ($H/M > 0.4$). Аналогичная картина наблюдалась и для бинарных сплавов V с другими элементами (Pd [73], Ti [64], Nb [64], Cr [59, 64, 74] и Al [59]). Основываясь на этих экспериментальных результатах, можно сделать вывод, что действие закона Сивертса в области неразбавленных растворов, наблюдаемое при растворении водорода в *сплавах* ванадия, является типичным и, возможно, даже универсальным явлением.

Поскольку причиной искривления изотерм $\log P$ vs $\log C$ в диапазоне C , прилегающем к области насыщения, является взаимодействие (притяжение) растворённых атомов Н, можно сделать вывод, что легирование ослабляет это взаимодействие [14-16]. Примечательно, что вызванное легированием ослабление притяжения между поглощенными атомами Н сопровождается ослаблением энергии связи между атомами Н и решеткой (рисунок 3.3), что представляется весьма неожиданным.

С другой стороны, согласно ряду работ [38, 39, 123], притяжение между междоузельными атомами водорода определяется вызванными ими деформациями решетки (для уменьшения общей энергии такие деформации имеют тенденцию к слиянию). Если это так, то можно предположить, что величина притяжения между растворенными атомами водорода коррелирует с механическими свойствами сплава, в частности с тем фактом, что легирование делает сплав тверже, по сравнению с чистым V, и что твердость возрастает по мере увеличения содержания легирующего элемента k .

Каким бы ни было объяснение, факт распространения закона Сивертса на область высоких концентраций Н (вплоть до области насыщения) позволяет считать такие концентрированные растворы идеальными. В свою очередь, это дает основания полагать, что коэффициент диффузии атомов Н, возможно, не зависит от концентрации растворённого водорода и, что, соответственно, корректно использовать обычные, основанные на законе Фика, уравнения для описания переноса водорода через мембраны из ОЦК сплавов V не только в диапазоне разбавленных растворов, но и в наиболее практически важной области концентраций $0.05 < H/M < 0.4$. Если бы закон Сивертса в этой области C нарушался (как это имеет место в случае чистого ванадия), пришлось бы применять численные расчеты непосредственно по данным РСТ с использованием химического потенциала [83]. Таким образом, расширение действия закона Сивертса позволяет значительно упростить описание переноса водорода через мембраны из ОЦК сплавов V, уделяя при этом больше внимания другим существенным аспектам, в первую очередь влиянию на перенос водорода

диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности палладиевого покрытия [87,95].

3.2.4. Выбор сплава оптимального состава сплава для минимизации риска водородного охрупчивания мембраны в условиях, близких к эксплуатационным

Как было сказано ранее в пункте 3.1.1 концентрацию растворенного в сплаве водорода можно найти с помощью закона Сиверта (3.2), который выполняется до значительно более высоких концентраций, чем в случае чистого V. Если содержание железа в ОЦК сплаве V-Fe 7.1 ат.% и выше, то закон Сиверта (3.2) справедлив вплоть до концентраций $H/M \approx 0.4$ и столь высокой концентрации растворенного водорода в ОЦК сплаве V-7.1 ат.%Fe, согласно РСТ данным представленным на рисунке 3.1, возможно достичь лишь при температуре $T=250^\circ\text{C}$ и равновесном давлении водорода ≈ 1.2 МПа. Таким образом, пользуясь выражениями (3.2)-(3.7) концентрацию водорода, растворенного в ОЦК сплавах V-Fe с содержанием легирующего элемента 7.1 ат.% и выше можно рассчитать при всех условиях проводимого эксперимента. Поскольку, при температуре $T=250^\circ\text{C}$ проникающий поток водорода будет лимитироваться процессами на поверхности, предполагается, что эксплуатационная температура мембран будет существенно выше.

С другой стороны, для практических применений мембран из ОЦК сплавов V имеется ограничение по концентрации абсорбированного водорода [46], которое наступает при концентрации растворенного водорода $C \approx 0.22$ (H/M), и в случае ОЦК сплава V-7.1 ат.%Fe эта концентрация наступает при равновесном давлении водорода ≈ 0.7 МПа и температуре $T=400^\circ\text{C}$. На рисунке 3.5 представлены значения равновесных давлений водорода при атомном отношении водорода в ОЦК сплавах V-Fe равном $H/M=0.22$ и температуре $T=400^\circ\text{C}$ в зависимости от степени легирования сплава.

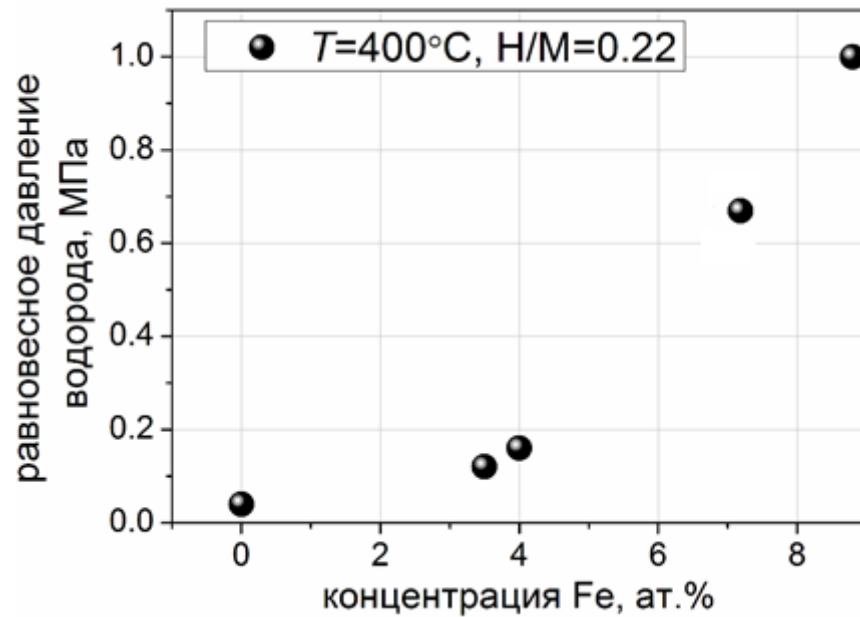


Рисунок 3.5 Значения равновесного давления при температуре $T=400^{\circ}\text{C}$ при атомном отношении водорода $H/M=0.22$, растворенного в ОЦК-сплавах V-Fe в зависимости от содержания легирующего элемента.

Металлические мембраны для очистки водорода эксплуатируются, как правило при давлениях водорода на входной стороне мембраны 0.5-1.0 МПа [36,50]. Таким образом, для предотвращения водородного охрупчивания мембран, выполненных из ОЦК-сплавов V-Fe, работающих при температуре $T=400^{\circ}\text{C}$ и давлениях водорода 0.5-1.0 МПа экспериментально определена оптимальная концентрация легирующего элемента: в ОЦК сплаве V-Fe для изготовления водородопроницаемых мембран содержание легирующего элемента должно быть не менее 7.0 ат.% с целью предотвращения разрушения мембраны при ее эксплуатации.

Выводы к главе 3

1. Легирование ванадия железом снижает растворимость водорода, сильнее, чем какими-либо другими элементами (Al, Cr, Ni), за исключением палладия, который оказывает близкое действие, несмотря на существенную разницу атомных и химических свойств железа и палладия. Таким образом, железо является наиболее подходящим легирующим элементом для создания мембран из ОЦК-сплавов ванадия с пониженной растворимостью водорода без содержания в мембранном материале драгметаллов.

2. Рост содержания железа в ОЦК сплавах V-Fe ведет к расширению действия закона Сивертса на область высоких концентраций растворённого водорода, вплоть до концентраций близких к насыщению, что позволяет корректно использовать обычные, основанные на законе Фика, уравнения для описания переноса водорода через мембраны из ОЦК сплавов V не только в диапазоне разбавленных растворов, но и в наиболее практически важной области концентраций $0.05 < H/M < 0.3$.

3. При легировании ванадия элементами, снижающими растворимость водорода, константа растворимости снижается практически только за счет изменения энтальпии растворения, тогда как энтропийный множитель константы растворимости почти не изменяется. Насыщение твердых растворов водорода как в чистом ванадии, так и в ОЦК сплавах V-Fe происходит практически при одной и той же концентрации растворенного водорода ($H/M \approx 0.7$). Таким образом, междоузельные места в ОЦК сплавах ванадия – эквивалентны в отношении абсорбции атомов H, независимо от того, содержатся ли в их ближайшем окружении атомы легирующих элементов или нет.

4. ОЦК сплавы V-Fe, содержащие более 7 ат.% железа имеют минимальный риск перехода из пластичного в хрупкое состояние в условиях эксплуатации металлических мембран для получения сверхчистого водорода.

ГЛАВА 4 ИСЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТА ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ МЕМБРАНЫ ИЗ ОЦК СПЛАВОВ V-Fe

На основании экспериментальных результатов по исследованию растворимости водорода в образцах из бинарных ОЦК-сплавах замещения V-Fe, необходимо исследовать перенос водорода в ОЦК-сплавах замещения V-Fe мембранным способом и найти значения коэффициентов диффузии водорода в исследуемых сплавах.

4.1 Теоретические аспекты переноса водорода через мембраны из ОЦК-сплавов замещения

Как уже было сказано выше, стационарный поток водорода, проходящий через многослойную (в нашем случае трехслойную) мембрану является многостадийным процессом, и каждая стадия вносит свой вклад в ограничение потока. Рассмотрим мембрану, изготовленную из сплава V-κFe (κ - содержание железа в сплаве в ат.%), толщиной $L_{V-\kappa Fe}$, покрытую внутри и снаружи слоем палладия толщиной L_{Pd} . Предположим, что молекулы H_2 диссоциативно поглощаются палладиевым покрытием с вероятностью α на одно столкновение. Мы полагаем, что эта вероятность одинакова на входной и выходной сторонах мембраны. Тогда установившийся притекающий поток будет связан с давлением водорода на входной P_{in} , и выходной сторонах мембраны P_{out} следующим образом [84, 109]

$$\sqrt{P_{in} - \frac{j_p}{Z_{H_2} \cdot \alpha}} - \sqrt{P_{out} - \frac{j_p}{Z_{H_2} \cdot \alpha}} - 2 \cdot \left(\frac{2L_{Pd}}{K_{Pd} \cdot D_{Pd}} + \frac{L_{V-\kappa Fe}}{K_{V-\kappa Fe} \cdot D_{V-\kappa Fe}} \right) = 0, \quad (4.1)$$

где Z_{H_2} - газокинетический коэффициент, $K_{V-\kappa Fe}$ и K_{Pd} - константы растворимости, $D_{V-\kappa Fe}$ и D_{Pd} - коэффициенты диффузии водорода в сплавах V-κFe и в чистом Pd,

α – вероятность диссоциативной абсорбции молекулы H_2 за одно столкновение с палладиевым покрытием.

Уравнение (4.1) справедливо в том диапазоне концентраций, где $D_{V-\kappa Fe}$ и D_{Pd} – не зависят от концентрации растворенного водорода C , и где C и давление водорода, P , связаны законом Сивертса в условиях равновесия (уравнение (1.6)).

Условие, при котором проникающий поток не зависит от кинетики процессов на поверхности (т.е. от α) и, следовательно, ограничен переносом через объем мембраны, можно найти из уравнения (4.1). Принимая во внимание, что α , K_{Pd} , $K_{V-\kappa Fe}$, D_{Pd} и $D_{V-\kappa Fe}$ являются функциями температуры, T , это условие можно записать в виде (аналогично неравенству (1.36)):

$$\sqrt{P_{in}} \cdot \alpha(T) \cdot Z_{H_2} \cdot \left[\frac{2L_{Pd}}{K_{Pd}(T) \cdot D_{Pd}(T)} + \frac{L_{V-\kappa Fe}}{K_{V-\kappa Fe}(T) \cdot D_{V-\kappa Fe}(T)} \right] \gg 1, \quad (4.2)$$

Если условие (4.2) выполняется, проникающий поток через мембрану может быть найден с помощью (4.1) в явной форме:

$$j_p \approx 0.5(\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}) \cdot \left[\frac{2L_{Pd}}{K_{Pd}(T) \cdot D_{Pd}(T)} + \frac{L_{V-\kappa Fe}}{K_{V-\kappa Fe}(T) \cdot D_{V-\kappa Fe}(T)} \right]^{-1}. \quad (4.3)$$

В противоположном (4.2) случае

$$\sqrt{P_{in}} \cdot \alpha(T) \cdot Z_{H_2} \cdot \left[\frac{2L_{Pd}}{K_{Pd}(T) \cdot D_{Pd}(T)} + \frac{L_{V-\kappa Fe}}{K_{V-\kappa Fe}(T) \cdot D_{V-\kappa Fe}(T)} \right] \ll 1, \quad (4.4)$$

ассоциативно-диссоциативные процессы на поверхности палладиевого покрытия ограничивают перенос водорода через мембрану, и в соответствии с уравнением (4.1) плотность проникающего потока может быть выражена в виде [95-98]

$$j_p \approx 0.5 \cdot \alpha(T) \cdot Z_{H_2} \cdot (P_{in} - P_{out}). \quad (4.5)$$

Согласно вышесказанному, уравнения (4.1) и (4.3) применимы в диапазоне концентраций растворенного водорода C , где (1) действует закон Сивертса, а (2) D_{Pd} и $D_{V-\kappa Me}$ не зависят от C . Однако, в случае переноса водорода в ОЦК-сплавах

ванадия с пониженной растворимостью это ограничение не является критичным. Это связано с тем, что легирование ванадия элементами, снижающими растворимость водорода, приводит к распространению закона Сивертса на область достаточно концентрированных растворов водорода, особенно при легировании ванадия железом, как было продемонстрировано в предыдущей главе, закон Сивертса справедлив вплоть до $H/M \approx 0.4$. Выполнение закона Сивертса при высоких концентрациях растворенного водорода приводит к тому, что коэффициент диффузии, как ожидается, также не зависит от C . Это связано с тем, что основной причиной зависимости D от C является так называемый термодинамический фактор [83, 130, 131]

$$\frac{\partial \ln P^{0.5}}{\partial \ln C}, \quad (4.6)$$

который отличен от 1 в области, где не выполняется закон Сивертса (1.6). Как уже было сказано в разделе 1.4, в отличие от таких входящих в уравнение (4.1) величин как K_{V-kFe} , D_{V-kFe} , K_{Pd} и D_{Pd} , α - вероятность диссоциативного прилипания к палладиевому покрытию не является фундаментальной характеристикой материала (Pd), поскольку α полностью определяется химическим состоянием поверхности [89-97]. Так, в случае *атомарно-чистой поверхности* поликристаллического палладия молекулы H_2 диссоциативно абсорбируются с вероятностью α , не зависящей от T и близкой к 1 [89-97]. И напротив, в экспериментах при работе с мембранами, покрытыми Pd, при пассивированной примесями поверхностями, α сильно зависит от T и может изменяться в пределах от 10^{-6} до 10^{-3} [53, 84, 87]. Как следует из условия (4.2), влияние процессов на поверхности на перенос водорода через мембрану ослабевает с ростом толщины мембраны и при увеличении давления, а также при снижении проницаемости основного материала мембраны (при снижении произведения $K(T) \cdot D(T)$). Последнее означает, что с ростом степени легирования k влияние процессов на поверхности уменьшается. В любом случае, нельзя априори игнорировать роль ассоциативно-диссоциативных процессов на поверхности палладиевого покрытия.

В дальнейшем для условий нашего эксперимента мы будем использовать эмпирическую зависимость $\alpha(T)$ в виде (1.33).

4.2 Экспериментальные результаты

В этом разделе мы сначала рассмотрим набор экспериментально полученных потоков водорода через мембраны из исследуемых сплавов (рисунок 4.1), а затем проанализируем эти данные более подробно для каждого сплава в отдельности.

4.2.1 Изотермы плотности проникающего потока H_2 через трубчатые мембраны из ОЦК-сплавов V-Fe

На рисунке 4.1 представлены изотермы плотности проникающего потока H_2 через мембраны при температурах 300°C, 350°C, 400°C и 450°C в зависимости от разности квадратных корней между давлениями на входной и выходной стороне мембран (см. уравнение (4.3)) давление на выходной стороне поддерживалось 0.1 МПа. Также, для сравнения приведены значения плотности проникающего потока H_2 через мембрану из чистого Pd толщиной 140 мкм, полученные из работы [88] при всех исследованных температурах, а и при $T=400^\circ\text{C}$ еще и представлена изотерма плотности проникающего потока H_2 через мембрану из чистого V [84].

Прежде всего, следует обратить внимание на высокие значения плотности проникающего потока через все исследуемые мембраны, которые значительно превышают значения j для палладиевой мембраны толщиной 140 мкм при всех исследованных температурах.

Важным является то, что высокие значения проникающих потоков через мембраны из V-кFe сплавов были получены в том диапазоне давлений и температур, в котором предполагается практическое применение данных мембран. С практической точки зрения важным являются сами образцы мембран: они могут служить прототипами мембран для практического использования (являются

безопорными, имеют трубчатую форму и герметичный сварной переход на нержавеющей сталь).

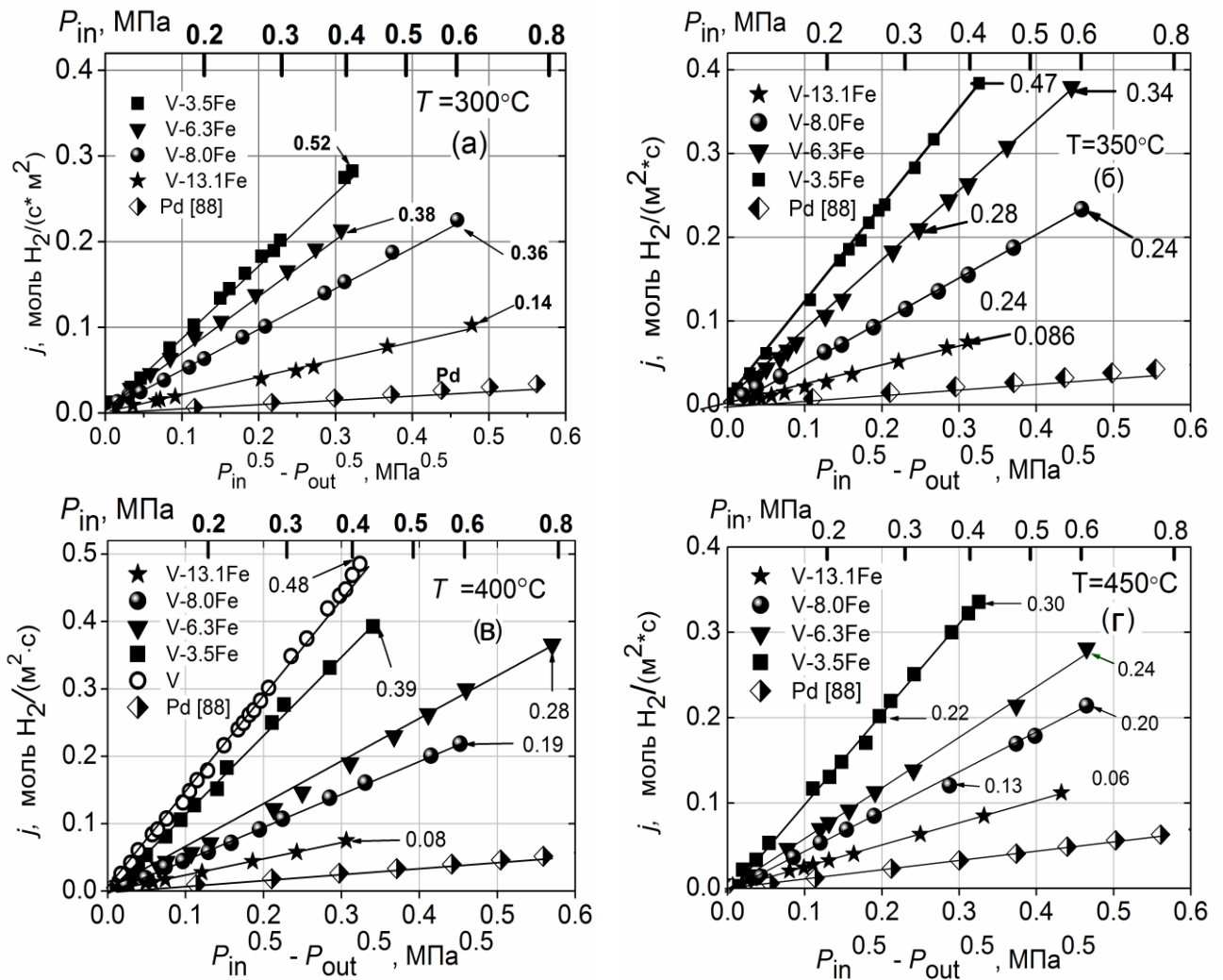


Рисунок 4.1 - Значения плотности проникающего потока H_2 через мембраны Pd-(V-κFe)-Pd (κ = 3.5, 6.3, 8.0 и 13.1 ат.%) в зависимости от $\sqrt{P_{in} - P_{out}}$ при $P_{out} = const = 0.1$ МПа и температурах T : 300°C, 350°C, 400°C и 450°C. Для сравнения представлены данные для плотности проникающего потока H_2 через мембрану Pd-V-Pd при 400°C были получены из работы [84], данные плотности проникающего потока через мембрану из чистого Pd из [88] представлены для сравнения. Числа, указанные на графиках вблизи изотерм, отображают значения равновесных концентраций растворенного водорода на входных границах мембран (C_{in} выражены как атомное отношение Н/М).

Два фактора могут усложнить анализ экспериментальных данных, представленных на рисунке 4.1: (1) диссоциативно/ассоциативные процессы на поверхности палладиевого покрытия, которые усложняют определение параметров, ответственных за транскристаллический перенос Н в сплаве, и (2) высокая концентрация растворенного водорода C в исследуемом сплаве. Вторым фактором может привести к зависимости $D_{V-kFe}(T)$ от C . Это делает проблематичным нахождение $D_{V-kFe}(T)$ с помощью уравнений (4.1) и (4.3) из экспериментальных данных j_p , представленных на рисунке 4.1.

На рисунке 4.1 цифрами обозначены значения концентраций растворенного водорода на входной стороне мембраны C_{in} для каждой изотермы j_p от $(P_{in}^{0.5} - P_{out}^{0.5})$ при нескольких значениях давления на входе P_{in} . Это сделано для наглядной демонстрации диапазона концентраций водорода, растворенного на входной стороне мембран. Величины C_{in} были найдены из предположения приближенного равенства

$$C_{in} \approx C_{eq} \quad (4.7)$$

где C_{eq} - равновесная концентрация растворенного водорода, взятая из экспериментальных данных по растворимости водорода в ОЦК сплавах V-Fe (см. РСТ данные во второй главе). (4.7) справедливо, если поток определяется стадией переноса через материал мембраны, а не процессами на поверхности (это будет подробно показано ниже). Видно, что данные, представленные на рисунке 4.1, относятся не только к разбавленным растворам (условно $H/M < 0.1$), но и к концентрированным, особенно в малолегированном образце, когда C_{in} достигает $H/M \approx 0.5$ при $T=300^\circ\text{C}$.

Согласно РСТ-данным, представленными в предыдущей главе, закон Сивертса выполняется далеко за пределами области разбавленных растворов для всех ОЦК сплавов V-kFe, кроме малолегированного сплава с содержанием железа $\kappa = 3.5$ ат.%. Следовательно, если закон Сивертса справедлив при высоких концентрациях, то концентрированный раствор ведет себя как идеальный и

используя (4.1) из представленных на рисунке 4.1 данных можно найти D_{V-kFe} водорода в исследуемых сплавах, кроме случая переноса водорода через слаболегированный сплав V-3.5Fe.

Экспериментальные изотермы, представленные на рисунке 4.1 в координатах $P_{in}^{0.5} - P_{out}^{0.5}$, аппроксимируются прямыми линиями, идущими от начала координат для всех исследованных сплавов (включая сплав V-3.5Fe) при всех температурах. Таким образом, экспериментальные зависимости проникающего потока от давления удовлетворительно могут быть описаны уравнением (4.3), оно частный случай уравнения (4.1) при выполнении неравенства (4.2). Следовательно, транспорт водорода через мембраны из исследуемых ОЦК сплавов V-Fe в основном определяется стадией переноса в материале мембраны (то есть константой проницаемости $K_{V-kFe} \cdot D_{V-kFe}$) во всей области давлений и температур нашего эксперимента, в то время как диссоциативные/ассоциативные процессы на поверхности палладиевого покрытия меньше влияют на транспорт.

Таким образом, уравнение (4.1) может быть применено к анализу всех экспериментальных изотерм, представленных на рисунке 4.1 (за исключением данных относящихся к V-3.5 ат.% Fe) для нахождения константы проницаемости $K_{V-kFe}(T) \cdot D_{V-kFe}(T)$, и, следовательно, для нахождения $D_{V-kFe}(T)$, используя значения $K_{V-kFe}(T)$, найденные в предыдущей главе диссертации.

Для большей точности и оценки роли процессов на поверхности, значения $D_{V-kFe}(T)$ в дальнейшем будут находиться с помощью (4.1), в котором учитывается вероятность диссоциативной абсорбции молекул α .

С другой стороны, растворение водорода в ОЦК-сплавах ванадия с пониженной растворимостью резко контрастирует с поведением растворения водорода в чистом ванадии, где закон Сивертса перестает выполняться уже при $H/M > 0.05$ [14-16]. Вполне ожидаемо, что снижение содержания легирующего элемента в ОЦК-сплавах ванадия с пониженной растворимостью водорода ведет к снижению области распространения закона Сивертса для $H/M > 0.05$, и поведение P - C изотермы, описывающие растворение водорода в сплаве V-3.5 ат.% Fe мало

отличаются от поведения P - C изотерм растворения водорода в чистом ванадии, особенно при температурах 250-300°C.

Тем не менее, неожиданным экспериментальным фактом является вид изотерм j_p в координатах $(P_{in}^{0.5} - P_{out}^{0.5})$ в области высоких концентраций C_{in} , которые спрямляются (даже при $H/M \approx 0.5$) несмотря на явное нарушение закона Сивертса при данных концентрация водорода в чистом ванадии и в сплаве V-3.5 ат.% Fe. Этот феномен будет детально обсужден ниже.

Мы рассмотрим вначале перенос водорода через мембраны из сплавов с более высокой степенью легирования (13.1, 8.0 и 6.3 ат.%) по отдельности, поскольку для этих сплавов, как упоминалось выше, закон Сивертса выполняется для всех исследованных T и P_{in} , и процессы на поверхности играют меньшую роль. Отдельно мы рассмотрим перенос водорода в сплаве V-3.5Fe, поскольку в этом случае описание переноса осложняется, во-первых, отступлением от закона Сивертса в исследуемом диапазоне температур и давлений, во-вторых, большей ролью стадии диссоциативно/ассоциативных процессов при переносе водорода через данный сплав, по сравнению со случаем переноса водорода через высоколегированные сплавы.

4.2.2 Сплав V-13.1 ат.% Fe

С учетом самого низкого значения константы растворимости $K_{V-13.1Fe}$ среди исследуемых ОЦК-сплавов V-Fe, вполне ожидаемо, что поток H_2 через ОЦК сплав V-13.1 ат.% Fe будет ниже, чем через другие, менее легированные ОЦК-сплавы V-Fe в исследуемом температурном диапазоне (рисунок 4.1). Тем не менее, следует обратить внимание на тот факт, что величина проникающего потока через мембрану из сплава V-13.1 ат.% Fe в несколько раз больше потока через палладиевую мембрану аналогичной толщины [88]. С точки зрения сохранения механических свойств мембраны, важным является сохранение низкой концентрации растворенного водорода во всем диапазоне исследуемых давлений $0.1 \text{ МПа} < P_{in} < 0.6 \text{ МПа}$.

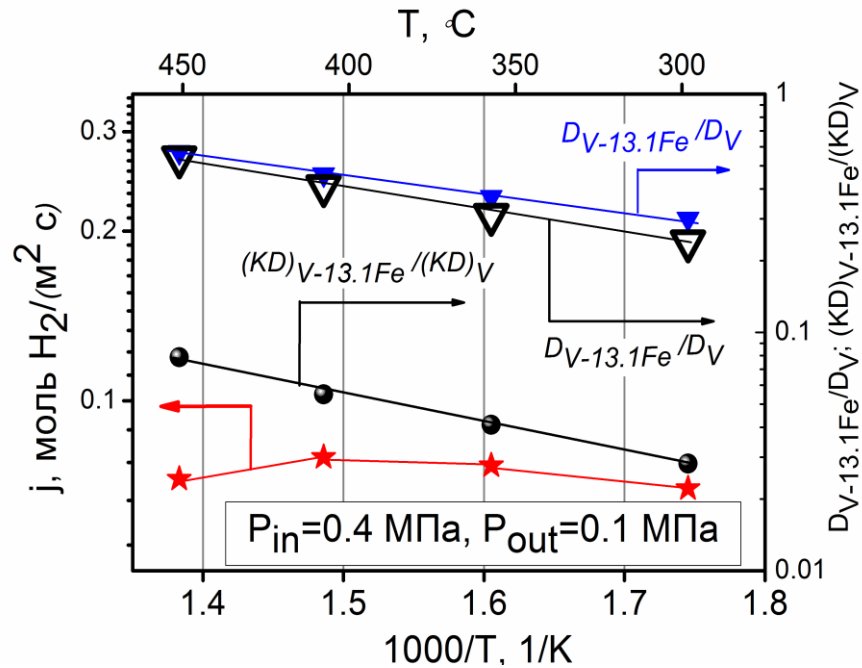


Рисунок 4.2 - Температурная зависимость плотности проникающего потока водорода $j_p(T)$ через мембрану Pd-(V-13.1 ат.% Fe)-Pd (левая ось) и температурная зависимость отношений констант проницаемости $(KD)_{V-13.1Fe}/(KD)_V$ и коэффициентов диффузии $D_{V-13.1Fe}/D_V$ к значениям для чистого ванадия [14] (правая ось). Приведены значения, найденные как с учетом диссоциативно/ассоциативных процессов на поверхности ∇ каталитического покрытия (уравнение (4.1) и (1.33)), обозначенные символами ∇ , так и без учета (уравнение (4.3)), обозначены символами, соответственно).

Данные на рисунке 4.2 и в таблице 4.1 отображают значения плотности проникающего потока, $j_p(T)$ (см. рисунок 4.1) при $P_{in} = 0.4$ МПа и $P_{out} = 0.1$ МПа. В таблице 4.1 представлены концентрации растворенного водорода на входной стороне C_{in} .

Для оценки роли процессов на поверхности, экспериментально полученные значения j_p представлены в таблице 4.1 вместе со значениями плотности проникающего потока j_s , рассчитанных для бесконечно тонкой мембраны $L_{V-13.1Pd} = L_{Pd} = 0$ для каждого значения температуры. Величина j_s полностью определяется диссоциативно/ассоциативными процессами на поверхности каталитического покрытия и, соответственно, величина потока находится с помощью уравнения

(4.5), в этом уравнении α находилась с помощью температурной зависимости (1.33). Если стадия процессов на поверхности палладиевого покрытия незначительно влияет на проникающий поток, то справедливо неравенство

$$j_p \ll j_s. \quad (4.8)$$

Таблица 4.1 - Экспериментальные значения плотности проникающего потока водорода через мембраны Pd-(V-13.1 ат.% Fe)-Pd при $P_{in} = 0.4$ МПа и $P_{out} = 0.1$ МПа, вычисленных с помощью уравнения (4.1) коэффициентов диффузии водорода $D_{V-13.1Fe}$, значений плотности проникающего потока j_s при $P_{in} = 0.4$ МПа и $P_{out} = 0.1$ и значений α , рассчитанных по формуле (1.33).

$T, ^\circ\text{C}$	$j_p, \frac{\text{МОЛЬ H}_2}{\text{М}^2 \cdot \text{С}}$	$j_s, \frac{\text{МОЛЬ H}_2}{\text{М}^2 \cdot \text{С}}$	$C_{in}, \text{Н/М}$	$D_{V-13.1Fe}, 10^{-8} \frac{\text{М}^2}{\text{С}}$
300	0.07	0.70	0.14	0.38
350	0.08	0.85	0.09	0.56
400	0.08	1.30	0.08	0.73
450	0.09	2.35	0.06	0.91

Из таблицы 4.1. видно, что значения j_s более чем на порядок превосходят экспериментально полученные значения j_p во всем исследуемом диапазоне температур. В этом случае процессы на поверхности мало влияют на точность определения константы проницаемости $K_{V-13.1Fe}(T) \cdot D_{V-13.1Fe}(T)$, и, следовательно, коэффициенты диффузии $D_{V-13.1Fe}(T)$ могут быть найдены с точностью наших измерений из найденных значений $j_p(T)$ при помощи уравнения (4.1).

Для оценки эффекта легирования, на рисунке 4.1 представлено отношение значений константы проницаемости для сплава $K_{V-13.1Fe}(T) \cdot D_{V-13.1Fe}(T)$ к значениям константы проницаемости для чистого ванадия $K_V(T) \cdot D_V(T)$ [14-16] в диапазоне температур 300-450°C. Зная $K_{V-13.1Fe}(T)$ (см. главу 3), из данных по потоку можно найти коэффициенты диффузии $D_{V-13.1Fe}(T)$, которые представлены в таблице 4.1, и на рисунке 4.3. На рисунке 4.3 видно, что значения коэффициентов диффузии водорода в сплаве V-13.1Fe в температурном диапазоне 300 - 450°C могут быть

аппроксимированы в аррениусовских координатах прямой линией и, соответственно, $D_{V-13.1Fe}(T)$ может описываться как

$$D = D^* \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right),$$

где D^* и E_D значения предэкспоненциального множителя и барьера диффузии, соответственно. Из данных на рисунке. 4.3, легко можно найти значения D^* и E_D для $D_{V-13.1Fe}(T)$:

$$D_{V-13.1Fe} = 2.0 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{18750 \text{ Дж/моль}}{RT}\right) \text{ м}^2/\text{с}. \quad (4.9)$$

Представленные на рисунке 4.3 значения $D_{V-13.1Fe}$ показывают, что коэффициент диффузии водорода в сплаве V-13.1 ат.% Fe в диапазоне температур 300-450°C всего в 2-3 раза ниже коэффициента диффузии водорода в чистом ванадии. Температурная зависимость $D_{V-13.1Fe}(T)$ более выражена по сравнению с $D_V(T)$ за счет значительно большей энергии активации диффузии E_D водорода в сплаве V-13.1 ат.% Fe (18750 Дж/моль) по сравнению с таковой в чистом ванадии (4800 Дж/моль [14]).

Как уже было ранее сказано, значения $D_{V-13.1Fe}(T)$ находились из экспериментальных изотерм $j_p(T)$, представленных на рисунке 4.1 с использованием уравнения (4.1), в котором учитывается влияние диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности каталитического покрытия. И хотя форма изотерм для данного сплава имеет зависимость $j_p \sim (P_{in}^{0.5} - P_{out}^{0.5})$ и выполняется неравенство (4.8) для данного сплава, корректно использовать уравнение (4.1) для нахождения $D_{V-13.1Fe}(T)$, в котором учитываются процессы на поверхности. На рисунке 4.2 представлены отношения коэффициентов диффузии $D_{V-13.1Fe}(T)/D_V(T)$, рассчитанные с помощью (4.1) и (4.3). По данным таблицы 4.2 можно видеть, что поправка на эффекты, обусловленные влиянием диссоциативно/ассоциативных процессов на поверхности каталитического покрытия, действительно мала в случае сплава V-13.1 ат.% Fe, но она становится

более заметной при снижении T и влияет на наклон аррениусовских прямых, и, следовательно, на значение энергии активации E_D .

4.2.3 Сплавы V-8.0ат.% Fe и V-6.3ат.% Fe

При снижении содержания легирующего элемента от 13.1ат.% до 8.0ат.% и далее до 6.3ат.%, растет плотность проникающего потока через мембраны из ОЦК сплавов V-Fe (рисунок 4.1), но в то же время растет и концентрация водорода, растворенного на входной стороне мембран, например, в случае мембраны из сплава V-6.3ат.%Fe при давлении 0.4 МПа и $T=300^\circ\text{C}$ она достигает $C_{in} \approx 0.38$.

Закон Сиверста справедлив для сплавов V-8.0ат.%Fe и V-6.3ат.%Fe во всем исследуемом диапазоне температур и при давлениях 0.1-0.4 МПа, даже несмотря на высокие концентрации растворенного водорода при $T=300^\circ\text{C}$ в этих сплавах (см. главу 3). Это означает, что растворы водорода в этих условиях в перечисленных сплавах являются идеальными. Этот экспериментальный факт, а также вид изотерм проникающего потока H_2 через мембраны из сплавов V-8.0ат.%Fe и V-6.3ат.%Fe как $j_p \sim (P_{in}^{0.5} - P_{out}^{0.5})$ на рисунке 4.1 упрощает задачу нахождения $D_{V-8.0Fe}$ и $D_{V-6.3Fe}$ пользуясь (4.1).

Несмотря на то, что в диапазоне давлений 0.1 МПа $<P_{in} < 0.6$ МПа при температуре $T=300^\circ\text{C}$ равновесная концентрация водорода, растворенного на входной стороне мембран, превышает $\text{H}/\text{M} \approx 0.22$ [45,46], и имел место риск водородного охрупчивания материала мембраны и разрушения сварных соединений с конструкционными переходами из нержавеющей стали, оба образца мембран после эксперимента оставались герметичными.

С помощью (4.1) мы можем найти константы проницаемости $(KD)_{V-8.0Fe}$ и $(KD)_{V-6.3Fe}$, используя данные в таблицах 4.2 и 4.3) и зависимость $\alpha(T)$ (1.33), а затем найти коэффициенты диффузии $D_{V-8.0Fe}(T)$ и $D_{V-6.3Fe}(T)$, используя ранее найденные константы растворимости $K_{V-8.0Fe}(T)$ и $K_{V-6.3Fe}(T)$ в предыдущей главе. Найденные $D_{V-8.0Fe}(T)$ и $D_{V-6.3Fe}(T)$ представлены в таблицах 4.2 и 4.3 и на рисунке 4.3, так же,

как и константы проницаемости $(KD)_{V-8.0Fe}/(KD)_V$ в виде соотношений $D_{V-8.0Fe}(T)/D_V(T)$, $(KD)_{V-6.3Fe}/(KD)_V$ и $D_{V-6.3Fe}(T)/D_V(T)$.

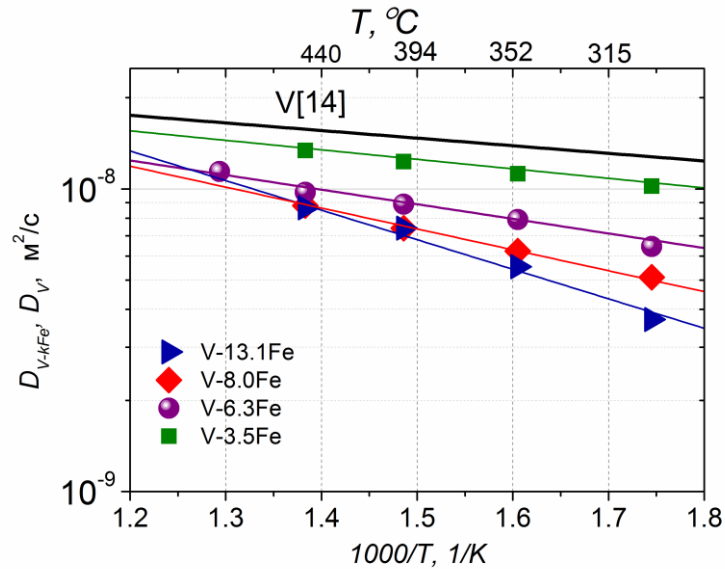


Рисунок 4.3 - Температурная зависимость коэффициентов диффузии водорода в ОЦК-сплавах V-кFe. Для сравнения приведена температурная зависимость коэффициента диффузии водорода в чистом ванадии [14].

Таблица 4.2 - Экспериментальные значения для мембраны Pd-(V-8.0ат%Fe)-Pd при $P_{in} = 0.4$ МПа и $P_{out} = 0.1$ МПа.

$T, ^\circ\text{C}$	$j_p, \frac{\text{моль H}_2}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$	$j_s, \frac{\text{моль H}_2}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$	$C_{in}, \text{H/M}$	$D_{V-8.0Fe}, 10^{-8} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$
300	0.15	0.70	0.30	0.50
350	0.16	0.85	0.24	0.61
400	0.17	1.30	0.18	0.74
450	0.17	2.35	0.14	0.90

Температурные зависимости $D(T)$ для образцов мембран из сплавов V-8.0ат.%Fe и V-6.3ат.%Fe представлены на рисунке 4.3 и в таблицах 4.2 и 4.3. Сравнение значений $j_p(T)$ с $j_s(T)$ (данные таблиц 4.2 и 4.3) показывает, что условие (4.8) выполняется для сплавов V-8.0Fe и V-6.3Fe в меньшей степени, чем для сплава V-13.1Fe (таблица 4.1), но j_s все еще превышает j_p по крайней мере в несколько раз даже при самой низкой температуре $T=300^\circ\text{C}$.

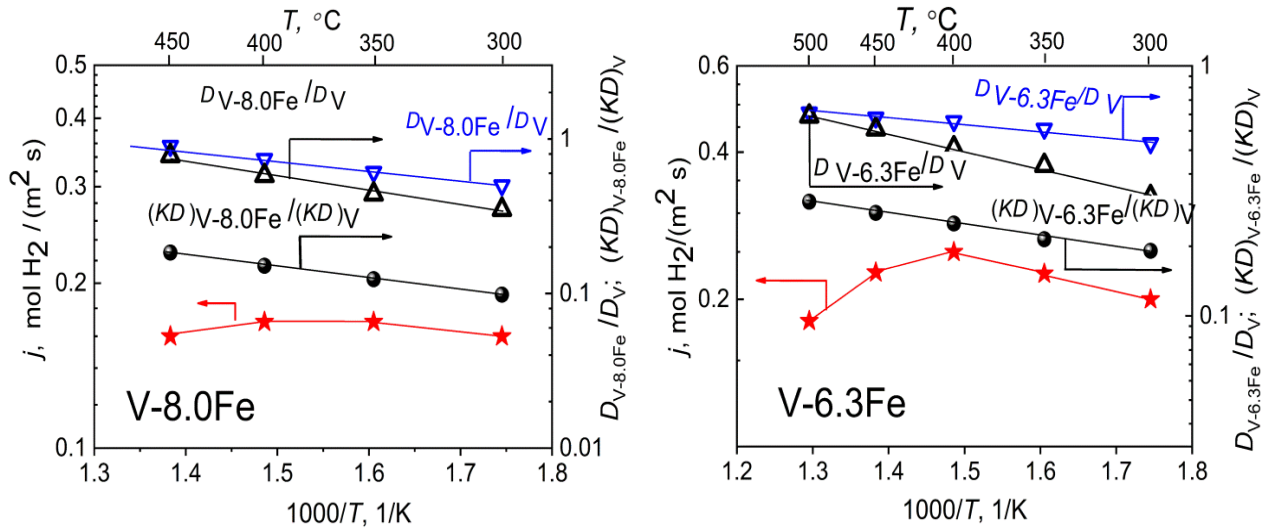


Рисунок 4.4 - Температурные зависимости плотности проникающего потока H_2 , j_p через мембраны Pd-(V-8.0ат.%Fe)-Pd и Pd-(V-6.3ат.%Fe)-Pd (левая ось), коэффициентов диффузии $D_{V-8.0Fe}$, $D_{V-6.3Fe}$ и констант проницаемости $(KD)_{V-8.0Fe}$, $(KD)_{V-6.3Fe}$, нормированных на значения для чистого V, D_V [14] и $(KD)_V$ [14], (правая ось). Отношения $D_{V-8.0Fe}/D_V$ и $D_{V-6.3Fe}/D_V$ найдены с учетом диссоциативно/ассоциативных процессов на поверхности (используя (4.1) и (1.33)), показанные символами ∇ , и без их учета (уравнение (4.3)), показанные символами Δ . Значения представлены при $P_{in} = 0.4$ МПа и $P_{out} = 0.1$ МПа.

Таблица 4.3. Экспериментальные значения для мембраны Pd-(V-6.3Fe)-Pd при $P_{in} = 0.4$ МПа и $P_{out} = 0.1$ МПа.

$T, ^\circ\text{C}$	$j_p, \frac{\text{моль } H_2}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$	$j_s, \frac{\text{моль } H_2}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$	$C_{in}, \text{Н/М}$	$D_{V-6.3Fe}, 10^{-8} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$
300	0.22	0.70	0.38	0.70
350	0.25	0.85	0.28	0.82
400	0.23	1.30	0.19	0.93
450	0.19	2.35	0.16	1.03
500	0.17	7.70	0.14	1.13

Это означает большее влияние стадии диссоциативно/ассоциативных процессов на перенос водорода через мембраны из сплавов V-8.0ат.%Fe и V-6.3ат.%Fe по сравнению с переносом через мембрану из сплава V-13.1ат.%Fe. Тем не менее, изотермы $j_p (P_{in}^{0.5} - P_{out}^{0.5})$ на рисунке 4.1 удовлетворительно

аппроксимируются прямыми линиями во всем диапазоне температур и давлений и это свидетельствует пока о том, что процессы на поверхности не определяют величину проникающего потока. Следует обратить внимание на меньшую разницу коэффициентов диффузии $D_{V-8.0Fe}$, $D_{V-6.3Fe}$ между D_V по сравнению с разницей между $D_{V-13.1Fe}$ и D_V , хотя во всех случаях температурная зависимость найденных коэффициентов диффузии заметно выше по сравнению с таковой в чистом ванадии.

Значения $D_{V-8.0Fe}$ и $D_{V-6.3Fe}$ на рисунке 4.3 в аррениусовских координатах аппроксимируются прямыми линиями и могут быть представлены в виде

$$D_{V-8.0Fe} = 8.8 \times 10^{-8} \exp\left(-\frac{12500 \text{ Дж/моль}}{RT}\right) \text{ м}^2/\text{с}, \quad (4.10)$$

и

$$D_{V-6.3Fe} = 4.7 \times 10^{-8} \exp\left(-\frac{9100 \text{ Дж/моль}}{RT}\right) \text{ м}^2/\text{с}. \quad (4.11)$$

Как и в случае сплава V-13.1ат.%Fe, значения коэффициентов диффузии $D_{V-8.0Fe}$ и $D_{V-6.3Fe}$ в сплавах V-8.0ат.%Fe и V-6.3ат.%Fe были найдены из значений j_p двумя способами: с использованием уравнения (4.1), либо с использованием уравнения (4.3). На рисунке 4.4 показаны значения $D_{V-8.0Fe}$ и $D_{V-6.3Fe}$, найденные обоими способами в зависимости от температуры. Поправка с учетом процессов на поверхности более выражена по сравнению со случаем для сплава V-13.1ат.%Fe, особенно в случае более проницаемой мембраны, изготовленной из сплава V-6.3ат.%Fe (рисунок 4.4). Наклон прямой, аппроксимирующей найденные с помощью (4.3) значения $D_{V-6.3Fe}(T)$, более выражен, и ошибка в определении энергии активации коэффициента диффузии будет существенней, если игнорировать процессы на поверхности.

4.2.4 Случай слаболегированного сплава V-3.5ат.%Fe

Поток H_2 через мембрану из слаболегированного сплава V-3.5ат.%Fe имеет самые высокие значения среди других исследованных мембран из ОЦК сплавов V-Fe (рисунок 4.1). Температурная зависимость $j_p(T)$ представлена на рисунке 4.5, и,

как и в других рассмотренных выше случаях для более высоколегированных сплавов, в температурном диапазоне 300-450°C не обнаружено явной температурной зависимости j_p от T для слаболегированного сплава.

Некоторые экспериментальные значения для мембраны из сплава V-3.5ат.%Fe показаны в таблице 4.4. На рисунке 4.6 представлены РСТ данные для сплава V-3.5 ат.%Fe.

Таблица 4.4 - Экспериментальные данные для мембраны Pd-(V-3.5ат.%Fe)-Pd при $P_{in} = 0.4$ МПа и $P_{out} = 0.1$ МПа.

$T, ^\circ\text{C}$	$j_p, \frac{\text{моль H}_2}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$	$j_s, \frac{\text{моль H}_2}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$	$C_{in}, \text{H/M}$	$C_{out}, \text{H/M}$
300	0.30	0.70	0.50	0.42
350	0.37	0.85	0.47	0.32
400	0.38	1.30	0.39	0.20
450	0.32	2.35	0.30	0.16

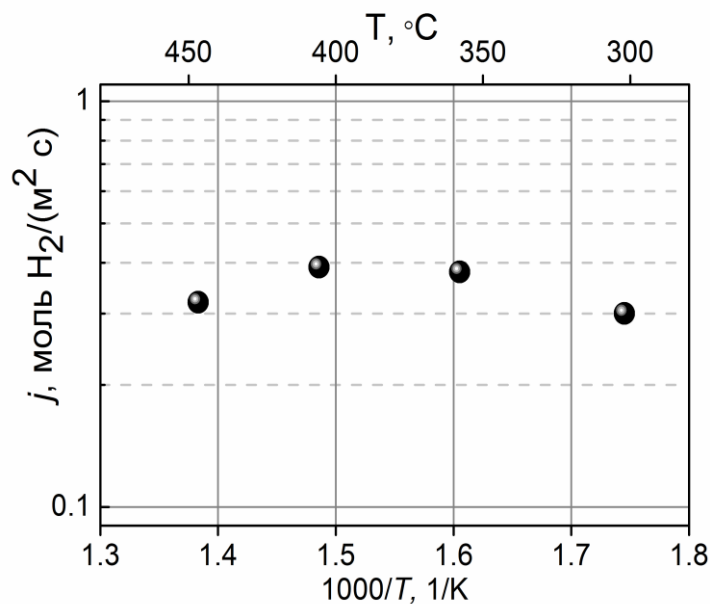


Рисунок 4.5 - Температурная зависимость j_p при постоянных входном и выходном давлениях ($P_{in}=0.4$ МПа, $P_{out}=0.1$ МПа).

Несмотря на то, что для слаболегированного образца в диапазоне давлений 0.1 МПа $<P_{in} < 0.6$ МПа при температуре $T \leq 400^\circ\text{C}$ равновесная концентрация водорода, растворенного на входной стороне мембраны, существенно превышает

$H/M \approx 0.22$ [45,46], и риск водородного охрупчивания материала мембраны и разрушения сварных соединений с конструкционными переходами из нержавеющей стали был еще выше, чем для мембраны из ОЦК сплава V-6.3Fe, мембрана из малолегированного сплава после эксперимента с водородом сохранила свою герметичность.

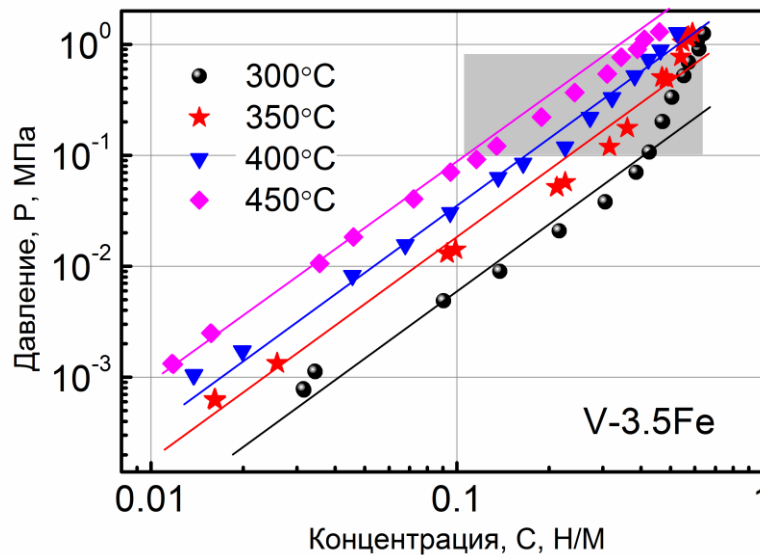


Рисунок 4.6 - РСТ – данные растворимости водорода в сплаве V-3.5ат.%Fe. Прямые линии соответствуют области выполнения закона Сивертса. Выделенная серым цветом P - C область соответствует тому диапазону давлений-концентраций, в котором проводились мембранные эксперименты с образцом V-3.5ат.%Fe (рисунок 4.1).

Следует отметить:

- (1) Значения C_{in} и C_{out} для сплава V-3.5ат.%Fe превышают значения C_{in} и C_{out} для других рассмотренных выше сплавов V-Fe (таблицы 4.1-4.3) и соответствуют довольно концентрированным растворам, особенно при $T=300^\circ\text{C}$. При этом, в отличие от более легированных сплавов, имеет место явное нарушение закона Сивертса (рисунок 4.6). Соответственно, $D_{V-3.5Fe}$ зависит от C , а значит нельзя использовать уравнения (4.1) и (4.3) для нахождения $D_{V-3.5Fe}$.
- (2) Условие $j_s \gg j_p$ (4.8), при котором можно пренебречь эффектами процессов на поверхности, выполняется не вполне удовлетворительно (таблица 4.4), особенно при самой низкой T (300°C). Но всё-таки даже при 300°C , j_s в несколько раз

превосходит j_p и, соответственно, процессы на поверхности пока еще не лимитируют проникающий поток.

(3) В пользу последнего говорит и то, что все изотермы j_p vs $(P_{in}^{0.5} - P_{out}^{0.5})$ являются прямыми из начала координат (рисунок 4.1). Поэтому представляется допустимым сделать численные оценки, пренебрегая влиянием процессов на поверхности, а затем рассмотреть поправки, обусловленные этими процессами на качественном уровне.

4.2.5 «Нефикоподобное» поведение проникающего потока

Характерной особенностью РСТ данных в той P - C области, где исследовался поток сквозь мембрану (на рисунке 4.6 область выделена прямоугольником), является более медленный, чем по закону Сивертса рост C при росте P . Это замедление обусловлено приближением C к насыщению, а именно, к предельному значению, C_{max} в фазе твердого раствора. Для ОЦК сплавов V-Fe во второй главе (а также и V-Pd в работе [73]) C_{max} найдена близкой к таковой для чистого V, для которого $C_{max} \approx 0.7-0.8$ [14]. В этом контексте заслуживает внимания тот, казалось бы, удивительный факт, что в случае переноса водорода в сплаве V-3.5ат.%Fe j_p растёт с ростом P_{in} так, как будто никакого эффекта насыщения по C нет (рисунок 4.1), а именно, j_p продолжает расти пропорционально $(P_{in}^{0.5} - P_{out}^{0.5})$ при том, что концентрация, C_{in} , с ростом P_{in} уже почти не меняется (рисунок 4.6). Это невозможно при выполнении закона Фика, согласно которому $j \sim dC/dx$ ¹

$$j = -D \frac{dC}{dx}, \quad (4.12)$$

что в случае мембраны приводит к

$$j = -D \frac{C_{in} - C_{out}}{L}. \quad (4.13)$$

¹ В ряде работ (например, [83, 130, 131]) законом Фика называют также соотношение подобное (4.12), но в котором D является функцией C ($j = -D(C)dC/dx$). Такое расширенное понимание закона Фика не кажется удачным, поскольку содержанием первого закона Фика является утверждение, что j пропорционален dC/dx , а если D зависит от C , то j не пропорционален dC/dx и значит закон Фика нарушен.

Действительно, зависимость $j_p \sim (P_{in}^{0.5} - P_{out}^{0.5})$ на рисунке 4.7 наглядно демонстрирует «нефикоподобное» поведение. График построен при 300°C из представленных на рисунке 4.1 данных, в то время как C_{in} и C_{out} , соответствующие P_{in} и P_{out} , взяты из данных РСТ данных на рисунке 4.5.

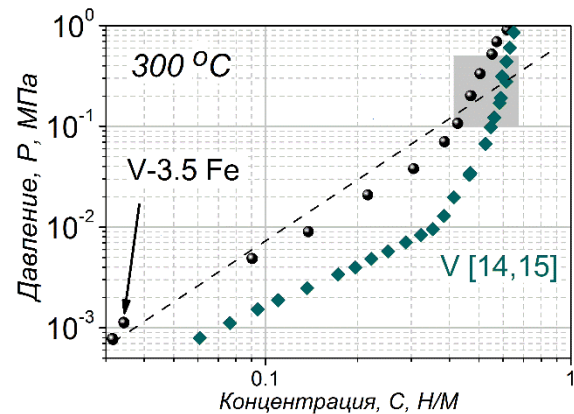
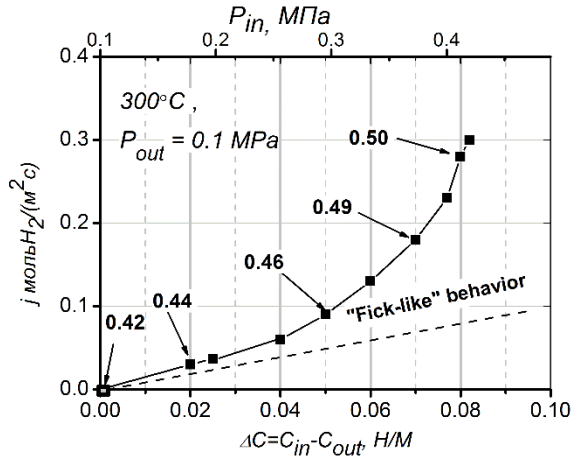


Рисунок 4.7 - Зависимость j_p от разности концентраций растворенного водорода на входной и выходной сторонах мембраны, ΔC , при 300°C . C_{in} (т.к. P_{in}) меняется, в то время как $C_{out} = \text{const}$ (поскольку $P_{out} = \text{const} = 0.1 \text{ МПа}$).

■ экспериментальные значения, взятые из данных, представленных на рисунке 4.1. Значения C_{in} и C_{out} , и соответствующие им P_{in} и P_{out} получены из данных на рисунке 4.6. Цифры со стрелками указывают значения C_{in} на входной стороне мембраны. Пунктирная линия построена в координатах $C_{in} - C_{out}$ в предположении выполнения закона Сивертса

Рисунок 4.8 - $P-C$ изотермы для сплава V-3.5ат.%Fe, и для чистого ванадия при $T=300^\circ\text{C}$. Серым прямоугольником выделена область давлений-концентраций, где исследовался перенос водорода через малолегированный сплав.

Как видно, j_p на самом деле возрастает с $C_{in} - C_{out}$ гораздо быстрее, чем можно было бы ожидать в случае выполнения закона Сивертса (пунктирная линия на рисунке 4.8), где j пропорционален $C_{in} - C_{out}$ в соответствии с уравнением (4.12).

Причина этого феномена, как мы полагаем, лежит в следующем. В случае неидеальных растворов плотность диффундирующего потока, j , уже не описывается уравнением Фика (4.12), решением которого являются уравнения (4.1) и (4.3). В этом случае, согласно представлениям неравновесной термодинамики, j может быть выражен в виде [83, 130, 131]

$$j = -\frac{C}{RT} D(C) \frac{d\mu}{dx}, \quad (4.14)$$

где μ – химический потенциал растворенного в металлах водорода, коэффициент диффузии D может зависеть от C . В равновесии химический потенциал растворенного водорода равен [83, 131]:

$$\mu = RT \ln P^{0.5} + const, \quad (4.15)$$

где P – равновесное давление водорода, соответствующее заданной концентрации растворенного водорода. В однородном материале (металле или сплаве) в изотермических условиях μ может зависеть только от концентрации растворённого водорода, C , и, следовательно, $\frac{d\mu}{dx} = \frac{d\mu}{dC} \frac{dC}{dx}$. Учитывая это и используя (4.15), уравнение (4.14) можно преобразовать к виду

$$j = -D[C(x)] \cdot f[C(x)] \frac{dC(x)}{dx}, \quad (4.16)$$

где f «термодинамический фактор» [83, 130, 131]:

$$f = \frac{d \ln P^{0.5}}{d \ln C(x)}. \quad (4.17)$$

При выполнении закона Сивертса ($C \propto P^{0.5}$), $f=1$ и (4.17) сокращается до вида (4.12), но тем не менее, оно отличается от (4.12) тем, что в области неразбавленных растворов D может зависеть от C (и, соответственно от x).

На рисунке 4.9 (надо бы его перенести в этот раздел) представлена зависимость термодинамического фактора от концентраций растворенного в сплаве V-3.5ат.%Fe водорода при $T=300^\circ\text{C}$ в той P - C области, где исследовался поток сквозь мембрану.

В случае, когда зависимость C от P становится слабее, чем $C \propto P^{0.5}$, то есть в области, близкой к насыщению (рисунок 4.7 и 4.8), f становится больше 1 и это превышение тем больше, чем круче идёт график P от C , приближаясь к максимальному значению C . Таким образом, рост термодинамического фактора, обусловленный отступлением от закона Сивертса, приводит к тому, что j растёт с ростом $\Delta C = C_{in} - C_{out}$ быстрее, чем по закону Фика (4.12). Соответственно, такого рода «нефикоподобное поведение» отнюдь не является специфическим свойством сплава. Напротив, в случае чистого ванадия этот эффект должен быть выражен ещё сильнее [80, 84], поскольку здесь более выражено отступление от закона Сивертса (рисунок 4.8). Как следует из литературных данных, такая особенность поведения $j_p \sim (P_{in}^{0.5} - P_{out}^{0.5})$ в области высоких концентраций C_{in} , несмотря на значительное отступление от закона Сивертса, имеет место и для других сплавов (например для V-Cr-Cu [66]).

Несмотря на приведенное выше объяснение, остается неясным, почему график $j_p \sim (P_{in}^{0.5} - P_{out}^{0.5})$ остается неизменным в области нарушения зависимости $C \sim P^{0.5}$ (рисунок 4.8). Другими словами, непонятно почему j_p «не замечает» изменения поведения $\Delta C = C_{in} - C_{out}$ при росте P_{in} , продолжая расти пропорционально $(P_{in}^{0.5} - P_{out}^{0.5})$ даже в области насыщения, где ΔC много меньше, чем в области выполнения закона Сивертса. Остается неясным физический механизм, отвечающий за компенсацию замедления $\Delta C = C_{in} - C_{out}$ при росте P .

4.2.6 Несивертсовый коэффициент диффузии

С учётом того, что в рассматриваемых условиях стационарный поток j_p является постоянным по координате x , можно каждый из двух сомножителей в уравнении (4.16) заменить на их усреднённые по x значения: $\frac{dC(x)}{dx}$ на $\frac{C_{in} - C_{out}}{L}$ и $D_{nS}[C(x)]$ на $\overline{D_{nS}}$, равное $\overline{D_{nS}} = \bar{f} \cdot D[C(x)]$ при значении \bar{f} , получаемом при некоей средней концентрации \bar{C} : $C_{in} > \bar{C} > C_{out}$. На рисунке 4.9 представлена зависимость термодинамического фактора от концентраций водорода, растворенного в сплаве V-3.5ат.%Fe, при $T=300^\circ\text{C}$ в той P - C области, где исследовался поток сквозь мембрану (см. рисунок 4.8) и $\bar{f} \approx 3$ при \bar{C} , поскольку при $C_{in} = 0.5$, $f \approx 4$, а при $C_{out} = 0.42$, $f \approx 2$. В результате получится выражение (аналогичное уравнению (4.13)) [83, 130]

$$j = -\overline{D_{nS}} \frac{C_{in} - C_{out}}{L}. \quad (4.18)$$

Далее, усредненное значение, $\overline{D_{nS}}$, может быть найдено с использованием уравнения (4.16) из экспериментальных значений плотности проникающего потока j , а также из значений равновесных концентраций C_{in} и C_{out} на входной и выходной стороне мембраны, определяемых из РСТ данных (рисунок 4.6).

На рисунке 4.10 представлены значения проникающих потоков через мембрану из сплава V-3.5ат.%Fe в зависимости от ΔC (аналогичный график см. на рисунке 4.7), и с помощью (4.18), из значений потоков и РСТ данных были найдены коэффициенты диффузии $\overline{D_{nS}}$ в неидеальном растворе водорода в сплаве V-3.5ат.%Fe. Как можно видеть, $\overline{D_{nS}}$, при проникающем потоке H_2 через мембрану из сплава V-3.5ат.%Fe и давлениях на входной и выходной сторонах мембраны 0.4 и 0.1 МПа в несколько раз превышает коэффициент диффузии в чистом ванадии [14].

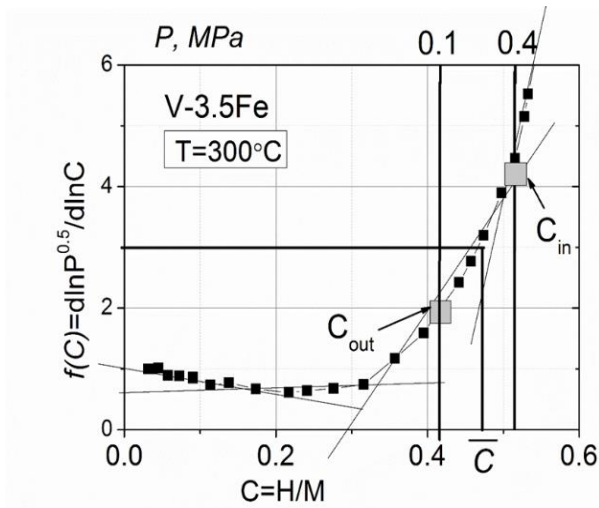


Рисунок 4.9 - Зависимость термодинамического фактора от концентрации водорода в ОЦК сплаве V-3.5ат. %Fe

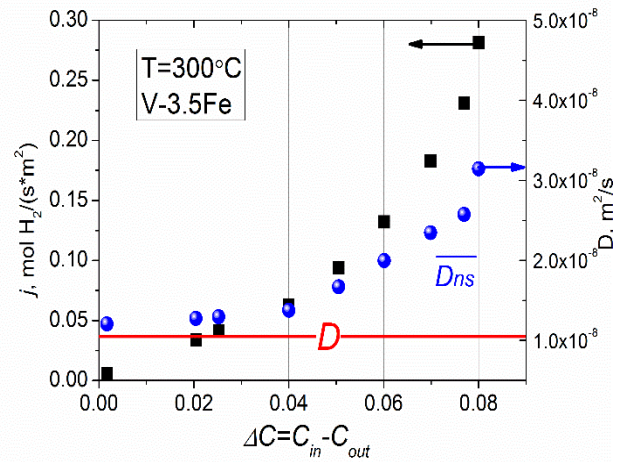


Рисунок 4.10 - Зависимость плотности проникающего потока j через мембрану Pd-(V-3.5ат. %Fe)-Pd от ΔC , зависимость \overline{D}_{ns} от ΔC в ОЦК сплаве V-3.5ат. %Fe.

Из данных $j_p(T)$, представленных на рисунке 4.5 зависимость \overline{D}_{ns} от T может быть найдена при фиксированных давлениях на входе и на выходе мембраны (0.4 МПа и 0.1 МПа, соответственно) [83, 130]:

$$\overline{D}_{ns}(T) = -j_p(T) \frac{L}{C_{in}(T) - C_{out}(T)}, \quad (4.19)$$

где $C_{in}(T)$ и $C_{out}(T)$ считаются равновесными концентрациями при соответствующих давлениях 0.4 МПа и 0.1 МПа. Определить значения концентраций при данных давлениях возможно из РСТ данных, представленных на рисунке 4.8.

Найденная таким образом зависимость \overline{D}_{ns} от T представлена на рисунке 4.11 и \overline{D}_{ns} имеет выраженную обратную температурную зависимость (при снижении температуры становясь значительно больше) коэффициента диффузии водорода в чистом ванадии в случае разбавленных растворов.

Значения D для случая идеального раствора (выполнение закона Сивертса), были получены из величин \overline{D}_{nS} с помощью уравнения (4.16) при $f = 1$. Из представленных данных на рисунке 4.11 и можно оценить разницу в коэффициентах диффузии водорода в идеальном и неидеальном растворе. На рисунке 4.3 представлена зависимость $D_{V-3.5Fe}$ от T для сравнения с другими ОЦК-сплавами V-Fe, а также с $D_V(T)$ для чистого ванадия.

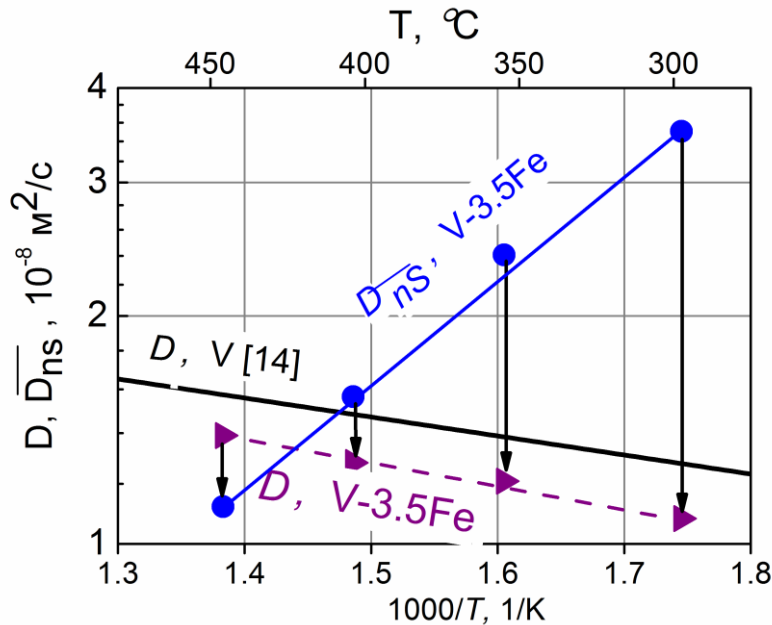


Рисунок 4.11 - Температурная зависимость коэффициента диффузии водорода в ОЦК-сплаве V-3.5ат.%Fe при постоянных давлениях на входной и выходной стороне мембраны ($P_{in}=0.4$ МПа, $P_{out}=0.1$ МПа).

- усредненные значения коэффициентов диффузии \overline{D}_{nS} водорода в сплаве V-3.5ат.%Fe для концентрированных растворов, найденные из значений j_p (рисунок 4.4) и PCT данных (рисунок 4.6) с помощью (4.16));
- ожидаемые значения коэффициентов диффузии водорода в ОЦК-сплаве V-3.5ат.%Fe в случае выполнения закона Сивертса, найденные с использованием уравнения (4.16) и представленные на рисунке (4.3), в аналитической форме имеют вид:

$$D_{V-3.5Fe} = 3.7 \times 10^{-8} \exp\left(-\frac{6000 \text{ Дж/моль}}{RT}\right) \text{ м}^2/\text{с}, \quad (4.20)$$

Сплошная линия на рисунке 4.11 - температурная зависимость коэффициента диффузии в чистом ванадии, полученная из литературных данных [14]. Как продемонстрировано на рисунке 4.3, значения $D_{V-3.5Fe}$ и температурная зависимость $D_{V-3.5Fe}(T)$, ожидаемо близки к значениям D_V и температурной зависимости $D_V(T)$ для чистого ванадия в температурном диапазоне 300 - 450°C [14-16]. Пунктирной линией на рисунке 4.11 представлена температурная зависимость коэффициента диффузии водорода в идеальном растворе V-3.5Fe (уравнение (4.20)).

4.2.7 Роль процессов на поверхности каталитического покрытия

Как показано в таблице 4.5, j_s в несколько раз превышает экспериментальные значения j_p даже при самой низкой температуре (300°C), поэтому мы и не учитывали роль процессов на поверхности для упрощения расчетов. Соответственно, C_{in} и C_{out} рассматривались как концентрации, находящиеся в равновесии с газовой фазой при давлениях P_{in} и P_{out} , и благодаря этому, C_{in} и C_{out} можно было найти по данным РСТ.

Тем не менее, процессами на поверхности можно пренебречь, при выполнении (4.8), в то время как следует из данных таблицы 4.4, особенно при $T=300^\circ\text{C}$, неравенство $j_s \gg j_p$ не является верным. Возникает вопрос: какую же роль процессы на поверхности играют в случаях неидеальных растворов систем металл-водород?

На самом деле, наблюдаемое «нефикоподобное» поведение несколько искажено влиянием процессов на поверхности, и если бы влияние стадий диссоциативной адсорбции и ассоциативной десорбции являлось ничтожно малым, эффекты неидеального раствора проявлялись бы даже сильнее, чем наблюдаемые на рисунках 4.9 и 4.10. Действительно, в случае выполнения неравенства (4.8), экспериментально измеренный j_p был бы больше для каждого значения ΔC , и в результате график $j_p(\Delta C)$ был бы выше и круче, чем показанный на рисунке 4.7. По тем же причинам, рост $\overline{D_{ns}}$ с уменьшением T (рисунок 4.11) был бы еще более

выраженным, если бы процессы на поверхности не влияли бы на перенос водорода в мембране из сплава V-3.5Fe.

4.3 Обобщение экспериментальных результатов. Оптимальное содержание легирующего элемента в ОЦК сплавах V-Fe для изготовления водородопроницаемых мембран.

Температурные зависимости коэффициентов диффузии водорода $D_{V-kFe}(T)$ и констант проницаемости $(KD)_{V-kFe}$ для исследованных сплавов V-kFe представлены на рисунках 4.3 и 4.12, соответственно. Зависимость D_{V-kFe} от содержания легирующего элемента представлена на рисунке 4.12.

Прежде всего видно (рисунок 4.3), что коэффициент диффузии водорода в ОЦК сплавах V-kFe не слишком сильно снижается по сравнению с таковым в чистом V (при том, что D_V – рекордный среди всех металлов при $T \leq 500^\circ\text{C}$). Это снижение заметней при снижении T (рисунок 4.3) и росте уровня легирования k , но даже при минимальной $T = 300^\circ\text{C}$ и максимальном k (13.1ат%) отношение $D_{V-13.1Fe}/D_V$ составляет не менее 0.3. Таким образом, снижение константы проницаемости (рисунок 4.12) происходит главным образом за счет эффективного снижения растворимости водорода (а это является целью легирования).

В работе [86] сообщалось что экспериментально измеренная диффузионная способность водорода (или подвижность) в сплавах V-7.5ат.%Fe и V-10ат.%Fe в диапазоне 300°C – 400°C оказалась выше, чем в чистом V. Наши результаты не подтверждают этот феномен, а наоборот демонстрируют монотонное уменьшение коэффициента диффузии водорода в сплаве при увеличении содержания Fe (рисунок 4.3) аналогично тому, что было обнаружено при легировании V другими элементами (например, Pd [73], Ni [67,76], Al [60] и Cr [64, 74]). Особенно примечательно, как показано на рисунке 4.13, практически одинаковое влияние Fe и Pd на коэффициент диффузии водорода в бинарных ОЦК сплавах V, несмотря на большую разницу химических свойств элементов и их взаимодействию с

водородом. Кроме того, Fe и Pd практически одинаково влияют на растворимость водорода в ОЦК сплавах V [73,86].

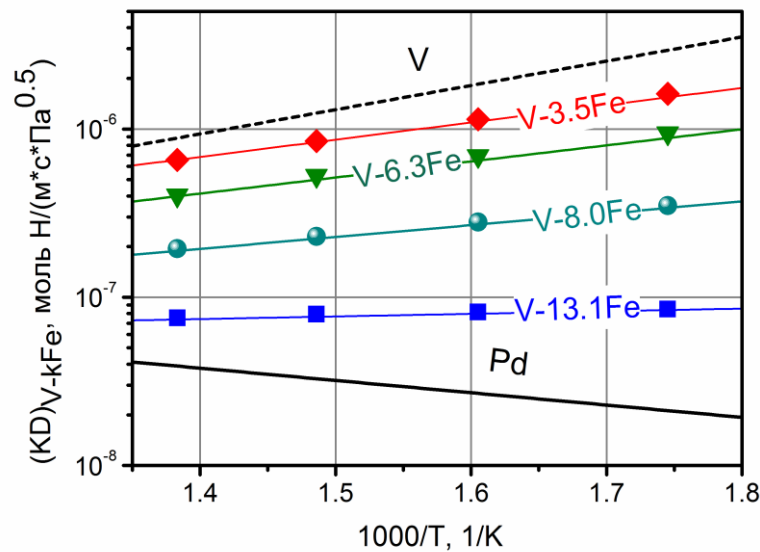


Рисунок 4.12 - Температурная зависимость константы проницаемости для ОЦК-сплавов V-kFe, $(KD)_{V-kFe}$, и в чистых ванадии и палладии V и Pd, $(KD)_V$ и $(KD)_{Pd}$ [14].

Рассмотрим полученные значения D_{V-kFe} (рисунок 4.3) с точки зрения их корректности. Как обсуждалось выше, некоторые факторы усложняют определение значений $D_{V-kFe}(T)$ из значений измеренного потока водорода j_p через исследуемые мембраны и могут повлиять на их надежность. Однако в случае переноса через мембрану Pd-(V-13.1ат.%Fe)-Pd было продемонстрировано, что роль всех этих факторов незначительна (раздел 4.2.1), и поэтому данные по $D_{V-13.1Fe}(T)$ представляются вполне надежными.

С другой стороны, коэффициенты диффузии в сплаве V-13.1ат.%Fe и в чистом V [14] образуют довольно узкий коридор на аррениусовском графике (рисунок 4.3). Вполне логичным было бы ожидать, что значения коэффициента диффузии для сплавов V-kFe с $0 < k < 13.1$ ат.% будут находиться в пределах этого коридора, и тот факт, что они фактически попадают в него, дает дополнительный аргумент в пользу надежности их вычислений из экспериментальных данных.

Еще одним аргументом в пользу корректности полученных данных является то, что они образуют правильную последовательность, а именно, согласно экспериментальным данным (уравнения (4.9)–(4.11), (4.20) прямые линии на рисунке 4.3), полученные коэффициенты диффузии могут быть описаны выражением

$$D_{V-kFe} = D_{V-kFe}^* \exp\left(-\frac{(E_D)_{V-kFe}}{RT}\right), \quad (4.21)$$

в котором чем выше уровень легирования, k , тем больше как предэкспоненциальный множитель - D_{V-kFe}^* , так и энергия активации $(E_D)_{V-kFe}$ (значения D_{V-kFe}^* и $(E_D)_{V-kFe}$ даны в таблицах 4.1 – 4.3).

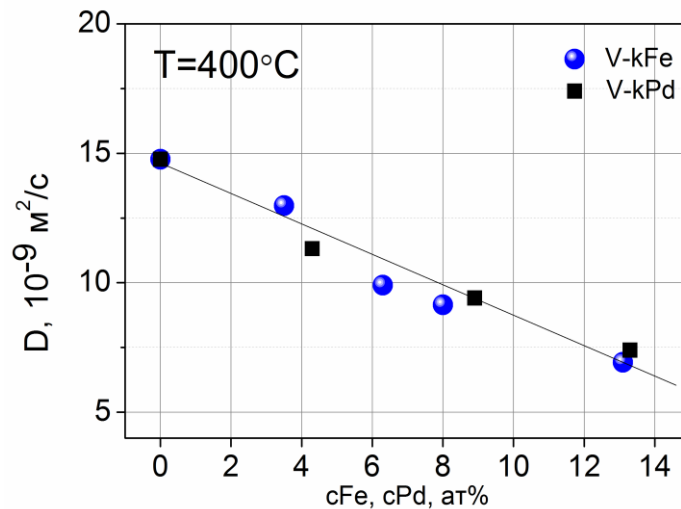


Рисунок 4.13 - Зависимость коэффициента диффузии D от содержания легирующего элемента k , для ОЦК-сплавов V- k Fe и V- k Pd [84] при 400°C.

На рисунке 4.12 в аррениусовских координатах представлены $(KD)_{V-kFe}$, они имеют обратные температурные зависимости, которые становятся более выраженными при уменьшении степени легирования. Особое внимание стоит обратить на тот факт, что проникающий поток через все исследованные мембраны, j_p , практически не зависит от T (рисунки 4.2, 4.4 и 4.5), в то время как константа проницаемости $(KD)_{V-kFe}$ имеет обратную зависимость от температуры

(рисунок 4.12). Независимость j_p от T получается, возможно, из-за результирующего влияния как стадии диссоциативно-ассоциативных процессов, так и прямой температурной зависимости $(KD)_{Pd}$ в чистом Pd. (см. уравнение (4.1)). Температурную зависимость константы транскристаллического переноса можно выразить в виде

$$(KD)_{V-kFe} \propto \exp - \frac{(\Delta H + E_D)_{V-kFe}}{RT}, \quad (4.22)$$

где ΔH энтальпия растворения водорода в ОЦК-сплаве V-Fe. В соответствии с (4.21) и (4.22), значения $(E_D)_{V-kFe}$ были найдены из температурных зависимостей на рисунке 4.3, ΔH_{V-kFe} из экспериментальных данных второй главы, в итоге автором работы построена энергетическая диаграмма системы H_2 -V-kFe, которая представлена на рисунке 4.14. Очевиден рост энтальпии растворения ΔH_{V-kFe} и барьера диффузии $(E_D)_{V-kFe}$ с увеличением содержания легирующего элемента в ванадии. Соответственно, энергия активации транскристаллического переноса атомов H через ОЦК-сплавы V-kFe $(\Delta H + E_D)_{V-kFe}$ также возрастает. Тем не менее, даже в случае сплава с максимальным содержанием Fe (13.1 ат.%) уровень $(\Delta H + E_D)_{V-kFe}$ остается ниже 0 и существенно ниже, чем в случае чистого палладия, т.е. $(\Delta H + E_D)_{Pd}$.

На основании полученных экспериментальных данных для K_{V-kFe} , D_{V-kFe} и $(KD)_{V-kFe}$, а также принимая во внимание, что концентрацию водорода, растворенного в ОЦК сплавах V-Fe можно найти, используя выражение (3.2) вплоть до концентраций $C \approx 0.4$ Н/М зависимость концентрации водорода, растворенного на входной стороне мембран в зависимости от давления водорода на входной стороне мембраны. На рисунке 4.15 сплошными линиями обозначены зависимости плотности проникающего потока водорода через мембраны из ОЦК сплавов V-Fe от давления водорода на входной стороне мембраны, пунктирными – зависимости концентрации водорода, растворенного на входной стороне мембран от давления водорода на входной стороне мембраны, рассчитанные при температуре $T=400^\circ\text{C}$.

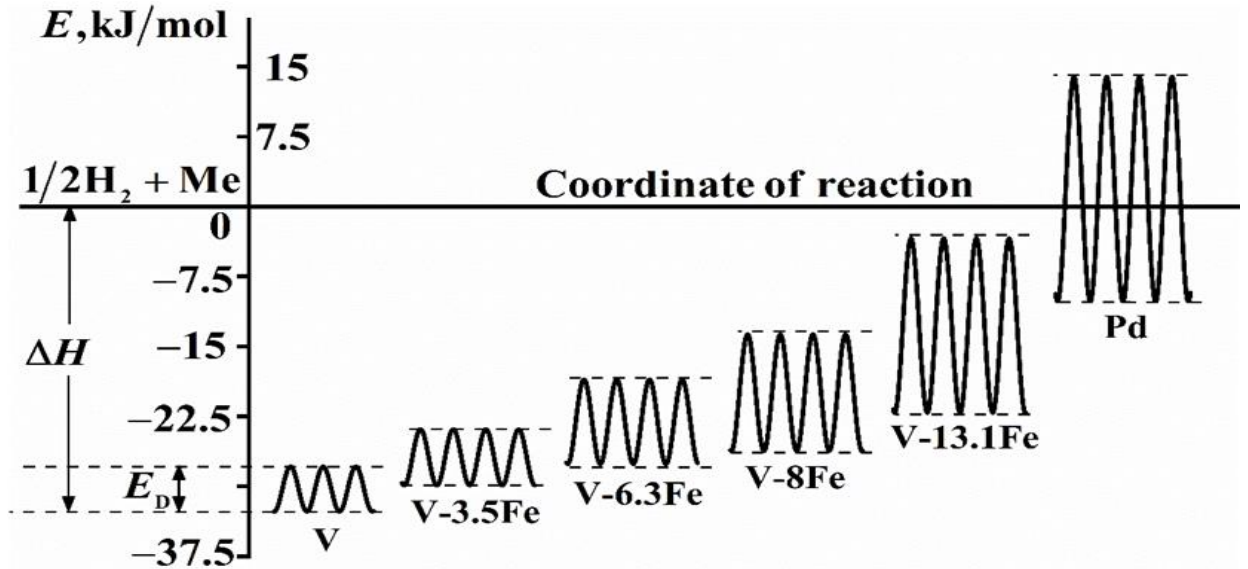


Рисунок 4.14 - Потенциальная диаграмма для систем водород – сплавы $H_2-(V-kFe)$ а также систем H_2-V и H_2-Pd [14]. За нулевой уровень энергии принята энергия атома в молекуле H_2 . Энтальпия растворения, ΔH , и барьер диффузии, E_D для чистого V отображены на рисунке для сравнения [132].

Пунктирные линии черного цвета отображают значения концентраций водорода, растворенного на входной стороне мембраны, выполненной из ОЦК сплава V–6.3ат.%Fe, красного цвета для V–8.0ат.%Fe и синего цвета для V–13.1ат.%Fe. Как можно видеть, что риск водородного охрупчивания при температуре $T=400^\circ C$ для мембраны из сплава V–6.3ат.%Fe наступает при давлении водорода на входной стороне мембран чуть меньшем чем 0.6 МПа, как это показано на рисунке 4.15, в то время как для мембраны из сплава V–8.0ат.%Fe этот риск возможен при давлении ≈ 1.0 МПа.

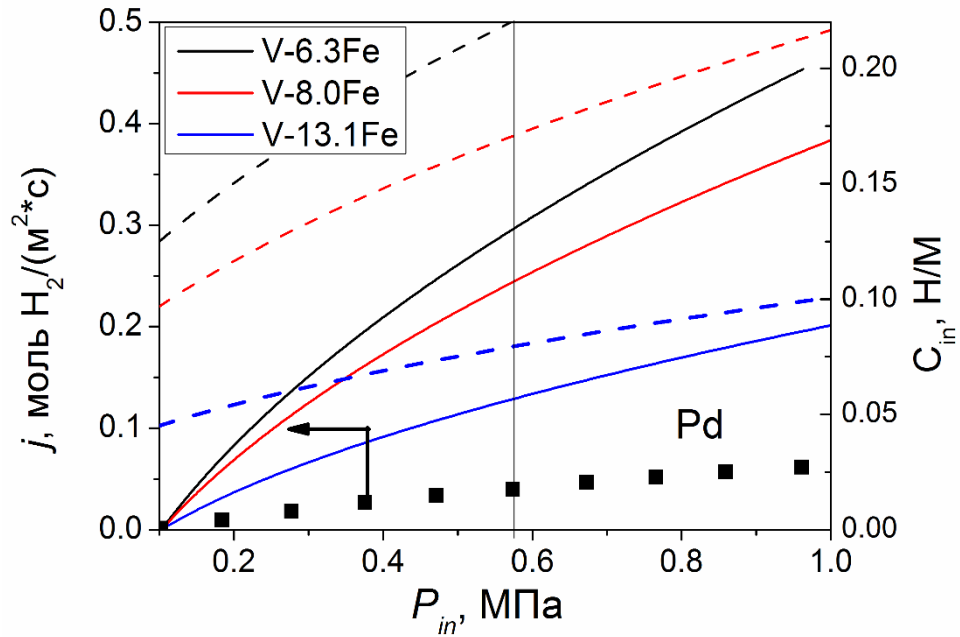


Рисунок 4.15 Рассчитанные зависимости плотности потока водорода, проникающего через мембраны, а также концентрации абсорбированного на входной стороне мембран водорода, выполненные из ОЦК сплавов V-Fe с содержанием железа 6.3, 8.0 и 13.1 ат.% при температуре $T=400^{\circ}\text{C}$. Для сравнения производительности мембран также приведены значения плотности проникающего потока водорода через палладиевую мембрану аналогичной толщины [88] в виде квадратных символов.

Сравнение величин плотности проникающего потока водорода через мембраны из ОЦК сплавов V-Fe с содержанием железа 6.3, 8.0 и 13.1 ат.% с таковой для палладиевой мембраны аналогичной толщины демонстрируют, что при давлении водорода на входной стороне мембран 0.6 МПа мембрана из сплава V–13.1 ат.% Fe в ≈ 3 раза, а мембрана из сплава V–8.0 ат.% Fe почти в 6 раз будет обеспечивать большую производительность чем палладиевая мембрана [88].

Таким образом, для минимизации риска водородного охрупчивания в условиях эксплуатации металлических мембран оптимальное содержание легирующего элемента в ОЦК сплавах V–Fe должно составлять от 7.0 до 13.1 ат.%.

Выводы к главе 4

1. Установлено, что проникающий поток водорода через мембраны Pd-(V-*kFe*)-Pd в диапазоне температур 300 - 450°C и давлений 0.1-0.8 МПа значительно превышает поток водорода через палладиевую мембрану аналогичной толщины.

2. Установлено, что легирование ванадия железом снижает скорость транскристаллического переноса водорода преимущественно за счет снижения константы растворимости водорода K_{V-kFe} и в меньшей мере за счет уменьшения коэффициента диффузии D_{V-kFe} в ОЦК сплавах V-*kFe* по сравнению со значениями K_V и D_V в чистом ванадии в диапазоне температур 300 - 450°C.

3. Легирование ванадия железом приводит к увеличению энергии активации коэффициента диффузии в ОЦК сплавах V-Fe, однако в диапазоне температур 300 - 450°C значения коэффициентов диффузии водорода в указанных сплавах и в чистом ванадии соизмеримы.

4. Проникающий поток H_2 через мембраны из ОЦК сплавов V-Fe (а также через мембрану из чистого ванадия) при росте давления на входной стороне растет пропорционально $(P_{in}^{0.5} - P_{out}^{0.5})$ независимо от того, является ли раствор водорода в материале мембраны идеальным или нет.

5. В диапазоне давлений 0.1-0.8 МПа и при температуре $T=300^\circ\text{C}$ и выше, стадия транскристаллического переноса водорода через материал мембраны Pd-(V-*kFe*)-Pd определяет величину проникающего потока.

6. Данные по растворимости водорода в сплавах V-Fe (PCT – зависимости и константа Сивертса, $K(T)$) дополнены экспериментальными данными по коэффициентам диффузии $D(T)$ в сплавах V-Fe. Таким образом, получена вся совокупность данных, необходимых для выбора степени легирования ванадия железом расчёта и для оптимальной производительности мембран Pd-(V-Fe)-Pd в конкретных условиях эксплуатации» оптимизации мембран в диапазоне давлений водорода 0.1-0.8 МПа и диапазоне температур 350 - 450°C. Для минимизации риска разрушения мембраны рекомендуется использовать ОЦК сплав V-Fe с содержанием легирующего элемента 7.0-13.1 ат. %.

ГЛАВА 5 ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ЗАЩИТНО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ 5 ГРУППЫ

Как уже было сказано в литературном обзоре диссертации, мембраны из ОЦК сплавов металлов 5-ой группы должны иметь покрытие на входной и выходной стороне, обеспечивающее каталитическое разложение молекул H_2 и защиту материала мембраны от коррозии, но не препятствующее при этом транспорту водорода сквозь мембрану. Этим требованиям удовлетворяет покрытие из палладия или его сплавов толщиной не более нескольких микрон [46, 53-55, 59-62, 106]. В разделе 4.1. приведены предельные случаи, которые наблюдаются, когда поток определяется одной лишь стадией, в то время как влияние других стадий на перенос второстепенно. При существенном замедлении каталитических процессов на палладиевом покрытии, стадия диссоциативно-ассоциативных процессов может полностью определять поток H_2 через трехслойную мембрану. Кинетика процессов на поверхности каталитического покрытия может значительно замедляться, например, в следствии термического разрушения тонкопленочного каталитического покрытия. С другой стороны, воздействие температуры приводит к процессу взаимной диффузии между материалом подложки и материалом покрытия и проникающий через мембрану поток может опережаться диффузией атомов водорода в новообразованном сплаве. В данной главе приводятся экспериментальные результаты по длительному воздействию постоянных температур на проникающий поток водорода через мембраны на основе ванадия с палладиевым покрытием микронной толщины.

5.1 Термическая деградация каталитического покрытия

Снижение проникающего потока H_2 через трехслойную мембрану наблюдается при воздействии высоких температур из-за ускорения как минимум

двух процессов: диффузионного перемешивания материалов покрытия и подложки (для поликристаллов это сложный комбинированный процесс) [108, 111] и изменения морфологии покрытия, которое может быть вызвано его термическим разрушением [107, 108]. Совокупность перечисленных процессов может приводить к резкому снижению скорости транскристаллического переноса водорода и замедлению кинетики диссоциативных/ассоциативно процессов на поверхности покрытия, что может привести к радикальному снижению проникающего потока через трехслойную мембрану.

Для практического использования таких трехслойных мембран важно определить тот диапазон температур, при работе в котором срок службы мембран будет удовлетворять требованиям их эксплуатации. В данной главе описываются результаты долговременных испытаний мембран из ОЦК-сплавов ванадия с палладиевым покрытием на предмет их термостабильности при длительном воздействии постоянных температур.

Изменение морфологии палладиевого покрытия при термическом воздействии. Препятствием на пути использования мембран с Pd покрытием является термическая деградация палладиевого покрытия, ведущая к необратимому снижению проникающего потока H_2 через мембрану. Одной из причин термической деградации палладиевого покрытия является его термическое разрушение: покрытие становится пористым, и в местах разрушения обнажается подложка мембраны – металл 5 группы [107, 108].

В работе [107] приведены результаты по исследованию термостабильности Pd покрытий различных толщин, нанесенных на холоднокатаную фольгу из ниобия, в диапазоне температур 420-1000°C. Для покрытия толщиной 0.25 мкм уже при $T=450^\circ C$ во время прогрева на воздухе наблюдается изменение морфологии за относительно малое время (30 мин), при более высоких температурах покрытие приобретает губчатую консистенцию, которая сохраняется при дальнейшем росте температуры до 1000°C. При воздействии температуры $T=500^\circ C$ в течении 30 минут морфология толщиной 1 мкм покрытия меняется, а при $T>500^\circ C$, скорость

термического разрушения одинакова как покрытия толщиной 0.25 мкм, так и для покрытия толщиной 1 мкм [107].

Образование интерметаллида между металлами 5 группы и палладиевым покрытием. Другой основной причиной термической деградации каталитического Pd покрытия называют процесс взаимной диффузии между металлами покрытия и подложки [111, 119, 133, 134]. Возможно, одной из первых известных работ посвященной исследованию влияния температуры на проникающий поток через Pd-V мембрану является работа Эдланда и Маккарти [111]. При $T=700^{\circ}\text{C}$ за 20 часов выдержки мембраны ее проницаемость по H_2 снизилась почти на 2 порядка (слой палладия мембраны располагался на входной стороне мембраны, слой ванадия на выходной, оба слоя имели толщину 25 мкм, выходное давление – высокий вакуум). Анализ элементного состава поперечного сечения мембраны после испытаний показал появление выраженного «хвоста распределения» ванадия в слое палладия с максимальной концентрацией ванадия в приграничной области между V слоями Pd до 30 ат.%. Согласно фазовой диаграмме [71, 135], при содержании Pd в V более 20 ат.% при $T \leq 815^{\circ}\text{C}$ образуется фаза Pd_3V , и с большой вероятностью, при столь высокой концентрации Pd в V образовался этот интерметаллид. К сожалению, на сегодняшний день отсутствуют работы по исследованию растворимости и диффузии водорода в фазах Pd_3V и Pd_2V .

Сакамото и Фланаган систематически исследовали растворимость водорода в твердых растворах Pd-V и обнаружили, что в ГЦК сплаве Pd-10ат.%V растворимость водорода снижена по сравнению с чистым Pd почти на порядок при $T = 400^{\circ}\text{C}$ [136]. Что касается диффузии водорода, то в сплаве Pd-10ат.%V энергия активации диффузии в 2 раза выше, по сравнению с таковой в чистом палладии, как утверждается в работе [137].

Поскольку в работе [111] исследование проводилось при достаточно высокой температуре, при которой скорость процесса взаимной диффузии между V и Pd становится заметной, в случае же эксплуатации металлических мембран ($T = 400 - 500^{\circ}\text{C}$) скорость данного процесса становится незначительной и не может определять процесс термической деградации покрытия [138]. Либо, если

интерметаллид Pd_3V образуется, он должен обладать ярко выраженными барьерными свойствами, но как было ранее сказано, на сегодняшний день не найдено опубликованных экспериментальных данных по взаимодействию данного интерметаллида с водородом.

Здесь интерес представляет результаты работы [119], где исследовался поток H_2 через мембрану из ОЦК-сплава V-5ат.%Cr-5ат.%Al, покрытую с обеих сторон слоями Pd толщиной 1 мкм. За 500 часов выдержки при $T=400^\circ C$ проникающий поток снизился более чем в 2 раза, а исследование элементного состава покрытия после эксперимента показало не только рост концентрации V, но и образование новой фазы Pd_3V в палладиевом покрытии!

В работе [134] была подробно исследована термическая деградация Pd покрытия, осажденного с помощью магнетрона на танталовую мембрану при температурах $T = 450-650^\circ C$. В данной работе эксперимент проводился с достаточно толстостенными мембранами (см. пункт 1.4), что позволяет корректно описывать перенос водорода через мембрану без рассмотрения процессов на поверхности. Воздействие указанных температур привело одновременно к изменению морфологии покрытия и к образованию интерметаллида Pd_3Ta в слое покрытия из чистого Pd толщиной 0.4 мкм. Важным результатом в работе [134] является демонстрация процесса взаимной диффузии Ta и Pd как в объеме кристаллов, так и по границам зерен, который протекает с большей скоростью по сравнению с диффузией в объеме кристалла по вакансионному механизму.

Анализируя экспериментальные данные работы [119], предварительно можно заключить, что легирующие элементы в ОЦК сплавах металла 5 группы принципиально не влияют на процессы интердиффузии между материалом подложки и материалом покрытия: при практически одинаковых условиях за времена одного масштаба образуются интерметаллиды как в случае подложки из чистого металла 5 группы, так и в случае подложки из ОЦК сплава металла 5 группы.

Одной из идей повышения термостабильности палладиевого покрытия является создание барьерного слоя между покрытием и подложкой, который, во-

первых, должен предотвращать процесс взаимной диффузии, во-вторых, мало влиять на перенос водорода через мембрану. В работе Эдланда и Маккарти [111] в качестве барьерного слоя предлагается использовать пористую керамику из Al_2O_3 , в работе Нозаки, Хатано и др. предлагается использовать тонкий слой HfN [139]. В работе [139] предлагается использовать карбид молибдена как барьерный слой. Однако, использование барьерных слоев толщиной даже в несколько нанометров существенно снижает проникающий поток водорода через мембрану [139, 140].

Другой идеей повышения термостабильности палладиевого покрытия является предварительная термическая обработка материала подложки (мембраны) с целью уменьшить площадь межзеренных границ и таким образом, уменьшить влияние процесса взаимной диффузии между материалом покрытия и подложки [138, 141].

В работе [141] приводятся данные по состоянию палладиевого покрытия, осажденного на холоднокатаную и отожженную ниобиевые подложки, которые демонстрируют большую термостойкость покрытия на отожженных подложках. К сожалению, время термического воздействия в ходе эксперимента было слишком малым (30 минут) и для подтверждения данного метода по увеличению термостабильности покрытия требуются дополнительные исследования.

5.2 Эксперимент по изучению термостабильности защитно-каталитического палладиевого покрытия

Согласно сказанному выше, термостабильность каталитического палладиевого покрытия на подложках-мембранах из металлов 5 группы исследовалась при температурах $T > 400^\circ C$. Столь высокие температуры за недопустимо малое для эксплуатации палладиевых мембран время приводят к многократному снижению проникающего потока через мембраны. Поскольку в литературе практически отсутствуют данные по изучению термостабильности при температурах $T \leq 400^\circ C$, значительный интерес представляет исследование термостабильности мембран из ОЦК сплавов ванадия, покрытых палладием при

температурах $T \leq 400^\circ\text{C}$. Что касается ограничения по нижней температуре, то нежелательным является эксплуатация мембран с палладиевым покрытием при температурах ниже 300°C , поскольку, как уже было сказано в пункте 1.4.2 при столь низких температурах кинетика процессов абсорбции-десорбции сильно замедлена и процессы на поверхности будут определять проникающий поток H_2 через мембрану (см. уравнение (4.5)).

5.2.1 Образцы и процедура проведения эксперимента

Описание испытуемых образцов-мембран представлено во второй главе. Испытуемые мембраны выдерживались при постоянных температурах $T = 300^\circ\text{C}$, 350°C и 400°C в течении длительного (до 18000 часов) времени в атмосфере инертного газа (азот). Периодически (через каждые 24-48 часов) проводилась процедура определения проникающего потока H_2 через мембраны. Более подробно процедура проведения эксперимента и экспериментальный стенд описаны в главе 2.

5.3 Результаты эксперимента

5.3.1 Поток H_2 через мембрану Pd-(V-9.0ат.%Pd)-Pd в течении эксперимента по термостабильности каталитического покрытия

На рисунке 5.1. представлены значения j_p при $P_{in} = 0.6$ МПа и $P_{out} = 0.1$ МПа через мембраны №1 и №2 в зависимости от времени выдержки мембран. И хотя представлены всего 2 температуры, можно заметить выраженную температурную зависимость скорости снижения проникающего потока через исследуемые мембраны, которая поможет в дальнейшем оценить срок эксплуатации мембран из ОЦК ванадиевых сплавов с палладиевым покрытием.

На рисунке 5.2 представлены зависимости j_p от $(P_{in}^{0.5} - P_{out}^{0.5})$ для мембраны №2 при $P_{out} = 0.1$ МПа в различные моменты времени выдержки мембраны: 5, 170, 650 и 1300 часов.

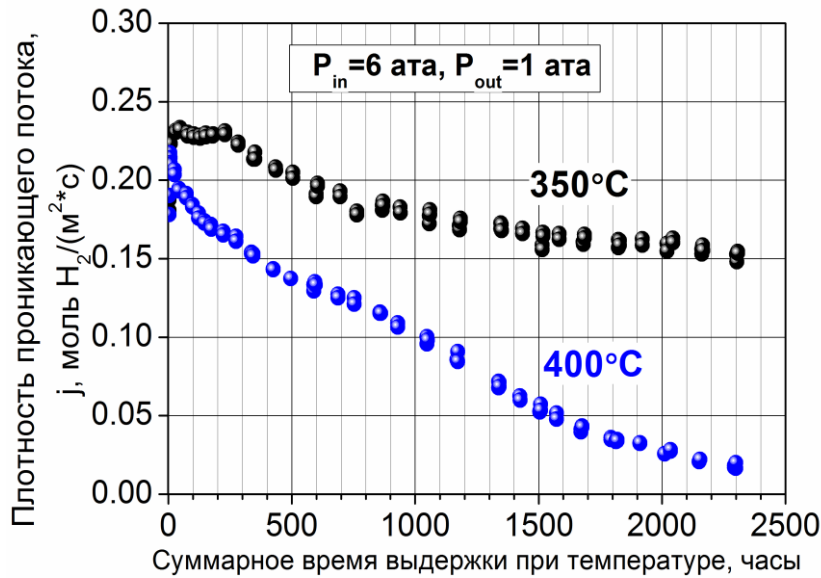


Рисунок 5.1 - Плотность проникающего потока H_2 через мембраны №1 и №2 в течение времени выдержки мембран при $T=350^\circ\text{C}$ и 400°C .

Как уже было сказано в 4 главе, два фактора могут усложнить анализ экспериментальных данных, представленных на рисунке 5.2: (1) диссоциативно/ассоциативные процессы на поверхности палладиевого покрытия, которые усложняют определение параметров, ответственных за транскристаллический перенос H в сплаве, и (2) высокая концентрация растворенного водорода C в исследованном сплаве). Из РСТ-данных системы H_2 - V - κ Pd, представленных в работе [73], следует, что закон Сивертса выполняется далеко за пределами области разбавленных растворов для всех ОЦК сплавов V - κ Pd, в случае содержания Pd $\kappa \geq 5.0$ ат.% при $T=400^\circ\text{C}$. Что касается первого фактора, то при $T=400^\circ\text{C}$ для мембраны Pd-(V-9.0ат.%Pd)-Pd с известными толщинами слоев неравенство (4.2) удовлетворительно выполняется и таким образом, оба фактора, усложняющие анализ экспериментальных данных, играют малую роль.

Экспериментальные изотермы, представленные на рисунке 5.2, в координатах $(P_{in}^{0.5} - P_{out}^{0.5})$ при временах выдержки 5, 170 и 650 часов удовлетворительно аппроксимируются прямыми линиями, идущими от начала координат для всех исследованных сплавов. На рисунке 5.3 представлены

экспериментальные изотермы в тех же координатах ($P_{in}^{0.5} - P_{out}^{0.5}$), но уже при временах выдержки 1300, 1700 и 2300 часов. Представленные на рисунке 5.3 изотермы j_p от ($P_{in}^{0.5} - P_{out}^{0.5}$) несколько хуже аппроксимируются прямыми линиями по сравнению с изотермами, представленными на рисунке 5.2, но тем не менее в первом приближении они лучше описываются уравнением (4.3) нежели (4.5).

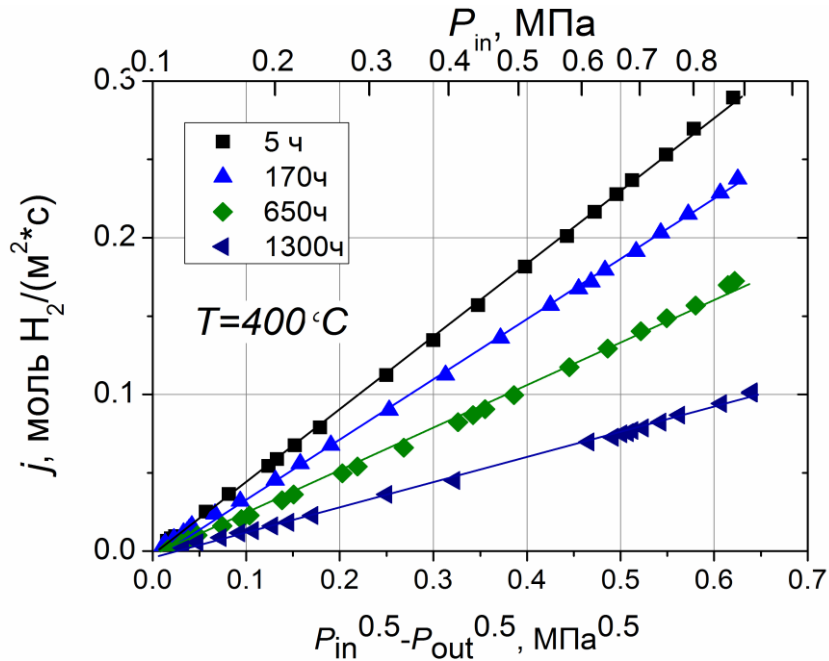


Рисунок 5.2 - Значения плотности проникающего потока H_2 через мембрану Pd-(V-9.0ат.%Pd)-Pd построенные в координатах $(\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}})$ при $P_{out} = \text{const} = 0.1$ МПа и температуре $T = 400^\circ\text{C}$, при временах выдержки мембраны 5, 170, 650 и 1300 часов.

Особенность поведения изотерм j_p в координатах $(\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}})$, (см. рисунки 5.2 и 5.3) косвенно указывает на то, что проникающий поток водорода через мембраны из исследуемых ОЦК сплавов V определяется преимущественно стадией переноса растворенного водорода в материале мембраны (т.е. константой скорости проницаемости $K_{V-кMe} \cdot D_{V-кMe}$) при всех условиях нашего эксперимента, в то время как диссоциативные/ассоциативные процессы на поверхности палладиевого покрытия играют меньшую роль. Из этого факта следует, что первопричиной снижения потока H_2 в течении выдержки мембраны при

температуре $T=400^{\circ}\text{C}$ является существенное снижение скорости транскристаллического переноса водорода, вероятно, на стадии переноса через новообразованный сплав Pd-V. Согласно литературным данным [136, 137], скорость транскристаллического переноса водорода в ГЦК решетке разупорядоченных сплавов Pd-V существенно ниже по сравнению со скоростью в решетке чистого Pd.

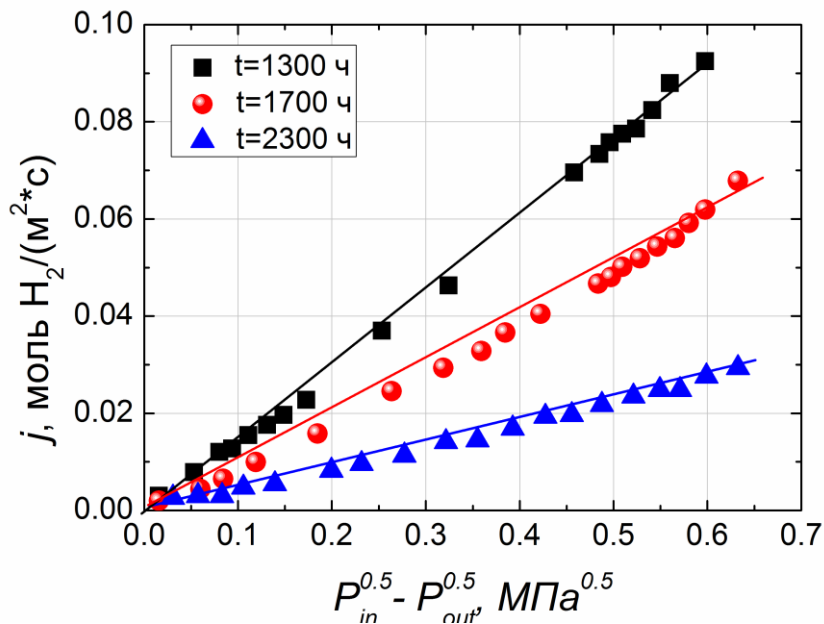


Рисунок 5.3 - Значения плотности проникающего потока H_2 через мембрану Pd-(V-9.0ат.%Pd)-Pd построенные в координатах $(\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}})$ при $P_{out} = \text{const} = 0.1$ МПа и температуре $T=400^{\circ}\text{C}$. Времена выдержки мембраны 1300, 1700 и 2300 часов.

Из представленных на рисунках 5.1 – 5.3 экспериментальных данных следует обратить внимание на увеличение скорости снижения потока H_2 через мембрану после $t \geq 1000$ часов выдержки по сравнению со скоростью снижения проникающего потока H_2 до момента выдержки $t < 1000$ часов. Действительно, за первые 650 часов выдержки величина проникающего потока H_2 через мембрану №2 снизилась примерно на 35-40%, в то время как за промежуток времени выдержки от 1300 до 2300 часов проникающий поток H_2 через ту же мембрану снизился как минимум в 5 раз.

5.3.2 Состояние каталитического покрытия мембраны после 2300 часов выдержки при $T=400^{\circ}\text{C}$

Естественным представляется изучение морфологии покрытия мембранных образцов после эксперимента по термостабильности каталитического покрытия, особенно для мембраны №2, проникающий поток H_2 через которую снизился более чем на порядок. После 2300 часов выдержки мембран №1 и №2 при $T=350^{\circ}\text{C}$ и $T=400^{\circ}\text{C}$, они были извлечены из блока БРИ (см. главу 2). На рисунке 5.4 представлены фотографии мембран №1 и №2 до и после эксперимента.

При визуальном осмотре мембраны №2 после эксперимента видно значительное снижение отражательной способности поверхности по сравнению с состоянием до эксперимента (рисунок 2.9а). В то время как внешний вид мембраны №1 мало изменился (сравни с рисунком 2.9а).

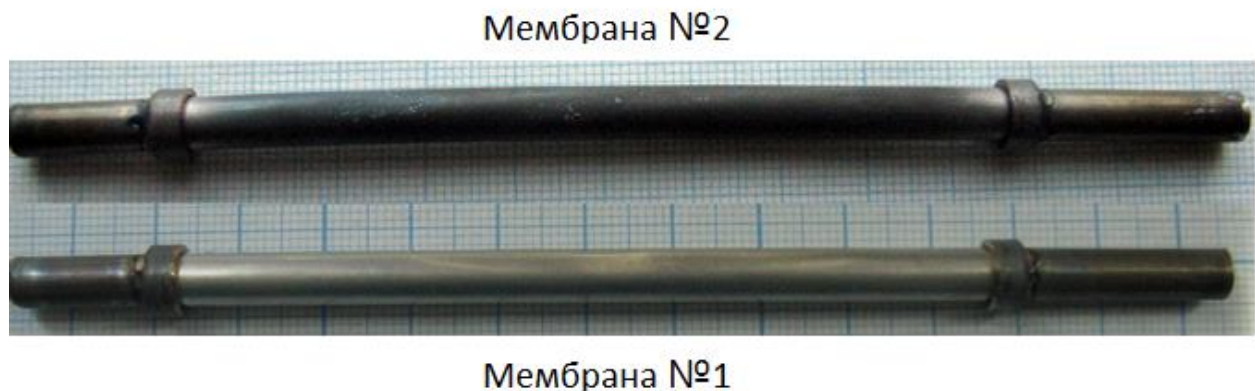


Рисунок 5.4 - Фотография трубчатых мембран после 2300 часов выдержки при температурах 400°C и 350°C .

На рисунке 5.5 представлены фотографии поверхности палладиевого покрытия, полученные с помощью электронного микроскопа при различных увеличениях мембраны мембраны №2 после эксперимента. Они демонстрируют влияние длительного воздействия температуры $T=400^{\circ}\text{C}$ на морфологию палладиевого покрытия: покрытие становится пористым с почти равномерно распределенными по всей его площади порами, микронного и субмикронного размера. Элементный состав покрытия исследовался двумя способами: локально –

с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и интегрально – с помощью Оже электронной спектроскопии.

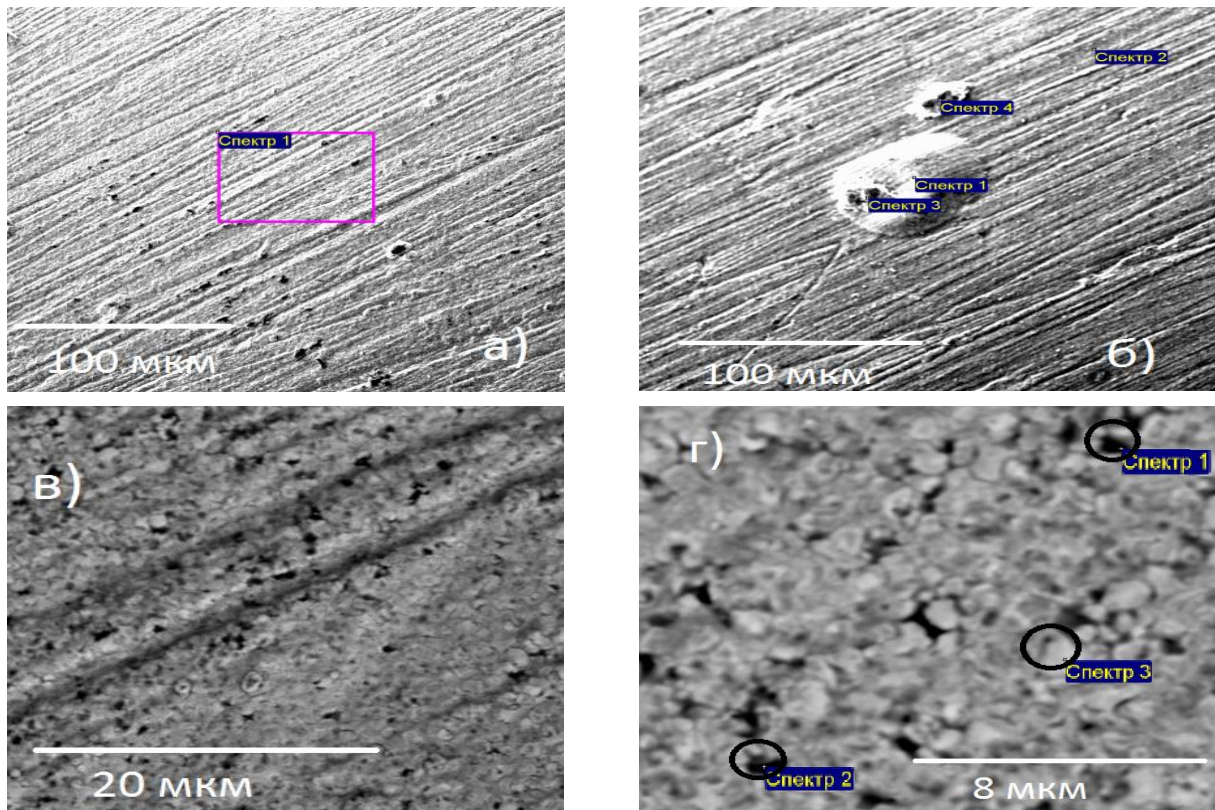


Рисунок 5.5 - Фотографии палладиевого покрытия толщиной 1.4 мкм после выдержки при $T=400^{\circ}\text{C}$ в течении 2300 часов.

В таблице 5.1. представлен элементный состав тех мест покрытия мембраны №2, которые на рисунке 5.5 (г) обведены кружками и в таблице 5.1. представлены данные по элементному составу для каждого спектра, где кроме V и Pd отмечается присутствие кислорода. Одна из версий появления кислорода в покрытии – его взаимодействие с ванадием, который мог обнажиться в местах разрушения покрытия. Ванадий мог окислиться как при выполнении процедуры активации, так и окислиться кислородом, присутствующим в примесях инертного газа.

Присутствие O_2 в палладиевом покрытии наблюдалось также в работе [133], где проводился эксперимент по термостабильности палладиевого покрытия мембран из металлов 5 группы при $T=500^{\circ}\text{C}$. Однако, в отличие от условий нашего эксперимента, авторы работы [133] не проводили процедур целенаправленного

воздействия O_2 при активации покрытия, и наличие кислорода объяснялось его присутствием в виде газообразной примеси в составе нейтральных газов.

Таблица 5.1 – Элементный состав покрытия

№ рисунок 5.5	Энергия электронов	Спектр, ат%	O	V	Pd	Итог
4.10а)	10 кЭв	Спектр 1	4.27	0.59	95.14	100.00
4.10б)	20 кЭв	Спектр 1	13.83	0.83	85.34	100.00
		Спектр 2	14.33	20.01	65.66	100.00
		Спектр 3	11.04	6.97	81.99	100.00
		Спектр 4	1.45	0.47	98.08	100.00

Присутствие O_2 в палладиевом покрытии наблюдалось также в работе [133], где проводился эксперимент по термостабильности палладиевого покрытия мембран из металлов 5 группы при $T=500^\circ\text{C}$. Однако, в отличие от условий нашего эксперимента, авторы работы [133] не проводили процедур целенаправленного воздействия O_2 при активации покрытия, и наличие кислорода объяснялось его присутствием в виде газообразной примеси в составе нейтральных газов.

На рисунке 5.6 представлен элементный состав покрытия мембраны №2, полученный с помощью рентгеноспектрального микроанализа, в зависимости от энергии электронов. На верхней шкале представлены значения максимальной глубины проникновения, глубина рассчитывалась с помощью приближенной формулы Кастинга [142]. Места на покрытии, где проводилась фокусировка электронного пучка, обведены кружками на рисунке 5.5 (г), рентгеновские спектры 1 и 2 исследовались для участка, где покрытие имеет выраженную деструкцию в виде полостей-пор размеров в несколько мкм, спектр 3 был исследован для участка, где покрытие сохранило целостную структуру после эксперимента.

Как можно видеть, распределение V в покрытии в том участке, где покрытие имеет наибольшие изменения, является сильно неравномерным, с максимальной концентрацией V у поверхности. Распределение V по толщине в участке покрытия, сохранившем свою целостность более равномерно, но концентрация V все равно

оказалась значительно выше по сравнению с той, которая была в покрытии до эксперимента, что свидетельствует об образовании Pd-V сплавов в неповрежденных участках покрытия. Перенос в данных сплавах растворенного водорода замедлен по сравнению с переносом в чистом Pd, согласно литературным данным [136, 137].

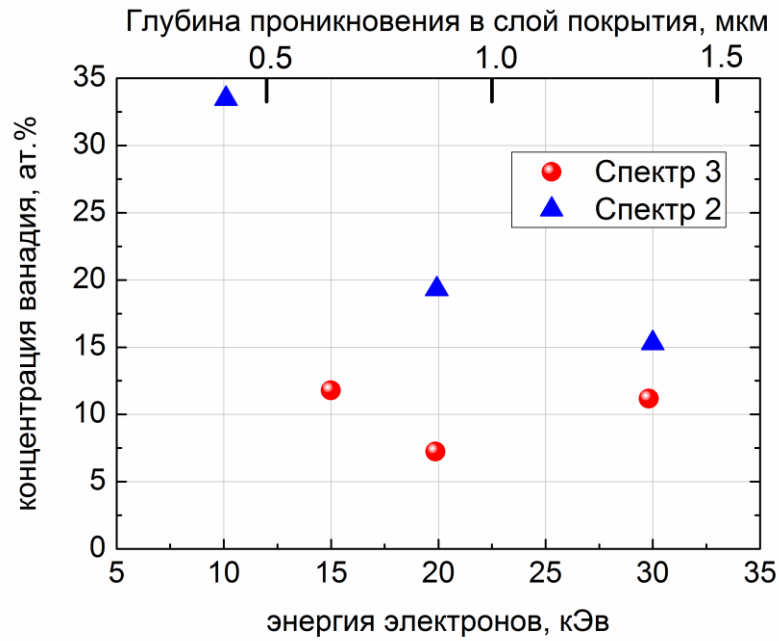


Рисунок 5.6 - Элементный состав Pd покрытия для мембраны №2 в ат.%, полученный с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, полученный из различных участков покрытия.

Для определения интегрального элементного состава измененного покрытия проводился послойный анализ методом Оже-электронной спектроскопии с ионным травлением покрытия и на рисунке 5.7 приведено сравнение распределений элементов в материале мембраны в исходном состоянии и после выдержки в течении 2300 часов при $T=400^{\circ}\text{C}$. На рисунке 5.7 представлено распределение V в Pd, полученное с помощью Оже-электронной спектроскопии, из которого видно, что оно не соответствует классическому диффузионному распределению, наблюдаемому при диффузионном перемешивании двух металлов. Подобное распределение ранее не наблюдалась в работах [111, 119], где также изучалось влияние температуры на тонкопленочное палладиевое покрытие, осажденное на металлы 5 группы. Содержание V коррелирует с содержанием кислорода, на

поверхности содержится почти 40 ат.% кислорода. Возможно, на поверхности и в приповерхностных областях покрытия присутствует оксид V. Распределение Pd напоминает гауссовское с максимальным содержанием на глубине ≈ 1 мкм от поверхности.

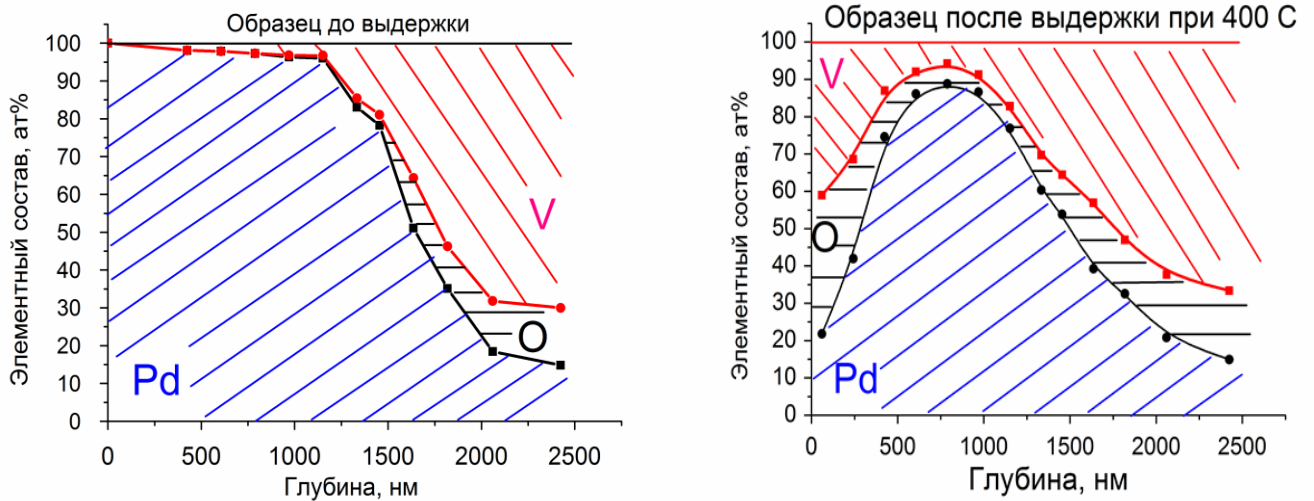


Рисунок 5.7 - Профили распределения элементов в Pd покрытии толщиной 1.4 мкм на подложке из ОЦК сплава V-9.0ат.% Pd до и после выдержки при $T=400^\circ\text{C}$ в течении 2300 часов.

Серьезно затрудняет проводить анализ распределения V в Pd неоднородность структуры покрытия и его пористость, в связи с этим интегральное распределение, представленное на рисунке 5.7, не позволяет нам точно оценить распределение V по толщине новообразованного сплава Pd-V [143].

Косвенно версию снижения проникающего потока H_2 через мембрану по причине замедления скорости транскристаллического переноса водорода через новообразованный сплав, подтверждает вид зависимостей плотности проникающего $j_p \sim (\sqrt{P_{\text{in}}} - \sqrt{P_{\text{out}}})$, представленных на рисунках 5.2 и 5.3.

После извлечения мембраны №2 для анализа элементного состава покрытия, испытания с мембраной №2 больше не проводились, и она была заменена аналогичной мембраной №3. Мембрана №3 была выполнена из ОЦК сплава V-9.0ат.%Pd, была покрыта с обеих сторон слоем палладия толщиной 1.4 мкм и имела

точно такую рабочую площадь же как и мембраны №1 и №2. Таким образом, мембрана №3 была выполнена из одного и того же материала, что описанные выше мембраны №1 и №2, имела одну и ту же толщину покрытия и рабочую площадь.

5.3.3 Состояние покрытия мембраны после выдержки при $T=350^{\circ}\text{C}$

Как и в случае мембраны №2, мембрана №1 после 2300 часов была извлечена из БРИ с целью исследования изменения покрытия после длительного воздействия температуры $T=350^{\circ}\text{C}$. С помощью электронного микроскопа были сделаны фотографии палладиевого покрытия мембраны №1, и они представлены на рисунке 5.8. При больших увеличениях (справа на рисунке 5.8) для покрытия мембраны №1 также наблюдается нарушения его сплошности в виде образования пор субмикронных размеров. Если проводить сравнение с изображениями, представленными на рисунке 5.4, то заметен существенно меньший размер пор на покрытии мембраны №1 по сравнению с размерами пор на покрытии мембраны №2, хотя разница температур эксперимента для этих мембран была всего 50°C .

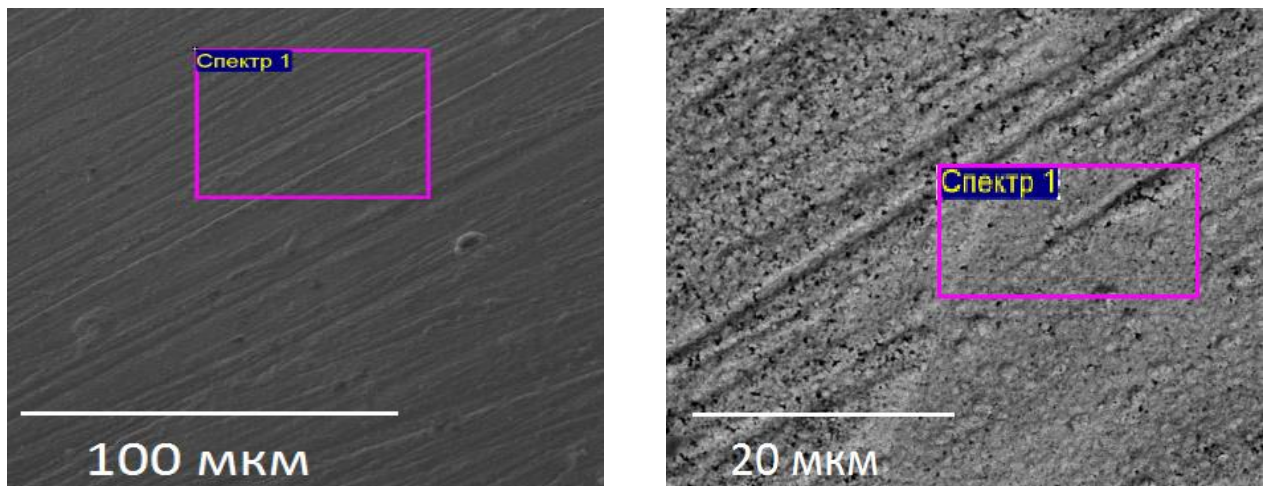


Рисунок 5.8 - Изображения палладиевого покрытия толщиной 1.4 мкм на подложке из ОЦК сплава V-9.0ат.%Pd, после выдержки при $T=350^{\circ}\text{C}$ в течении 2300 часов, полученные с помощью электронной микроскопии.

На рисунке 5.11 представлены результаты рентгеноспектрального микроанализа для покрытия, выдержанного при $T=350^{\circ}\text{C}$ в течении 2300 часов, в локации деструктивных изменений в виде микрополости и элементный состав даже для участка покрытия, подвергшегося деструкции, показал, что содержание ванадия на порядок ниже, чем для области деструкции покрытия, выдержанного при $T=400^{\circ}\text{C}$ в течении такого же времени.

В виду малых изменений морфологии покрытия мембраны №1 по сравнению с изменениями морфологии покрытия мембраны №2, а также сохранением высоких значений проникающего потока H_2 через мембрану №1, было решено продолжить эксперимент по термостабильности покрытия мембраны №1 при той же температуре $T=350^{\circ}\text{C}$ в БРИ (см. рисунок 2.12).

После 7620 часов выдержки при $T=350^{\circ}\text{C}$, мембрана №1 была повторно извлечена из блока БРИ для оценки состояния покрытия. На рисунке 5.9 представлена фотография мембраны №1 после 7620 часов выдержки, можно визуально оценить изменение вида мембраны сравнив ее вид на рисунке 5.9 с видом на рисунке 2.9 (а).



Рисунок 5.9 - Фотография мембраны №1 после 7620 выдержки при $T=350^{\circ}\text{C}$.

На рисунке 5.10 представлены фотографии покрытия мембраны №1 после 7620 часов выдержки при $T=350^{\circ}\text{C}$ с различным увеличением, полученные с помощью электронной микроскопии. Если сравнивать морфологию покрытия на фотографиях, представленных на рисунках 5.8 и 5.10, видно, что размеры пор и их численности на покрытии увеличились. В отличии от измененного покрытия мембраны №2, нам не удалось обнаружить места макродеструкции, как это было

представлено на рисунке 5.5 б. Также размеры пор на покрытии были меньше пор, представленных на рисунке 5.5 г.

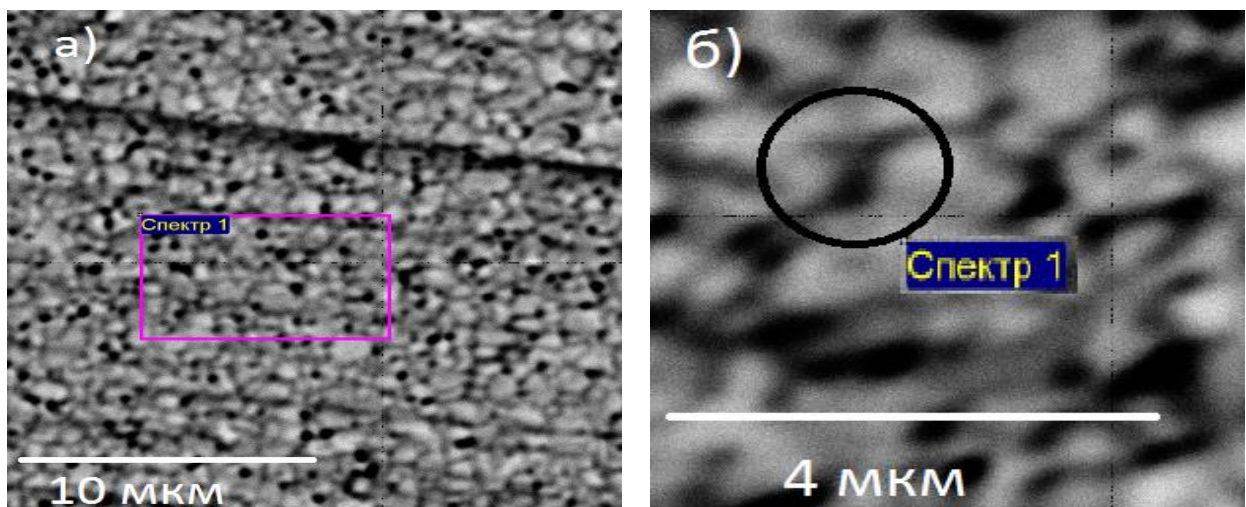


Рисунок 5.10 - Фотографии палладиевого покрытия толщиной 1.4 мкм на подложке из ОЦК сплава V-9.0ат.%Pd после воздействия температуры $T=350^{\circ}\text{C}$ в течении 7620 часов.

Элементный состав измененного покрытия мембраны №1 исследовался с помощью рентгеноспектрального микроанализа. После 7620 часов проникающий поток H_2 через мембрану №1 все еще сохранялся заметно выше потока через палладиевую мембрану аналогичной толщины, как будет далее показано на рисунке 5.13. В связи с этим фактом, было запланировано дальнейшее испытание термостабильности каталитического покрытия мембраны №1 и для определения элементного состава на глубинах до 1.5 мкм было решено ограничиться проведением неразрушающих методов исследования.

На рисунке 5.11 представлено сравнение содержания ванадия в покрытии мембраны №1 в зависимости от энергии электронов с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии после 2300 часов и 7620 часов выдержки при температуре 350°C . Данные, представленные на рисунке 5.11 получены с тех участков покрытия, морфология которых мало изменилась в течении эксперимента в силу разрешающей способности электронного микроскопа. Разница распределения элементного состава по толщине покрытия

мембраны №1 после 2300 и 7620 часов хотя и наблюдается в сторону увеличения ванадия, но все же эта разница заметно меньше, по сравнению с распределением в покрытии мембраны №2 после 2300 часов выдержки ($T=400^{\circ}\text{C}$).

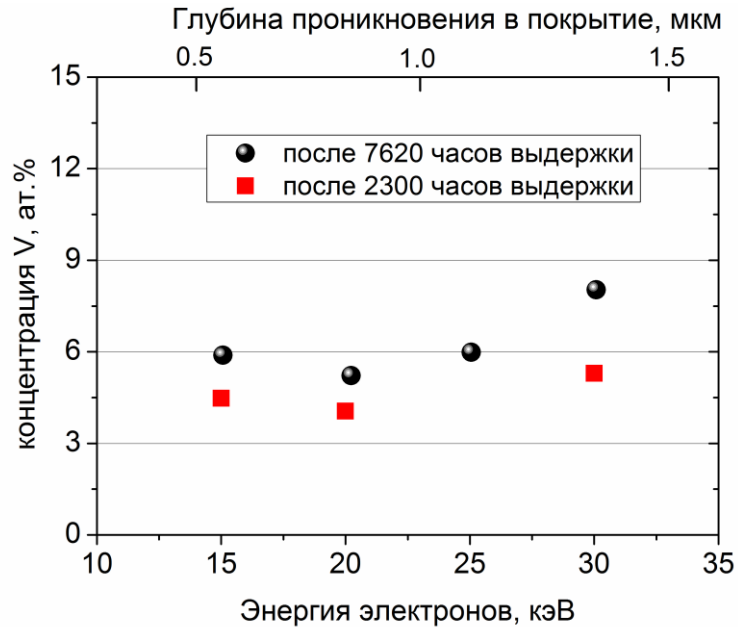


Рисунок 5.11 - Элементный состав Pd покрытия для мембраны №1, полученный с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии после 2300 и 7620 часов выдержки при $T=350^{\circ}\text{C}$.

Для мембраны №1 наблюдается разрушение каталитического покрытия в виде изменения его морфологии и увеличении концентрации материала-подложки в покрытии, но с существенно меньшей скоростью чем для мембраны №2, выдержанной при $T=400^{\circ}\text{C}$, что демонстрирует также сильную температурную зависимость термического разрушения покрытия (изменения его морфологии).

5.3.4 Эксперимент без предварительной активации каталитического покрытия в O_2

Особенностью данного эксперимента является отсутствие типичной процедуры предварительной активации в O_2 каталитического покрытия мембран перед определением проникающего потока H_2 . На рисунке 5.12 показана

зависимость j_p при давлениях на входе и выходе мембран 0.6 и 0.1 МПа от времени без активационного периода выдержки мембран при $T=350^\circ\text{C}$ и $T=300^\circ\text{C}$ соответственно. За нулевой момент времени выбрана последняя процедура активации покрытия в O_2 перед безактивационным периодом. Этот момент времени соответствует для мембраны №1, выдерживаемой при $T=350^\circ\text{C}$ 10000 часам выдержки, а для мембраны №3, выдерживаемой при $T=300^\circ\text{C}$, около 8000 часам выдержки в инертном газе. Проникающий поток H_2 измерялся через каждые ≈ 100 часов выдержки обеих мембран в инертном газе при фиксированных температурах.

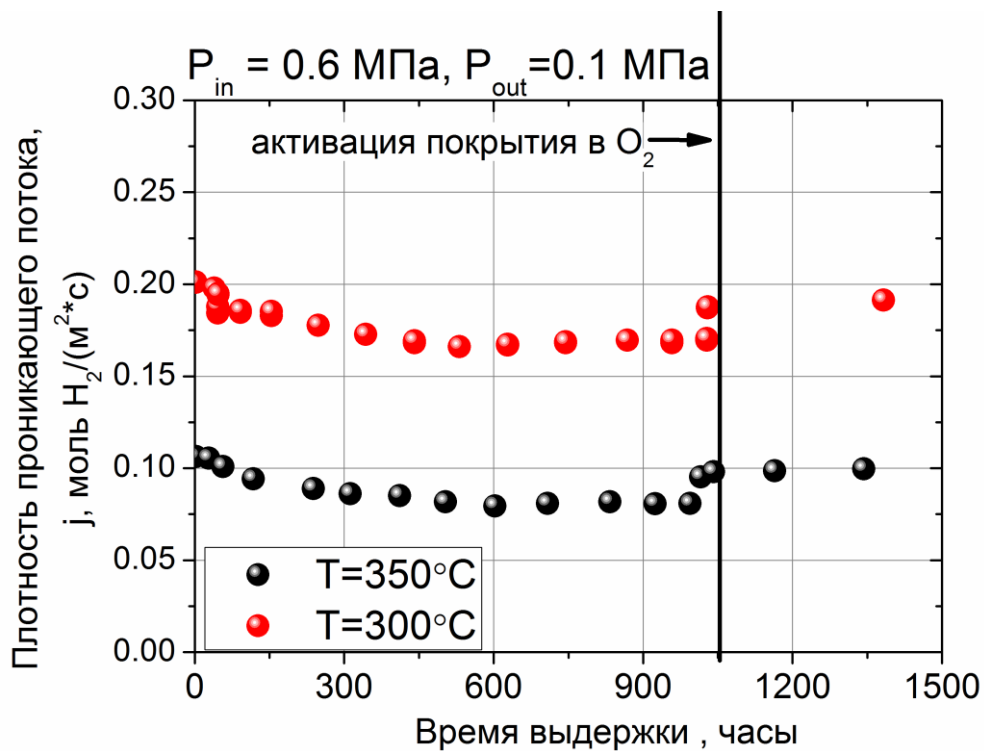


Рисунок 5.12 - Зависимость j_p от времени выдержки мембран №1 и №3 (300 и 350°C) в безактивационный период выдержки.

Отсутствие воздействия O_2 на покрытие ведет к одинаковому снижению проникающего потока H_2 через мембраны, скорость этого снижения, как можно заметить из рисунка 5.12 имеет немонотонный характер. Примерно после 400 часов снижение потока прекратилось и поток H_2 в итоге снизился на $\approx 20\text{-}30\%$ от начала эксперимента и в дальнейшем не снижался в течении последующих ≈ 500 часов выдержки. После 1000 часов безактивационного периода была проведена

однократная процедура активации (см. главу 2), которая завершила данный эксперимент. Проникающий поток H_2 через мембрану вырос на $\approx 15\%$ и повторные циклы активации покрытия в O_2 мало влияли на проникающий поток H_2 через мембрану, что согласуется с результатами работы [53].

Таким образом, экспериментально было установлено, что отсутствие воздействия O_2 на $\approx 20-30\%$ процентов снижает проникающий поток H_2 через мембрану при давлениях ≥ 0.1 МПа, то есть в тех условиях, когда практически невозможно достичь состояния атомарно-чистой поверхности. В условиях естественной пассивации покрытия, эффект от O_2 слабо выражен, что подтверждает результаты работ [53, 87] и отсутствие воздействия O_2 в течении длительного времени мало влияет на каталитическую активность пассивированного палладиевого покрытия.

5.3.5 Результаты долговременных испытаний каталитического Pd покрытия, нанесенного на мембраны из ОЦК-сплава V-9.0ат.%Pd

На рисунке 5.13 представлено сравнение зависимостей плотности проникающего потока H_2, j_p , от времени через мембраны №1, №2 и №3. Очевидным экспериментальным фактом является сохранение высоких значений потоков H_2 через исследуемые мембраны даже после 16000-18000 часов воздействия на мембран температур $T=350^\circ C$ и $T=300^\circ C$. Например, поток через мембрану, №1 за 18000 часов выдержки снизился не более чем в 2.5 раза. Если сравнить величину проникающего потока H_2 через мембрану после 18000 часов ее выдержки при $T=350^\circ C$ со значением проникающего потока водорода через палладиевую мембрану аналогичной толщины, которое было получено из литературных данных [88], при тех же условиях, очевидно, что проникающий поток H_2 через палладиевую мембрану окажется заметно ниже. Что касается мембраны №3, выдерживаемой при $T=300^\circ C$, то за 16000 часов выдержки проникающий поток H_2 снизился не более чем на 20-25% и даже после столь длительного воздействия

температуры $T=300^{\circ}\text{C}$ на мембрану он в несколько раз превышает поток H_2 через палладиевую мембрану аналогичной толщины [88].

Представленные на рисунках 5.13 скорости снижения проникающих потоков H_2 имеют большое практическое значение, поскольку они позволяют оценить масштаб времени эксплуатации мембран из ОЦК сплавов V, покрытых слоями Pd толщиной ≈ 1.5 мкм, при вариации рабочей температуры в диапазоне $300\text{-}400^{\circ}\text{C}$.

Представленные на рисунке 5.1 и 5.13 данные, во-первых, демонстрируют сильную зависимость скорости снижения водородопроницаемости мембран от температуры, которая оказалась сравнима с температурной зависимостью процесса взаимной диффузии металла 5 группы и палладия [144].

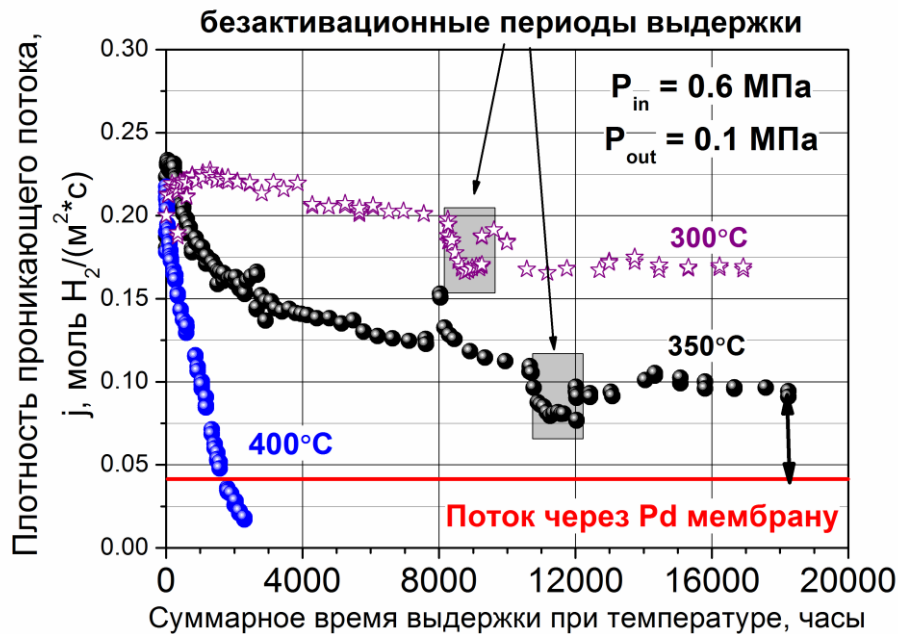


Рисунок 5.13 - Зависимость j_p для мембран №1, №2 и №3 от времени выдержки. Для мембран №1 и №3 областями в виде серых прямоугольников на общем временном графике указаны периоды выдержки без активации покрытия в O_2 .

Во вторых, эти данные демонстрируют, что при эксплуатации мембраны из ОЦК-сплава ванадия с пониженной растворимостью, покрытой слоями палладия толщиной ≈ 1.5 мкм, в диапазоне температур $300\text{-}350^{\circ}\text{C}$ ее производительность остается в несколько раз выше производительности палладиевой мембраны аналогичной толщины [88] (на рисунке 5.13 значение проникающего потока через

палладиевую мембрану при $T=350^{\circ}\text{C}$ и давлениях на входной и выходной сторонах мембраны 0.6 и 0.1 МПа обозначено красной горизонтальной линией).

Для моделирования процесса переноса через многослойную мембрану с переменными во времени параметрами транскристаллического переноса водорода из-за воздействия температуры, были учтены как процесс образования сплава Pd -V в толще покрытия, так и процесс термического разрушения каталитического покрытия. Согласно данным работы [119] 500 часов выдержки мембраны при $T=400^{\circ}\text{C}$ из ОЦК сплава V-Cr-Al, имеющей с обеих сторон палладиевое покрытие толщиной 0.5 мкм, приводит к уменьшению содержания палладия на поверхности покрытия до 70-80% вместо первоначальных 100%.

Таким образом, можно в первом приближении предположить, что изначальная площадь палладия уменьшается как минимум на 20-30%.

Согласно нашим экспериментальным данным по исследованию термостабильности палладиевого покрытия, после 2300 часов при той же температуре $T=400^{\circ}\text{C}$ содержание Pd снизилось почти в 4 раза от своего первоначального содержания. Таким образом, в первом приближении можно предположить, что вероятность диссоциативной абсорбции H_2 α за 500 часов уменьшилась на $\approx 30\%$, а после 2300 часов уменьшилась почти в 4 раза. Несмотря на то, что α снизилось лишь в несколько раз от первоначального значения $\approx 10^{-4}$ [87], проникающий поток H_2 через мембрану из ОЦК сплава ванадия с пониженной растворимостью (см. главу 1) снизился более чем на порядок.

Представленные на рисунке 5.2 и 5.3 зависимости j_p от $(\sqrt{P_{\text{in}}} - \sqrt{P_{\text{out}}})$ в различные моменты выдержки удовлетворительно описываются уравнением (4.3), что свидетельствует о лимитировании переноса водорода диффузией в материале мембраны, нежели о лимитировании потока ассоциативно-диссоциативными процессами на поверхности каталитического покрытия. Таким образом, можно допустить, что поток H_2 лимитируется преимущественно стадией диффузии водорода в меняющемся со временем материале мембраны. Из результатов, представленных на рисунке 5.7, а также из данных работ [111, 119, 134] найдено, что процесс взаимной диффузии происходит в основном благодаря диффузии

атомов металла 5 группы в палладий, и, следовательно, преимущественно в палладиевом покрытии образуется сплав, являющийся ГЦК сплавом палладия, в котором с течением времени растет содержание ванадия. Поскольку даже в слабелегированных твердых растворах Pd-V скорость переноса водорода заметно ниже, чем в чистом Pd [136, 137], из этого следует, что с течением времени растет энергия активации диффузии водорода в данном сплаве, за счет чего падает скорость транскристаллического переноса через образующийся в поверхностном слое ГЦК сплав палладия. В интерметаллиде, возможно, скорость транскристаллического переноса еще ниже по сравнению с таковой даже для высоколегированных сплавов Pd-V, однако, как было сказано ранее, в литературе отсутствуют сведения о системах H_2 -Pd₃V и H_2 -Pd₂V.

На рисунке 5.14 на правой оси представлены значения α для диссоциативной абсорбции H_2 палладиевого покрытия мембраны №2 в зависимости от времени выдержки. Что касается стадии переноса через материал покрытия с изменяющимся во времени элементным составом, то используя (4.1) для описания стационарного потока j_p , (в котором содержатся как параметры, отвечающие за диффузию H в металле, так и α), была предпринята попытка описать вид изотерм j_p ($\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}$) с помощью варьирования произведения $K \cdot D$ – константы проницаемости для водорода в покрытии мембраны №2 (которая испытывалась при $T=400^\circ C$) элементный состав слоев изменяется со временем при температурном воздействии. На рисунке 5.14 на левой оси представлено отношение константы транскристаллического переноса водорода в сплаве к таковой в чистом палладии, $(K \cdot D)_{layer} / (K \cdot D)_{Pd}$, (для расчета толщина сплава принималась равной толщине покрытия), в зависимости от времени выдержки мембраны и величины проникающего потока H_2 . Концентрация ванадия в сплаве была усредненной по толщине всего покрытия (1.4 мкм). Линии на графике аппроксимирующие экспериментальные значения, помогают оценить скорость снижения отношения $(K \cdot D)_{layer} / (K \cdot D)_{Pd}$.

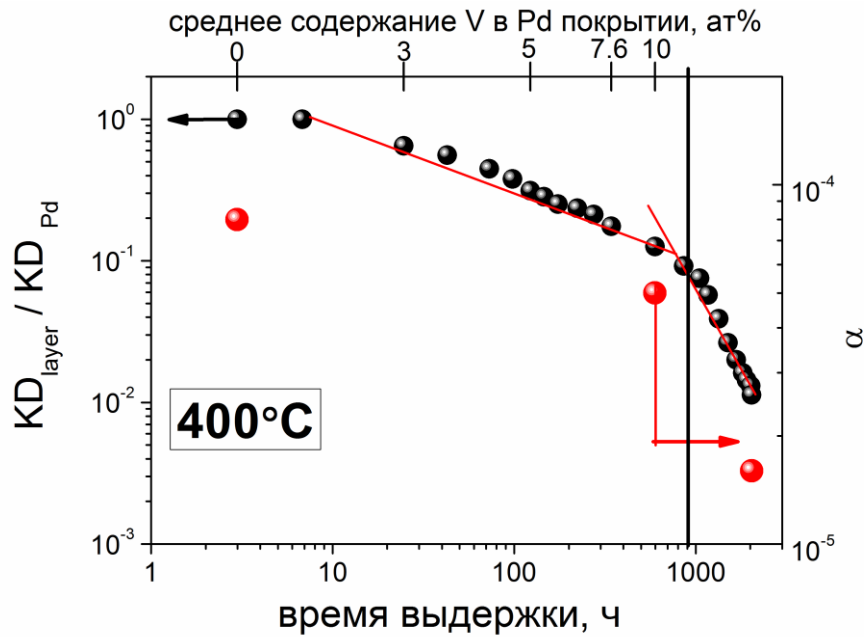


Рисунок 5.14 - Изменение во времени $(K \cdot D)_{\text{layer}} / (K \cdot D)_{\text{Pd}}$ для изменяющего свой элементный состав каталитического покрытия в следствии диффузии ванадия в Pd (для мембраны №2, выдерживаемой при $T=400^\circ\text{C}$).

На верхней оси представлены те концентрации ванадия в ГЦК сплаве Pd-V, для которых известны значения констант проницаемости по водороду [136, 137], и, следовательно, может быть найдено отношение $(K \cdot D)_{\text{layer}} / (K \cdot D)_{\text{Pd}}$.

Рисунок 5.15 идентичен рисунку 5.13, но значения плотностей проникающих потоков представлены в двойном логарифмическом масштабе и в этом масштабе более наглядно изменение поведения снижения потока во времени, а именно, после момента времени $t \geq 1000$ часов поток H_2 падает быстрее во времени, чем до 1000 часов выдержки мембраны №2 при $T=400^\circ\text{C}$. Наглядной является корреляция между изменениями во времени $(K \cdot D)_{\text{layer}} / (K \cdot D)_{\text{Pd}}$ и j_p , представленными на рисунках 5.14 и 5.15.

В работе [119] уже после выдержки палладиевого покрытия на ванадиевой мембране при $T=500^\circ\text{C}$ в течении 300 ч была обнаружена новая фаза Pd_3V . Образование новой фазы Pd_3V в покрытии, возможно, и приводит к более быстрому падению потока H_2 через мембрану и разрушению самого покрытия. Поэтому, можно полагать, что после 1000 часов выдержки при $T=400^\circ\text{C}$ происходят параллельно два процесса, которые ведут к значительному снижению переноса

водорода через слои покрытия, и согласно представленным данным на рисунках 5.2 и 5.3, стадия переноса водорода через материал покрытия определяет величину потока H_2 через многослойную мембрану.

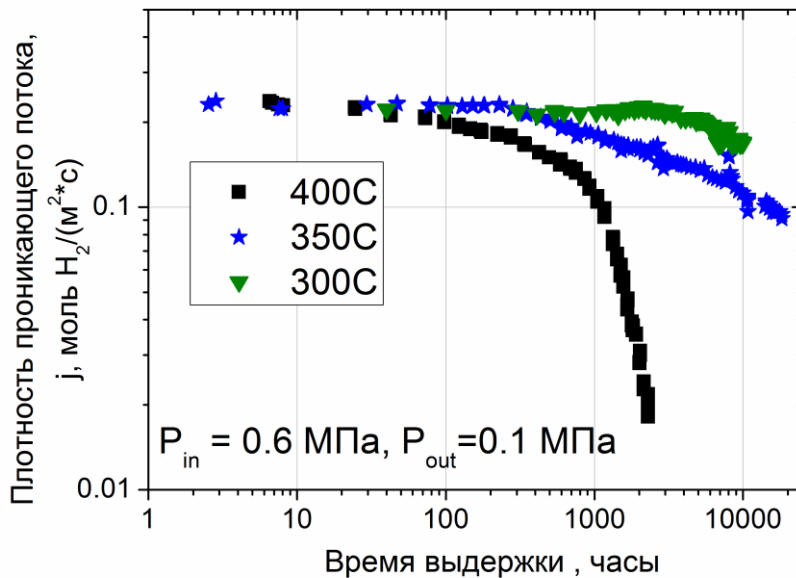


Рисунок 5.15 - Зависимость плотности проникающего потока H_2 через исследуемые мембраны при разных температурах от времени выдержки в двойном логарифмическом масштабе. (демонстрация сильной температурной зависимости процесса термической деградации палладиевого покрытия).

Как уже было ранее сказано, к сожалению, в литературе отсутствуют информация о растворимости и диффузии водорода в фазах Pd_3V и Pd_2V , которые могут образовываться вследствие диффузии атомов ванадия в кристаллы (межзеренные границы) палладия. Также отсутствует информация о растворимости и диффузии водорода в сильнолегированных ГЦК сплавах замещения $Pd-V$, в которых содержание легирующего элемента более 10 ат. %.

Тем не менее, результаты на рисунке 5.14 отображают как изменение диффузии водорода в материале мембраны, так и снижение α вследствие уменьшения площади неразрушенной части покрытия. Поскольку, уже после 500 часов выдержки [119] при $T=400^\circ C$ покрытие микронной толщины становится пористым и содержание палладия уменьшается на границе раздела металл-газ на $\approx 25\%$, можно предположить, что значение $\alpha_1 \approx 0.75 \cdot \alpha_0$, где α_0 – первоначальное

значение вероятности диссоциативной абсорбции молекул H_2 ($\sim 10^{-4}$). Третья точка на рисунке 5.14 есть значение вероятности диссоциативной абсорбции молекул H_2 при $\alpha_2 \approx 0.25 \cdot \alpha_0$ и это значение приближенно равно концентрации палладия на поверхности после 2300 часов выдержки. То есть за 2300 часов количество палладия на поверхности сократилось вчетверо и можно предположить, что и вероятность диссоциативной абсорбции молекул H_2 также уменьшилась вчетверо.

В конце концов, даже если вероятность диссоциативной абсорбции H_2 на деградировавшем покрытии снижается на порядок, то снижение α на порядок в случае переноса водорода через мембрану для ОЦК сплава V-9.0ат.%Pd не играет столь критичной роли, поскольку для данного сплава справедливо неравенство $(K \cdot D)_{V-9Pd} \ll (K \cdot D)_V$ при $T=400^\circ C$ [84]. Кроме того, вид изотерм проникающего потока H_2 $j_p \sim (\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}})$, удовлетворительно аппроксимируется (4.3) даже для деградировавшего покрытия, что также свидетельствует о снижении скорости переноса водорода через образовавшийся сплав Pd-V как основной причины снижения j_p .

Еще одним доказательством снижения скорости проникающего потока через мембрану из-за образования малопроницаемого сплава Pd-V является сильная температурная зависимость скорости снижения проникающего потока в данном эксперименте. Наблюдаемая температурная зависимость почти совпадает с температурной зависимостью процесса взаимной диффузии ванадия и палладия, согласно литературным данным [144] (почти одинаковые значения энергии активации обоих процессов ≈ 180 кДж/моль).

Снижение потока почти на 2 порядка после эксперимента по термостабильности палладиевого покрытия мембран V-9ат.%Pd может обеспечить, в первую очередь, образующийся малопроницаемый сплав вместо чистого палладия в слоях защитно-каталитического покрытия. В этом смысле, сумма, входящая в уравнение (1.34), может иметь вид:

$$\sum_i \frac{L_i}{K_i \cdot D_i} = \left(\frac{L_{Pd}}{K_{Pd} \cdot D_{Pd}} \right)_{in} + \left(\frac{L_i}{K_i \cdot D_i} \right)_{in} + \frac{L_{V-kMe}}{K_{V-kMe} \cdot D_{V-kMe}} + \left(\frac{L_i}{K_i \cdot D_i} \right)_{out} + \left(\frac{L_{Pd}}{K_{Pd} \cdot D_{Pd}} \right)_{in}, \quad (5.1)$$

где K_i , D_i и L_i – неизвестные значения константы растворимости, коэффициентов диффузии водорода в образовавшемся сплаве Pd-V с толщиной слоя L_i при $T=400^\circ\text{C}$, K_i и D_i являются функциями от температуры. Толщину слоя новообразованного сплава Pd-V можно приближенно оценить с помощью распределения концентрации ванадия по толщине палладиевого покрытия и фазовой диаграммы системы Pd-V [71]. Поскольку ванадий неоднородно распределен по толщине палладиевого покрытия, в (5.1) слагаемые для транскристаллического переноса водорода $\left(\frac{L_i}{K_i \cdot D_i} \right)_{in}$ и $\left(\frac{L_i}{K_i \cdot D_i} \right)_{out}$ можно также представить в виде суммы

$$\sum_i \frac{L_{in}}{K_{in} \cdot D_{in}} = \frac{L_{i1}}{K_{i1} \cdot D_{i1}} + \frac{L_{i2}}{K_{i2} \cdot D_{i2}} + \dots, \quad (5.2)$$

где K_{i1} , D_{i1} и L_{i1} – неизвестные значения константы растворимости, коэффициентов диффузии водорода в слое новообразованного сплава Pd-V. Как уже было ранее сказано, для представленного расчета переноса H в слое сплава Pd-V на графике 5.14, было сделано упрощение, и толщина слоя сплава Pd-V практически соответствовала толщине слоя покрытия, а концентрация ванадия в новообразованном сплаве Pd-V была усреднена по всей толщине слоя покрытия, что является довольно грубым допущением. Более точное моделирование путем интегрирования по толщине покрытия используя зависимость распределения концентрации ванадия по толщине осложняется неоднородным состоянием морфологии покрытия и присутствием в материале покрытия большого количества кислорода.

5.3.6 Влияние растворенного водорода на скорость термической деградации палладиевого покрытия

Важнейшим вопросом с точки зрения эксплуатации мембран из ОЦК-сплавов ванадия является продолжительность работы мембраны. Как уже было сказано, мембраны из ОЦК-сплавов V-9.0ат.%Pd, покрытые микронными слоями палладия, выдерживались большую часть времени в инертном газе и лишь в течении времени эксперимента по определению j при давлениях на входе и выходе мембраны 0.6 и 0.1 МПа подвергались воздействию H_2 . Даже для мембраны №1, которая была выдержана при $T=350^\circ C$ в течении почти 18000 часов, общее время работы с H_2 составляет около 500 часов, учитывая среднюю продолжительность эксперимента с H_2 около 1 часа, согласно числу экспериментальных точек, на рисунке 5.13 и рисунке 5.15.

Паглиери, Буксбаум и др. в своей работе [72] сообщают о сохранении высоких значений проникающего потока H_2 через V-10.0ат.%Pd мембрану, покрытую с обеих сторон достаточно тонким палладиевым покрытием (0.1 мкм), в течении более 1000 часов при $T=400^\circ C$ при меньших по сравнению с нашим экспериментом концентрациях Н в материале мембраны.

В работе Эдланда и Мак Карти [111] приводится факт увеличения скорости интердиффузии между V и Pd в случае выдержки мембранного образца в H_2 , нежели в нейтральном газе. Для практического применения мембран на основе ОЦК-сплавов ванадия это может означать, что в случае работы с H_2 в течении времени, в несколько раз меньшем, чем выдерживалась мембрана №2 в инертном газе при $T=400^\circ C$, проникающий поток через мембрану может снизиться также почти на 2 порядка (см. рисунок 5.13). Поскольку считается (см. пункты 5.3.2 и 5.3.5), что доминирующей причиной деградации является образование малопроницаемых интерметаллидов Pd_3V и Pd_2V по вакансионному механизму, авторы работы [111] делают предположение, что растворенный в решетке палладия водород увеличивает образование вакансий в металле. В работах группы Фукаи [145-147] проводились специальные эксперименты по изучению свойств ОЦК и

ГЦК металлов после их наводороживания в специальных условиях при сверхвысоких давлениях и тех значениях температуры, где возможно существование только твердого раствора металл-водород. В результате было обнаружено, что после наводороживания температура плавления ОЦК и ГЦК металлов существенно снижается, это свидетельствует о довольно сильном влиянии растворенного Н в металле на образование вакансий. Одной из причин роста числа вакансий под влиянием растворенного в металле водорода в работах [146, 147] считают, что находящийся в О или Т-междоузлиях водород способен снижать энергию образования вакансии в металле.

Таким образом, при непрерывной эксплуатации мембран из металлов 5 группы, покрытых палладием в среде H_2 при давлениях $P \geq 0.1$ МПа и температуре $T \geq 400^\circ C$ может сократить прогнозируемый срок службы мембраны. С другой стороны, как следует из данных на рисунке 5.13, для мембраны Pd-(V-9.0ат.%Pd)-Pd выдержанной при $T=350^\circ C$ время выдержки в H_2 при измерении плотности проникающего потока в несколько раз превышает время выдержки аналогичной мембраны в атмосфере H_2 , но уже при $T=400^\circ C$, и при этом не наблюдается радикальное снижение проникающего потока H_2 во времени по сравнению с мембраной, которая выдерживалась при $T=400^\circ C$. На основании экспериментальных данных по изучению термостабильности палладиевого покрытия можно предположить, что температурный фактор играет более существенную роль в образовании малопроницаемых образующихся сплавов Pd-V, нежели растворенный водород.

Выводы к главе 5

1. Проникающий поток водорода через мембрану Pd-(V-9.0ат.%Pd)-Pd в несколько раз превосходит проникающий поток через палладиевую мембрану аналогичной толщины даже после 18000 часов выдержки мембраны в инертном газе при температуре $T=350^{\circ}\text{C}$. Этот результат чрезвычайно важен для практического применения мембран на основе ванадиевых сплавов.

2. Выявлена сильная температурная зависимость скорости снижения проникающего потока водорода через мембраны из ОЦК-сплавов ванадия с палладиевым покрытием. Подобная температурная зависимость характерная для процесса взаимной диффузии двух металлов – ванадия и палладия. Этот факт косвенно указывает на то, что основной причиной снижения проникающего потока водорода через мембраны из ОЦК-сплавов ванадия, имеющих защитно-каталитическое палладиевое покрытие, является замедление скорости транскристаллического переноса водорода в новообразующемся вследствие процесса взаимной диффузии сплавов Pd-V, в которых, согласно литературным данным, скорости транскристаллического переноса водорода на порядок ниже по сравнению с таковой в чистом палладии.

3. Воздействие температуры приводит как к изменению диффузионных свойств материала мембраны, покрытой палладием, так и к изменению морфологии палладиевого покрытия. Экспериментально установлено, что в случае химически осажденного покрытия микронной толщины на мембрану из ОЦК-сплава ванадия с пониженной растворимостью при $T=400^{\circ}\text{C}$ проникающий поток H_2 через мембрану снижается преимущественно за счет изменения диффузионных свойств материала мембраны.

4. Отсутствие процедуры активации мембраны в O_2 в течении продолжительного периода ведет к обратимому снижению проникающего потока H_2 через мембрану:

а) проникающий поток H_2 снижается не более чем на 30% и в дальнейшем падение потока не наблюдается и состояние поверхности сохраняется неизменным продолжительное время.

б) однократный цикл активации защитно-каталитического покрытия приводит практически к восстановлению сниженного на 20-30% проникающего потока H_2 , дальнейшие циклы активации не приводят к росту проникающего потока при работе мембраны не с химически активными газами в диапазоне давлений 0.1-0.6 МПа.

5.Продемонстрировано, что ОЦК сплавы ванадия являются перспективным материалом для создания высокопроизводительных мембран, обладающих 100% селективностью к водороду и способные работать в течении 18000 часов без существенного снижения их производительности и без разрушения при работе с водородом в диапазоне давлений 0.1-0.6 МПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках диссертационной работы были экспериментально получены основные параметры, отвечающие за транскристаллический перенос водорода в ОЦК-сплавах V-Fe, также определена минимальная концентрация легирующего элемента в данных сплавах для изготовления мембран и определен срок службы мембран из ОЦК-сплавов ванадия, имеющих защитно-каталитического покрытие из палладия, а именно:

1. Получены изотермы давление-концентрация (*PCT*-данные) системы водород - ОЦК-сплавы V-*k*Fe ($0 \leq k \leq 13.1$ ат.%) в диапазоне температур 250 – 450°C, давлений от 10^{-5} до 1.3 МПа и концентраций растворённого водорода Н/М от 0.004 до 0.65. Из *PCT*-данных было установлено, что легирование ванадия железом снижает растворимость водорода сильнее, чем другие элементы.

2. Из *PCT*-данных были найдены значения константы растворимости системы водород - ОЦК-сплавы V-Fe. Установлено, что в системе водород - ОЦК-сплавы V-*k*Fe рост степени легирования ванадия железом практически не влияет на энтропийный множитель константы растворимости и приводит к увеличению энтальпии растворения, за счет чего и снижается растворимость водорода.

3. Установлено, что легирование ванадия железом снижает скорость транскристаллического переноса водорода преимущественно за счет снижения константы растворимости водорода K_{V-kFe} и в меньшей мере за счет уменьшения коэффициента диффузии D_{V-kFe} в ОЦК сплавах V-*k*Fe в диапазоне температур 300 - 450°C.

4. В диапазоне давлений водорода от 0.1 до 0.8 МПа и температур 300 – 450°C было установлено, что проникающий поток водорода через все исследуемые мембраны из ОЦК-сплавов V-Fe всегда имеет вид $j \sim (P_{in}^{0.5} - P_{out}^{0.5})$ вне зависимости от того, является ли раствор водорода идеальным или нет.

5. Величина проникающего потока через мембрану из сплава V-13.1ат.%Fe в 2-3 раза превышает величину проникающего потока водорода через палладиевую мембрану аналогичной толщины, а через мембрану из сплава V-3.5ат.%Fe как минимум на порядок, однако в исследованном диапазоне температур и при давлении водорода на входной стороне мембраны 0.6 МПа велика вероятность ее разрушения в следствие водородного охрупчивания сплава V-3.5ат.%Fe.

6. Установлено, что скорость снижения потока водорода, проникающего через исследуемые мембранные образцы из ОЦК сплава ванадия с защитно-каталитическим палладиевым покрытием, имеет сильную температурную зависимость, сравнимую с температурной зависимостью процесса взаимной диффузии между ванадием и палладием. При $T=400^{\circ}\text{C}$ проникающий поток водорода через мембрану снижается более чем на порядок за 2000 часов экспозиции.

7. Из представленных данных по скорости снижения проникающего потока водорода через мембраны из ОЦК-сплава ванадия с палладиевым покрытием определен температурный диапазон 300°C - 350°C , позволяющий стабильно работать указанным мембранам (с сохранением их герметичности) без существенного снижения их производительности при их работе с водородом в диапазоне давлений 0.1-0.6 МПа не менее 18000 часов.

8. При содержании в ОЦК сплавах V-Fe легирующего элемента более 7 ат.% риск перехода из пластичного в хрупкое состояние при наводороживании сплавов в исследованном диапазоне температур и при давлениях водорода на входной стороне мембран 0.6 МПа и выше минимален. Таким образом, минимальная концентрация легирующего элемента в мембранном материале из ОЦК сплава V-Fe должна составлять 7.0 ат.%.

9. Полученные экспериментальные данные позволили определить состав сплава V-Fe (содержание железа от 7.0 до 13.1 ат.%) как материала водородопроницаемых мембран, оптимального с точки зрения производительности и надёжности в ожидаемых условиях их эксплуатации.

Список литературы

1. Водородная лихорадка. Аналитический обзор: Национально-рейтинговое агентство. Электрон. Журн. – М.: 2022. – Режим доступа: https://www.ranational.ru/sites/default/files/analitic_article/Hydrogen_0.pdf (дата обращения: 17.10.22).
2. Air Liquide. - Режим доступа: <https://www.engineering-airliquide.com/ru/adsorbtsiya-pri-peremennom-davlenii-psa-ochistka-vodoroda> (дата обращения 02.10.2022).
3. Kuraoka K., Zhao H., Yazawa T. Pore-filled palladium-glass composite membranes for hydrogen separation by novel electroless plating technique // J. Mat. Sci. – 2004. – V.39 (5). – P.1879–1881.
4. Itoh N., Akiha T., Sato T. Preparation of thin palladium composite membrane tube by a CVD technique and its hydrogen permselectivity // Catalysis Today. – 2005. – V.104 (2–4). – P.231–237.
5. Burggraaf A J. Important Characteristics of Inorganic Membranes. Amsterdam: Elsevier, 1996, 21–34.
6. Collins J P, Way J D. Hydrogen selective membrane. US Patent, 5652020, 1997-07-29.
7. Yan S., Maeda H., Kusakabe K., Morooka S. Thin palladium membrane formed in support pores by metal-organic chemical vapor deposition method and application to hydrogen separation // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1994. – V. 33 (3). – P.616– 622.
8. Yun S, Ko J. H., Oyama S. T. Ultrathin palladium membranes prepared by a novel electric field assisted activation // J. Membr. Sci. – 2011. – V.369 (1-2). – P.482–489.
9. Tong J., Shirai R., Kashima Y., Matsumura Y. Preparation of a pinhole-free PdAg membrane on a porous metal support for pure hydrogen separation // J. Membr. Sci. – 2005. – V.260 (1–2). – P.84–89.

25. Burch R, Lewis F. A. The Form of the Interaction between Palladium and Hydrogen // *Platinum Metals Rev.* – 1971. – V.15. – P.21-25.
26. Orondo P., Hagelstein P. Basic Physics Model for PdH Thermodynamics // *J. Condensed Matter. Nucl. Sci.* – 2014. – V.13. – P. 149–164.
27. Simons J.W., Flanagan T.B. Absorption isotherms of hydrogen in the α -phase of the hydrogen palladium system // *Can. J. Chem.* – 1965. – V.43. – P.1665.
28. von Stackelberg M., Ludwig P., *Naturforsch Z.*, Zum Diffusion sverhalten des Wasserstoffs im Palladium wasser stoff. 1964, № 19a, p. 93;
29. Birnbaum, M. Grossbeck and S. Gahr, in I. M. Bernstein and A. Thompson (eds.), *Hydrogen in Metals*, ASM, Metals Park, Ohio, 1973, p. 303;
30. Gahr, M. E. Grossbeck and H. K. Birnbaum, *Acre Metall.* (1977) 1775;
31. Beachem C.D. A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen “embrittlement”) // *Metall. Trans.* – 1972. – V.3. – P.437;
32. H. K. Birnbaum, in R. P. Gangloff and M. B. Ives (eds.) // *Environment-Induced Cracking of Metals: - Houston*, 1988. – P. 21.
33. Steigerwald E. A., Schaller E W. and Troiano A. R // *Trans. Metall. Soc. AIME* - 1960. – V.218. – P.832.
34. Oriani R. A. and Josephic E. H. Equilibrium aspects of hydrogen-induced cracking of steelsAspects d'équilibre de la fissuration due à l'hydrogène dans les aciers Gleichgewichts aspekte bei der wasserstoffversprödung von stählen // *Acta Metall.* – 1974. – V.22. – P. 1065.
35. Owen C.V., Scott T.E. Relation between hydrogen embrittlement and the formation of hydride in the group V transition metals // *Metall Trans.* – 1972. – V.3. – P.1715-1726.
36. Lundin S., Patki N., Fuerst T., Ricote S. †, Wolden C. and Way D. Dense Inorganic Membranes for Hydrogen Separation // *Membranes for Gas Separation.* – 2017. – P.271.
37. Conde J., Maroño M., Sánchez-Hervás. J. Pd-Based Membranes for Hydrogen Separation: Review of Alloying Elements and Their Influence on Membrane Properties // *Separation & Purification Reviews.* – 2017. – P. 152–177.
38. Owen C.V., Scott T.E. Relation between hydrogen embrittlement and the formation of hydride in the group V transition metals // *Metall Trans.* – 1972. – V.3. – P.1715-1726.

39. Ferreira P.J, Robertson I.M., Birnbaum H.K. Hydrogen Effects on the Interaction between Dislocations // *Acta Mater.* – 1998. – P. 46:1749.
40. Ferreira P.J., Robertson I.M., Birnbaum H.K. Hydrogen effects on the character of dislocations in high-purity aluminum // *Acta Mater.* – 1999. – P. 47:2991.
41. Sofronis P, Robertson IM. *Philos Mag. Struct Defects Mech Prop // Phys Condens Matter.* – 2002. – P.82:3405.
42. Robertson, I.M., Martin, M.L., Fenske, J.A., // *Influence of hydrogen on the behavior of dislocations: th. Woodhead Publishing Limited. - Cambridge. UK, 2012.*
43. R.A. Oriani. A mechanistic theory of hydrogen embrittlement of steels, *Ber. Bunsenges // Phys. Chem.* – 1972. – V.76. – P.848 – 857.
44. Gahr S., Birnbaum H.K. hydrogen embrittlement of niobium--iii. high temperature behavior // *Acta Metall.* – 1978. – V.26. – P.1781–1788.
45. Nambu T., Shimizu K., Matsumoto Y., Rong R., Watanabe N., Yukawa H., Morinaga M., Yasuda I., Enhanced hydrogen embrittlement of pd-coated niobium metal membrane detected by in situ small punch test under hydrogen permeation // *J. Alloys Compd.* – 2007. –V. 446–447 – P.588–592.
46. Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y., V–W alloy membranes for hydrogen purification // *J. Alloys Compd.* – 2011. – V. 509. – P.881–884.
47. Asano H., Hirabayashi M. Interstitial Superstructures of Vanadium Deuterides // *Physica Status Solidi.* – 1973. – V.15. – P. 267-279.
48. A. Mager, B. Berre, G. Alefeld. Changes of the Elastic Constants of V, Nb, and Ta by Hydrogen and Deuterium // *Physica Status Solidi.* – 1976. – V.36. – P. 161-171.
49. Panichkin A., Mamaeva A., Kenzhegulov A., Karboz Z. Hydrogen Dilatation of V-Based Composite Membranes // *Arch. Metall. Mater.* – 2022. – V. 672. – P.767-772.
50. Uchida M., Mino K., Kondo N., Yoshizawa H. Hydrogen Purification Technology –Development of Hydrogen Permeation Membrane // *[H] Engineering Review.* – 2008. – V.39. – P. 40-44.
51. Basile A., Gallucci F., Tosti S. Synthesis, Characterization, and Applications of Palladium Membranes // *Membrane Science and Technology.* – 2008. – V.13. – P.255 – 324.

52. Bettinali S., Tosti L., and Violante V. Rolled thin Pd and Pd-Ag membranes for hydrogen separation and production // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2000. – P. 319–325.
53. Alimov V.N., Hatano Y., Busnyuk O. A., Livshits D.A., Notkin M. E., Livshits A. I. Hydrogen permeation through the Pd–Nb–Pd composite membrane: Surface effects and thermal degradation // *Int. J. Hydrog. Energy*. – 2011. – P. 7737-7746.
54. Dolan M., Song G., McLennan K., Kellam M., Liang D. The effect of Ti on the microstructure, hydrogen absorption and diffusivity of V-Ni alloy membranes // *J. Membr. Sci.* – 2012. – P.320–327.
55. Cooney D. A., Way J. D., Wolden C. A. A Comparison of the Performance and Stability of Pd/BCC Metal Composite Membranes for Hydrogen Purification // *Int. J. Hydrog. Energy*. – 2014. – P. 19009–19017.
56. Yang J.Y., Nishimura C., Komaki M. Hydrogen permeation of Pd60Cu40 alloy covered V–15Ni composite membrane in mixed gases containing H₂S // *J. Membr. Sci.* – 2008. – P. 246-250.
57. V.N. Alimov, A.O. Busnyuk, S.R. Kuzenov, E. Yu. Peredistov, A.I. Livshits, Bcc V–Fe alloys for the hydrogen separation membranes: Hydrogen solubility and global character of alloying effect. *J. Membr. Sci.* (2022) 120159.
58. Smith J.F., Carlson O.N., Nash P. // *Bull Alloy Phase Diagrams*, 1982, Vol. 3, p. 342 – 348.
59. Suzuki, A.; Yukawa, H. Quantitative Evaluations of Hydrogen Diffusivity in V-X (X = Cr, Al, Pd) Alloy Membranes Based on Hydrogen Chemical Potential // *Membranes*. – 2021. – V. 11. – P.67.
60. Zhang Y., Ozaki T., Komaki M., Nishimura C. Hydrogen permeation characteristics of vanadium–aluminium alloys // *Scripta Materialia*. – 2002. – V.47. – P.601–606.
61. Kumar S., Sonak S., K. Nagaiyar. Hydrogen solid solution thermodynamics of V_{1-x}Al_x (x: 0, 0.18, 0.37, 0.52) alloys // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2013. – P.38. – P.9928-9934.

62. Kumar S., Taxak M., Krishnamurthy N., Suri A.K., Tiwari G.P. Terminal solid solubility of hydrogen in V–Al solid solution // *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2012. – V.31. – P.76–81.
63. Carlson O. N. and Eustice A. L. // *Vanadium-Chromium alloy system: report*. UC-TID- 4500. Metallurgy and Ceramics. – 1959.
64. Peterson D.T. and Nelson S. O. Isopiestic Solubility of Hydrogen in Vanadium Alloys at Low Temperatures // *Metall Trans.* – 1985. – P. 367.
65. Smith J. and Carlson O. “Cu – V (Copper – Vanadium) // *Bull. Alloy Phase Diagram*. – 1981. V.3. – P. 348-351.
66. Huang X. Li, F., Liu D., Liang X., Chen R., Rettenmayr M., Su Y., Guo J., Fu H. V-Cr-Cu dual-phase alloy membranes for hydrogen separation: An excellent combination of ductility, hydrogen permeability and embrittlement resistance // *J. Membr. Sci.* – 2017. – V. 524. – P. 354–361.
67. Nishimura C., Komaki M., Amano M. Hydrogen Permeation Characteristics of Vanadium-Nickel Alloys // *Materials Transactions*. – 1991. – V.32. – P.501-507.
68. Dolan M.D., Song G., McLennan K.G., Kellam M.E., Liang D. The effect of Ti on the microstructure, hydrogen absorption and diffusivity of V–Ni alloy membranes // *J. Membr. Sci.* – 2012. – V.415. – P. 320–327.
69. Dolan M.D. et al. McLennan K.G., Chandra D., Kochanek M.A., Song G. Suppression of the critical temperature in binary vanadium hydrides purification // *J. Alloys Compd.* – 2014. – V.586. – P.385–391.
70. Smith J.F., Carlson O.N., Nash P. The Ni–V (Nickel–Vanadium) system // *Bull Alloy Phase Diagrams*. – 1982. – V.3. – P. 342 – 348.
71. Smith J.F. In: Smith J.F., editor. *Binary alloy phase diagrams* // Materials Park, OH: ASM International. – 1989. – P. 3062-3065.
72. Paglieri S.N., Wermer J.R., Buxbaum R.E., Ciocco M.V., Howard B.H., Morreale B.D. Development of membranes for hydrogen separation: Pd coated V–10Pd // *Energy Materials*. – 2008. – V.3. – P. 169 – 176.

73. Alimov V.N., Busnyuk A.O., Notkin M.E., Peredistov E.Yu., Livshits A.I. Substitutional V-Pd alloys for the membranes permeable to hydrogen: Hydrogen solubility at 150-400°C // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2014. – V.39. – P.19682-19690.
74. Lynch F., Reilly J., Millot F. The absorption of hydrogen by binary vanadium-chromium alloy // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1978. – V.39. – P.883-890.
75. Мереп Х. Диффузия в твердых телах: монография. Пер. с англ.: Научное издание / Х. Мереп – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011. - 536 с.
76. Ed. G. Alefeld, J. Volkl. // *Hydrogen in Metals*, Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1978 — Vol. I. Basic Properties. – P. 427. Vol. II. Application-oriented Properties. – P.387.
77. Sivak A.B., Sivak P.A., Romanov V.A., Chernov V.M. Energetic, crystallographic and diffusion characteristics of hydrogen isotopes in iron // *Journal of Nuclear Materials*. – 2015. – V.461. – P.308–313.
78. Wipf H. The Gorsky effect, electrotransport and thermotransport of hydrogen in metals // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1976. – V. 49. – P.291 – 307.
79. Heidemann A., Raindl G., Salomon D., Wipf H., Wortmann G. Diffusion of Hydrogen in Tantalum Studied by Motional Narrowing of Mössbauer Lines // *Phys. Rev. Lett.* – 1976. – V.36. – P.213.
80. Dolan M. D., Viano D. M., Langley M. J., Lamb K. E. Tubular vanadium membranes for hydrogen purification // *J. Membr. Sci.* – 2018. – V.549. – P.306–311.
81. Dolan M.D., McLennan K.C., Way J.D. Diffusion of Atomic Hydrogen through V-Ni Alloy Membranes under Nondilute Conditions // *J. Phys. Chem. C*. 2012, V. 116, p. 1512-1518.
82. Zhang G.X., Yukawa H., Watanabe N., Saito Y., Fukaya H., Morinaga M., Nambu T., Matsumoto Y. Analysis of hydrogen diffusion coefficient during hydrogen permeation through pure niobium // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2008. – V. 33. – P. 4419 – 4423.
83. T. Flanagan // *The Role of the Thermodynamic Factor in Hydrogen Diffusion in Metal and Alloy Membranes: Defect and Diffusion Forum*. – 2014. – V.349. – P.1–23
84. Alimov V.N., Bobylev I.V., Busnyuk A.O., Notkin M.E., Peredistov E.Yu., Livshits A.I. Hydrogen transport through the tubular membranes of V-Pd alloys:

Permeation, diffusion, surface processes and WGS mixture test of membrane assembly // *J. Membr. Sci.* – 2018. – V.549. – P. 428–437.

85. Kim K. H., Park H. C., Lee J., Cho E. and Lee S. M. Vanadium alloy membranes for high hydrogen permeability and suppressed hydrogen embrittlement // *Scripta Materialia.* – 2013. – V. 68. – P. 905–908.

86. Suzuki A., Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y., Murata Y. Quantitative Evaluation of Hydrogen Solubility and Diffusivity of V–Fe Alloys toward the Design of Hydrogen Permeable Membrane for Low Operative Temperature // *Materials Transactions.* – 2016. – V.57. - №. 10. – P.1823-1831.

87. Alimov V.N., Busnyuk A.O., Notkin M.E., Livshits A. I. Pd-V-Pd composite membranes: Hydrogen transport in a wide pressure range and mechanical stability // *J. Memb. Sci.* – 2014. – V.457. – P.103–112.

88. Hara S., Ishitsuka M., Suda H., Mukaida M. and Haraya K. Application of Extended 15 Permeability to a Thick Palladium Membrane // *Advanced Materials Research.* – 2010. –V.117 – P. 81–85.

89. Livshits A.I., Notkin M.E., Samartsev A.A. Physico-Chemical Origin of Superpermeability - Large-Scale Effects of Surface Chemistry on "Hot" Hydrogen Permeation and Absorption in Metals // *J. Nucl.Mater.* – 1990. – P. 74-94.

90. A.I. Livshits, F. Sube, M. Notkin, M. Soloviev and M. Bacal, Plasma Driven Suprerpermeation of Hydrogen through Group Va Metals. *J. Appl. Phys.*, 84 (1998) 2558-2564.

91. Лившиц А.И. Взаимодействие перегородок с неравновесными газами в случае абсорбции с диссоциацией // *ЖТФ.* – 1976. – Т.46. – В.2. – С.328-338.

92. Лившиц А.И., Ноткин М.Е., Пустовойт Ю.М., Самарцев А.А. Поглощение и пропускание водорода металлами в неравновесных условиях // *Препринт ИАЭ-3516/8*, М. 1981, 57 с.

93. Дорошин А.Ю., Лившиц А.И., Самарцев А.А. Специфика взаимодействия атомов водорода с поверхностью палладия при ее пассивации адсорбционными слоями серы // *Поверхность: физика, химия, механика.* – 1985. - №3. – С.3135.

94. Pick M.A., Greene M.G., Strongin M. The Kinetics of Hydrogen Absorption-Desorption by Metals // *J. Less-Comm. Met.* – 1980. – V.73. – P.89.
95. Дорошин А.Ю., Лившиц А.И., Самарцев А.А. Влияние углеродных покрытий на взаимодействие молекул и атомов водорода с поверхностью палладия и на проникновение водорода сквозь палладиевые мембраны // *Химич.физика.* – 1985. – В.8. – С.1112-1119.
96. Ноткин М.Е. Взаимодействие атомов водорода с палладиевой перегородкой // *Ж.технич.физ.* – 1979. – Т. 49. – В. 9. – С.1933-1942.
97. Дорошин А.Ю., Лившиц А.И., Самарцев А.А. Влияние углерода на поверхности на взаимодействие палладия с атомарным и молекулярным водородом // *Поверхность: физика, химия, механика.* – 1987. – В.4. – С.37-43.
98. Livshits A.I., Notkin M.E., Pustovoit Yu.M., Samartsev A.A. Superpermeability of solid membranes and gas evacuation, Part II, Permeation of hydrogen through a palladium membrane under different gas and membrane boundary conditions // *Vacuum.* – 1979. – V.29. – P. 113–124.
99. Xingcai G. and John T. Y. Dependence of effective desorption kinetic parameters on surface coverage and adsorption temperature: CO on Pd (111). // *J. Chem. Phys.* – 1989. – V.90. – P. 6761.
100. Eriksson M., Ekedahl L.G. Real time measurements of hydrogen desorption and absorption during CO exposures of Pd: hydrogen sticking and dissolution // *Applied Surface Science.* – 1998. – V.133. – P.89.
101. Kazutoshi Y. W., H. Fukutani. Adsorption and desorption processes of CO on the Pd (110) surface: Isothermal kinetics measurements // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V.112. – P. 7652–7659.
102. Alimov V.N., Bobylev I.V., Busnyuk A.O., Kolgatin S.N., Peredistov E. Yu., Livshits A.I. Fuel processor with vanadium alloy membranes for converting CH₄ into ultrapure hydrogen to generate electricity via fuel cell // *Applied Energy.* – 2020. – P.269.
103. Кузенов С.Р., Алимов В.Н., Буснюк А.О., Лившиц А.И., Передистов. Оценка снижения производительности мембран из металлов 5 группы при работе с СО-содержащими газами

104. Li A., Liang W., Hughes R. The effect of carbon monoxide and steam on the hydrogen permeability of a Pd/stainless steel membrane // *J. Membr. Sci.* – 2000. – V. 165. – P.135–141.
105. Mejdell A.L., Chen D., Peters T.A., Bredesen R., Venvik H.J. The effect of heat treatment in air on CO inhibition of a ~3 μ m Pd-Ag (23wt.%) membrane // *J. Membr. Sci.* – 2010. – V.350. – P. 371-377.
106. Sung Il Jeon, Jung Hoon Park, Edoardo Magnone, Yong Taek Lee, Eric Fleury. Hydrogen permeation of Pd-coated V90Al10 alloy membranes at different pressures in the presence and absence of carbon dioxide // *Current Applied Physics.* – 2012. – V.12. – P.394-400.
107. Буснюк А.О., Ноткин М.Е., Григориади И.П., Алимов В.Н., Лившиц А.И. Термическая деградация палладиевого покрытия водородопроницаемых мембран из ниобия // *ЖТФ.* – 2010. - №80(1). – С. 117-124.
108. Tomoharu Tokunaga, Yoshinori Murata, Takahisa Yamamoto. Microstructural analysis of thermal degradation of palladium-coated niobium membrane. *Journal of Alloys and Compounds* 573 (2013) 192–197;
109. Самарцев А.А. Проникновение водорода сквозь металлические мембраны в области низких давлений // *Кинетика и катализ.* – 1985. – Т.24. – С. 815.
110. Moss T.S., Peachey N.M., Show R.C., Dye R.C. Multilayer metal membranes for hydrogen separation // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 1998. – V.2.
111. Edlund David J., McCarthy Jack. The relationship between intermetallic diffusion and flux decline in composite-metal membranes: implications for achieving long membrane lifetime // *J. Membr. Sci.* – 1995. – V.107. – P. 147–153.
112. Alimov V.N., Busnyuk A.O., Notkin M.E., Peredistov E. Yu., Livshits A.I. Hydrogen transport through V–Pd alloy membranes: Hydrogen solution, permeation and diffusion // *J. Membr. Sci.* – 2015. – V.481. – P. 54–62.
113. Алимов В.Н., Буснюк А.О., Кузенов С.Р., Лившиц А.И., Передистов. Е.Ю. Получение ультрачистого водорода из пропана с помощью мембранных технологий для топливных элементов // *Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'19 JUNIOR. Сборник докладов*

Тринадцатой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова / Под ред. д-ра техн. наук А. А. Юхимчука. – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2020, С.70-77.

114. Alimov V.N., Bobylev I.V., Busnyuk A.O., Kolgatin S.N., Kuzenov S.R., Peredistov E. Yu., Livshits A.I. Extraction of ultrapure hydrogen with V-alloy membranes: From laboratory studies to practical applications // *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2018. – V. 29. – P.13318–13327.

115. Smith J. F. The Fe-V (Iron-Vanadium) system // *Bulletin of alloy phase diagrams.* – 1984. – V.5. – No. – P.184-193.

116. Ozaki T., Zhang Y, Komaki M., Nishimura C. Preparation of palladium-coated V and V–15Ni membranes for hydrogen purification by electroless plating technique // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2003. – V.28. – P.297 – 302.

117. United States Patent № 5149420, Sep. 22, 1992 / Buxbaum et al.

118. Rothenberger K. S., Howard B. H., Killmeyer R. P., Cugini A.V., Enick R. M., Bustamante F., Ciocco M. V., Morreale B. D., Buxbaum R. E. Evaluation of tantalum-based materials for hydrogen separation at elevated temperatures and pressures // *J. Membr. Sci.* – 2003. – V.218. – P. 19–37.

119. Huang F., Li X., Shan X., Guo J., Gallucci F. Annaland M., Liu D. Hydrogen transport through the V-Cr-Al alloys: Hydrogen solution, permeation and thermal-stability // *Separation and Purification Technology.* – 2020. – V. 240. – P.116654.

120. Hydrogen separation membrane module / Nippon Seisen Co., Ltd. URL. – Режим доступа: <https://www.n-seisen.co.jp/en/development/development001.html> (дата обращения: 17.10.22).

121. Lundin S., Patki N., Fuerst T., Ricote S., Wolden C. and Way D. Dense Inorganic Membranes for Hydrogen Separation // *Membranes for Gas Separation.* – 2017. – P. 271.

122. Xingming Yu, Jianfeng Tang, Lei Deng, Huiqiu Deng, Shifang XiaYukawa and Wangyu Hua. Effects of solute size on solid-solution hardening in vanadium alloys: A first-principles calculation // *Scripta Materialia.* – 2015. – V.100. – P.106–109.

123. Jiayao Qin, Zhongmin Wang, Dianhui Wang, Feng Wang, Xiaofeng Yan, Yan Zhong, Chaohao Hu, Huaiying Zhou. First-principle investigation of hydrogen solubility

and diffusivity in transition metal-doped vanadium membranes and their mechanical properties // *J. Alloys Compd.* – 2019. – V.805. – P.747-756.

124. Young-Su Lee, Chuying Ouy ang, Jin-YooSuh, Eric Fleury, Young Whan Cho, Jae-Hyeok Shim. Role of alloying elements in vanadium-based binary alloy membranes for hydrogen separation // *J. Membr. Sci.* – 2012. – P.332-341.

125. Yanli L., Wang Y., Gao M., Chen Y., Chen Z. First-principles study on the mechanical, thermal properties and hydrogen behavior of ternary V-Ni-M alloys // *J. Mat. Sci. & Tech.* -2021. – V.70. – P. 83–90.

126. Sakamoto Y, Kajihara K, Ono E, Baba K, Flanagan T.B. Hydrogen solubility in palladium - vanadium alloys // *J. Phys. Chem.* – 1989. – V.165. – P.67-81.

127. Burch R., Lewis F.A. The form of the interaction between palladium and hydrogen // *Platin. Met. Rev.* – 1971. – V.15. – P.21-25.

128 Burch R., Francis N.B. Pressure-composition-temperature relationships in niobium alloy-hydrogen systems // *J. Less- Common. Met.* – 1976. – V.49. – P. 371-384.

129. Fukai Y. The metal-hydrogen system. Basic bull properties: monograph / Fukai Y. - 2nd ed. Springer, 2005 – P.380.

130. Hara S., Ishitsuka M., Suda H., Mukaida M., and Haraya K. Pressure-Dependent Hydrogen Permeability Extended for Metal Membranes Not Obeying the Square-Root Law // *J. Phys. Chem.* – 2009. – V.113. – P. 9795–9801.

131. Völkl J., Alefeld G. The Gorsky effect: Recent results // *Nuovo Cimento.* – 1976. – V.33B.

132. Kuzenov S.R. Alimov V.N., Busnyuk A.O., Peredistov E.Yu., Livshits A.I. Hydrogen transport through V–Fe alloy membranes: Permeation, diffusion, effects of deviation from Sieverts' law // *J. Membr. Sci.* – 2023. – V.674. – P.121504.

133. Daniel A. Cooney, J. Douglas Way, Colin A. Wolden. A comparison of the performance and stability of Pd/BCC metal composite membranes for hydrogen purification // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2014. – V.39. – P.19009 –19017.

134. Park Y., Kwak Y., Yu S., Badakhsh A., Lee Y., Jeong H., Kim Y., Sohn H., Nam W. S, Yoon C.W., Han J., Jo Y.S. Degradation mechanism of a Pd/Ta composite

- membrane: Catalytic surface fouling with inter-diffusion // *J. Alloys Compd.* – 2021. – V.854. – P. 157196.
135. T.B. Massalski (Ed.), *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society of Metals.
136. Sakamoto Y., Chen F.L. and Flanagan T. B. Thermodynamic Properties for Solution of Hydrogen in Palladium-Based Binary Alloys // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie.* – 1995. – P. 807-820.
137. Sakamoto Y., Ohishi T., Kumashiro E. and Takao K. Diffusivity and solubility of hydrogen in Pd-Fe and Pd-V alloys // *Journal of the Less-Common Metals.* – 1982. – V.88. – P. 379 – 385.
138. Hatano Y., Ishiyama K., Homma H., Watanabe K. Improvement in high temperature stability of Pd coating on Nb by Nb₂C intermediate layer // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2007. – V.32. – P.615 – 619.
139. Nozaki T., Hatano Y., Yamakawa E., Hachikawa A., Ichinose. K. Improvement of high temperature stability of Pd coating on Ta by HfN intermediate layer. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2010. – V. 35. – P.12454 – 12460
140. Fuerst T., Zhang Z., Hentges A., Lundin S., Wolden C., Way D. Fabrication and operational considerations of hydrogen permeable Mo₂C/V metal membranes and improvement with application of Pd // *J. Membr. Sci.* – 2018. – V.549. – P. 559-566.
141. Кузенов С.Р., Алимов В.Н., Буснюк А.О., Лившиц А.И., Передистов Е.Ю. Влияние термической обработки ниобиевой подложки на термостабильность защитно-каталитического покрытия из палладия // *Вопросы материаловедения.* – 2024. – №1 (117). С. 147-158.
142. Castaing R. Application des sondes electronique a une methode d'analyse ponctuelle chimiqueet cristallographique: PhD Thesis. – University of Paris. – 1952. – N55.
143. Smith J.F. In: Smith J.F., editor. *Binary alloy phase diagrams* // Materials Park, OH: ASM International. – 1989. – P. 3062-3065.
144. Lamparter Peter, Krabichler Traudl, Siegfried Steeb. Diffusionsuntersuchungen im System Palladium—Vanadium mit Hilfe der Mikrosonde // *Z. Naturforsch.* — 1972. — V. 27 a. — P. 960—965.

145. Fukai Y. and Nobuyuki O. Formation of Superabundant Vacancies in Pd Hydride under High Hydrogen Pressures // *Phys. Rev. Letter.* – 1994. – P.73.
146. Fukai Y., Ishii Y., Goto Y., Watanabe K. Formation of superabundant vacancies in Pd–H alloys // *J. Alloys Compd.* – 2000. – V.313. – P.121–132.
147. Fukai Y., Mori1 K., Shinomiya H. The phase diagram and superabundant vacancy formation in Fe–H alloys under high hydrogen pressures. *Journal of Alloys and*

Список сокращений

ГЦК – гранецентрированная кубическая (решётка).

ОЦК – объёмно-центрированная кубическая (решётка).

РСТ – диаграмма зависимости изотерм давления газообразного водорода от равновесной концентрации водорода, растворённого в металле.

α_{in} – вероятность диссоциативной абсорбции молекулы H_2 на входной поверхности мембраны.

α_{out} – вероятность диссоциативной абсорбции молекулы H_2 на выходной поверхности мембраны.

P_{in} – давление газов (H_2) на входной стороне мембраны.

P_{out} – давление H_2 на выходной стороне мембраны.

C_{in} – концентрация водорода, растворённого на входной стороне мембраны.

C_{out} – концентрация водорода, растворённого на выходной стороне мембраны.

D_V – коэффициент диффузии водорода в чистом ванадии.

D_{V-kFe} – коэффициент диффузии водорода в ОЦК сплавах замещения V-Fe.

$(E_D)_V$ – энергия активации диффузии водорода в чистом ванадии.

$(E_D)_{V-kFe}$ – энергия активации диффузии водорода в ОЦК сплавах замещения V-Fe.

K_V – константа растворимости водорода в чистом ванадии.

K_{V-kFe} – константа растворимости водорода в ОЦК сплавах замещения V-Fe.

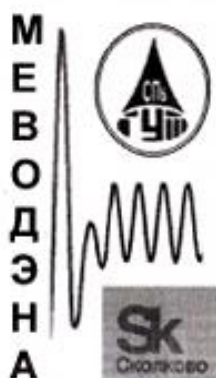
ΔH_V – энтальпия растворения водорода в чистом ванадии.

ΔH_{V-kFe} – энтальпия растворения водорода в ОЦК сплавах замещения V-Fe.

j_p – плотность проникающего потока H_2 через мембрану.

L – толщина мембраны.

k – содержание легирующего элемента в атомных %.



УТВЕРЖДАЮ
 Ген. директор ООО «Меводэна»
 К. ф. м. н. Буснюк А.О.



Дата "30" 2023 г.

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы Кузенова Сергея Ризабековича на тему: «**Оптимизация ванадиевых сплавов для создания мембран, обладающих высокопроизводительным переносом водорода**» представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук

Представленные в диссертационной работе результаты могут быть использованы при разработке высокопроизводительных мембран для выделения особо чистого водорода из водородсодержащих газовых смесей. Основные результаты отражены в виде:

1. технических предложений по выполнению конструктивных схем по созданию образцов трубчатых мембран, являющихся прототипами изделий для практического использования;
2. экспериментальных данных по растворимости водорода в ОЦК сплавах замещения ванадия;
3. методике расчета и моделирования степени легирования ванадия элементами, позволяющие оптимизировать ОЦК сплавы замещения ванадия для создания высокопроизводительных мембран, устойчивых к водородному охрупчиванию в условиях эксплуатации металлических мембран для очистки водорода;
4. эскизные проекты образцов мембран с конструкционными переходами из стали 12Х18Н10Т;
5. математической модели переноса водорода в ОЦК сплавах замещения ванадия с учетом процессов на поверхности каталитического покрытия

мембран, а также многослойность мембраны для случаев разбавленных и концентрированных растворов водорода;

6. рекомендациях по условиям эксплуатации трубчатых мембран из ОЦК сплавов замещения ванадия, а именно выбор температурного режима работы мембран и максимального давления водорода на входной стороне мембран.

Использование указанных результатов позволяет изготовить мембраны из ОЦК-сплавов ванадия для практического их применения; повысить пластические свойства мембранных материалов; сократить затраты на проведение работ изготовления мембранных материалов; значительно повысить производительность металлических мембран, обладающих 100% селективностью. Результаты внедрялись при выполнении НИР и ОКР по теме: «ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЙ-СОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕМБРАН ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ СВЕРХЧИСТОГО ВОДОРОДА ИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ» по договору № НН/1272-2023.

Ведущий специалист

 И.П. Григориади