

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)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург

2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича»

Научный руководитель доктор физико-математических наук, профессор,
Лившиц Александр Иосифович

Официальные оппоненты:

Заика Юрий Васильевич - доктор физико-математических наук, профессор, Институт прикладных математических исследований Карельского научного центра РАН, директор.

Сидоров Николай Иванович - кандидат химических наук, ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения РАН, старший научный сотрудник.

Ведущая организация

Акционерное общество «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», г. Москва.

Защита состоится **« 04 » декабря 2024 г. в 11.00** на заседании диссертационного совета 75.1.018.01, созданного на базе Федерального государственного унитарного предприятия «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И. В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», по адресу: 191015, г. Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, дом 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» и на сайте:

<http://dissovet.cris-m-prometey.ru/ThesisDetails.aspx?id=45>

Автореферат разослан « _____ » _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 75.1.018.01
доктор технических наук, профессор



Е. И. Хлусова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Чистый водород рассматривается как перспективный энергоноситель для энергетической и транспортной отраслей экономики в связи с развитием водородной энергетики и глобальным стремлением к декарбонизации.

В промышленности водород получают в основном из продуктов парового риформинга природного газа с помощью короткоциклового абсорбции (КЦА). Однако чистота такого водорода может оказаться недостаточной, например, для питания твердополимерных водородных топливных элементов (PEMFC). Для более глубокой очистки H_2 используются коммерчески доступные мембраны на основе палладия, однако высокая стоимость мембранного материала сильно тормозит применение этих мембранных технологий. Альтернативой палладиевым мембранам могут быть мембраны из металлов 5-ой группы (ванадий, ниобий и тантал), в которых скорость транскристаллического переноса водорода почти на два порядка выше, чем в палладии, и, следовательно, на базе этих металлов могут быть созданы чрезвычайно производительные мембраны. Для использования мембран из металлов 5 группы необходимо покрыть обе стороны мембраны тонким слоем палладия, который, во-первых, обеспечивает катализ диссоциативно-ассоциативных процессов при абсорбции-десорбции молекул H_2 , во-вторых, защищает мембрану от коррозии в химически активных газовых смесях и при этом заметно не снижает перенос водорода. Поток водорода через такую ванадиевую мембрану оказался более чем на порядок выше потока водорода через палладиевую мембрану аналогичной толщины.

Проблемой использования мембран из чистых металлов 5 группы является слишком высокая растворимость водорода в них. В результате этого при работе мембраны в условиях, близких к эксплуатационным (давление H_2 выше 0.1 МПа, температура 400°C), концентрация растворённого водорода достигает значений, недопустимых с точки зрения механической стабильности мембраны.

Решением проблемы высокой растворимости водорода в металлах 5 группы является их легирование, позволяющее оптимально снизить растворимость водорода, но при этом должна сохраняться высокая подвижность атомов H, характерная для решетки металлов 5 группы. Соответственно, сплав должен представлять собой разупорядоченный раствор, в котором атомы легирующего элемента замещают атомы металла 5-ой группы в его решётке. За последние годы были опубликованы многочисленные работы по исследованию растворимости и переноса водорода в ОЦК-сплавах металлов 5 группы. Наибольший интерес представляют ОЦК сплавы ванадия, поскольку среди металлов 5-ой группы ванадий обладает самой низкой растворимостью водорода и самой высокой подвижностью растворённых атомов H (рекордной среди всех металлов).

ОЦК-сплавы V-Fe являются одними из наиболее перспективных сплавов для высокопроизводительных непалладиевых мембран. На момент исследования в литературе имелись немногочисленные данные по исследованию растворимости водорода в ОЦК-сплавах V-Fe.

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 легирующего элемента, 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность исследуемой темы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, описаны научная новизна и практическая ценность, приводятся основные положения, выносимые на защиту, а также кратко излагается содержание глав диссертации.

В первой главе приведен обзор по теме диссертации, который включает в себя разделы, посвященные краткому описанию растворимости и переноса водорода в фазе его твердого раствора в чистом ванадии и ванадиевых сплавах. Из раздела обзора, посвященного растворимости, делается вывод, что наиболее перспективными в отношении снижения растворимости водорода в ванадии легирующими элементами являются палладий и железо.

В части обзора, посвященного переносу водорода в ОЦК сплавах ванадия, отмечено, что легирование ванадия палладием сохраняет высокую подвижность растворенных атомов водорода, сравнимую с подвижностью атомов водорода в решетке чистого ванадия. Сведения из немногочисленных литературных данных по диффузии атомов водорода в ОЦК сплавах V-Fe вызывают определенные сомнения.

Кроме вышперечисленного, в обзоре уделяется внимание особенностям переноса водорода через композитные мембраны из ванадия и ОЦК сплавов ванадия, покрытых слоями палладия.

Вторая глава посвящена характеристике образцов и методам исследования.

Образцы для исследования растворимости водорода представляют собой сплавы V-Fe в фазе твёрдого раствора железа в ванадии с концентрацией легирующего элемента 3.5, 4.0, 7.1, 8.8, и 13.1 атомных процентов (ат.%). В качестве репера используется образец из чистого ванадия.

Образцы для исследования переноса водорода также представляют собой сплавы V-Fe в фазе твёрдого раствора железа в ванадии с концентрацией легирующего элемента 3.5, 6.3, 8.0, и 13.1 ат.%.

Образцы для исследования термостабильности защитно-каталитического палладиевого покрытия представляют собой сплавы V-Pd в фазе твёрдого раствора палладия в ванадии с концентрацией легирующего элемента 9.0 ат.%.

Все образцы из указанных сплавов и из чистого ванадия имеют форму трубок с толщиной стенки ≈ 0.15 мм, диаметром 6 мм, покрытых с наружной и внутренней стороны химически осажденным слоем палладия толщиной 1.0 - 1.5 мкм для ускорения диссоциативно-ассоциативных процессов адсорбции-десорбции молекул H_2 и защиты материала образцов от химически активных газов.

Дополнительная информация по характеристикам образцов представлена на рисунках 1 и 2.

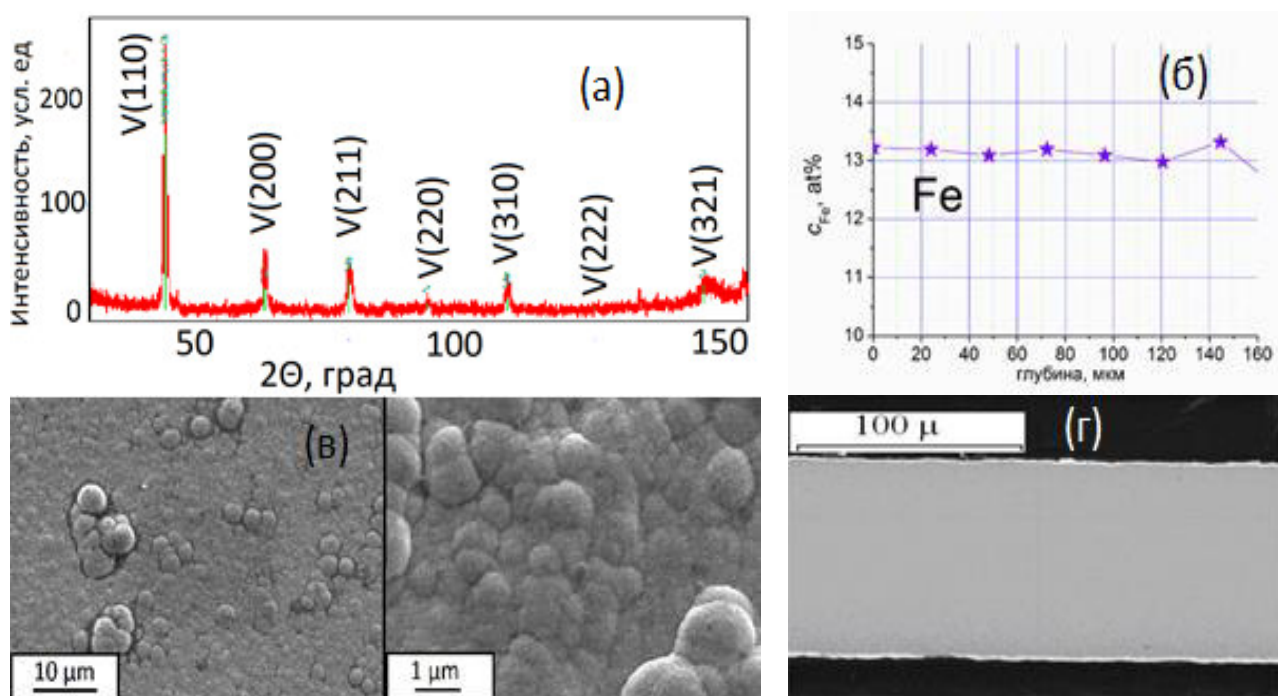


Рисунок 1 - Дифрактограмма сплава V–13.1ат.%Fe, демонстрирующая отсутствие каких либо фаз кроме фазы твёрдого раствора (а), демонстрация равномерного распределения Fe по толщине образца, полученного с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (б), электронно-микроскопические изображения химически осажденного палладиевого покрытия (в), изображение поперечного шлифа мембранного образца, имеющего двустороннее палладиевое покрытие, полученное с помощью РЭМ (г).

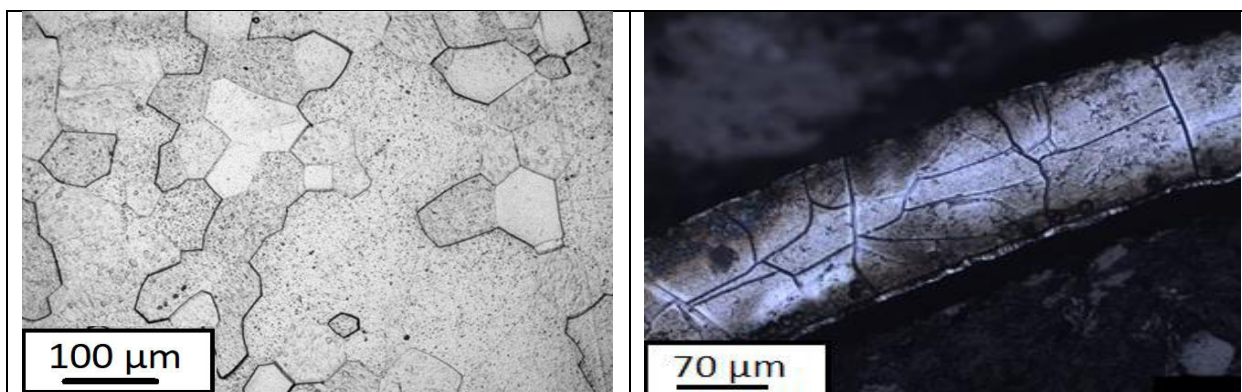


Рисунок 2 - Изображения микроструктуры трубчатых образцов (получены с помощью оптического микроскопа).

Растворимость водорода в образцах исследовалась стандартным методом Сиверта в интервале давлений от 10^{-5} до 1.3 МПа при температурах $T = 250, 300, 350, 400$ и 450°C . Минимальная температура превышала температуру образования гидридных фаз, максимальная температура была выбрана ниже той температуры, при которой термостабильность палладиевого покрытия резко ограничена во времени.

Перенос водорода в ОЦК сплавах V-Fe исследовался мембранным способом. Для изготовления мембран оба конца каждого из трубчатых образцов с помощью аргонно-дуговой сварки герметично соединялись с трубками из нержавеющей стали. При этом один конец трубчатой мембраны заглушался (рисунок 3), а другим концом мембрана с помощью аргонно-дуговой сварки герметично монтировалась в мембранную камеру (рисунок 3). Трубчатые мембраны имели диаметр около 6 мм и длину от 100 мм до 270 мм.

Камера мембраны имеет входной и выходной объёмы, разделённые мембраной. Водород под давлением поступает во входной объём камеры через патрубок входа и далее на внутреннюю (входную) сторону образующей мембрану трубки (в то время как противоположный конец мембраны заглушён).



Рисунок 3 - Образец трубчатой мембраны и камера, в которую монтируется испытуемый образец.

Водород проходит сквозь мембрану в выходной объём камеры и далее через патрубок выхода (рисунок 3) выбрасывается в атмосферу, проходя при этом через расходомер. Часть потока водорода, не извлеченная мембраной, также выбрасывается в атмосферу через патрубок выхлопа (рисунок 3).

Камера с мембраной помещалась в термостат с регулируемой температурой. Температура камеры измерялась хромель-алюмелевой термопарой и автоматически поддерживалась в пределах $\pm 5^\circ\text{C}$ от установленного значения.

Таким образом, для образца данного состава была получена зависимость проникающего потока от давления водорода на входной стороне мембраны и температуры мембраны.

Третья глава посвящена исследованию растворимости водорода в ОЦК сплавах V-kFe. На рисунке 4 представлены экспериментально полученные зависимости между равновесным давлением водорода, P , в газовой фазе (молекулярный H_2) и равновесной концентрацией атомов водорода, C , растворённых в металле, при указанных значениях температур T в виде семейств изотерм (P - C -изотермы). В совокупности представленные семейства P - C -изотерм составляют РСТ-данные для систем водород-сплав V-kFe (значения k являются параметром каждого семейства P - C -изотерм).

Представленные на рисунке 4 данные демонстрируют значительное снижение растворимости водорода в сплавах V-Fe при увеличении степени легирования (при этом РСТ-данные для реперного образца из чистого ванадия оказались близкими к справочным значениям).

Согласно представленным РСТ данным, если содержание легирующего элемента в ОЦК-сплавах V-Fe составляет более 7 ат.%, то значение равновесной концентрации растворенного водорода не превышает атомного отношения $\text{H}/\text{M} \approx 0.22$ - 0.25 (число атомов водорода/число атомов металла) почти во всем диапазоне исследуемых давлений при температуре $T \geq 300^\circ\text{C}$. Поскольку при указанном атомном отношении происходит переход твердого раствора водорода в ОЦК-сплавах ванадия из пластичного в хрупкое состояние, то содержание Fe в сплавах V-Fe, превышающее 7.0 ат.% минимизирует риск водородного охрупчивания сплава в исследованном диапазоне давлений при температуре $T \geq 300^\circ\text{C}$.

Следует обратить внимание на особенность поведения P - C -изотерм в исследованных сплавах: растворение водорода в сплавах V-Fe с содержанием Fe выше 7 ат.% подчиняется закону Сивертса вплоть до концентраций, близких к насыщению твердых растворов, тогда как в чистом ванадии закон Сивертса справедлив только для разбавленного раствора (рисунок 4 (в), (г)).

Соответственно, из представленных РСТ-данных с помощью закона Сивертса

$$C = K_{V-kFe} \cdot P^{0.5} \quad (1)$$

можно найти значения константы растворимости водорода, K_{V-kFe} , в сплавах V-kFe. Температурная зависимость K_{V-kFe} представлена на рисунке 5.

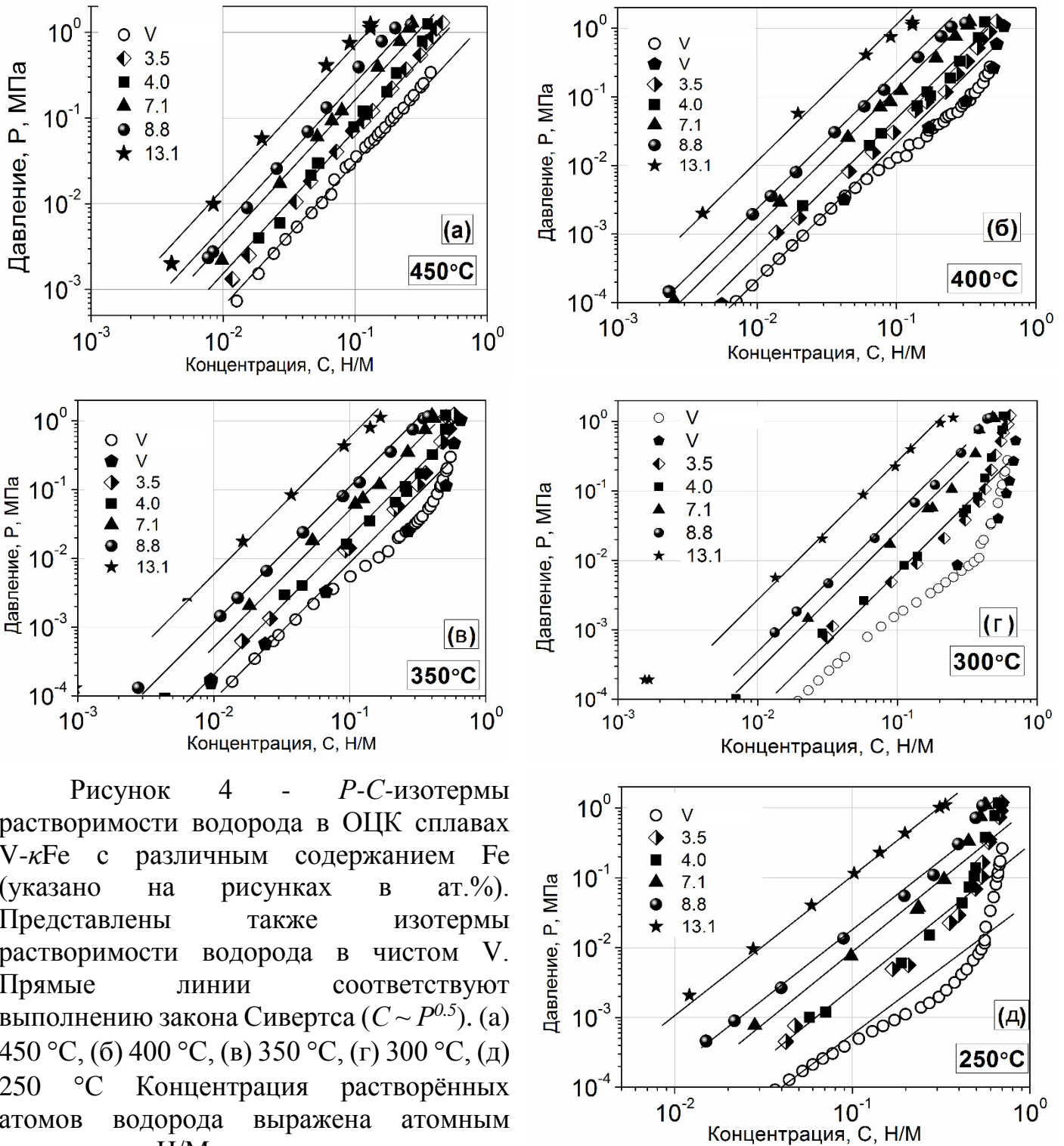


Рисунок 4 - P - C -изотермы растворимости водорода в ОЦК сплавах V- k Fe с различным содержанием Fe (указано на рисунках в ат.%). Представлены также изотермы растворимости водорода в чистом V. Прямые линии соответствуют выполнению закона Сиверта ($C \sim P^{0.5}$). (а) 450 °С, (б) 400 °С, (в) 350 °С, (г) 300 °С, (д) 250 °С Концентрация растворённых атомов водорода выражена атомным отношением Н/М.

Как можно видеть, в аррениусовских координатах зависимости K_{V-kFe} от T спрямляются и, соответственно, могут быть описаны известным выражением

$$K_{V-kFe} = K_{V-kFe}^* \cdot \exp(-\Delta H_{V-kFe}/RT) \quad (2)$$

где ΔH_{V-kFe} - молярная энтальпия растворения водорода в сплавах V- k Fe, величина которой находится из угла наклона аррениусовских прямых, а K_{V-kFe}^* - энтропийный множитель константы растворимости, его значение дает точка пересечения прямой

с осью ординат. Для сравнения, на рисунке 5 представлена также температурная зависимость константы растворимости водорода в чистом ванадии.

Как можно видеть (рисунок 5), значения энтропийного множителя для исследованных сплавов и чистого ванадия близки друг к другу

$$K_{\text{V}}^* \approx K_{\text{V-kFe}}^* \quad (3)$$

где K_{V}^* - энтропийный множитель для случая чистого ванадия.

Поскольку энтропийный множитель пропорционален числу мест, доступных для абсорбции атомов водорода, можно заключить, что число мест абсорбции атомов водорода в решетке ОЦК-сплавов V-kFe то же, что и в решетке чистого ванадия, и эти места могут быть равновероятно заняты растворенными атомами водорода.

Обратим внимание на поведение P - C -изотерм в области высоких концентраций (рисунок 4 (d)–(e)): в сплавах V-kFe наблюдается стремление P - C -изотерм к той же предельной концентрации растворённого водорода, что и в случае чистого ванадия ($H/M \approx 0.7$), соответствующей насыщению твердого раствора водорода в чистом ванадии. Этот факт также свидетельствует о том, что число мест, доступных для абсорбции атомов водорода, практически не меняется при росте степени легирования ванадия железом.

Из того факта, что энтропийный множитель остаётся неизменным, следует, что снижение константы растворимости с ростом степени легирования происходит благодаря росту энтальпии растворения (уравнение (2)), что непосредственно видно по изменению наклона аррениусовских прямых на рисунке 5.

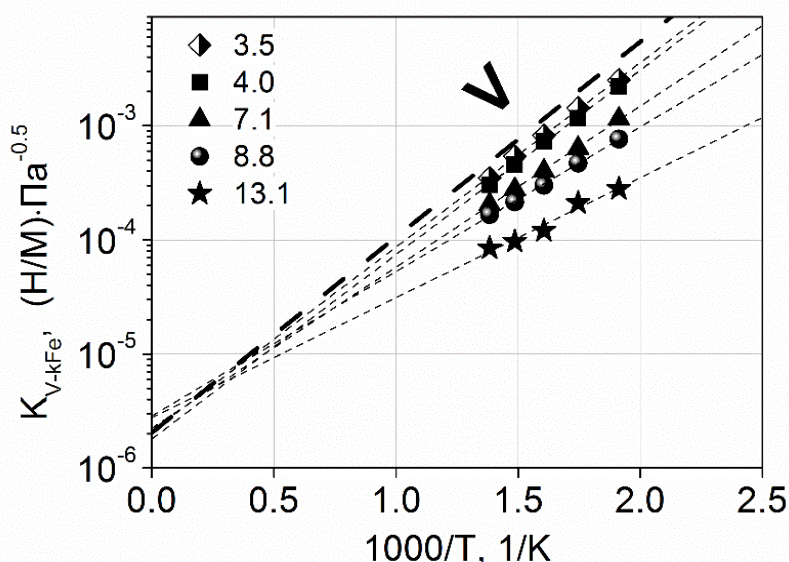


Рисунок 5 - Температурные зависимости константы растворимости водорода в сплавах V-kFe и в чистом V.

Таким образом, присутствующие в решетке ванадия атомы железа снижают растворимость водорода не локально, блокируя ближайшие места абсорбции и тем самым влияя на энтропийный множитель, а воздействуя в равной мере *на все* места абсорбции в междоузлиях решетки и приводя к росту энтальпии растворения, что позволяет говорить о «глобальном» механизме легирования. Возможной причиной описанного эффекта является изменение взаимодействия растворенного водорода с металлической решеткой при легировании из-за влияния легирующего элемента на электронную структуру решетки.

Четвертая глава посвящена исследованию переноса водорода в ОЦК сплавах V-Fe с помощью мембранного метода.

На рисунке 6 представлены изотермы плотности потока H_2 , проникающего через исследуемые мембраны при температурах 300°C, 350°C, 400°C и 450°C в зависимости от разности квадратных корней значений давления на входной и выходной сторонах мембран ($P_{in}^{0.5} - P_{out}^{0.5}$). Давление на выходной стороне поддерживалось равным 0.1 МПа. Для сравнения приведены экспериментальные значения плотности проникающего потока H_2 через мембраны из чистого Pd и чистого V при $T=400^\circ C$.

Согласно теории, при выполнении закона Сивертса (1) графики в данных координатах имеют вид прямых, проходящих через начало координат, если можно пренебречь влиянием на проникающий поток ассоциативно-диссоциативных процессов на каталитическом покрытии.

С учётом влияния кинетики поверхностных процессов, связь между плотностью стационарного потока H_2 через металлическую мембрану, j , состоящую из нескольких слоев металлов, и входным и выходным давлениями, P_{in} и P_{out} , можно выразить уравнением

$$\sqrt{P_{in} - \frac{j}{Z_{H_2} \cdot \alpha}} - \sqrt{P_{out} - \frac{j}{Z_{H_2} \cdot \alpha}} - 2 \cdot \left(\frac{2L_{Pd}}{K_{Pd} \cdot D_{Pd}} + \frac{L_{V-кMe}}{K_{V-кMe} \cdot D_{V-кMe}} \right) = 0, \quad (4)$$

где K_{Pd} , $K_{V-кMe}$ - константы растворимости водорода в палладии и ванадиевом сплаве, D_{Pd} , $D_{V-кMe}$ - коэффициенты диффузии водорода в палладии и в ванадиевом сплаве, L_{Pd} и $L_{V-кMe}$ - толщины палладиевого покрытия и слоя из сплава ванадия, Z_{H_2} - газокинетический коэффициент, α - вероятность (коэффициент) диссоциативного прилипания молекулы H_2 к поверхности каталитического покрытия мембраны с последующим растворением в кристаллической решетке металла.

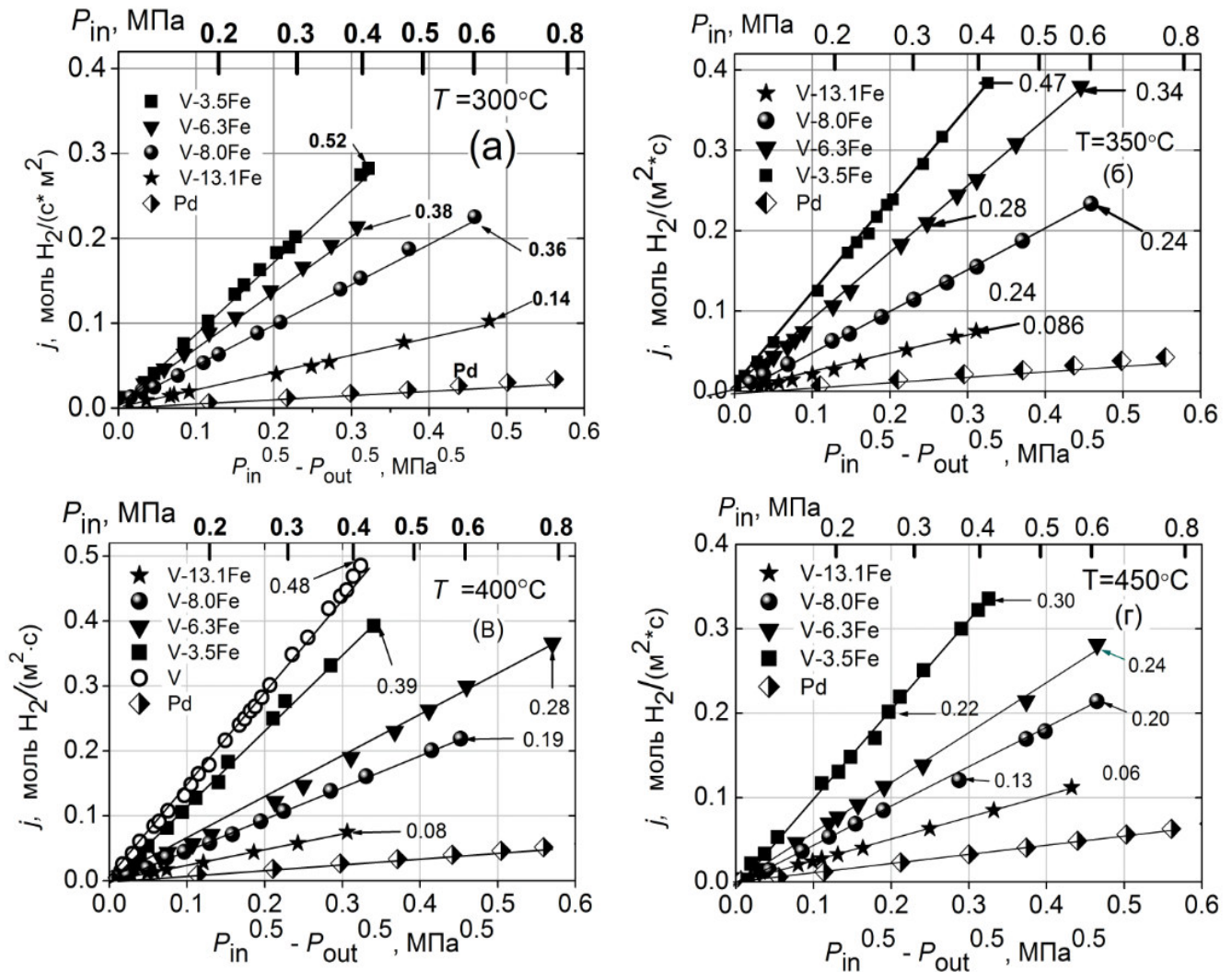


Рисунок 6 - Изотермы плотности потока H_2 , проникающего через мембраны Pd-(V- κ Fe)-Pd ($\kappa=3.5, 6.3, 8.0$ и 13.1 ат.%), в зависимости от $(\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}})$ при $P_{out} = \text{const} = 0.1$ МПа. Представленные семейства изотерм даны для температур (а) 300 °С, (б) 350 °С, (в) 400 °С, (г) 450 °С. Данные для мембран из чистых V и Pd взяты из литературы. Числа со стрелками на графиках дают значения равновесных концентраций водорода, растворенного на входной стороне мембран, C_{in} , выраженных в Н/М.

Как можно видеть (рисунок б), потоки водорода через мембраны из сплавов V-Fe при всех условиях в несколько раз превосходят потоки через палладиевую мембрану аналогичной толщины. При этом важно отметить, что исследованные мембраны могут рассматриваться как прототипы мембран для практических применений, так как они имеют требуемую конструкцию и представленные экспериментальные данные получены в условиях, близких к условиям практического применения.

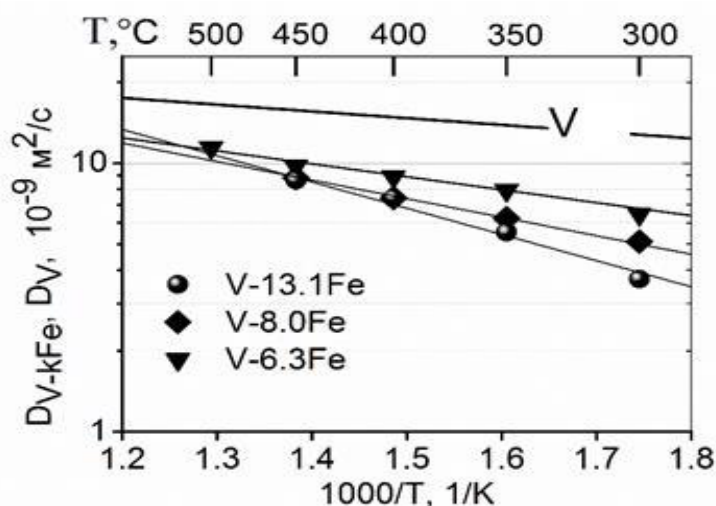
Следует обратить внимание на то, что значения равновесных концентраций водорода, растворенного на входной стороне мембраны, C_{in} , в ряде случаев превосходят значения, соответствующие переходу в хрупкое состояние ($H/M \approx 0.22$). Несмотря на связанный с этим риск разрушения, все мембраны сохранили

герметичность. Отметим, что этот результат получен при том, что время экспозиции мембраны в водороде в процессе эксперимента не превышало 4 часов. При существенно более длительных экспозициях, требуемых для практических применений, риск хрупкого разрушения возрастает.

Если раствор водорода в материале мембран удовлетворяет закону Сивертса (идеальный раствор), коэффициент диффузии водорода D не зависит от концентрации растворенного водорода. В этом случае D можно найти из представленных на рисунке 6 данных по проникающему потоку, используя уравнение (4), в котором учитываются ассоциативно-диссоциативные процессы на поверхности, а также многослойность мембраны. Поскольку в том диапазоне давлений, где были исследованы образцы мембран, закон Сивертса выполняется для всех использованных сплавов, кроме наименее легированного сплава V-3.5%Fe (рисунок 2), с помощью уравнения (4) были найдены коэффициенты диффузии водорода в сплавах, содержащих 6.3, 8.0 и 13.1 ат.% Fe, и на рисунке 7 представлена их зависимость от температуры. В аналитической форме коэффициенты диффузии имеют вид:

$$\begin{aligned} D_{V-13.1Fe} &= 2 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(-18750(\text{Дж})/\text{моль}) / RT, \text{ м}^2/\text{с} \\ D_{V-8.0Fe} &= 8.8 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(-12500(\text{Дж})/\text{моль}) / RT, \text{ м}^2/\text{с} \\ D_{V-6.3Fe} &= 4.7 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(-9100(\text{Дж})/\text{моль}) / RT, \text{ м}^2/\text{с} \end{aligned} \quad (5)$$

Рисунок 7 - Температурная зависимость коэффициентов диффузии водорода в ОЦК-сплавах V-κFe (κ=6.3, 8.3 и 13.1 ат%). Для сравнения приведена температурная зависимость коэффициента диффузии водорода в чистом ванадии.



Как можно видеть, энергия активации диффузии при увеличении степени легирования монотонно растёт, а коэффициент диффузии снижается, но при этом он сравним по величине с коэффициентом диффузии водорода в чистом ванадии при температурах 300-450°C.

Что касается малолегированного сплава V-3.5ат%Fe, описание переноса водорода через мембранный образец с помощью уравнения (4) некорректно, поскольку в той области давлений, где исследовался проникающий поток, для P-C-

изотерм растворимости водорода в данном сплаве (рисунок 2), наблюдается явное отступление от закона Сивертса.

На рисунке 8 более детально представлена P - C -изотерма растворимости водорода в сплаве V-3.5ат%Fe при $T=300^\circ\text{C}$. Серым прямоугольником выделена область давлений-концентраций, где исследовался перенос H_2 . В данной области наблюдается замедление роста концентрации растворенного водорода с ростом давления по сравнению с ростом концентрации в случае выполнения закона Сивертса (уравнение (1)), пунктирная линия на рисунке 8), обусловленное приближением к насыщению фазы твёрдого раствора водорода.

Это означает, что в данной области концентрация водорода, растворенного на входной стороне мембраны, C_{in} , будет расти при увеличении входного давления водорода, P_{in} , медленнее, чем по закону Сивертса (1) и градиент концентрации водорода по толщине мембраны, dC/dx , в данной области будет также расти медленнее при росте P_{in} по сравнению со случаем идеального раствора. Соответственно, можно ожидать, что в исследуемой области давлений-концентраций при росте P_{in} поток, проникающий через мембрану из ОЦК сплава V-3.5ат.%Fe, будет, в соответствии с законом Фика,

$$j = -D \, dC/dx \quad (6)$$

расти медленнее, чем в случае идеального раствора.

Однако, как следует из данных, представленных на рисунке 8а, при росте P_{in} проникающий поток продолжает расти так, как будто в слаболегированном образце, вопреки P - C -изотерме на рисунке 8, насыщение раствора водорода не происходит.

Объяснение этого феномена заключается в том, что в случае неидеальных растворов диффузионный поток не описывается законом Фика (6). В этом случае, согласно представлениям неравновесной термодинамики, плотность потока j может быть выражена в виде

$$j = -D \cdot f[C(x)] \cdot \frac{dC(x)}{dx}, \quad (7)$$

где f - так называемый «термодинамический фактор»:

$$f = \frac{d \ln P^{0.5}}{d \ln C(x)}. \quad (8)$$

значение термодинамического фактора можно найти из РСТ-данных (рисунки 4 и 8).

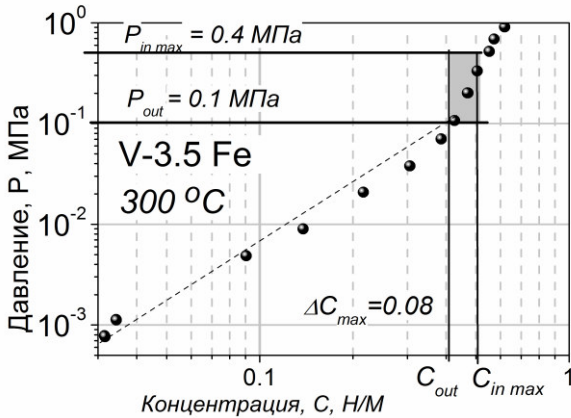


Рисунок 8 – P-C-изотерма растворимости водорода в ОЦК сплаве V-3.5ат.%Fe при $T=300^{\circ}\text{C}$.

C_{in} и C_{out} – концентрации водорода, растворенного на входной и выходной сторонах мембраны.

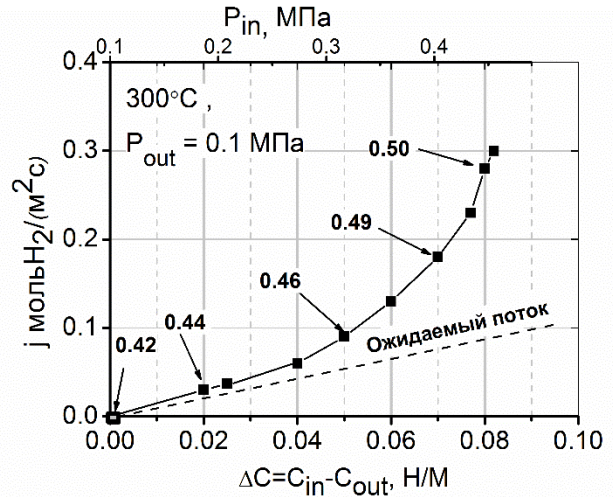


Рисунок 9 - Плотность потока H_2 , проникающего через мембрану Pd-(V-3.5ат.%Fe)-Pd при 300°C , в зависимости от разности концентраций атомов водорода, растворённых на входной (C_{in}) и выходной (C_{out}) сторонах. $C_{out} = \text{const} = 0.042$ H/M, цифры со стрелками дают значения C_{in} . Пунктирная линия отображает величину проникающего потока H_2 , который описывается законом Фика (6).

При выполнении закона Сивертса ($C \propto P^{0.5}$), $f = 1$ и уравнение (7) приводится к закону Фика (6). В случае, когда зависимость C от P становится слабее, чем $C \sim P^{0.5}$, т.е. при приближении к насыщению, $f > 1$ и это превышение становится значительным в области насыщения твердого раствора (рисунок 8). Таким образом, рост термодинамического фактора, обусловленный отступлением от закона Сивертса, приводит к тому, что j растёт при той же разности $\Delta C = C_{in} - C_{out}$ быстрее, чем по закону Фика (6), как это демонстрируется на рисунке 9.

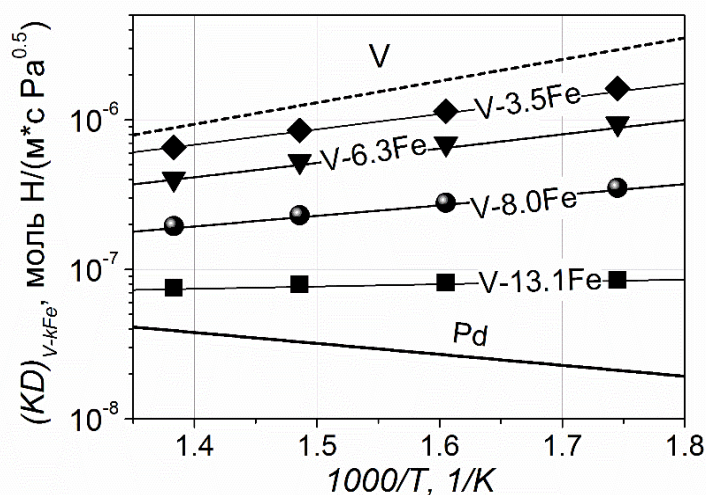
Значения D для случая идеального раствора (когда выполняется закон Сивертса), можно найти с помощью уравнения (7), используя экспериментальные данные для j (рисунки 6, 9) и значения f , найденные с помощью уравнения (8) из РСТ данных (рисунок 8). Найденные таким образом значения коэффициентов диффузии водорода в наименее легированном сплаве V-3.5Fe оказались ожидаемо близки к значениям коэффициента диффузии водорода в чистом V, коэффициент диффузии может быть представлен в виде:

$$D_{V-3.5Fe} = 3.7 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(-6000 \text{ Дж/моль}) / RT, \text{ м}^2/\text{с} \quad (9)$$

Температурная зависимость константы проницаемости $(KD)_{V-kFe}$ (произведение коэффициента диффузии и константы растворимости водорода) для исследованных сплавов V-kFe, а также для чистых ванадия и палладия, $(KD)_V$ и $(KD)_{Pd}$, представлена на рисунке 10.

Легирование существенно сильнее снижает константу проницаемости, чем коэффициент диффузии. Из этого следует, что константа проницаемости снижается преимущественно за счет снижения константы растворимости, т.е. легирование ванадия железом сохраняет высокие значения коэффициентов диффузии и при этом, существенно снижает растворимость, что и являлось целью данной работы в отношении создания материала для эффективных водородопроницаемых мембран.

Рисунок 10 - Температурная зависимость константы проницаемости для ОЦК-сплавов V-кFe, $(KD)_{V-kFe}$, и чистых ванадия и палладия $(KD)_V$ и $(KD)_{Pd}$.



Пятая глава посвящена исследованию термостабильности мембран из ванадиевых сплавов, покрытых слоем палладия, при длительном воздействии постоянной температуры.

Мембраны на основе ванадия не рекомендуется эксплуатировать при температурах $T < 300^\circ\text{C}$, поскольку при данных температурах резко замедлена кинетика диссоциативно-ассоциативных процессов абсорбции-десорбции молекул H_2 на палладиевом покрытии. В этом случае влияние ассоциативно-диссоциативных процессов на величину проникающего потока H_2 через мембрану будет определяющим, и величина проникающего потока H_2 будет слабо зависеть от скорости транскристаллического переноса водорода в материале мембраны. В описанном случае производительность мембран из металлов 5 группы не будет превышать производительности палладиевых мембран.

При температурах $T > 400^\circ\text{C}$ время эксплуатации мембран с каталитическим покрытием ограничено из-за процессов взаимной диффузии между материалом мембраны и материалом покрытия, в результате которых образуются сплавы Pd-V. В этих сплавах, согласно литературным данным, скорость транскристаллического переноса водорода резко снижена по сравнению с таковой в чистом Pd.

Согласно приведенному литературному обзору, исследование термостабильности мембран из металлов 5 группы с палладиевым покрытием проводилось, в основном, при температурах $T > 400^\circ\text{C}$. Столь высокие температуры за недопустимо малое время, по сравнению с длительностью эксплуатации мембран, приводят к многократному снижению проникающего потока

В связи с описанными выше температурными ограничениями для ванадиевых мембран с палладиевым покрытием было решено проводить эксперимент по термостабильности мембран при трёх температурах: 300°C , 350°C и 400°C .

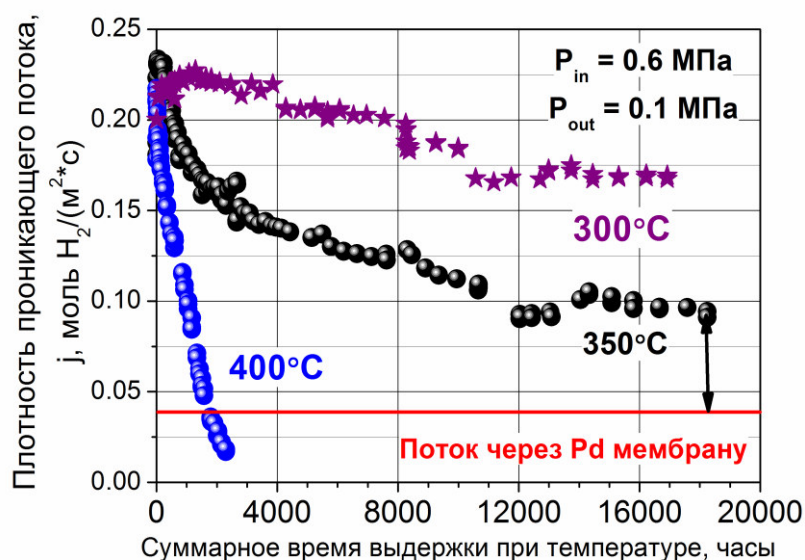
Эксперимент проводился с тремя идентичными мембранными образцами, изготовленными из ОЦК сплава V-9.0ат.%Pd.

Толщина стенки мембран составляла 130 мкм, на наружную и внутреннюю стороны мембран химически осаждался слой палладия толщиной около 1.5 мкм. Эти три мембраны выдерживались в течении длительного времени (до 18000 часов) при температурах 300°C, 350°C и 400°C. Периодически, через каждые 24-48 часов проводилась процедура определения проникающего потока H_2 через исследуемые мембраны при давлениях H_2 на входной и на выходной сторонах мембран 0.6 МПа и 0.1 МПа.

На рисунке 11 представлены зависимости плотности проникающих потоков H_2 через мембраны от времени их выдержки, варьируемый параметр – температура мембран. Обращает внимание сильная температурная зависимость скорости снижения проникающего потока H_2 через мембраны, сравнимая с температурной зависимостью процесса взаимной диффузии между палладием и ванадием. Следует обратить внимание на сохранение высоких значений проникающих потоков H_2 в течение 18000 часов при температурах выдержки мембран 300°C и 350°C (больше проникающего потока H_2 через палладиевую мембрану аналогичной толщины). Эти два факта имеют большое значение для выбора температурного режима эксплуатации мембран на основе металлов 5 группы. Температура 400°C является уже критической для эксплуатации ванадиевых мембран с палладиевым покрытием, поскольку после 2000 часов выдержки при данной температуре проникающий поток H_2 через такую мембрану снизился более чем на порядок.

Таким образом, в температурном диапазоне 300-350°C производительность мембран из ОЦК-сплава ванадия V-9.0ат.%Pd сохраняется существенно выше производительности коммерчески доступных палладиевых мембран, по крайней мере в течении 18000 часов.

Рисунок 11 - Зависимость плотности проникающего потока H_2 через мембраны, выдерживаемые при температурах 300°C, 350°C и 400°C. (обозначены символами) Горизонтальная линия - плотность проникающего потока H_2 через Pd мембрану толщиной 140 мкм при $T=350^\circ\text{C}$.



ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

2. Kuzenov S.R. BCC V–Fe alloys for the hydrogen membranes: Hydrogen solubility and global character of alloying effect / Alimov V.N., Busnyuk A.O., Kuzenov S.R., Peredistov E. Yu., Livshits A.I. // **Journal of Membrane Science.** – 2022. – V. 644 (120159). – P.1-8.

3. Kuzenov S.R, Hydrogen transport through V–Fe alloy membranes: Permeation, diffusion, effects of deviation from Sieverts' law / Kuzenov S.R., Alimov V.N., Busnyuk A.O., Peredistov E. Yu., Livshits A.I. // **Journal of Membrane Science.** – 2023. – V. 674 (121504). – P.1-12.

4. Кузенов С.Р. Демонстрация возможности селективной откачки смеси D/T в установках управляемого термоядерного синтеза с помощью сверхпроницаемых мембран / Передистов Е.Ю., Алимов В.Н., Буснюк А.О., Кузенов С.Р., Лившиц А.И. // **Письма в Журнал технической физики.** –2024 – Т.50 – В. 2 – С.44-46.

5. Кузенов С.Р. Влияние термической обработки ниобиевой подложки на термостабильность защитно-каталитического покрытия из палладия / Кузенов С.Р., Алимов В.Н., Буснюк А.О., Лившиц А.И., Передистов Е.Ю. // **Вопросы материаловедения.** – 2024. – №1 (117), С. 147-158.

6. Кузенов С.Р. Мембраны для выделения водорода: проблема хрупкости и ее решение / Алимов В.Н., Буснюк А.О., Кузенов С.Р., Лившиц А.И., Передистов Е.Ю. // **Актуальные проблемы инфотелекоммуникаций в науке и образовании (АПИНО 2019): сб. науч. ст. в 4 т. СПб.: СПбГУТ, 2019. Т. 3. С. 373-378.**

7. Кузенов С.Р. Исследование производительности водородопроницаемых мембраны в рабочих условиях / Алимов В.Н., Буснюк А.О., Кузенов С.Р., Лившиц А.И., Передистов Е.Ю. // **Актуальные проблемы инфотелекоммуникаций в науке и**

образовании (АПИНО 2020): сб. науч. ст. в 4 т. СПб.: СПбГУТ, Т. 3., 2020. С. 392 - 397.

8. Кузенов С.Р. ВЧ-генератор водородной плазмы для высоковакуумных установок / Алимов В.Н., Буснюк А.О., Кузенов С.Р., Лившиц А.И., Передистов Е.Ю. // Актуальные проблемы инфотелекоммуникаций в науке и образовании (АПИНО 2022): сб. науч. ст. в 4 т. СПб.: СПбГУТ, 2022. С. 499-505.

9. Кузенов С.Р. Термостабильность каталитического покрытия V-Pd мембран в условиях эксплуатации водородопроницаемых мембран // Актуальные проблемы инфотелекоммуникаций в науке и образовании (АПИНО 2023): сб. науч. ст. в 4 т. СПб.: СПбГУТ, 2023. Т. 3. – С. 666-672.

10. Кузенов С.Р. Оценка снижения производительности мембран из металлов 5 группы при работе с СО-содержащими газами / Кузенов С.Р., Алимов В.Н., Буснюк А.О., Лившиц А.И., Передистов Е.Ю. // Актуальные проблемы инфотелекоммуникаций в науке и образовании (АПИНО 2023): сб. науч. ст. в 4 т. СПб.: СПбГУТ, 2023. Т. 3. – С. 555-560.

11. Кузенов С.Р. Получение ультрачистого водорода из пропана с помощью мембранных технологий для топливных элементов / Алимов В.Н., Буснюк А.О., Кузенов С.Р., Лившиц А.И., Передистов Е.Ю. // 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.

12. Кузенов С.Р. Сплавы замещения V-Fe для водородопроницаемых мембран: растворимость водорода при 250 – 450°C, «глобальный» эффект легирования / Алимов В.Н., Буснюк А.О., Кузенов С.Р., Лившиц А.И., Передистов Е.Ю. // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'21. Сборник докладов Четырнадцатой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова / Под ред. д-ра техн. наук А. А. Юхимчука. – Гатчина: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2022 г. С.45-61.

13. Кузенов С.Р. Транспорт водорода через мембраны из ОЦК-сплавов V-Fe: проницаемость, диффузия, отступления от закона Сивертса / Алимов В.Н., Буснюк А.О., Кузенов С.Р., Лившиц А.И., Передистов Е.Ю. // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'22 Junior: сб. докладов 15-й Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова / Под ред. д-ра техн. наук А. А. Юхимчука. – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2023. – С. 38-68.