

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет имени  
К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра инженерной физики

Серикпаева Айнур Канатовна  
Сламғалиева Арайлым Алтайқызы

«Исследование кинетических явлений в водородопроницаемых мембранах»

**ДИПЛОМНАЯ РАБОТА**

Специальность 5В072300 – Техническая физика

Алматы 2020 г.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет имени  
К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра инженерной физики

**ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ**

Заведующий кафедрой  
«Инженерной физики»

PhD доктор

\_\_\_\_\_ Р.Е. Бейсенов

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2020г.

**ДИПЛОМНАЯ РАБОТА**

На тему: «Исследование кинетических явлений в водородопроницаемых  
мембранах»

по специальности 5В072300 – Техническая физика

Выполнили

Серикпаева Айнур Канатовна  
Сламғалиева Арайлым Алтайқызы

Рецензент

Научный сотрудник ЛЭПРС ТОО  
Физико-технический институт  
Умирзаков А.Г

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2020 г.

Научные руководители

к.т.н., ассоц. профессор  
Исмагулова М.Ш.,  
к.ф.-м.н. ассоц. профессор  
Майлина Х.Р.

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2020 г.

Алматы 2020 г.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет имени  
К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра инженерной физики

**ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ**

Заведующий кафедрой  
«Инженерной физики»

PhD доктор

\_\_\_\_\_ Р.Е. Бейсенов

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020г.

**ЗАДАНИЕ**

**на выполнение дипломной работы**

Обучающимся Серикпаева Айнура Канатовна, Сламғалиева Арайлым Алтайқызы  
Тема: «Исследование кинетических явлений в водородопроницаемых мембранах»

Утверждена приказом Ректора Университета №762-5 от «27»01. 2020 г.

Срок сдачи законченной работы «20» мая 2020 г.

Исходные данные к дипломной работе:

- 1 Работа посвящена исследованию дилатации водородопроницаемых мембран на основе ниобиевых образцов;
- 2 Проведение расчета концентрации водорода и вычисление характеристик кристаллических решеток Pd и Nb с целью исследования месторасположения атомов в междоузлии.

Краткое содержание дипломной работы:

- а) Исследование дилатации металлов на основе чистого ниобия и ниобия покрытого тонким слоем палладия;
- б) Анализ и обсуждение экспериментальных результатов;
- в) Проведение теоретических расчетов по проверке закона Сиверкса;
- г) Выполнено вычисление характеристик кристаллических решеток Pd и Nb.

Рекомендуемая основная литература:

- 1 Khaldeev G V and Gogel V K 1987 Physical and corrosion-electrochemical properties of the niobium hydrogen system Russ. Chem. Rev;
- 2 Logan Scott McLeod. Hydrogen permeation through microfabricated palladium-silver alloy membranes. 2008, 10;

- 3 Panichkin A.V., Derbissalin A.M., Imbarova A.T., Dzhumabekov D.M., Alibekov Zh.Zh. Improvement of methodology and equipment for determination of hydrogen performance of thin flat metallic membranes // Complex use of mineral resources. - 2017. - №2.-С. 46-53.

### ГРАФИК

#### Подготовки дипломной работы

Наименование разделов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Литературный обзор	01.09.19– 01.11.20	
Проведение эксперимента по изучению деформации образцов на основе ниобия после водородирования	01.11.20– 01.03.20	
Результаты исследования и их обсуждение	01.03.20–15.05.20	

### Подписи

#### консультантов и нормоконтролера на законченную дипломную работу

Наименование разделов	Научный руководитель, консультанты	Дата подписания	Подпись
Литературный обзор	Исмагулова М.Ш., К.т.н., ассоц.профессор; Майлина Х.Р., к.ф.-м.н., ассоц.профессор.		
Проведение эксперимента по изучению деформации образцов на основе ниобия после водородирования	Исмагулова М.Ш., К.т.н., ассоц.профессор; Майлина Х.Р., к.ф.-м.н., ассоц.профессор.		
Результаты исследования и их обсуждение	Исмагулова М.Ш., К.т.н., ассоц. профессор; Майлина Х.Р., к.ф.-м.н., ассоц. профессор.		
Нормоконтролёр	Сарсембаева Б.Д. Ассистент		

Научныеруководители Исмагулова М.Ш.,  
Майлина Х.Р.

Задание принял к исполнению \_\_\_\_\_

Дата

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

## АНДАТПА

Таза сутекті алу барысында өтпелі металдардың болашағы өте зор. Сутегі атомдары металл ішіне өткенде осы металдар нәзіктенеді, яғнисынғыш болады. Бұл құбылысты зерттеу үшін таза ниобий мен палладиймен қапталған ниобий үлгілері пайдаланды. Ниобий бетінде пайда болған оксид қабықшасы сутегі атомдарының металл ішіне өту жылдамдығын едәуір төмендетеді, бұл сутегі атмосферасында ниобидің баяу дилатациясына әкеледі. Ниобий бетіне каталитикалық палладий қабықшасын жабындағанда сутегі атомдарының ағын жылдамдығы металл ішіне өтуі жүз есе артады. Сивертс заңын тексеру үшін теориялық есептеулер жүргізілді. Сутегі атомдарының кристалл түйінаралығында орналасуын зерттеу үшін Pd және Nb кристалдық торларының сипаттамалары есептелді. Сутектің ниобий торында тетраэдрлік позицияларды иемденуі тиімді екендігі көрсетіліп, оның анизотропты деформациясы мен тор параметрлерінің өзгеруіне себеп болды.

## АННОТАЦИЯ

Для получения чистого водорода перспективными являются переходные металлы, которые подвержены так называемому водородному охрупчиванию. Для изучения этого явления в работе представлены исследования дилатации образцов из чистого ниобия и ниобиевой фольги, покрытой палладием, при разных условиях работы реальных мембран. Оксидная пленка на поверхности ниобия существенно уменьшает скорость диффузии атомов водорода в объем образца, что приводит к развитию медленной дилатации у ниобия в атмосфере водорода. Нанесение каталитической палладиевой пленки на поверхность ниобия обеспечивает повышение в сотни раз скорости потока атомов водорода в объем образца. Проведены теоретические расчеты по проверке закона Сивертса. Выполнено вычисление характеристик кристаллических решеток Pd и Nb с целью исследования месторасположения атомов водорода в междоузлиях. Показано, что водороду выгодно занимать в решетке ниобия тетраэдрические позиции, вызывая ее анизотропную деформацию и изменение параметров решетки.

## ABSTRACT

To obtain pure hydrogen, transition metals that are susceptible to hydrogen embrittlement are promising. The study presents the dilatation of samples of pure niobium and niobium foil coated with palladium under different operating conditions of real membranes. The oxide film on the surface of niobium significantly reduces the rate of diffusion of hydrogen atoms into sample's bulk, which leads to the development of slow dilatation of niobium in a hydrogen atmosphere. The deposition of a catalytic film of palladium on the surface of niobium provides a hundred-fold increase in the flow rate of hydrogen atoms into the bulk of the sample. Theoretical calculations were performed to test Sieverts's law. The characteristics of the Pd and Nb crystal lattices were calculated to study the location of hydrogen atoms in the interstices. It was shown that it is advantageous for hydrogen to occupy tetrahedral positions in the niobium lattice, causing its anisotropic deformation and a change in the lattice parameters.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	10
1 Обзор литературы	12
1.1 Мембранное разделение	12
1.2 Параметры производительности мембран	13
1.3 Виды мембран	15
1.3.1 Плотные полимерные мембраны	15
1.3.2 Керамические мембраны	17
1.3.3 Углеродные мембраны	18
1.3.4 Металлические мембраны	19
1.3.5 Металлы 5-й группы таблицы Менделеева	19
1.4 Водородопроницаемость металлических мембран	20
1.4.1 Диффузионное уравнение в мембранах	20
1.4.2 Природа и расположение водорода в металлах	21
1.4.3 Растворимость водорода в металлах	24
1.4.4 Диффузия водорода в металлах	26
1.4.5 Проницаемость водорода через металлы	27
1.4.6 Поверхностные взаимодействия водорода с металлами	29
1.4.7 Водородная селективность металлических мембран	31
1.5 Дилатация мембран	32
1.5.1 Поле деформаций и напряжений для точечного дефекта	33
1.5.2 Механические релаксации. Эффект Горского	34
1.6 Ниобиевые водородопроницаемые мембраны	35
1.6.1 Термодинамические характеристики системы Nb-H	36
1.6.2 Водород в идеальной решетке ниобия	38
2 Экспериментальная часть	39
2.1 Объекты исследования	39
2.2 Экспериментальное оборудование и методика измерений	39
2.3 Экспериментальные результаты	42
2.4 Обсуждение и анализ экспериментальных результатов	44
2.4.1 Метод расчета концентрации атомов водорода	44
2.4.2 Проверка закона Сивертса	48
2.4.3 Вычисление характеристик кристаллических решеток Pd и Nb	50
2.4.4 Определение размеров междоузельных позиций в ОЦК и ГЦК решеток металлов	51
ВЫВОДЫ	54
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	55

## ВВЕДЕНИЕ

Растущий спрос на чистую и эффективную энергию по мере роста населения и качества жизни во всем мире в сочетании с повышающимися экологическими проблемами при использовании ископаемого топлива вызвал интерес к поиску альтернативных источников энергии. Необходимость сокращения загрязнения атмосферы и выбросов парниковых газов в последние несколько десятилетий привели к разработке водородного топлива. Водород является привлекательным вариантом в качестве топлива, но поскольку он присутствует в природе в основном в виде соединений, его необходимо получить и очистить перед использованием.

Привлекательность водорода в качестве энергоносителя связана с тем, что, во-первых, для эффективного производства электроэнергии его можно в топливном элементе электрохимически комбинировать с кислородом, во-вторых, транспортировка и хранение водорода менее проблематичны по сравнению с электричеством, в-третьих, он производит нулевые выбросы углерода. Но наряду с этими потенциальными преимуществами использование водорода имеет существенные проблемы. В то время как водорода как элемента на Земле в изобилии, но молекулярного водорода, необходимого для топлива, слишком мало. Почти весь земной водород связан с кислородом в форме воды или с углеродом в углеводородных ископаемых видах топлива. Поэтому водород должен быть выделен из одного из этих источников, затем очищен и либо немедленно использован, либо транспортирован/сохранен для последующего использования. Производственная очистка и хранение водорода представляют собой определенную технологическую проблему, тормозящую реализацию водородной экономики [1].

Доступные в настоящее время технологии очистки водорода включают адсорбцию с переменным давлением, криогенную дистилляцию и мембранное разделение. Системы адсорбции с переменным давлением и фракционной/криогенной дистилляции находятся в промышленной эксплуатации. Они, как правило, неэкономичны и достаточно энергетически требовательны для отделения и очистки  $H_2$ . Кроме того, ни один из этих методов не обеспечивает достаточную чистоту для целевых применений в водородной экономике (таких, как топливные элементы). В связи с этим в настоящее время мембранные процессы считаются наиболее перспективными технологиями производства водорода высокой чистоты.

В системах адсорбции с переменным давлением газоразделительная смесь подвергается воздействию высокого давления ( $>10$  МПа) в замкнутых камерах, содержащих молекулярные адсорбирующие слои, для очистки водорода. В методе криогенной дистилляции для достижения разделения необходимо заморозить газовую смесь, используя разницу температур кипения газа. В мембранной технологии обогащенная водородом газовая смесь подается под давлением к одной стороне мембраны, создавая движущую силу от подачи к стороне низкого давления или пермеата. Мембранный процесс потенциально

более рентабелен, требует меньше энергии и прост в эксплуатации по сравнению с двумя другими технологиями и с возможностью непрерывной работы.

Большая часть производства водорода используется для нефтеперерабатывающей промышленности и производства удобрений. Основные области применения мембран для отделения водорода включают очистку водорода, процессы мембранного реактора (МР) и технологию топливных элементов и включают главным образом извлечение водорода из потоков углеводородов или аммиака и регулирование состава водорода в синтетических газах [2].

## 1 Обзор литературы

### 1.1 Мембранное разделение водорода

Мембраны используются для отделения/очистки водорода с начала 1960-х годов [3]. В середине 1970-х первая успешная полимерная водородная мембрана была разработана DuPont с использованием полых волокон малого диаметра [4]. В течение следующих нескольких лет несколько компаний усовершенствовали полимерные мембраны, разработанные DuPont, и выпустили на рынок несколько новых полимерных мембранных материалов [5, 6]. Из-за довольно низких уровней чистоты водорода эти мембраны были в основном направлены на применения, где высокая чистота не была существенной, такие как регенерация  $H_2$  из переработанного очищающего газа или продувочного газа аммиака. Недавние исследования водородных сепарационных мембран охватывают огромное разнообразие материалов, механизмов разделения и рабочие условия, каждый из которых может служить идеальным вариантом для данного применения [5].

С точки зрения очистки водорода, идеальная мембрана – это та, которая избирательно отделяет водород от остальных газов. В любой мембране разделение газа может осуществляться одним или сочетанием следующих транспортных механизмов (рис. 1.1): диффузия Кнудсена, поверхностная диффузия, молекулярное просеивание или диффузия в растворе.

Диффузия Кнудсена характеризуется размерами пор, которые меньше, чем длина свободного пробега газа (рис. 1.1 (a)). Поскольку столкновения со стенкой пор происходят чаще, чем с другими молекулами газа, эти взаимодействия доминируют в общем транспорте. Коэффициент диффузии Кнудсена может быть выведен из кинетической теории и пропорционален скорости газовых частиц. Различные виды газа при одной и той же температуре должны иметь эквивалентную энергию, и поскольку эта энергия в значительной степени кинетическая, более тяжелые молекулы газа имеют меньшую скорость.

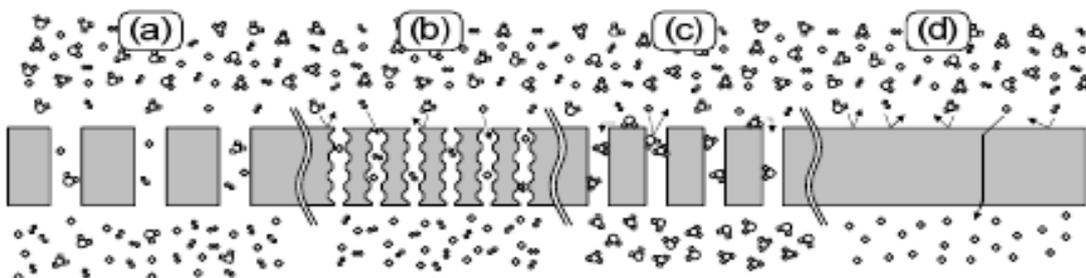


Рисунок 1.1 – Транспортные механизмы для мембранного газоразделения: (a) диффузия Кнудсена (b) молекулярное просеивание (c) поверхностная диффузия и (d) диффузия в растворе

Фактически, отношение их скоростей и, следовательно, их относительной скорости диффузии Кнудсена, пропорционально обратному отношению молекулярных масс газа к половине мощности. Как правило, сам по себе этот механизм не обеспечивает адекватной селективности для большинства приложений [7].

Молекулярные просеивающие мембраны изготавливаются либо из жестких кристаллических структур с четко определенным размером пор, либо из плотно упакованных аморфных материалов с узким распределением размеров пор. Чтобы происходило молекулярное просеивание, в любом случае размер пор должен быть ниже  $\sim 10$  ангстрем. Эти поры физически исключают молекулы газа больших размеров и поэтому могут потенциально обеспечить превосходную селективность (рис. 1.1(b)).

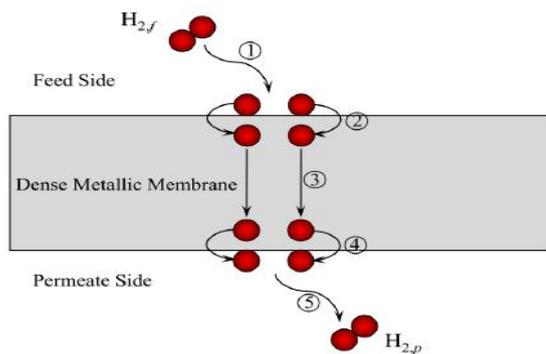
Поверхностная диффузия включает в себя адсорбцию газовых частиц на поверхности мембраны, с последующей диффузией вдоль поверхности через поры или через дефекты/границы зерен от одной поверхности к другой (рис. 1.1(c)). Этот метод имеет то преимущество, что адсорбирующие, селективно проникающие частицы могут быть выделены на основе специфической химии поверхности. Обычно такой подход позволяет более крупным газообразным частицам проникать быстрее, а в некоторых случаях их адсорбция на поверхности практически полностью блокирует структуру пор, так что мелкие частицы не могут проникать через мембрану.

Последний механизм – диффузия в растворе (рис. 1.1(d)). Как видно из названия, первым шагом в этом механизме является поглощение газовых частиц в мембрану на поверхности выше по течению. После поглощения газ должен диффундировать через мембрану, а затем десорбироваться с поверхности ниже по потоку. Скорость проникновения для этого процесса контролируется как растворимостью газовых частиц в мембране, так и коэффициентом диффузии поглощенных частиц через мембрану.

## **1.2 Параметры производительности мембран**

Мембрана – это физический барьер, позволяющий осуществлять селективный массовый перенос веществ, широко используемый для разделения и очистки газов во многих отраслях промышленности[8].

Действие мембраны приводит к образованию потока (ретентата), который истощается в некоторых его исходных компонентах, и другого потока (пермеата), в котором эти компоненты концентрируются (рис. 1.2). Способность мембраны осуществлять разделение смесей определяется двумя параметрами: проницаемостью и селективностью. Проницаемость определяется как произведение потока (молярного или объемного потока на единицу площади мембраны) через мембрану на толщину мембраны, деленную на разность парциальных давлений на мембране.



- (1) диссоциативная адсорбция,  
 (2) растворение в объеме, (3) диффузия,  
 (4) растворение на поверхности и  
 (5) ассоциативная десорбция

Рисунок 1.2 –Схематическое изображение процесса мембранного разделения

Селективность мембраны характеризует ее способность разделять два заданных молекулярных вида, она обычно определяется как отношение индивидуальных проницаемостей для двух видов. Есть еще требования к мембране – это долговечность, механическая прочность, долговечность, условия эксплуатации, диапазон рабочих температур и подверженность загрязнению – все это важные факторы, которые следует учитывать при выборе мембраны для конкретного применения.

Таким образом, основными параметрами, определяющими производительность мембраны, являются: проницаемость ( $P$ ) газа и селективность ( $\alpha_{A/B}$ ) одного газа ( $A$ ) по сравнению с другим газом ( $B$ ). Значение проницаемости для чистого газа определяется уравнением (1.1):

$$P = Q \cdot l = \frac{N \cdot l}{A \cdot \Delta p}, \quad (1.1)$$

где  $A$  – площадь поверхности мембраны;

$\Delta p = (p_{\text{ретентат}} - p_{\text{пермеат}})$  – движущая сила для разделения, то есть перепад давления на мембране.

Единицами измерения коэффициента проницаемости ( $Q$ ) являются моль/ $\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$ . Единицы измерения проницаемости ( $P$ ) обычно указываются в моль $\cdot \text{м}/\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$ .

Селективность по чистому газу или идеальная селективность ( $\alpha_{A/B}$ ) является внутренней мерой эффективности мембраны для разделения одного отдельного газа  $A$  от другого отдельного газа  $B$  в идеальных условиях и определяется следующим образом:

$$\alpha_{A/B} = P_A/P_B = \frac{N_A \cdot (p_{\text{ретентат},B} - p_{\text{пермеат},B})}{N_B \cdot (p_{\text{ретентат},A} - p_{\text{пермеат},A})}, \quad (1.2)$$

где  $P_A$  и  $P_B$  – проницаемость газа  $A$  и газа  $B$ , соответственно;

$N_A$  и  $N_B$  – скорость потока вышеупомянутых газов.

Если через мембрану вместо чистого газа проходит смесь газов, то используется разность парциальных давлений газа между ретентатом и пермеатом. Следовательно, проницаемость для смеси газа определяется следующим образом:

$$P_i = \frac{N \cdot x_{\text{пермеат},i} \cdot l}{A \cdot (p_{\text{ретентат}} \cdot x_{\text{ретентат},i} - p_{\text{пермеат}} \cdot x_{\text{пермеат},i})}, \quad (1.3)$$

где  $P_i$  – коэффициент проницаемости компонента  $i$  смеси газа;

$x_{\text{ретентат},i}$  и  $x_{\text{пермеат},i}$  – мольные доли компонента  $i$ .

С другой стороны, селективность или коэффициент разделения газовых смесей выражают относительное обогащение в потоке пермеата по отношению к исходной композиции, когда газовая смесь подается в мембранную систему. Этот параметр учитывает тот факт, что газ может влиять на поведение других газов в смеси, что указывает на фактическую производительность мембранного модуля, что важно для удовлетворения реальных газоразделительных смесей для промышленных требований. Он рассчитывается следующим образом:

$$\alpha_{A/B} = \frac{x_{\text{пермеат},A} \cdot (p_{\text{ретентат}} \cdot x_{\text{ретентат},B} - p_{\text{пермеат}} \cdot x_{\text{пермеат},B})}{x_{\text{пермеат},B} \cdot (p_{\text{ретентат}} \cdot x_{\text{ретентат},A} - p_{\text{пермеат}} \cdot x_{\text{пермеат},A})}, \quad (1.4)$$

где  $x_A$  и  $x_B$  – мольные доли компонентов  $A$  и  $B$  в потоках смеси газов ретентата и пермеата [9].

### 1.3 Виды мембран

Мембраны полезно классифицировать на основе используемых материалов. Водородные мембраны можно разделить на полимерные (органические), керамические, углеродные и металлические. Эта классификация позволяет более непосредственно сравнивать проницаемость мембраны, селективность, условия эксплуатации и стоимость [10].

#### 1.3.1 Плотные полимерные мембраны

Полимеры являются наиболее широко используемыми материалами для газоразделительных мембран [11]. Они предпочтительны из-за их технологичности и низкой стоимости, но не обладают чрезвычайно высокой селективностью (таблица 1) и ограничены низкими рабочими температурами (обычно менее 100°C).

Таблица 1.1 – Свойства водородоразделительных мембран [12, 13]

Тип мембраны	Плотный полимер	Пористая керамика	Металлический	Пористый углерод
Температура	<100°C	200-600°C	200-600°C	500-900°C
Селективность H <sub>2</sub>	5-500	10-5000	>1000	10-1000
Поток H <sub>2</sub> *	0.1-1	60-300	100-1000	10-200
Проблемы стабильности	набухание, уплотнение	водяной пар	охрупчивание	ломкость, окислительные среды
Проблемы отравления	HCL, SO <sub>x</sub>	нет	H <sub>2</sub> S, HCL, CO	сильно адсорбирующие пары
Материалы	полимеры	кремнезем, цеолиты	сплавыPd	углерод
Механизм транспорта	диффузия в растворе	молекулярное просеивание	диффузия в растворе	молекулярное просеивание

\*единицы 10<sup>-3</sup> моль/м<sup>2</sup>/с при перепаде давления 101кПа

Полимерные мембраны могут быть дополнительно подразделены на стеклообразные или эластичные в зависимости от того, является ли рабочая температура выше (эластичной) или ниже (стеклообразной) температуры стеклования полимера. Полимерные мембраны работают на основе механизма диффузии в растворе. После абсорбции в мембрану диффузия происходит путем создания локальных переходных промежутков в полимерной матрице за счет термически стимулированного движения полимерной цепи [19, 15].

Проницаемость этих мембран определяется как растворимостью данного вида газа в мембране, так и коэффициентом диффузии для этого вида газа в мембране. В целом, селективность растворимости благоприятствует более крупным, менее летучим молекулам, в то время как диффузионная селективность благоприятствует более мелким молекулам, которые легче проникают в небольшие переходные промежутки в

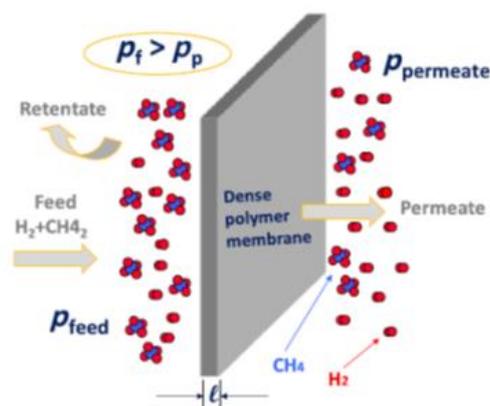


Рисунок 1.3 – Схема плотной мембраны для очистки H<sub>2</sub>

полимерной матрице [15, 16].

(т.е. разделения  $H_2 / CH_4$ ) [9].

Из-за дополнительной свободы движения в эластичных полимерах большинство видов газов демонстрируют одинаковые скорости диффузии, и поэтому селективность в значительной степени зависит от различий растворимости между различными газами. В селективности стеклообразных полимеров преобладает диффузионная селективность, которая определяется разницей в размерах между молекулами газа и размера просеивания. Как правило, эластичные полимеры имеют больший поток с более низкой селективностью, а стекловидные полимеры имеют меньший поток, но более высокую селективность. Для разделения водорода, где требуется высокая чистота, используют стеклообразные полимеры, чтобы воспользоваться преимуществами диффузионной селективности.

### 1.3.2 Керамические мембраны

Керамические мембраны также можно подразделить на несколько категорий: пористый кремнезем, кристаллические цеолиты и плотные перовскиты. Пористый кремнезем представляет собой аморфную мембрану со связанной сетью микропор примерно  $5\text{--}20\text{\AA}$  [17, 18]. Транспорт через кремнеземные мембраны можно классифицировать как комбинацию диффузии Кнудсена, поверхностной диффузии и молекулярного просеивания, когда молекулы газа пересекают извилистую, взаимосвязанную сетку пор. Благодаря высокому сопротивлению массообмену через микропористый кремнезем эти пленки сохраняются настолько тонкими, насколько это возможно, и обычно наносятся на пористые опорные слои для обеспечения механической прочности и минимизации общего сопротивления массообмену. Международный союз теоретической и прикладной химии (IUPAC) классифицировал пористые материалы в соответствии с диаметром пор на следующие категории: микропористые – менее 2 нанометров (нм), мезопористые – от 2 до 50 нм и макропористые – более 50 нм. Как показано на рис. 1.4, микропористый кремнезем осаждается на мезопористый переходный слой, и эта структура поддерживается еще более пористыми и толстыми слоями. Мезопористый и макропористый слои состоят из оксида алюминия, диоксида циркония, диоксида титана или диоксида кремния.

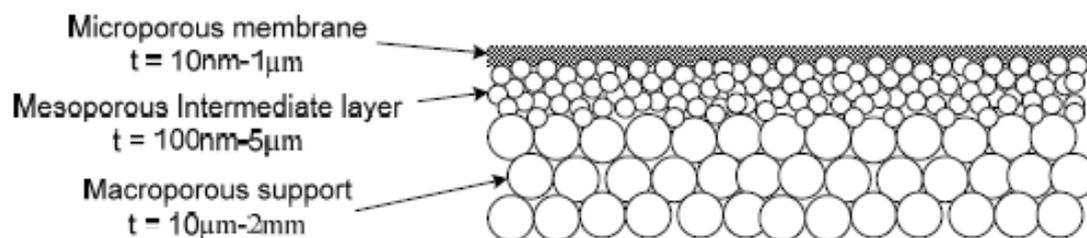


Рисунок 1.4 – Градуированная пористая опорная структура для керамических мембран. Приведенные диапазоны являются типичной толщиной слоя [17]

Цеолиты представляют собой кристаллические неорганические материалы, которые очень похожи на диоксид кремния в отношении рабочих условий, производительности и реализации. Основное отличие состоит в том, что структура пор цеолита определяется геометрией кристаллического каркаса, из которого он изготовлен. Поры цеолита очень однородны и имеют диаметры 4–10Å в зависимости от конкретного материала цеолита. Хотя структура пор очень однородна, практически невозможно вырастить один кристалл цеолита по всей поверхности мембраны. Следовательно, всегда есть потенциал для транспортировки газа через межзерновые домены, уменьшающий идеальное молекулярного просеивания цеолита.

Благодаря инертному характеру материалов, используемых в кремнеземных и цеолитных мембранах, они идеально подходят для отделения водорода от потоков тяжелых газов при повышенных температурах 200–600°C. Они демонстрируют хорошую водородную проницаемость и селективность, но требуется больше работы для воспроизводимого изготовления бездефектных пленок на больших площадях поверхности. Эксплуатационная стабильность в течение длительных периодов, особенно для кремнезема в присутствии пара, оказалась проблематичной [17, 12–14].

Другим классом керамических водородных мембран является плотная керамика, обычно перовскиты. Эти материалы хорошо известны своей смешанной ионно-электронной проводимостью и были тщательно изучены в качестве мембран для транспорта кислорода [20]. Им уделяют меньше внимания в качестве протонно-электронных проводников, хотя они показывают много обещающих результаты для этого применения [21, 22]. Транспорт осуществляется через механизм диффузии в растворе с добавлением электрохимической поверхностной реакции, обеспечивающей превосходную селективность. Хотя протонная проводимость может быть высокой, порядка скоростей переноса водорода через другие керамические материалы, существует несколько проблем, которые необходимо решить, прежде чем использовать эти материалы. Поскольку протоны транспортируются независимо от электронов, как протонная, так и электронная проводимость должны быть высокими, иначе перенос электронов может ограничить скорость проникновения водорода.

### **1.3.3 Углеродные мембраны**

Углеродные мембраны для разделения водорода обычно представляют собой микропористые аморфные углеродные пленки. Аморфные углеродные мембраны получают, начиная с осаждения предшественника полимера, часто на подложке из мезо/макропористого графита. Полимер нагревают в инертной среде, чтобы подвергнуть реакции пиролиза/карбонизации. Во время этого процесса выделение небольших летучих молекул из полимера создает микропористую структуру. После этого этапа конечный размер пор может быть либо увеличен на стадии окисления, либо уменьшен путем нанесения

дополнительного материала с использованием химического осаждения из паровой фазы [23]. В пористых углеродных мембранах используется либо механизм молекулярного просеивания для селективного проникновения водорода, либо механизм селективной поверхностной диффузии для проникновения более крупных молекул и исключения водорода. Последний механизм был успешно продемонстрирован Рао и Сиркар в 1993 году [24–26].

Углеродные мембраны обладают высокой проницаемостью и стабильны при температурах до 900°C [13]. Текущие проблемы с углеродными мембранами включают снижение производительности в присутствии сильно адсорбирующих паров, хрупкость, стоимость и невозможность работать в окислительной среде [13, 23, 27, 28].

### **1.3.4 Металлические мембраны**

Мембраны из металла или металлического сплава привлекли большое внимание, главным образом потому, что они имеются в продаже, существуют в различных композициях и предлагают возможность крупномасштабного производства непрерывных пленок на мембранных модулях, хотя разработка эффективных мембран для отделения водорода все еще ограничена.

Проникновение водорода через металлы происходит по механизму диффузии в растворе. Из-за того, что адсорбция водорода на поверхности металла диссоциативна, этот процесс иногда называют реактивной или каталитической диффузией в растворе [29]. Сплавы палладия, особенно с медью и серебром, являются основными металлами, используемыми благодаря их высокой поверхностной реакционной способности для диссоциации водорода, устойчивости к охрупчиванию и высокой водородной проницаемости. Проницаемость Pd-сплавов водородом является самой высокой из всех мембранных материалов, и они также демонстрируют практически бесконечную селективность. Pd-сплавы обычно работают при температурах от 300 до 600°C и проявляют хорошие механические свойства. Хотя Pd-сплавы имеют более высокую проницаемость, чем другие мембранные материалы, достижимый поток часто ограничен толщиной металлических пленок. В то время как другие материалы постоянно изготавливаются с толщиной менее 100 нм, толщина бездефектной металлической мембраны менее нескольких микрон была недостижима [30]. Кроме того, металлические мембраны подвержены загрязнению/отравлению поверхности такими газами, как H<sub>2</sub>S и HCl, а высокая стоимость Pd делает эти мембраны дорогими.

### **1.3.5 Металлы 5-й группы таблицы Менделеева**

Среди металлов самой наивысшей способностью водородопроницаемости обладают металлы 5-й группы таблицы [31–35]. В соответствии с этим базируясь на металлах 5-й группы возможно изготовление мембран для отделения водорода от газовых смесей. Такие мембраны являются более

эффективными, чем использующиеся в настоящий момент мембраны из палладия. Кроме того, себестоимость мембран, основанных на металлах 5-й группы, меньше. Препятствием в применении таких мембран представляет высокая химическая активность металлов. По этой причине при взаимодействии с химически активными газами, а также поверхностной сегрегации кислорода, растворенного в решетке, поверхность металлов 5-й группы покрывается оксидной пленкой, которая тормозит требуемую для абсорбции водорода каталитическую диссоциацию молекул  $H_2$  на поверхности [32–36]. В то же время, эта оксидная пленка не сохраняет от дальнейшего окисления и других химических реакций с компонентами газовой смеси, содержащей водород, при рабочих температурах ( $>520K$ ) [36].

Проблема решается покрытием поверхности таких мембран пленкой, которая обеспечивает каталитическое разложение молекул  $H_2$  и защищает от коррозии. В качестве такой пленки используют палладий и его сплавы, но при этом толщина пленки не должна превышать нескольких микрон. Такие композитные мембраны на основе 5-й группы с покрытым на поверхность слоем палладия создаются в течение нескольких лет, но они все еще не используются в коммерческих целях.

## 1.4 Водородопроницаемость металлических мембран

Интерес к взаимодействию водорода с переходными металлами начался в начале 1860-х годов с работы Девиля и Троста, которые измерили проницаемость водорода через нагретое железо и платину [37]. Опираясь на их работу, в 1866 году Томас Грэхем был первым, кто измерил проницаемость палладия для водорода, и он также отметил, что металл "окклюдовал" огромный объем водорода при охлаждении, который впоследствии мог выделяться при повторном нагревании. Что еще более важно, Грэмотметил, что, хотя палладий был проницаемым для водорода, он был практически непроницаемым для всех других протестированных газов, заложив основу для будущего использования палладия в мембране для очистки водорода [38]. С тех пор, возможно, было проведено больше исследований системы Pd-H, чем любой другой системы газ-металл.

### 1.4.1 Диффузионное уравнение в мембранах

В качестве отправной точки для обсуждения мембранного разделения рассмотрим закон Фика для стационарной диффузии, уравнение (1.5):

$$\bar{J}_i = -\frac{D \cdot C_i}{RT} \cdot \nabla \mu_i. \quad (1.5)$$

Закон Фика гласит, что диффузионный поток видов  $i$  ( $J_i$ ) пропорционален коэффициенту диффузии ( $D$ ) и градиенту химического потенциала видов  $i$  ( $\mu_i$ ),

в отсутствие значительных градиентов, кроме концентрации (деформация, температура и т.д.). С использованием приближения разбавленного раствора и применительно к одномерной мембране, закон Фика может быть упрощен до уравнения (1.6):

$$J = -D \frac{(C_H - C_L)}{t}, \quad (1.6)$$

где  $C$  – концентрация вблизи поверхности мембраны;

$t$  – толщина мембраны, индексы  $H$  и  $L$  обозначают поверхность мембраны, контактирующую с высоким и низким давлением водорода соответственно.

Если предположить, что процесс диффузии водорода через мембрану намного медленнее, чем процессы, происходящие на поверхности мембраны, то это позволяет внести полезные изменения в уравнение (1.6). Если предположить, что каждая поверхность находится в состоянии квазиравновесия с окружающей газовой средой и, то концентрация водорода вблизи поверхности может быть описана равновесной растворимостью водорода в материале мембраны при заданных температуре и давлении. В общем, растворимость пропорциональна давлению газа, повышенному до любого из показателей степени, в зависимости от механизма поглощения газа. Например, в законе Генри показатель давления имеет значение единицы, в то время как в законе Сивертса показатель принимает значение половины. Таким образом, общая форма для равновесной концентрации поглощенного газа может быть сформулирована как уравнение (1.7):

$$C = S \cdot P^n, \quad (1.7)$$

где  $S$  – коэффициент растворимости;

$n$  – соответствующий показатель давления.

Объединение с законом Фика приводит к формуле (1.8):

$$J = -\frac{DS}{t} ((P_H)^n - (P_L)^n). \quad (1.8)$$

На основании таких выводов можно сказать, что произведение коэффициента диффузии и коэффициента растворимости, также известного как проницаемость, должно быть большим для интересующего вида и небольшим для всех других видов. Кроме этого, мембрана должна быть структурно прочной, чтобы выдерживать умеренную разницу давлений для проникновения через нее, а также должна быть максимально тонкой [10].

## 1.4.2 Природа и расположение водорода в металлах

Большая часть ранних работ по поглощению водорода переходными металлами была выполнена Сивертсом в 1910-х годах [39–41]. Сивертс заметил, что в широком диапазоне температур и давлений концентрация поглощенного водорода во многих металлах ( $C_H$ ) была пропорциональна квадратному корню из давления водорода в газовой фазе ( $P_{H_2}$ ). Это выражение сейчас известно, как закон Сивертса, уравнение (1.9), где коэффициент пропорциональности,  $K_S$ , известен как коэффициент Сивертса.

$$C_H = K_S P_{H_2}^{1/2}. \quad (1.9)$$

Если предположить, что водород растворяется в металле в виде диссоциированного атома водорода ( $H_{ab}$ ), то уравнение (1.10) опишет химическую реакцию:



В состоянии равновесия химические потенциалы каждого состояния будут равны, а константа равновесия ( $K_{eq}$ ) для реакции (1.10) будет описываться уравнением (1.11), где  $a_H$  – термодинамическая активность растворенного водорода,  $f_{H_2}$  – летучесть газообразного водорода.

$$K_{eq} = \frac{a_H}{f_{H_2}^{1/2}}. \quad (1.11)$$

При низких концентрациях растворенного водорода термодинамическая активность пропорциональна концентрации,  $a_H = c_1 C_H$  ( $c_1$  – произвольная постоянная). Поскольку критическая температура и давление для водорода составляют соответственно 33К и 1,3МПа, можно с уверенностью предположить, что при всех условиях, представляющих интерес для данного исследования, водород будет вести себя как идеальный газ, и, следовательно, летучесть просто пропорциональна давлению,  $f_{H_2} = c_2 P_{H_2}$  ( $c_2$  – произвольная постоянная). Включение этих выражений в формулу (1.11) приводит к уравнению (1.12) и перестановка членов приводит к формуле (1.13):

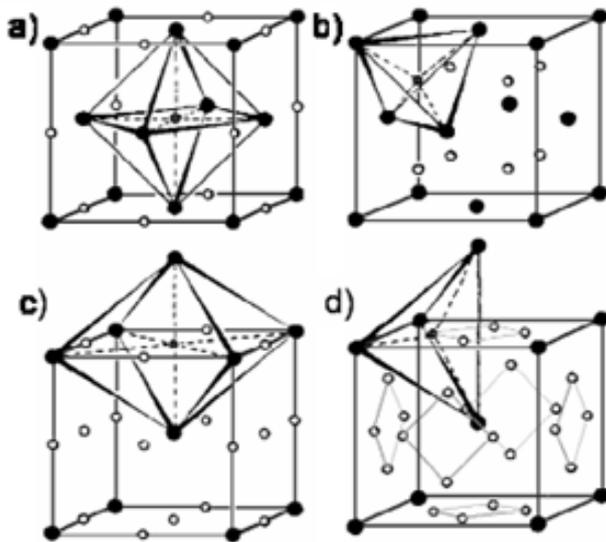
$$K_{eq} = \frac{c_1 C_H}{(c_2 P_{H_2})^{1/2}}, \quad (1.12)$$

$$C_H = \left( \frac{K_{eq} c_2^{1/2}}{c_1} \right) P_{H_2}^{1/2}. \quad (1.13)$$

Эквивалентность закона Сивертса (уравнение (1.9)) с формулой (1.13) подтверждает предположение, что поглощение водорода металлами, которые

подчиняются закону Сивертса, является диссоциативным. Использование простой химической реакции уравнения (1.10) для описания поглощения водорода также подразумевает, что нет взаимодействия между поглощенными атомами водорода, то есть поглощенный водород ведет себя как идеальный раствор. Поэтому закон Сивертса применим только тогда, когда водород является разбавленным растворенным веществом в металле.

Наблюдаемое расширение металлических образцов при поглощении водорода дает дополнительную информацию о состоянии растворенного газа. Объем, занимаемый атомом водорода, существенно меньше, чем объем, занимаемый атомом основного металла. Следовательно, расширение металла указывает на то, что водород должен занимать промежуточные участки в решетке. Этот вывод был подтвержден рентгеновскими и нейтронографическими исследованиями [42, 43]. В гранцентрированных кубических (ГЦК) и гексагональных плотноупакованных (ГПУ) структурах имеется две тетраэдрические промежуточные позиции и одна октаэдрическая позиция на атом хозяина (рис. 1.5 а, б). В объемно-центрированной кубической (ОЦК) структуре имеется три октаэдрических и шесть тетраэдрических промежуточных позиций на атом хозяина (рис. 1.5 с, d). Различие между позициями заключается в том, что тетраэдрическая позиция центрирована между четырьмя соседними атомами, вершинами четырехстороннего тетраэдра, а октаэдрическая позиция центрирована между шестью соседними атомами, вершинами восьмистороннего октаэдра. Эта геометрия показана на рисунке 1.5.



Темные круги – это решетки,  
 белые круги – это промежуточные места  
 Рисунок 1.5 – а) октаэдрические и  
 б) тетраэдрические промежуточные  
 положения в решетке ГЦК;  
 с) октаэдрические и  
 д) тетраэдрические промежуточные  
 положения в решетке ОЦК.

На вопрос о том, занимают ли водородные промежутки места тетраэдра или октаэдра, можно ответить, отметив относительные размеры этих мест для данной структуры решетки. Водород будет преимущественно занимать участки с большим свободным объемом, поскольку это места локальных минимумов потенциальной энергии. Размер межузельного отверстия можно оценить, рассчитав длину вектора от ближайшего соседнего атома до промежуточного местоположения. Длина этого вектора за вычетом радиуса атома-хозяина ( $R_{latt}$ ) дает приблизительный радиус межузельного отверстия. В структурах ОЦК октаэдрическое межузельное отверстие составляет  $\sim 0,41R_{latt}$ , а тетраэдрическое межузельное отверстие  $\sim 0,22R_{latt}$ .

В структуре ОЦК тетраэдрическое междоузлие составляет  $\sim 0,29R_{latt}$ , а октаэдрическое междоузлие  $\sim 0,15R_{latt}$ . Из этих чисел можно сделать вывод, что поглощенный водород будет занимать октаэдрические позиции в металлах ГЦК, но – тетраэдрические позиции в металлах ОЦК.

### 1.4.3 Растворимость водорода в металлах

На рисунке 1.6 показана растворимость водорода в нескольких переходных металлах. Из этих данных может показаться, что Pd не является лучшим выбором для мембранных материалов из-за относительно небольшой растворимости в водороде. Однако ордината на рисунке 1.6 – это атомное отношение водорода к металлу, означающее, что большинство из этих «растворов» преимущественно состоят из водорода. Хотя это явно является нарушением условия разбавленного раствора, необходимого для действия закона Сивертса, но это указывает на изменение фундаментальной природы соединения водорода с металлом. Образование гидрида металла неизменно включает в себя значительное увеличение объема, которое обычно сопровождается изменением структуры металлической подрешетки. Например, ванадий имеет структуру ОЦК, но моногидрид VH имеет объемно-центрированную тетрагональную структуру. При соответствующих условиях ванадий также образует дигидрид  $VH_2$ , и металлическая подрешетка в этой структуре является ОЦК [44]. Одним из немногих исключений из этого структурного изменения гидрида является Pd, который образует нестехиометрический гидрид,  $PdH_{0,6}$ , и поддерживает структуру ОЦК чистого металла. Однако даже для этого гидрида низкого порядка, который не претерпевает структурных изменений, происходит скачкообразное увеличение параметра решетки от  $3,89\text{Å}$  до  $4,03\text{Å}$ , что приводит при образовании гидрида к увеличению объема примерно на 11%. В дополнение к структурным и объемным изменениям, которые происходят при образовании гидрида металла, обычно также существенно увеличивается хрупкость материала из-за индуцированной деформации от внедренного водорода.

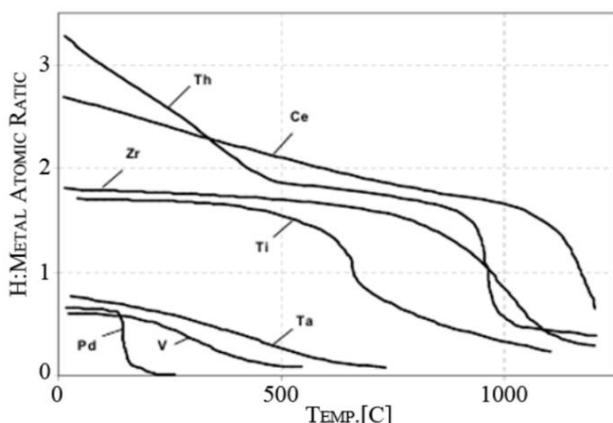


Рисунок 1.6 - Сравнение растворимости водорода в нескольких переходных элементах при давлении водорода в газовой фазе в 1 атм. Сивертс(1929) и Смит (1948) [45-47]

В случае применения мембранного разделения, где нагрузка водорода может быть циклической, а концентрации будут резко различаться по толщине мембраны, большие объемные и структурные изменения, связанные с образованием гидрида, неизбежно приводят к разрушению мембраны. Эту деструкцию обычно называют водородным охрупчиванием, общим термином для нескольких различных явлений, вызванных поглощением водорода металлами. Чтобы избежать этой проблемы, мембрана должна состоять либо из материала, который не образует гидрид, либо мембрана должна работать в режиме температуры/давления, где образование гидридов подавлено. Некоторая информация об этом режиме работы может быть выведена из рис. 1.6. Каждая из кривых на рис. 1.6 показывает снижение концентрации водорода при повышении температуры. Некоторые из кривых демонстрируют резкое падение концентрации водорода при определенной температуре: Ti~650°C, Th~950°C и Ce~1200°C. Это резкое снижение концентрации водорода указывает на то, что выше этой температуры гидрид нестабилен и поэтому эту температуру называют температурой разложения гидрида. Температура разложения зависит от давления: чем ниже давление водорода, тем ниже температура разложения. Теоретически мембрана может работать выше температуры разложения гидрида, не страдая от водородного охрупчивания, но следует соблюдать особую осторожность, чтобы вся мембрана всегда поддерживалась выше температуры разложения при любом давлении, с которым мембрана может столкнуться. На рис. 1.6 показано, для того, чтобы избежать образования гидридов при давлении водорода в газовой фазе в 1 атмв Th, Ce и Zr необходима рабочая температура, превышающая 1000°C, а для Ti необходима температура, превышающая 700°C. Высокие температуры, необходимые для предотвращения образования гидридов в большинстве переходных металлов также, как и в этих металлах, делают нецелесообразным их использование в качестве разделительной среды для водорода. Образование гидрида Pd становится очевидным, когда температура падает ниже ~ 150°C, в то время как в Ta и V процесс перехода постепенный между 200°C и 600°C. Из-за относительно низкой температуры разложения гидрида для этих материалов они остаются возможными вариантами для водородных мембран при условии, что они должны работать выше этой температуры перехода.

За исключением Pd, металлы группы VIII в периодической таблице не образуют гидриды при повышенных температурах (выше температуры окружающей среды) и умеренных давлениях (до десятков атмосфер), встречающихся во время типичной очистки мембран. Растворимость водорода в некоторых из этих элементов сравнивается на рисунке 1.7.

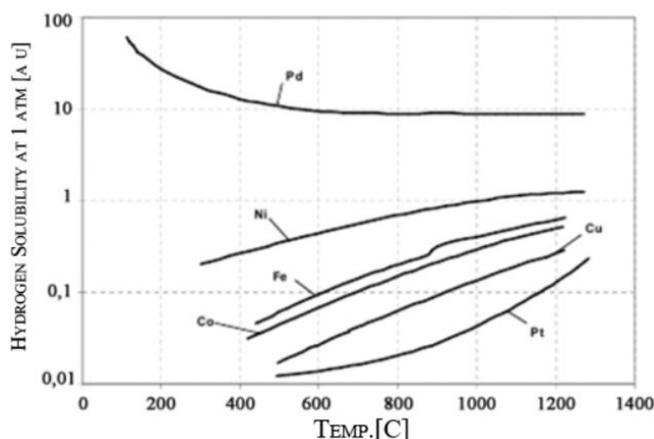


Рисунок 1.7—Сравнение растворимости водорода в некоторых переходных элементах при давлении водорода в 1 атм. Данные из Сивертса(1914), составленные Борелиус (1927) [39, 40, 48]

Как и на рисунке 1.6, резкое увеличение растворимости в Pd при более низких температурах указывает на образование гидроида, и поэтому мембрана не может работать в этом режиме. Однако даже при более высоких температурах, когда образование гидроидов подавлено, Pd обладает большей растворимостью в водороде, чем эти материалы, в 10-1000 раз. Эта величина потенциального повышения производительности по сравнению с не гидроидообразующими элементами является достаточной мотивацией для использования Pd в качестве материала для разделения водорода, несмотря на возможность охрупчивания и разрушения при низкой температуре из-за образования гидроидов.

#### 1.4.4 Диффузия водорода в металлах

Проницаемость материала для данного вида газа определяется как произведение растворимости газа и коэффициента диффузии. Поэтому желательно иметь большой коэффициент диффузии, а также высокую растворимость, чтобы максимизировать проницаемость. Коэффициент диффузии атомарного водорода в нескольких металлах представлен на рисунке 1.8. Общая тенденция заключается в экспоненциально увеличивающемся коэффициенте диффузии с повышением температуры, отражающем активированный характер диффузионного процесса. Диффузия хорошо представлена экспоненциальным уравнением, таким как уравнение (1.14) с предэкспоненциальным множителем  $D_0$  и энергией активации  $E_{diff}$ :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_{diff}}{RT}\right). \quad (1.14)$$

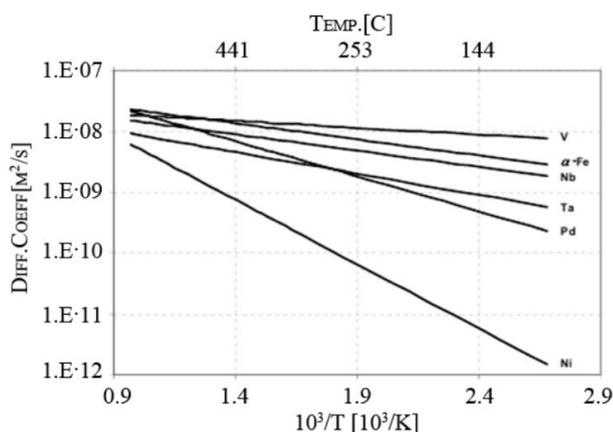


Рисунок 1.8 – Коэффициент диффузии водорода в нескольких переходных металлах. Данные собраны в «Водород в металлах I» (1978) [43].

Для Pd величина коэффициента диффузии варьируется в пределах примерно  $10^{-10}$ – $10^{-8}$  м<sup>2</sup>/с. Для сравнения, коэффициент диффузии жидкости в метаноле, растворенном в виде разбавленной смеси метанол-вода, составляет  $\sim 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с при 25°C. Таким образом, диффузия атома водорода в металлах, чрезвычайно малого как по массе, так и по размеру, значительно превышает почти все другие диффузии в твердом растворе. Коэффициент диффузии больше соответствует диффузии в жидкостях и даже превышает эти значения при повышенных температурах. Аномально высокая подвижность водорода в металлах является одной из основных причин, по которым эти материалы создают привлекательные разделительные мембраны.

Существует также заметное изменение наклона кривых диффузии между первыми четырьмя элементами (V, α-Fe, Nb и Ta) и последними двумя (Pd и Ni). Этот наклон пропорционален энергии активации диффузионного процесса, и это изменение объясняется различием атомной структуры между двумя группами. Все металлы в первой группе с меньшим наклоном, чем Pd, являются ОЦК-металлами, в отличие от ГЦК-структуры Pd и Ni. Меньшая энергия активации для диффузии в ОЦК-металлах обусловлена меньшим атомным коэффициентом упаковки 0,68 в материалах ОЦК по сравнению с 0,74 в материалах ГЦК. Менее плотно упакованная структура ОЦК имеет большие промежутки для проникновения водорода в процесс диффузии, что приводит к снижению энергии активации.

### 1.4.5 Проницаемость водорода через металлы

Проницаемость нескольких металлов для водорода представлена на рис. 1.9. Эти значения не измеряются во всем температурном диапазоне, а вместо этого экстраполируются из температурной зависимости коэффициента диффузии и растворимости каждого материала из измерений, выполненных в области, где соблюдается закон Сивертса (водород ведет себя как идеальный раствор в металле) [49]. Наблюдается, что при переходе от материала с наименьшей проницаемостью Pt, к материалу с наивысшей проницаемостью, Nb, происходит переход значения энергии активации, пропорциональной отрицательному тангенсу углу наклона каждой кривой, от отрицательного к

положительному значению. Возвращаясь к рисунку 1.8, коэффициент диффузии каждого из этих материалов имеет отрицательный наклон, который равен положительной энергии активации. Следовательно, этот сдвиг температурной зависимости проницаемости для некоторых из этих материалов указывает на то, что поведение проницаемости в значительной степени определяется растворимостью водорода. Температурная зависимость закона Сивертса дается формулой (1.15), где  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  – молярная энтальпия раствора и стандартная молярная энтропия раствора, соответственно, оба в пределе бесконечного разбавления:

$$\ln K_s = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}, \quad (1.15)$$

$$\Phi = D_0 \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{-(E_{diff} + \Delta H^\circ)}{RT}\right). \quad (1.16)$$

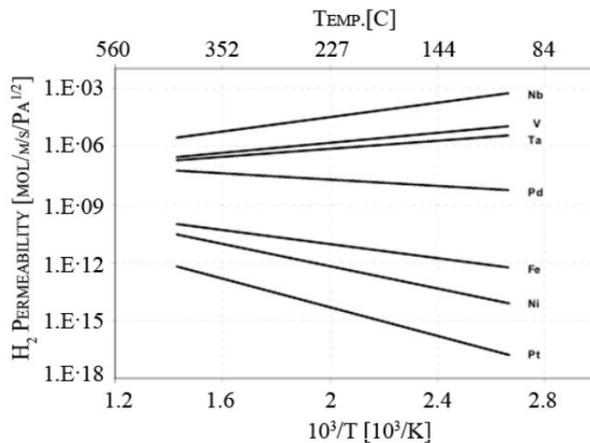


Рисунок 1.9 –  
Водопроницаемость  
отдельных чистых  
металлов,  
экстраполированная по  
поведению идеального  
раствора (закон  
Сивертса) [13, 30, 50]

Поскольку проницаемость является произведением коэффициентов диффузии и растворимости, кажущаяся энергия активации будет суммой теплоты раствора и энергии активации диффузии, как показано в формуле. (1.16). Для сильных экзотермических поглотителей водорода (Ta, V, Nb) большая отрицательная теплота поглощения перевешивает энергию активации для диффузии, что приводит к отрицательной энергии активации для проникновения (уменьшение значений с ростом температуры). Для умеренно экзотермических и эндотермических поглотителей доминирует член диффузии, и кажущаяся энергия активации для проникновения остается положительной.

Сравнивая общие величины проницаемости на рисунке 1.9, мы видим, что металлы VB группы Ta, Nb и V существенно превосходят Pd во всем температурном интервале. Это факт в сочетании с благоприятной разницей в стоимости и относительной распространенности этих материалов по сравнению с Pd, делает их идеальными материалами для разделения водорода. К сожалению, неблагоприятные поверхностные реакции делают эти материалы неконкурентоспособными с материалами на основе Pd, как обсуждается в следующем разделе.

### 1.4.6 Поверхностные взаимодействия водорода с металлами

До этого момента предполагалось, что диффузия через объемный материал происходит намного медленнее, чем любые процессы, которые происходят на поверхности. Это предположение позволило нам использовать легко измеряемые объемные и термодинамические свойства для прогнозирования водородной проницаемости и для сравнения между различными материалами. Также было заявлено, что адсорбция/поглощение водорода является диссоциативным процессом. В результате, мельчайший атом водорода имеет небольшие трудности при размещении и перемещении между узлами металлической решетки. Однако необходимость процесса диссоциации имеет важные последствия для взаимодействия молекулярного водорода с металлическими поверхностями.

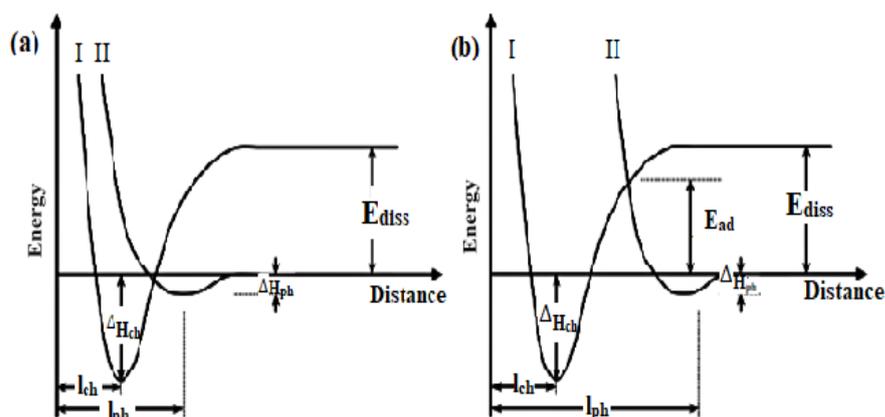


Рисунок 1.10 – Одномерная диаграмма потенциальной энергии для атома водорода (I) и молекулы водорода (II), приближающихся к поверхности металла. В (a) достигается тесный контакт с поверхностью, в то время как в (b) этот контакт затруднен

Энергия диссоциации для молекулярного водорода составляет 432кДж/моль [51] по сравнению с энергией активации диффузии водорода в Pd, которая составляет примерно 22кДж/моль. Величина энергии, необходимой для диссоциации водорода, предполагает, что вероятность столкновения атомарного водорода в газовой фазе при обычных температурах мала, как это действительно имеет место, и что предварительная диссоциация молекул водорода до достижения поверхности металла не энергетически выгодный путь. В 1932 году Леннард-Джонс предложил простую одномерную модель потенциальной энергии, чтобы объяснить, казалось бы, аномальный результат, что диссоциативная адсорбция водорода на чистых поверхностях переходных металлов не является активированным процессом [52]. Эта модель воспроизведена на рисунке 1.10(a). Кривая, обозначенная II, представляет потенциальную энергию молекулярного водорода как функцию расстояния от поверхности металла. Эталонная точка нулевой энергии принимается за

энергию молекулы на бесконечном расстоянии от поверхности, и поэтому кривая II падает непосредственно на ось  $x$  на больших расстояниях. Следование этой кривой по направлению к поверхности металла (уменьшение значений  $x$ ) показывает, что вблизи поверхности имеется небольшая потенциальная яма, представляющая физическую адсорбцию или физическую сорбцию молекулы на поверхности. Физическая адсорбция вызвана ван-дер-ваальсовыми силами между молекулой и поверхностью и характеризуется низкой теплотой адсорбции ( $\Delta H_{ph}$ ), о чем свидетельствует малость потенциальной ямы. Для молекулярного водорода равновесное расстояние для этого взаимодействия ( $l_{ph}$ ) составляет от 2 до 3 Å, а теплота адсорбции составляет менее 8 кДж/моль [53]. Кривая, обозначенная I, представляет химическую адсорбцию или хемосорбцию атомарного водорода на поверхности. Хемосорбция определяется как связывание молекул или атомов с поверхностью посредством обмена электронами и, следовательно, имеет химический характер. Теплота хемосорбции ( $\Delta H_{ch}$ ) намного больше, чем физическая адсорбция, и может варьироваться от 25-50 кДж/моль для водорода на переходных металлах, и расстояние атома водорода от поверхности ( $l_{ch}$ ) соответствует таковому химической связи – между 0,5 и 1,0 Å.

Молекула будет приближаться к поверхности вдоль кривой II и вначале попадет в физическую сорбционную яму. Если молекула обладает достаточной энергией, она может взобраться на заднюю часть потенциальной ямы, приблизиться к поверхности металла и достичь пересечения кривых I и II. На этом расстоянии валентные электроны молекул могут взаимодействовать с электронами проводимости в металле и обеспечивать диссоциацию молекулы водорода, образуя энергетически выгодную связь атом/металл, преодолевая энергию, запасенную в Н–Нсвязи. Результат, показанный на рисунке 1.10(a), представляет собой неактивированную диссоциативную адсорбцию, которая наблюдается для адсорбции водорода почти на всех чистых поверхностях переходных металлов. Рисунок 1.10(b) иллюстрирует влияние загрязнения поверхности на процесс адсорбции. Кривые I и II такие же, как на рисунке 1.10(a), с небольшим изменением, кривая II, физическая сорбция, была немного смещена вправо, что свидетельствует о наличии некоторого барьера между молекулой водорода и поверхностью металла. Этот барьер может быть любым от уже адсорбированного атома (O, N, C, H) до стабильного химического барьера, такого как поверхностный оксид. В результате этого, хотя молекулу можно физически адсорбировать на поверхности загрязняющего вещества, процесс физической адсорбции не приближает молекулу достаточно близко к поверхности металла, чтобы обеспечить электронное взаимодействие. Теперь существует существенный энергетический барьер ( $E_{ad}$ ), который необходимо преодолеть, чтобы молекула распалась и хемосорбировалась на поверхности.

Этот процесс представляет значительную проблему для тугоплавких металлов (группа VB) и железа из-за их склонности к образованию стабильного оксидного слоя [49, 52, 55]. Из-за благоприятной проницаемости этих

материалов по сравнению с материалами на основе Pd много усилий было потрачено в попытке преодолеть эту проблему. Обычно поверхность покрывают тонким слоем Pd для защиты от окисления и катализирования диссоциации водорода на поверхности. Опять же, высокая температура, необходимая для того, чтобы избежать образования гидридов, препятствует взаимной диффузии частиц металла, и со временем поверхность теряет реакционную способность [49, 55–60].

#### 1.4.7 Водородная селективность металлических мембран

Одним из основных преимуществ металлических мембран является их чрезвычайно высокая селективность по отношению к водороду по сравнению со всеми остальными видами. Это особенно актуально в контексте водородной экономики, где, по-видимому, водород используется через топливный элемент с полимерной электролитной мембраной (ПЭМ) для максимальной эффективности. Низкотемпературные электроды топливных элементов ПЭМ страдают от их уязвимости к загрязнению газом и, следовательно, требуют чрезвычайно высокой чистоты водорода для продолжительной работы [61]. На рисунке 1.11 приведены данные о диффузии атомарного углерода, кислорода и азота, как в ниобии, так и в палладии. Коэффициент диффузии водорода также включен для справки. При низких температурах коэффициент диффузии водорода превосходит другие на  $10^{12}$ , тогда как при повышенных температурах он все еще как минимум в 1000 раз выше.

Феноменологически это различие обусловлено гораздо меньшей энергией активации для диффузии водорода: 22 кДж/моль для водорода и 98–117 кДж/моль для других частиц. На рисунке 1.12 представлены данные о растворимости углерода, кислорода и водорода в Pd. Опять же, значения для водорода значительно превышают значения для других видов, особенно при более низких температурах. Значения растворимости сходятся при высоких температурах из-за того, что поглощение водорода является экзотермическим и, следовательно, предпочтительным при более низких температурах, тогда как поглощение углерода и кислорода является эндотермическим и благоприятным при высокой температуре.

Объединение информации на этих рисунках дает оценку селективности металлических мембран к водороду по сравнению с другими видами газов. При низких температурах селективность должна быть больше  $10^{20}$ , в то время как при высоких температурах селективность может быть порядка  $10^4$  или более. Эти числа также отражают только селективность по атомным частицам без учета того, как быстро происходят поверхностные реакции. Хотя переходные металлы легко допускают диссоциацию/рекомбинацию водорода, неясно, как, например, монооксид углерода, диссоциирует на поверхность, диффундирует через мембрану и рекомбинирует на другой стороне. Вполне вероятно, что эти поверхностные процессы создают дополнительные препятствия для

проникновения других газов, и поэтому селективность может превышать значения, упомянутые выше.

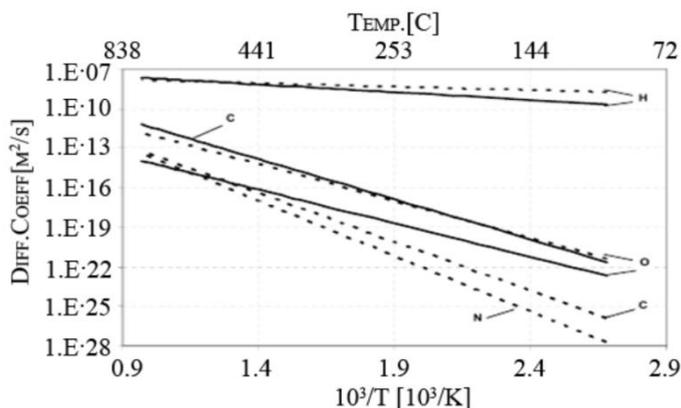


Рисунок 1.11 – Коэффициенты диффузии других видов внедрения в металлах по сравнению с водородом. Пунктирные кривые - диффузия в Nb, сплошные кривые - диффузия в Pd [43, 62, 63–65]

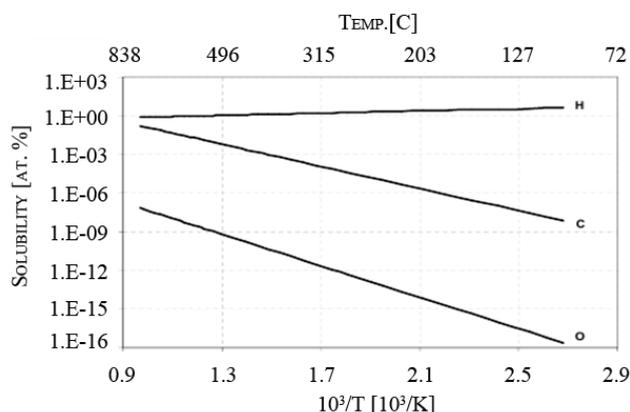


Рисунок 1.12 – Растворимость водорода, углерода и кислорода в Pd. Значения C и O являются предельными растворимостями, H рассчитывается для давления газа 1 атм [66, 63, 64]

Для всех практических целей селективность металлических мембран можно считать бесконечной. Верхний предел чистоты водорода, достигаемый проникновением через металлические мембраны, обусловлен либо ограничениями упаковки, либо степенью, в которой тонкая мембрана может быть изготовлена без дефектов по всей толщине, таких как точечные отверстия или трещины. Эти дефекты могут быть особенно проблематичными для тонких металлических пленок.

### 1.5 Деформация решетки металла, связанные водородом

При проникновении водорода в мембрану и в дальнейшем ее растворении, происходит водородное охрупчивание и дилатация мембран, которая ведет к разрушению водородопроницаемых мембран в виде трещин и складок [58]. Такие явления возникают вследствие расширения решетки мембраны, которые приводят к множеству изменений физических свойств металлов.

### 1.5.1 Поле деформаций и напряжений для точечного дефекта

Объем кристаллической решетки увеличивается при внедрении межузельного атома. Добавочный объем  $\Delta v$  на один межузельный атом можно определить исходя из изменения среднего межатомного расстояния в решетке, т.е. увеличения постоянной решетки  $\Delta a$ . Так называемый размерный фактор  $\lambda = a^{-1} (\Delta a / \Delta c)$  связан  $\Delta v$  соотношением  $\Delta v = 3\lambda$ ; через  $c$  обозначена концентрация примесных атомов в междоузлиях (число межузельных атомов/число атомов матрицы)[43].

В общем случае смещения  $u$  атомов решетки из равновесных положений  $r$  могут быть анизотропными, и поле деформаций обусловленных межузельными атомами, описывается тензорной величиной  $\varepsilon_{ij}^d$ .

Для примеси внедрения, характеризующейся тензором, могут существовать эквивалентные ориентации  $v$  в кристаллической решетке; в этом случае [43]:

$$\varepsilon_{ij}^d = \sum_{v=1}^{n_d} \lambda_{ij}^v c \rho_v, \quad (1.17)$$

где  $\rho_v$  – доля примесей внедрения, имеющих ориентацию  $v$ .

Если считать, что кристаллическая решетка не имеет дефектов и ввести виртуальные силы  $f_j^m$  («силы Канзаки»), то можно смоделировать действительные смещения атомов решетки, которые возникли вследствие дефектов. Такую концепцию описал Канзаки[70]. Силы Канзаки воздействуют на отдельные атомы  $m$ , поэтому конечные смещения оказываются теми же, как при введении дефектного атома. При помощи мультипольного разложения по принципу распределения зарядов в электрическом поле есть возможность представить распределение сил. Как стало известно, в ряде случаев можно обуславливаться только «дипольной частью» силового распределения, которое называется дипольно-упругим тензором:

$$P_{ij} = \sum_m f_j^m x_i^m, \quad (1.18)$$

где  $x_i^m$  – расстояния от дефектного узла до атома  $m$ .

Для удовлетворительного описания смещений достаточно учитывать силы, влияющие только на несколько соседних атомов [43].

Распределению  $c$  дефектов с возможными ориентациями (с числом заполнения  $\rho_v$ ), каждой из которых соответствует дипольно-упругий тензор  $P_{ij}^m$ , отвечает поле напряжений:

$$\sigma_{ij}^d = \frac{1}{\Omega} \sum_{v=1}^{n_d} P_{ij}^v c \rho_v. \quad (1.19)$$

Напряжения и деформации связаны законом Гука, так что мы можем получить соотношение между  $\lambda_{ij}$  и  $P_{ij}$ :

$$\lambda_{ij}^v = \frac{1}{\Omega} \sum_{kl} S_{ijkl} P_{kl}^v, \quad (1.20)$$

где  $\Omega$  – средний атомный объем,

$S_{ijkl}$  – тензор упругой податливости в четырехиндексном обозначении.

Изменение объема, обусловленное трансформированием постоянной решетки, для дефектов, которые хаотично распределены в кубическом кристалле, выражается формулой (1.21):

$$3 \Delta a/a \simeq \Delta V/V = \sum_i \varepsilon_{ii}^d = cSp\lambda_{ij} = (c/3\Omega) KSpP_{ij}, \quad (1.21)$$

где  $K = 3(S_{11} + 2S_{12}) = 3/(C_{11} + 2C_{12})$  – сжимаемость.

Упругий диполь – это дефект решетки вместе с полем деформации. Энергия упругого диполя во внешнем поле, как в случае электрического диполя, может уменьшаться при его переориентации. Для внешнего поля деформаций  $\varepsilon_{ii}^e$  изменение энергии дефекта составляет величину  $u = -\varepsilon_{ii}^e P_k$ . Процесс переориентации лежит в основе всех неупругих релаксационных процессов, которые, таким образом, дают информацию о величинах  $P_{ij}$  и, следовательно,  $\lambda_{ij}$ .

### 1.5.2 Механические релаксации. Эффект Горского

Дефекты, вызывающие искажения кристаллической решетки, описываются как упругие диполи. Переориентация анизотропных упругих диполей во внешнем поле деформаций приводит к появлению неупругой релаксации (эффект Снука). Если дефекты обладают высокой подвижностью, как, например, водород в металлах, то возникает диффузионная релаксация в условиях градиента деформации (эффект Горского)[43].

Любой точечный дефект, такой как, например, промежуточный атом водорода, вызывает процесс диффузионной релаксации, называемый эффектом Горского, если выполняются два условия: во-первых, точечные дефекты должны вызывать искажение решетки, которое изменяет объем решетки-хозяина и, во-вторых, они должны иметь высокую мобильность. Если градиент дилатации применяется к образцу, например, изгибанием образца в форме пучка, точечные дефекты будут следовать этому градиенту. Это приводит к появлению градиента концентрации дефекта в образце, который проявляется как дополнительная, зависящая от времени (неупругая) деформация. Очевидно, что требуется высокая мобильность: дефекты должны перемещаться на расстояния размера образца. В эксперименте Горского наблюдаются две наблюдаемые величины: время релаксации  $\tau$  неупругого натяжения, которое характеризует время, необходимое для установки градиента концентрации, и величина дополнительной неупругой деформации  $\varepsilon^a$ , которая нормирована на приложенную упругую деформацию  $\varepsilon^e$ , называется сила расслабления[67]:

$$\Delta_E = \varepsilon^a / \varepsilon^e. \quad (1.22)$$

По времени релаксации эффекта Горского возможно надежное определение транспортного свойства, коэффициента объемной диффузии, его температурной и изотопной зависимости. Результаты представляют интерес не только для фундаментальных исследований (например, квантовые эффекты, обнаруживаемые изотопной и температурной зависимостью), но также и с технологической точки зрения, как, например, технология водородного охрупчивания и термоядерного реактора.

Вторая величина, сила релаксации, дает след тензора дипольного момента  $P$  и зависимость равновесия от температуры и концентрации  $d\mu/dr$ . Знание обеих величин имеет важное значение для понимания фазовых переходов в системах водород-металл.  $d\mu/dr$  можно определить методом Горского в областях температуры и концентрации, которые часто недоступны для измерений растворимости из-за ограничений, вызванных поверхностными реакциями.

Наконец, на основе результатов измерений эффекта Горского возможны даже утверждения о физической природе энергии взаимодействия, ответственной за наблюдаемые фазовые переходы.

## **1.6 Ниобиевые водородопроницаемые мембраны**

За прошедшее столетие система ниобий-водород вызвала большой научный интерес как репрезентативная система для металлгидридных явлений в промышленно важном материале. Ниобий обладает высокой устойчивостью к коррозии, как в основных, так и в кислых средах, и по этой причине он является предпочтительным материалом для таких применений, как медицинские имплантаты, реакторные трубы и ювелирные изделия. Ниобий, однако, легко поглощает водород, если его защитный оксид нарушен [72], что может существенно повлиять на его свойства. Водород снижает стабильность ниобия в агрессивных средах либо за счет локальной передачи заряда, либо за счет упругой деформации [71]. Образование гидрида является центральным в механизме водородного охрупчивания [73–75], который влияет на долговечность паропровода и мембран реактора.

Ниобий переходного металла 5-й группы считается перспективным материалом мембраны для разделения водорода из-за его теоретически высокой атомно-водородной проницаемости, хорошей механической прочности, низкой цены и легкого формования. Однако на проницаемость водорода в плотной металлической мембране влияют поверхностные оксиды, размеры, дефекты и тому подобное.

### **1.6.1 Термодинамические характеристики системы Nb-H**

При комнатных температурах ниобий почти не поглощает газы, однако при высоких температурах он демонстрирует процесс растворения газов, таких как азот, водород и кислород. При температуре 293K атомное соотношение

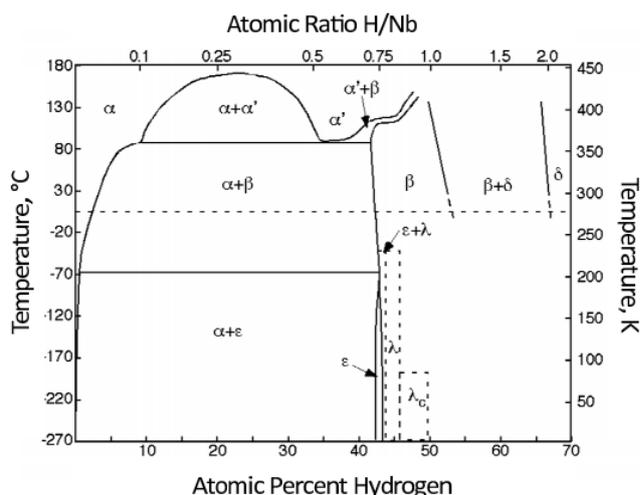
$\Phi_{H/Nb}$  водорода в ниобии может достигать значения 0,68. Количество поглощенного водорода неотъемлемо зависит от чистоты ниобия [71].

Фазовая диаграмма, приведенная в литературном обзоре Манчестера и Питра [76] и обобщенная Рикером и Минени [72], показана на рисунке 1.13. По мере увеличения  $\Phi_{H/Nb}$  при комнатной температуре  $\alpha$ -фаза постепенно превращается в  $\beta$ -фазу, а затем идет образование фазы ( $\beta + \delta$ ).  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -фазы – это неупорядоченные твердые растворы водорода в ОЦК решетке ниобия, причем водород (5–6 ат.%) в  $\alpha$ -фазе занимает тетраэдрические позиции.

При увеличении  $\Phi_{H/Nb}$  появляется  $\beta$ -фаза, упорядоченный твердый раствор внедрения водорода в ниобии. Сосуществование  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз при 293 К наблюдается до  $\Phi_{H/Nb}=0,73$ .  $\beta$ -фаза имеет гранецентрированную ромбическую решетку,  $\alpha$ -фаза исчезает при  $\Phi_{H/Nb}>0,73$ ; при  $\Phi_{H/Nb}\leq 1,05$  наблюдается только  $\beta$ -фаза. При больших  $\Phi_{H/Nb}$  в  $\beta$ -фазе появляется  $\delta$ -фаза, имеющая гранецентрированную кубическую решетку и соответствующая химическому соединению  $NbH_2$ . Поскольку в  $\delta$ -фазе степень заполнения тетраэдрических позиций атомами водорода высока, могут заполняться также и октапоры.

Фазовые превращения вызывают образование выделений, объем которых больше объема матрицы, что способствуют возникновению водородного «наклепа» в основной структуре, сопровождающегося перестройкой тонкой структуры.

$\lambda$ -фаза имеет анизотропную кубическую кристаллическую структуру и может существовать при  $\Phi_{H/Nb}=0,78 \div 0,81$  и 207 К. При таких высоких концентрациях водорода происходят: выпадение стехиометрических соединений типа  $Nb_4H_3$  ( $\epsilon$ -фаза), процесс активного Н–Н-взаимодействия и развиваются дилатационные процессы в решетке. При  $\Phi_{H/Nb}<0,7$  температурах ниже 200 К можно выделить также области существования  $\eta$ - и  $\vartheta$ -фаз; образование фаз  $\nu$ ,  $L$ ,  $o$ ,  $\mu$ ,  $\gamma$  и  $\zeta$ , исследовано еще недостаточно подробно [31].



$\beta$ -фаза состоит из гранецентрированного орторомбического ниобия с упорядоченными водородными внедрениями и стехиометрией  $\sim NbH$ ,  $\delta$ -фаза имеет структуру флюорита с водородом в тетраэдрических точках гранецентрированного кубического (ГЦК) ниобия и стехиометрии  $\sim NbH_2$ ,  $\epsilon$ -фаза структурирована как  $\beta$ -фаза со стехиометрией  $\sim Nb_4H_3$ , а фазы  $\lambda$  и  $\lambda_c$  имеют вид экспериментально неподтвержденные фазы гидрида ниобия

Рисунок 1.13 – Фазовая диаграмма Nb-H [76]. Фазы  $\alpha$  и  $\alpha'$  ниобия состоят из атомов водорода внедрения, диспергированных в объемно-центрированном кубическом (ОЦК) ниобии при различных низких концентрациях водорода

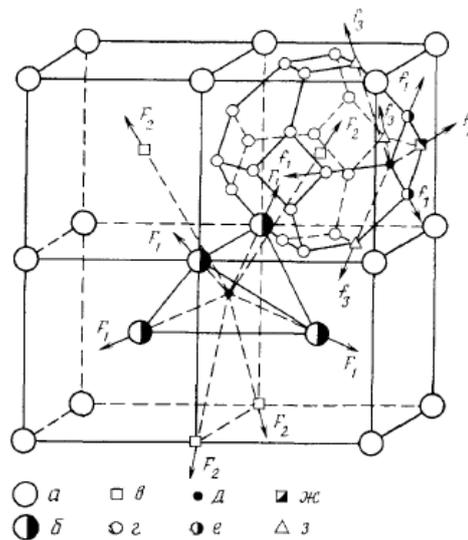
Несколько факторов, помимо температуры и концентрации, могут влиять на образование гидридов. Как обсуждалось в обзоре Халдеева и Гогеля [71], атомы растворенного водорода могут попасть в ловушку с помощью нескольких механизмов: (1) упругой деформации, которую они придают решетке ниобия при поглощении, известной как самозахват; (2) взаимодействие с другими растворенными примесями; и (3) поглощение с дефектами решетки – точечными, линейными и плоскими.

В зависимости оттого, какую деформацию вызывает примесный атом, силы взаимодействия водорода с атомами матрицы могут быть как силами притяжения, так и силами отталкивания. Если примесный атом вызывает сжатие решетки, то преобладает отталкивание, если растяжение-притяжение. Взаимодействие атома водорода с атомами решетки рассматривают как сумму вкладов электронного, упругого и экранирующего взаимодействий с ионным остовом решетки. Для ниобия, который является типичным  $4d$ -металлом, справедливо простое эмпирическое правило: примесные атомы, расположенные в периодической системе элементов левее ниобия, являются ловушками водорода (траппинг), а остальные ловушками не являются.

### 1.6.2 Водород в идеальной решетке ниобия

В зависимости от концентрации поглощенного водорода в ниобии могут существовать разные состояния H в решетке: либо в виде растворенных атомов в тетраэдрических позициях решетки ниобия, либо в виде ионов H при больших значениях  $\Phi_{H/Nb}$  при формировании гидридов ниобия. Выявлено, что тетрапоры трех типов ( $x$ -,  $y$ -,  $z$ -позиции) в решетке ниобия составляют стабильные позиции для внедренных атомов водорода [71].

Расположение тетраэдрических пор в решетке ниобия показано на рисунке 1.14. Также здесь изображены силы, которые оказывают воздействие от внедренных атомов водорода. Вследствие внедрения H в центр тетрапоры в кристаллической решетке возникает анизотропная деформация. Если же в соседней поре находится другой атом водорода, то может возникнуть H–H-взаимодействие. Эти взаимодействия активно проявляются в условиях спиновой переориентации. При антипараллельных спинах H–H-взаимодействие служит источником формированию стабильных пар. Однако при этом наблюдается «распухание» наводороженного кристалла [71].



Здесь,  $a$  – атомы Nb,  $b$  – атомы Nb первой координационной сферы,  $v$  – атомы Nb второй координационной сферы,  $z$  – тетрапоры,  $d$  – атомы H,  $e$  – тетрапоры первой координационной сферы,  $ж$  – тетрапоры второй координационной сферы,  $z$  – тетрапоры третьей координационной сферы

Рисунок 1.14 – Радиальные силы Канзаки ( $F$ ) и силы H–H-взаимодействия ( $f$ ) при стабильном нахождении атомов водорода в тетрапорах решетки ниобия (индексы 1–3 отвечают номерам координационных сфер) [77]

## 2 Экспериментальная часть

### 2.1 Объекты исследования

Переходные металлы V-й группы Периодической системы элементов, обладая высокой водородопроницаемостью, имеют ряд неблагоприятных характеристик для широкого использования. Взаимодействие водорода с точечными и линейными дефектами, с границами зерен, а также с атомами матрицы (образование гидридов) приводит к изменению физико-механических свойств металла и нередко к хрупкому разрушению. Экспериментально доказано, что насыщение высокочистого ниобия водородом приводит к охрупчиванию образцов. В данной работе проведено исследование водородной дилатации ниобиевых мембран для случаев без покрытия и с палладиевым покрытием ниобиевых образцов.

### 2.2 Экспериментальное оборудование и методика измерений

Подготовка образцов. В качестве образцов использовали полосы из фольги Nb размером 120x12x0,01 мм. Состав используемых в экспериментах фольг ниобия содержал 99,95 мас.% основного элемента. Эксперименты проводили с фольгами чистого ниобия и ниобия с каталитическим палладиевым слоем, который наносили с двух сторон.

После ионной очистки на поверхность фольги ниобия методом магнетронного распыления наносили тонкие пленки палладия. Толщина слоя палладия составляла 0,15 мкм. Для этого использовали установку магнетронного распыления, оснащенную ионным источником APEL-IS-21CELL и магнетронами APEL-MRE100. Ионную очистку проводили аргоном при рабочем напряжении 3,00 кВ, токе 25-30 мА, давлении  $(2,3-5) \cdot 10^{-3}$  торр, продолжительность составляла 20 мин. Магнетронное распыление Nb-мишени (рис.2.1) осуществляли в не сбалансированном режиме в течении 5, 10, 20, 40 и 60 мин при рабочем токе 2,01 А, напряжении 300 В, давлении аргона  $(2-4,5) \cdot 10^{-3}$  торр, токе соленоида 0,8 А. Расстояние между подложкой и мишенью составляло 200 мм.

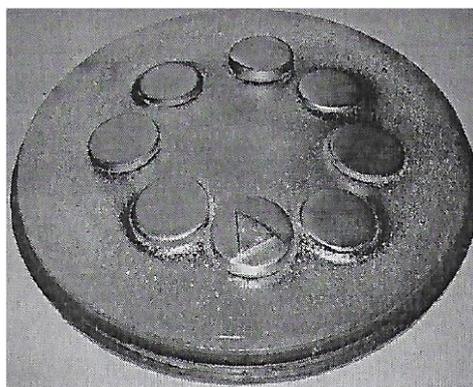


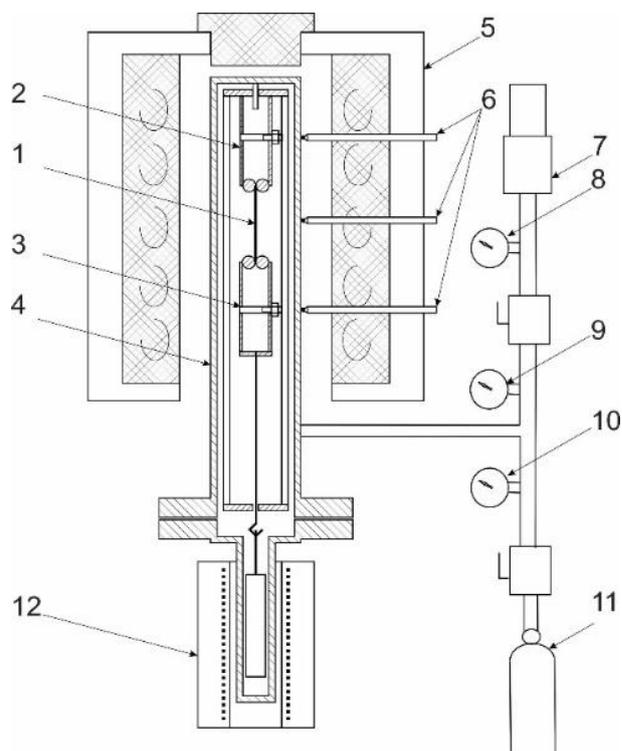
Рисунок 2.1 – Секционная мишень для осаждения палладиевой пленки

Измерения водородной дилатации проводили на установке, разработанной на базе электромеханической испытательной машины Shimadzu AG 100kNх (рис. 2.2). На рисунке 2.3 схематически изображено устройство испытательной камеры с размещенным в ней образцом. Один конец образца зажимался в цилиндрические губки в держатель (рис. 2.5), а с другой стороны, к нему закреплялся подвес, на конце которого имелся крючок для установки сердечника от измерительного устройства. Держатель жестко монтировался внутрь камеры. Верхняя часть камеры подвергалась нагреву при помощи трехзонной разъемной печи испытательной машины. Такая печь обеспечивала перепад температуры по длине образца не более  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ . Вакуумная откачка, и напуск газов осуществлялся через патрубок в нижней части камеры. Контроль давления газа выполнялся при помощи цифрового манометра ОВЕН ПД200-ДИ1,0-315-0,1-2-Н. Для измерения деформации образца использован экстензометр DT-10S ShinkoElectric, обеспечивающий точность измерений  $\pm 5$  мкм. Электроникой испытательной машины аналоговый сигнал с датчика усиливался и преобразовывался в цифровой и затем передавался на персональный компьютер в управляющую программу TRAPEZIUMX1.5.0с. В результате были получены зависимости деформации образца от времени с частотой выборки 100 ед/с.



Рисунок 2.2 – Электромеханическая испытательная машина

Shimadzu AG 100kNх



1 - образец; 2 - держатель образца; 3 - подвес; 4 - камера высокого давления; 5 - трехзонная печь; 6 - термопары; 7 - вакуумный насос; 8 - вакуумметр Мерадат-ВИТ12Т4; 9 - контрольный манометр; 10 - цифровой манометр ОВЕН ПД200-ДИ1,0-315-0,1-2-Н; 11 - баллон с водородом и регулирующим редуктором; 12 - экстензометр DT-10S Shinko Electric

Рисунок 2.3 – Схема экспериментальной установки для изучения дилатации металлов в атмосфере водорода



Рисунок 2.4 – Испытательная камера



Рисунок 2.5 – Образец, закрепленный в держателе

После герметизации камеры с установленным образцом она вакуумировалась до остаточного давления  $10^{-2}$  Па, и при непрерывной откачке осуществлялся ее нагрев до заданной температуры. После стабилизации температуры вакуумный канал перекрывался и осуществлялся напуск водорода до заданного давления. Применяемый в экспериментах водород содержал 99,99% основного вещества. Давление варьировали двумя способами. По первому способу давление быстро поднималось от 0 до 1000 кПа в две ступени от 0 до 500 (600)кПа

и от 500 до 1000кПа. По второму способу давление быстро ступенчато поднималось в интервале от 0 до 1 МПа с шагом  $\sim 0,1$ МПа, его величину поддерживали на уровне не хуже  $\pm 0,003$  МПа.

После завершения цикла измерений камера откачивалась до вакуума  $5-8 \cdot 10^{-2}$ Па и измерялась остаточная деформация образца.

Все эксперименты проводили при  $600^{\circ}\text{C}$ , поскольку при этой температуре обеспечивается высокая водородопроницаемость мембран, но при этом сохраняется достаточно высокий уровень пластичности. Известно, что наводороживания некоторых металлов приводит к их разрушению. На рисунке 2.3 приведен снимок образца ниобия после извлечения из камеры. Вследствие воздействия атомарного водорода происходит растрескивание образца и образования складок, называемое водородным охрупчиванием.

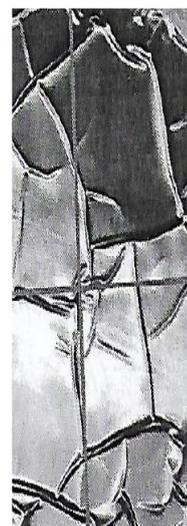


Рисунок 2.6 – Охрупчивание ниобиевого образца

## 2.3 Экспериментальные результаты

Проведение серии экспериментов по исследованию деформации ниобиевых мембран проводилось в два этапа. На первом этапе исследовались чистые ниобиевые образцы. Полученные экспериментальные результаты приведены на рисунке 2.7.

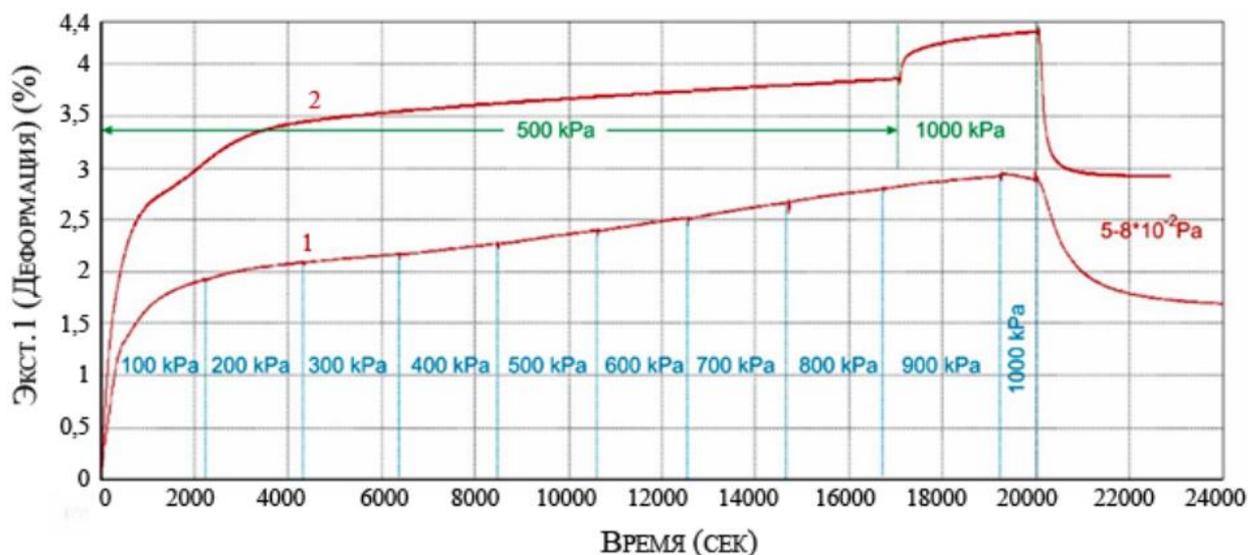


Рисунок 2.7 – Зависимость деформации ниобиевой фольги без покрытия от времени при различных способах повышения давления [78]. 1 – ступенчатое повышение давления; 2 – резкое повышение давления

Как уже упоминалось, поверхность является своего рода дефектом твердого тела. Выше уже говорилось о влиянии окисления приповерхностного слоя ниобиевых образцов при насыщении их водородом. Небольшие загрязнения поверхности ниобия чужеродными атомами существенно меняют энергетическую картину адсорбции и последующего акта внедрения водорода в металл. Наиболее существенное влияние оказывает поверхностный кислород. Высокая химическая активность поверхности ниобия приводит к покрытию его поверхности пленками окислов, которые образуются при взаимодействии металла с воздухом, парами воды и т.д. Такие оксидные пленки достаточно сильно снижают скорость растворения и выделения водорода через поверхность ниобия, делая мембрану слабопроницаемой для водорода [78].

Наиболее распространенным способом защиты поверхности наводороживаемого металла от окисления является нанесение на нее благородного металла, в частности палладия. Палладирование широко применяют при изучении водородопроницаемости мембран. Однако следует учитывать, что при создании контакта Pd/Nb электронная структура обоих переходных металлов изменяется. При изучении поверхности (110) контакта Pd/Nb зарегистрировано значительное уменьшение плотности  $d$ -состояний Nb на уровне Ферми ( $E_F$ ) после адсорбции палладия. Уменьшение плотности  $d$ -состояний должно снижать растворимость водорода в переходном

металле, так как при поглощении водорода происходит взаимодействие  $s$ -электрона водорода с  $d$ -полосой металла.

Второй этап эксперимента посвящен исследованию палладированных с двух сторон образцов ниобия с целью изучения их охрупчивания при наводороживании. Результаты исследования приведены на рисунке 2.8.

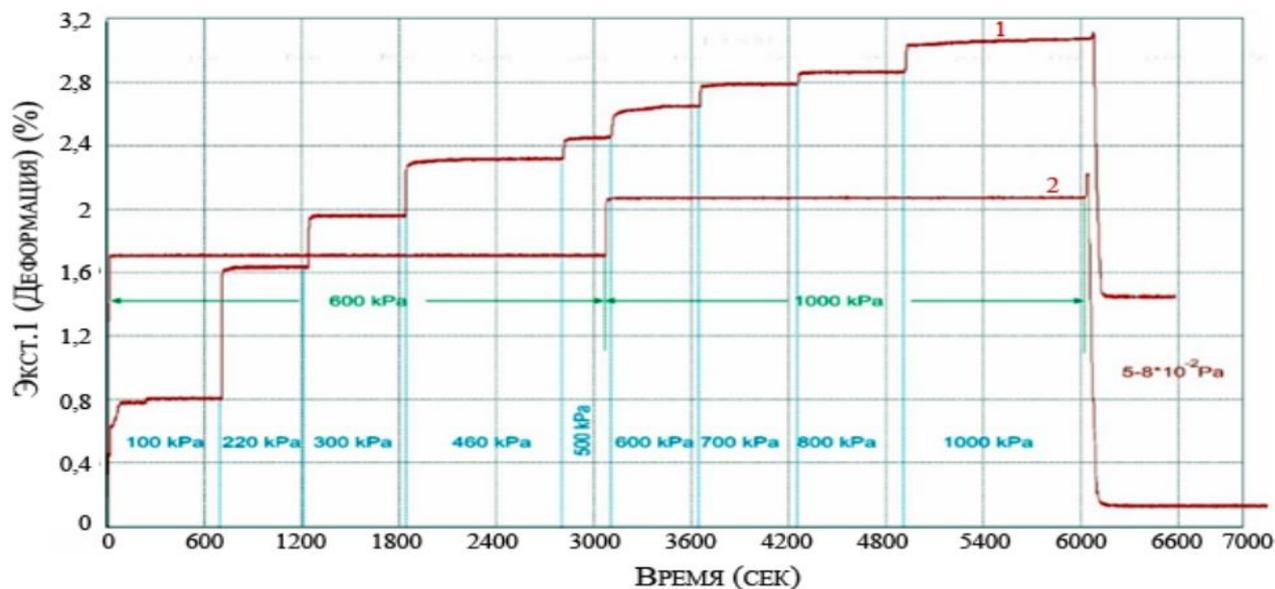


Рисунок 2.8 – Зависимость деформации ниобиевой фольги, покрытой палладием с двух сторон от времени, при различных способах повышения давления [78]. 1 – ступенчатое повышение давления; 2 – резкое повышение давления

## 2.4 Обсуждение и анализ экспериментальных результатов

### 2.4.1 Метод расчета концентрации атомов водорода

Оксидная пленка на поверхности ниобия существенно уменьшает скорость диффузии атомов водорода в его объем. Это приводит к тому, что у ниобия в атмосфере водорода развивается относительно медленная дилатация (рис.2.7), не сопровождающаяся изменением скорости расширения при ступенчатом повышении давления газа.

Нанесение каталитической палладиевой пленки на поверхность ниобия обеспечивает повышение скорости потока атомов водорода в его объем (рис.2.8) в сотни раз. Ступенчатое повышение давления водорода вызывает скачкообразное изменение линейных размеров образца.

Атомы водорода, внедренные в кристаллическую решетку металла, расширяют ее, т.е. происходит явление дилатации. Причем водородная дилатация по своей величине намного больше термического расширения. Известно, что величина дилатации определяется концентрацией растворенного водорода. Используя полученные экспериментальные данные по дилатации,

вычислим концентрацию водорода, основываясь на рассуждениях, приведенных в работе [43].

Если  $n$  атомов водорода внедрить в металл, то произойдет изменение объема металла  $V$  на величину

$$\Delta V = n\Delta\vartheta, \quad (2.1)$$

где  $\Delta\vartheta$  – изменение объема на атом водорода. Используем известную формулу связи  $\Delta\vartheta$  и среднего парциального объема

$$V_M = \Delta\vartheta N_a,$$

где  $N_a$  – число Авогадро.

Рассмотрим металлический кристалл объемом  $V$ , содержащий  $N$  атомов. Обозначим средний объем атома металла через  $\Omega$ , то  $V = N\Omega$ , и относительное изменение объема, обусловленное водородом равна

$$\Delta V/V = c(\Delta\vartheta/\Omega), \quad (2.2)$$

$$\text{где } c = n/N = \Phi_{H/Nb} \quad (2.2^*)$$

атомная концентрация, равная числу растворенных атомов водорода на атом хозяина. Величина  $(\Delta\vartheta/\Omega)$  – относительное изменение объема – зависит от концентрации водорода. Для кубического кристалла со случайным распределением примесей внедрения достаточно определить изменение одного из размеров образца, например его длины  $\Delta L/L$ . При малых изменениях

$$\Delta V/V = 3 \Delta L/L + O[3(\Delta L/L)^2] + \dots$$

Вторым членом можно пренебречь, как бесконечно малым более высокого порядка. Тогда формула (2.2) заменяется на (2.3):

$$\Delta L/L = 1/3 \cdot c(\Delta\vartheta/\Omega). \quad (2.3)$$

Описанный метод подходит для относительно больших образцов, при этом необходимо принять меры, предотвращающие влияние других факторов на изменение объема образца [43]. Отношение  $\Delta\vartheta/\Omega$  для ниобия приведена в таблице 2.1 [43].

Таблица 2.1 – Относительное изменение объема  $\Delta v/\Omega$  при растворении водорода в ниобии. Обозначения: п – порошковый; о – объемный; мк – монокристаллический

$\Delta v/\Omega$	Метод	Образец	Концентрация	Температура
0,15	$\Delta a/a$ , рентг.	п; Н, D	$\beta$ -фаза	Комн.
0,154	$\Delta a/a$ , рентг.	о; Н	0-0,54	$T > T_c$
0,135	$\Delta a/a$ , рентг.	о, п; Н	0,057 – 0,864	Откомн. до 93°C
0,16	$\Delta a/a$ , рентг.	п; Н	$\beta(0,83)$	Комн.
0,195	Релакс. Горского	о; Н, D	$\alpha$ -фаза	
0,18	$\Delta L/L$	мк; Н	0,02; 0,09	Комн.
0,17	$\Delta a/a$ , нейтр.	мк; D	$\alpha'(0,15; 0,45)$	475 К
0,171	$\Delta L/L$	мк; Н	$\alpha$ -фаза	Комн.
0,142	$\Delta a/a$ , рентг.	п; Н	$c \geq 0,6$	160°C
0,168	$\Delta L/L$	мк; Н, D	$\alpha$ -фаза	Комн.
0,175	Хуанг. дифф. расс. рентг.	мк; Н, D	$\alpha$ -фаза	Комн.
0,174	$\Delta a/a$ , рентг., нейтр.	мк; Н, D	$\alpha$ -фаза	Комн.

Примем  $\frac{\Delta v}{\Omega} = 0,195$ , которое было экспериментально определено Шауманом и др. для объемного образца ниобия, с использованием эффекта Горского [43]. Если дефекты, вызывающие искажения кристаллической решетки, считать упругими диполями, обладающими высокой подвижностью, то возникает диффузионная релаксация, в условиях градиента деформации. Водород в Nb, имеющего ОЦК решетку, занимает тетраэдрические междоузлия; по этой причине упругий диполь будет анизотропным, а водород будет иметь высокую подвижность.

Определив из экспериментальных данных относительное изменение длины образца  $\Delta L/L$ , а также зная размеры образца, массу и плотность можно по формуле (2.3) вычислить концентрацию атомов водорода, а также число растворенных атомов  $n = cN$ . Вычисления при ступенчатом и резком повышении давления для ниобиевой фольги без покрытия приведены в таблицах 2.2 и 2.3 соответственно.

Таблица 2.2 – Расчеты для ниобиевой фольги без покрытия при ступенчатом повышении давления

P, kPa	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
$\frac{\Delta L}{L} \cdot 10^{-2}$	1,9	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,7	2,8	2,9	3
c	0,292	0,323	0,339	0,354	0,369	0,385	0,415	0,431	0,446	0,452
n · 10 <sup>18</sup>	233,9	258,5	270,8	283,0	295,4	307,7	332,3	350,4	356,9	361,2

Таблица 2.3 – Расчеты для ниобиевой фольги без покрытия при резком повышении давления в две ступени

P, kPa	500	1000
$\frac{\Delta L}{L} \cdot 10^{-2}$	3,8	4,4
c	0,585	0,679
n · 10 <sup>18</sup>	53,67	60,71

Результаты эксперимента показывают, что при резком повышении давления сразу до высоких значений происходит значительное наводораживание образца чистого ниобия. При резком повышении давления водорода в газовой фазе наблюдается, что концентрация атомов водорода в полтора раза выше, чем при ступенчатом поднятии давления. Число атомов водорода на атом хозяина  $\Phi_{H/Nb}$  при втором способе медленно увеличивается от 0,59 до 0,68. При таком соотношении числа  $\Phi_{H/Nb}$  твердый раствор не является разбавленным, и закон Сиверта выполняться не будет.

Невысокие значения числа  $\Phi_{H/Nb}$  (0,29 при 100кПа и 0,45 при 1000кПа) подтверждает о наличии оксидной пленки на поверхности ниобия, которая препятствует диффузии атомов водорода с поверхности образца в его объем. Оксидная пленка на поверхности ниобия существенно уменьшает скорость диффузии атомов водорода в его объем. Это приводит к тому, что у ниобия в атмосфере водорода развивается медленная дилатация, не сопровождающаяся изменением скорости расширения при ступенчатом повышении давления газа.

Диффузия водорода в ниобий при 600°С вызывает его безвозвратную деформацию, которая не исчезает после удаления водорода из объема ниобия при дегазации (рис.2.4). Это свидетельствует как о развитии пластической деформации, так и о формировании большого количества дефектов в металле.

Аналогичные вычисления выполнены для ниобиевой фольги, покрытой палладием с двух сторон, при ступенчатом и резком повышении давления (таблицы 2.4 и 2.5 соответственно). В работе [68] были исследованы образцы ванадия, покрытые слоем Pd. Согласно их расчётам, учет поглощения водорода в палладиевое покрытие дает лишь небольшую поправку (2 – 3 %), поэтому можно пренебречь.

Таблица 2.4 – Расчеты для ниобиевой фольги, покрытой палладием с двух сторон при ступенчатом повышении давления

P, kPa	100	220	300	460	500	600	700	800	1000
$\frac{\Delta L}{L} \cdot 10^{-2}$	0,8	1,65	1,90	2,35	2,45	2,65	2,8	2,9	3,1
c	0,12, 3	0,254	0,292	0,3625	0,3779	0,407	0,431	0,446	0,477
$n \cdot 10^{18}$	98,4 0	203,03	233,83	289,19	301,51	325,58	344,62	356,94	381,50

Таблица 2.5 – Расчеты для ниобиевой фольги, покрытой палладием с двух сторон при резком повышении давления

P, kPa	600	1000
$\frac{\Delta L}{L} \cdot 10^{-2}$	1,7	2,1
c	0,262	0,323
$n \cdot 10^{17}$	209,19	258,47

Концентрация растворенного водорода зависит от температуры мембраны, давления водорода над мембраной и подчиняется закону Сивертса.

### 2.4.2 Проверка закона Сивертса

Водород, кислород и азот являются примерами растворенных двухатомных газов, часто представляющих интерес в металлургии. Гидриды металлов V группы — металлообразные соединения, которые обладают электронной проводимостью и способны переходить в состояние сверхпроводимости.

В данной экспериментальной работе исследовался ниобий. Гидриды ниобия в основном устойчивы, чем гидриды ванадия. Зависимость от температуры растворимости водорода в этих металлах приведена на рис. 2.9 [69].

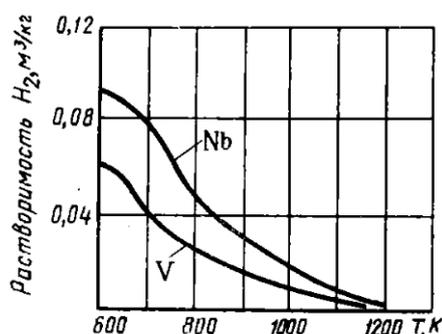


Рисунок 2.9 – Растворимость водорода в V и Nb ( $p_H = 1.013 \cdot 10^5$  Па)

В широком диапазоне температур и давлений концентрация поглощенного водорода в металлах, согласно закону Сивертса[68], имеет вид:

$$c = K\sqrt{P}, \quad (2.4)$$

где  $c$  – концентрация атомов поглощенного водорода;

$K$  – коэффициент Сивертса. Этот закон применим только тогда, когда водород является разбавленным растворенным веществом в металле. Полученные данные в работе по дилатации позволили проверить закон Сивертса. Расчеты приведены в таблицах 2.5 и 2.6.

Таблица 2.5 – Расчеты для образца из чистого ниобия

P, kPa	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
$\sqrt{p}$ Pa <sup>1/2</sup>	10	14,14	17,32	20	22,36	24,69	26,46	28,28	30	31,62
$c$	0,29	0,32	0,34	0,38	0,37	0,38	0,42	0,43	0,45	0,45

Таблица 2.6 – Расчеты для образца с тонким покрытием палладия

P, kPa	100	220	300	460	500	600	700	800	1000
$\sqrt{p}$ Pa <sup>1/2</sup>	10	14,83	17,32	21,45	22,36	24,69	26,46	28,28	31,62
$c$	0,12	0,25	0,29	0,36	0,38	0,41	0,43	0,45	0,48

Согласно закону Сивертса растворимость атомов водорода в кристаллической решетке металла пропорциональна квадратному корню из давления. Результаты, полученные в данной работе, приведены на графике (рис.2.10) и как видно достаточно хорошо согласуются с законом Сивертса.

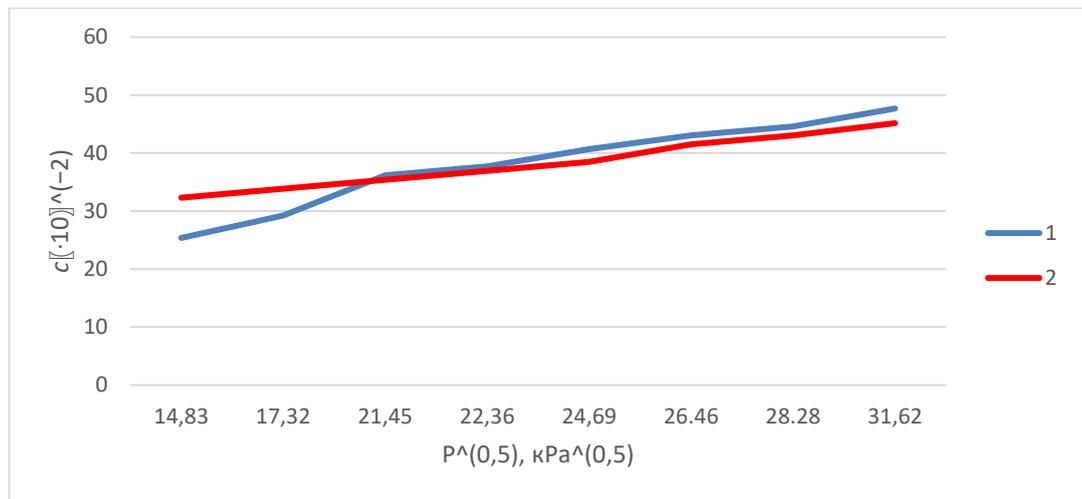


Рисунок 2.10 – Проверка закона Сивертса [78].

1 – образец из ниобия; 2 – образец из ниобия с палладиевым покрытием

Присутствие палладиевой пленки не повлияло на растворимость водорода в ниобии (рис. 2.10), но резко увеличило скорость этого процесса (рис.2.7 – шаг по времени 2000с; рис.2.8 – шаг по времени 600с).

### 2.4.3 Вычисление характеристик кристаллических решеток Pd и Nb

Палладий имеет прямую гранецентрированную кубическую решётку (ГЦК) с параметром  $a=3,8902\text{Å}$ , и обратную объемно-центрированную кубическую решетку (ОЦК), параметр которой равен  $a^* = \frac{2\pi}{a} = 1,615\text{Å}$ .

Учитывая, что толщина палладиевого покрытия образцов ниобия составляла  $d = 15$  мкм, число слоев решетки палладия:

$$k_{Pd} = \frac{d}{a} = \frac{0.15 \cdot 10^{-6}}{3.8902 \cdot 10^{-10}} = 385.6.$$

Радиус атома палладия равен  $r=0,137$  нм или  $r = \frac{\sqrt{2}}{4} a$ .

На элементарную ячейку приходится 4 атома, плотность упаковки:  $\rho \approx 74\%$ . Каждый атом имеет 12 ближайших соседей (соседние граничные атомы) и 6 ближайших соседей (расположенных вдоль вершин решетки).

В ГЦК-структуре каждый атом имеет  $c_1=12$  ближайших соседей (координационное число) на расстоянии  $d_{c_1} = 2r = \frac{a}{\sqrt{2}} \approx 0,707a$ , и  $c_2=6$  ближайших соседей на расстоянии  $d_{c_2} = a \approx 2,83r \approx 1,415d_{c_1}$ .

Ниобий имеет прямую объемно-центрированную кубическую кристаллическую структуру с параметром решетки  $a = 3,301\text{Å}$ . Радиус атома ниобия  $r=146$  пм или  $r = \frac{\sqrt{3}}{4} a$ .

Число слоев решетки ниобия:  $k_{Nb} = \frac{d}{a} = \frac{10 \cdot 10^{-6}}{3.301 \cdot 10^{-10}} = 30293,9$ .

На элементарную ячейку приходится 2 атома ниобия, тогда плотность упаковки:  $\rho \approx 68\%$ . Каждая точка ОЦК-решетки имеет 8 ближайших соседей (в центрах соседних кубов) и 6 ближайших соседей (расположенных в соседних вершинах решетки). В ОЦК-структуре каждый атом имеет  $c_1=8$  ближайших соседей (координационное число) на расстоянии  $d_{c_1} = 2r = \frac{\sqrt{3}}{2}a \approx 0,866a$ , и  $c_2=6$  ближайших соседей на расстоянии  $d_{c_2} = a \approx 2,3r \approx 1,15d_{c_1}$ .

#### 2.4.4 Определение размеров междоузельных позиций в ОЦК и ГЦК решеток металлов

Плотнупакованные решётки ГЦК имеют поры двух типов: октаэдрические (октапора) и тетраэдрические (тетрапора). Октапора окружена шестью атомами двух соседних плотноупакованных слоев, и центры этих атомов образуют правильный октаэдр. На одну элементарную ячейку приходится 4 поры. Поскольку атомов в элементарной ячейке ГЦК-решётки тоже четыре, то число октапор равно числу атомов.

Радиус октапоры (рис 2.11) определяется следующим образом:

$$r_{\text{оп}} = \frac{a}{2} - R = R(\sqrt{2} - 1) \approx 0.41 \cdot R,$$

где  $R$  – радиус атома.

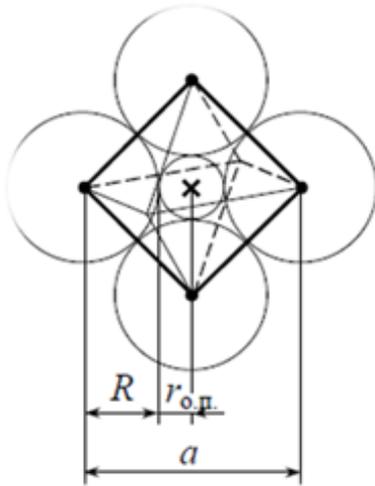


Рисунок 2.11 – Радиус октаэдрической поры в ГЦК

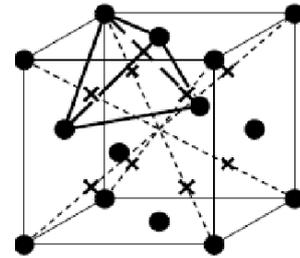


Рисунок 2.12 – Радиус тетраэдрической поры в ГЦК

Тетраэдрическая пора (тетрапора) окружена четвёркой атомов двух соседних плотноупакованных слоёв, которые образуют правильный тетраэдр. На каждый атом в решётке приходится по две тетрапоры.

Радиус тетраэдрической поры (рис 2.12):  $r_{\text{тп}} \approx 0.22 \cdot R$ .

Решётки ОЦК также имеют окта- и тетраэдрические поры, но эти октаэдры и тетраэдры не являются правильными. Центры октаэдрических пор расположены в плоскостях наиболее плотной упаковки  $\{110\}$  и лежат в центрах

граней и рёбер элементарной ячейки. В ОЦК-решётке различают октапорых-, у- и z-типа (рис. 2.13).

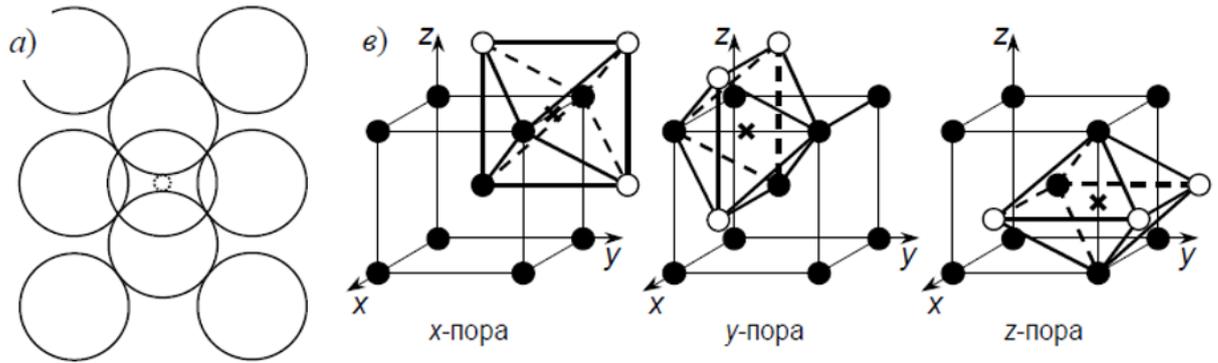


Рисунок 2.13 – Октапорых-, у- и z-типа

Размер октапоры вдоль «короткой» оси:  $r_{\text{оп}} = \frac{a}{2} - R = R\left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1\right) \approx 0,15 \cdot R$ .

Размер октапоры вдоль «длинной» оси:  $r'_{\text{оп}} = \frac{a\sqrt{2}}{2} - R = R\left(\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} - 1\right) \approx 0,63 \cdot R$ .

Центры тетрапор расположены на гранях элементарной ячейки. Размер тетраэдрических пор больше, чем октаэдрических:  $r_{\text{тп}} \approx 0,29 \cdot R$ . Но это расстояние одинаково для всех четырёх атомов, окружающих тетрапору. На каждый атом в ОЦК-решётке приходится по шесть тетраэдрических пор (рис. 2.14)

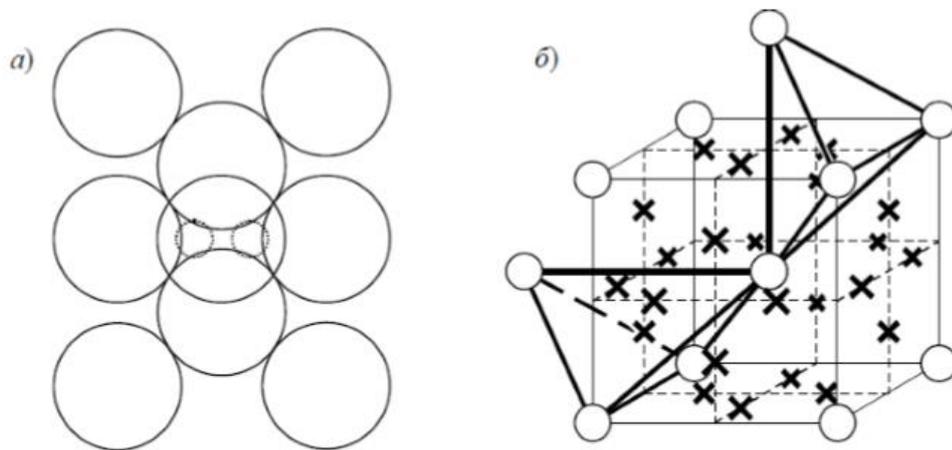


Рисунок 2.14 – Тетрапоры в ОЦК решетке

Расчет размеров тетраэдрических и октаэдрических пор в ГЦК структуре палладия, а также в ОЦК структуре ниобия приведены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Размеры пор

Металл	Тетрапоры, пм	Октапоры, пм
Pd	3,14	56,17
Nb	42,60	22,48

Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что стабильными позициями для внедренных атомов водорода в ниобии являются тетрапоры трех типов ( $x$ -,  $y$ -,  $z$ -позиции).

Известно, что радиус атома водорода  $r_H = 0,0460$  нм. Выполненный расчет радиусов тетра- и октапор составил:  $r_T = 0,0426$  нм,  $r_O = 0,0225$  нм, т.е. радиус октапор почти в два раза меньше радиуса атома водорода. Это является подтверждением внедрения атомов водорода в тетраэдрические позиции. Однако, разница в размерах равна  $\Delta r = r_H - r_T \approx 0,0034$  нм, поэтому внедренный в тетрапору водород анизотропно деформирует решетку ниобия. В случае расположения в соседней тетрапоре другого атома водорода возникает Н-Н взаимодействие (явление самозахвата). Если спины этих атомов водорода антипараллельны, то образуются стабильные пары. При реализации стабильных Н-Н-взаимодействий возникает «распухание» наводороженного кристалла. При высоких степенях наводороживания будет иметь место заполнение и октапор.

Внедренный в объем ниобия атомы водорода ионизируется. Как показано, было выше, протоны занимают тетраэдрические позиции в решетке ниобия, а электроны водорода заполняют  $d$ -уровни ниобия, что вызовет усиление прочности связи атомов матрицы. Это в свою очередь повлияет на механические характеристики кристалла ниобия в наводороженном состоянии (пластичность, ударная вязкость, прочность и др.).

## ВЫВОДЫ

1 Оксидная пленка на поверхности ниобия существенно уменьшает скорость диффузии атомов водорода в его объем. Это приводит к тому, что у ниобия в атмосфере водорода развивается медленная дилатация, не сопровождающаяся изменением скорости расширения при ступенчатом повышении давления газа;

2 Нанесение каталитической палладиевой пленки на поверхность ниобия обеспечивает повышение скорости потока атомов водорода в его объем в сотни раз. При ступенчатом повышении давления водорода на поверхность ниобия это вызывает скачкообразное изменение его линейных размеров;

3 Диффузия водорода в ниобий при 600°C вызывает его безвозвратную деформацию, которая не исчезает после удаления водорода из объема ниобия при дегазации. Это свидетельствует как о развитии пластической деформации, так и о формировании большого количества дефектов в металле;

4 Показано, что водороду выгодно занимать в решетке ниобия тетраэдрические позиции, вызывая ее анизотропную деформацию и изменение параметров решетки;

5 Внедренный в объем ниобия атомы водорода ионизируются. Протоны занимают тетраэдрические позиции в решетке ниобия, а  $1s$ -электроны водорода заполняют  $d$ -уровни ниобия, что вызовет усиление прочности связи атомов матрицы;

6 Проведена проверка закона Сивертса, согласно которому растворимость атомов водорода в кристаллической решетке металла пропорциональна квадратному корню из давления.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Barelli, L.; Bidini, G.; Gallorini, F.; Servili, S. Hydrogen Production through Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming and Membrane Technology: A Review. *Energy* 2008, 33, 554-570;
- 2 Hosseini, S. S.; Teoh, M. M.; Chung, T. S. Hydrogen Separation and Purification in Membranes of Miscible Polymer Blends with Interpenetrating Networks. *Polymer* 2008, 49, 1594-1603;
- 3 Palladium Alloy Diffusion Process for Hydrogen Purification: First commercial-scale plant in operation, *Plat. Met. Rev.* 6 (1962) 47;
- 4 R. J. Gardner, R. A. Crane, and J. F. Hannan, Hollow Fiber Permeator for Separating Gases, *Chemical Engineering Progress* 73 (1977) 76;
- 5 N. W. Ockwig and T. M. Nenoff, Membranes for hydrogen separation, *Chemical Reviews* 107 (2007) 4078;
- 6 W. J. Schell and C. D. Houston, Spiral-Wound Permeators for Purification and Recovery, *Chemical Engineering Progress* 78 (1982) 33;
- 7 W. J. Koros and G. K. Fleming, Membrane-Based Gas Separation, *J. Membr. Sci.* 83 (1993) 1;
- 8 Lu, G. Q.; da Costa, J. C. D.; Duke, M.; Giessler, S.; Socolow, R.; Williams, R. H.; Kreutz, T. Inorganic Membranes for Hydrogen Production and Purification: A Critical Review and Perspective. *J. Colloid Interf. Sci.* 2007, 314, 589-603;
- 9 Zornoza, B., Casado, C., & Navajas, A. (2013). Advances in Hydrogen Separation and Purification with Membrane Technology. *Renewable Hydrogen Technologies*, 247–259;
- 10 Logan Scott McLeod. Hydrogen permeation through microfabricated palladium-silver alloy membranes. 2008, 10;
- 11 W. S. W. Ho and K. K. Sirkar, *Membrane Handbook*, Chapman & Hall, New York, 1992;
- 12 S. C. A. Kluiters, *Status review on membrane systems for hydrogen separation*, Energy Center of The Netherlands, 2004;
- 13 S. Adhikari and S. Fernando, Hydrogen membrane separation techniques, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 875;
- 14 R. M. de Vos and H. Verweij, High-selectivity, high-flux silica membranes for gas separation, *Science* 279 (1998) 1710;
- 15 B. D. Freeman, Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes, *Macromolecules* 32 (1999) 375;
- 16 B. Freeman and I. Pinnau, Separation of gases using solubility-selective polymers, *Trends in Polymer Science* 5 (1997) 167;
- 17 H. Verweij, Y. S. Lin, and J. H. Dong, Microporous silica and zeolite membranes for hydrogen purification, *Mrs Bulletin* 31 (2006) 756;
- 18 H. Verweij, Ceramic membranes: Morphology and transport, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 4677;
- 19 S. A. Stern and S. Trohalaki, Fundamentals of Gas-Diffusion in Rubbery and Glassy-Polymers, *Acs Symposium Series* 423 (1990) 22;

- 20 T. Norby, Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects, *Solid State Ionics* 125 (1999) 1;
- 21 J. Guan, et al., Transport properties of BaCe<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub>-alpha mixed conductors for hydrogen separation, *Solid State Ionics* 100 (1997) 45;
- 22 J. Guan, et al., Transport properties of SrCe<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub>-delta and its application for hydrogen separation, *Solid State Ionics* 110 (1998) 303;
- 23 T. Pietrass, Carbon-based membranes, *Mrs Bulletin* 31 (2006) 765;
- 24 M. B. Rao and S. Sircar, Performance and pore characterization of nanoporous carbon membranes for gas separation, *J. Membr. Sci.* 110 (1996) 109;
- 25 M. B. Rao and S. Sircar, Nanoporous Carbon Membranes for Separation of Gas-Mixtures by Selective Surface Flow, *J. Membr. Sci.* 85 (1993) 253;
- 26 S. Sircar, M. B. Rao, and C. M. A. Thaeron, Selective surface flow membrane for gas separation, *Separation Science and Technology* 34 (1999) 2081;
- 27 S. M. Saufi and A. F. Ismail, Fabrication of carbon membranes for gas separation- a review, *Carbon* 42 (2004) 241;
- 28 L. J. Wang and F. C. N. Hong, Effects of surface treatments and annealing on carbon-based molecular sieve membranes for gas separation, *Appl. Surf. Sci.* 240 (2005) 161;
- 29 W. J. Koros and R. Mahajan, Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies?, *J. Membr. Sci.* 175 (2000) 181;
- 30 S. Uemiya, State-of-the-art of supported metal membranes for gas separation, *Sep. & Pur. Methods* 28 (1999) 51;
- 31 Sherman R., Birnbaum H.K. // *Met. Trans. A.* 1983. Vol. 14A. P. 203–209;
- 32 Livshits A.I., Notkin M.E., Samartsev A.A. // *J. Nucl. Mater.* 1990. Vol. 170. P. 74–94;
- 33 Livshits A., Sube F., Notkin M., Soloviev M., Bacal M. // *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 84. P. 2558–2564;
- 34 Busnyuk A., Nakamura Y., Nakahara Y. et al. // *J. Nucl. Mater.* 2001. Vol. 290–293. P. 57–60;
- 35 Hatano Y., Watanabe K., Livshits A. et al. // *J. Chem. Phys.* 2007. Vol. 127. P. 204 707-1–13;
- 36 *Gase und Kohlenstoff in Metallen* / Ed. by E. Fromm, E. Gebhardt. Berlin: Springer, 1976. 747 p;
- 37 H. S. C. Deville and L. Troost, *C. r. hebdomadaire Seances Acad. Sci.* 57 (1863) 965;
- 38 T. Graham, On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.* 156 (1866) 399;
- 39 A. Sieverts, palladium and hydrogen, *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Stoichiometrie Und Verwandtschaftslehre* 88 (1914) 103;
- 40 A. Sieverts, Palladium and hydrogen. II., *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Stoichiometrie Und Verwandtschaftslehre* 88 (1914) 451;
- 41 A. Sieverts and W. Krumbhaar, Solubility of gases in metals and alloys., *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 43 (1910) 893;
- 42 H. Pfeiffer and H. Peisl, Lattice Expansion of Niobium and Tantalum Due to Dissolved Hydrogen and Deuterium, *Phys. Lett. A* 60 (1977) 363;

- 43 G. Alefeld and J. Volkl, eds., Hydrogen in Metals I, Topics in Applied Physics, Vol. 28, Springer-Verlag, Berlin, 1978;
- 44 G. G. Libowitz, The Solid State Chemistry of Binary Metal Hydrides, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1965;
- 45 A. Sieverts and A. Gotta, About the properties of several metal hydrides, Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie 172 (1928);
- 46 A. Sieverts and A. Gotta, Regarding the characteristics of some metal hydrogens II, Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie 187 (1930) 155;
- 47 D. P. Smith, Hydrogen in Metals, University of Chicago Press, Chicago, 1948;
- 48 G. Borelius, Solubility and diffusion of hydrogen in metals, Annalen Der Physik 83 (1927) 0121;
- 49 K. S. Rothenberger, et al., Evaluation of tantalum-based materials for hydrogen separation at elevated temperatures and pressures, J. Membr. Sci. 218 (2003) 19;
- 50 S. A. Steward, Lawrence Livermore National Laboratory Report, UCRL-53441 DE84 007362, 1983;
- 51 Y. Fukai, The Metal-Hydrogen System, Springer, New York, 2005;
- 52 J. E. Lennard-Jones, Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces., Transactions of the Faraday Society 28 (1932) 0333;
- 53 W. M. Mueller, J. P. Blackledge, and G. Libowitz, G., Metal Hydrides, Academic Press, Inc., New York, 1968;
- 54 N. Boes and H. Zuchner, Diffusion of Hydrogen and Deuterium in Ta, Nb, and V, Physica Status Solidi a-Applied Research 17 (1973) K111;
- 55 R. E. Buxbaum and A. B. Kinney, Hydrogen transport through tubular membranes of palladium-coated tantalum and niobium, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 530;
- 56 D. J. Edlund and J. Mccarthy, The Relationship between Intermetallic Diffusion and Flux Decline in Composite-Metal Membranes - Implications for Achieving Long Membrane Lifetime, J. Membr. Sci. 107 (1995) 147;
- 57 D. Edlund, et al., Hydrogen-Permeable Metal Membranes for High-Temperature Gas Separations, Gas Separation & Purification 8 (1994) 131;
- 58 R. E. Buxbaum and T. L. Marker, Hydrogen Transport through Nonporous Membranes of Palladium-Coated Niobium, Tantalum and Vanadium, J. Membr. Sci. 85 (1993) 29-38;
- 59 N. M. Peachey, R. C. Snow, and R. C. Dye, Composite Pd/Ta metal membranes for hydrogen separation, J. Membr. Sci. 111 (1996) 123;
- 60 K. S. Rothenberger, et al., Hydrogen permeability of tantalum-based membrane materials at elevated temperature and pressure., Abstracts of Papers of the American Chemical Society 224 (2002) U583;
- 61 U. S. D. o. Energy, Fuel Cell Handbook, Morgantown, WV, 2000;
- 62 H. Mehrer, Diffusion in Solids, Springer, New York, 2007;
- 63 H. Yokoyama, H. Numakura, and M. Koiwa, The solubility and diffusion of carbon in palladium, Acta Materialia 46 (1998) 2823;
- 64 J. W. Park and C. J. Altstetter, The Diffusivity and Solubility of Oxygen in Solid Palladium, Scripta Metallurgica 19 (1985) 1481;

- 65 A. D. LeClaire, Ch. 8: Diffusion of C, N, and O in metals in *Diffusion in Solid Metals and Alloys*, Springer-Verlag, New York, 1990;
- 66 F. C. Gielens, et al., Microsystem technology for high-flux hydrogen separation membranes, *J. Membr. Sci.* 243 (2004) 203;
- 67 J. Völkl, The Gorsky effect, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 76 (1972) 797-805;
- 68 Peredistov E.Yu. Hydrogen transfer in V-Pd alloys and membrane evolution of ultrapure hydrogen for microelectronics technologies. St. Petersburg State University of Technology, M.A. Bonch-Bruевич, 2017;
- 69 Frolov V.V. *Chemistry: Study. Manual for mechanical engineering specialist. Universities.* -3rd ed., Rev. and add. —M.: Higher school, 1986. —336 p;
- 70 Kanzaki H., *J. Phys. Chem. Solids*, 2, 24 (1957);
- 71 Khaldeev G V and Gogel V K 1987 Physical and corrosion-electrochemical properties of the niobium hydrogen system *Russ. Chem. Rev.*;
- 72 Ricker R E and Myneni G R 2010 Evaluation of the propensity of niobium to absorb hydrogen during fabrication of superconducting radio frequency cavities for particle accelerators *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 115 353-71;
- 73 Westlake D G 1969 *ASM Trans. Quart.* 62 1000-6;
- 74 Westlake D G 1969 *Trans. Metall. Soc. AIME* 245 287-92;
- 75 Grossbeck M L and Birnbaum H K 1977 *Acta Metall.* 25 135-47;
- 76 Manchester F D and Pitre J M 2000 (Materials Park, OH: ASM International);
- 77 QiZh., Völkl J., Lasser R., Wenzl H. *J. Phys. (F): Metal Phys.*, 1983, v. 13, p. 2053;
- 78 A. Serikpayeva, A. Slamgaliyeva, M.Sh. Ismagulova, H.R. Mailina, A.V. Panichkin. Study of dilatation of niobium membranes. *Satpayev readings – 2020*, I volume, 664.