

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Сәтбаев университеті

Институт металлургии и промышленной инженерии
Кафедра инженерной физики

Күзембай Әйгерім Амангелдіқызы

«Исследование характеристик водородопроницаемых
металлических материалов»

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

Специальность 5В072300 – Техническая физика

Алматы 2021 г

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН


СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра инженерной физики

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующий
кафедрой ИФД-р
философии (PhD)

 Р.Е. Бейсенов
« 06 » июня 2021г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

На тему: «Исследование характеристик водородопроницаемых
металлических материалов»


по специальности 5B072300 –Техническая физика,

Выполнили

Ә.А Күзембай

Рецензент
Старший научный сотрудник (PhD),
ТОО “Физико-технический
институт”

Научные руководители
к.т.н., ассоц. профессор
М.Ш. Исмагулова


Н.А Чучвага
« 30 » мая 2021 г.

 « 03 » июня 2021 г.

к.ф.-м.н. ассоц. профессор
Х.Р. Майлина

 « 03 » июня 2021 г.

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ


Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра инженерной физики

5B072300 – Техническая физика

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий
кафедрой ИФД-р
философии (PhD)


Р.Е.Бейсенов
«06» июня 2021г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение дипломной работы

Обучающимся: Күзембай Әйгерім Амангелдіқызы

Тема: Исследование характеристик водородопроницаемых металлических материалов.

Утверждена приказами ректора университета 762-б от 27.01.2020 г., 1030-бот 20.03.2020 г.

Срок сдачи законченной работы «24» мая 2021 г.

Исходные данные к дипломному проекту: Работа посвящена изучить электропроводность твёрдых растворов ниобия и тантала с водородом

Краткое содержание дипломного проекта: водородопроницаемые мембраны, электропроводность растворов переходных металлов, результаты исследования и их обсуждение

Рекомендуемая основная литература:

1. Гельд П.В., Рябов Р.А. Водород в металлах и сплавах. - М.: Металлургия, 1974. - 272 с.
2. J.W. Phair & S.P.S. Badwal (2006) Materials for separation membranes in hydrogen and oxygen production and future power generation, Science and Technology of Advanced Materials, 7:8, 792-805, DOI: 10.1016/j.stam.2006.11.005
3. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. Итоги науки и техники.


- Серия «Металловедение и термическая обработка». - М.: Наука, 1989. - Т. 23. - 221 с
4. Т.А. Игнатьева, А. Н. Великодный, А.А. Саньков. О температурной зависимости удельного сопротивления сплавов Mo-Re, Vo-Re-Nb. Вопросы атомной науки и техники, 2004, № 6. Серия Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (14), с89-92.
 5. P. D. Desal, T. R. Chu, H. M. James, Y. Mo. Electrical Resistivity of Selected Elements. J. Chem. RefData, Vol.13, № 461984
 6. Panichkin A., Mamayeva A., Kenzhegulov A., Kshibekova B., Karboz Zh. Evaluation of Niobium and Tantalum-Based Materials of the Hydrogen-Permeability Membranes for the Degree of Deformation and the Optimal Temperature Range of Exploitation // Systematic Reviews in Pharmacy. 2020. V.11(12). P. 2227- 2236 doi: 10.31838/srp.2020.12.341

ГРАФИК
подготовки дипломного проекта


Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю и консультантам	Примечание
Водородопроницаемые мембраны	05.04.21-23.04.21	
Электропроводность растворов переходных металлов	29.04.21-10.05.21	
Результаты исследования и их обсуждение	16.05.21-23.05.21	


Подписи

консультантов и нормоконтролёра на законченный дипломный проект указанием относящихся к ним разделов проекта

Наименование разделов	Консультант И.О.Ф. (уч.степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Нормоконтролёр	Б.Б. Сейфуллина	«07» июня	

Научные руководители: М.Ш. Исмагулова 

Х.Р. Майлина 

Задание приняли к исполнению обучающийся: 

Дата « 03 » июня 2021г.

АНДАТПА

Сутекті кеңінен қолдану жылу циклын айналып өтіп, сутектің химиялық энергиясын отын элементтерінің (автомобильдер, кеме жасау, Ноутбуктер, "ақылды" үйлер және т.б.) көмегімен электр энергиясына айналдыруға тікелей байланысты. Отын элементтерінің жұмысы үшін тазалығы 99,00% - дан төмен емес сутегі қажет. Сутектің көп бөлігі органикалық шикізаттың риформингі арқылы өндіріледі: нәтижесінде сутегі бөлінуі қажет газ қоспасы пайда болады.

Газ қоспаларынан жоғары тазалықтағы сутекті алу үшін палладий мен оның қорытпаларынан әртүрлі пішіндегі және мөлшердегі мембраналар қолданылады, олардың кемшіліктері: жоғары құны және сутегі өндірісінің жеткіліксіз өнімділігі. Периодтық кестенің 5-ші тобындағы металдарды қолдануы - ниобий, ванадий, тантал сияқты және олардың қорытпалары, палладий немесе оның қорытпаларымен екі жағында қапталған - көрсетілген кемшіліктер жоқ, бірақ басқа кемшіліктері бар, мысалы сутекті сынғыштық.

Бұл жұмыстың мақсаты сутегімен ауыспалы металдардың қатты ерітінділерінің электр кедергісінің қысым мен температураға тәуелділігін зерттеу. Мембраналардың тұрақтылық шекарасын анықтау мақсатында.

АННОТАЦИЯ

Широкое использование водорода связано с развитием прямого, минуя тепловой цикл, преобразования химической энергии водорода в электричество с помощью топливных элементов (автомобили, судостроение, ноутбуки, «умные» дома и т.д.). Для работы топливных элементов требуется водород с чистотой не ниже 99,00%. Большую часть водорода производят с помощью риформинга органического сырья: в результате которого образуется газовая смесь, из которой требуется выделить водород.

Для извлечения водорода высокой чистоты из газовых смесей используют мембраны различной формы и размеров из палладия и его сплавов, которые имеют недостатки: высокая стоимость и недостаточную производительность выделения водорода. Использование металлов 5 группы таблицы Менделеева, как ниобий, ванадий и тантал, и их сплавов, с покрытием из палладия или его сплавов с обеих ее сторон не имеет указанных недостатков, но имеют другие, одной из которых является водородное охрупчивание.

Задачей данного исследования было исследование зависимости электрического сопротивления твердых растворов переходных металлов с водородом от давления и температуры. С целью определения границ стабильности мембран.

ABSTRACT

The widespread use of hydrogen is associated with the development of direct, bypassing the heat cycle, conversion of chemical energy of hydrogen into electricity using fuel cells (cars, shipbuilding, laptops, smart homes, etc.). For the operation of fuel cells, hydrogen with a purity of at least 99.00% is required. Most of the hydrogen is produced by reforming organic raw materials: as a result of which a gas mixture is formed, from which it is necessary to isolate hydrogen.

To extract high-purity hydrogen from gas mixtures, membranes of various shapes and sizes made of palladium and its alloys are used, which have disadvantages: high cost and insufficient hydrogen extraction performance. The use of group 5 metals of the periodic table, such as niobium, vanadium and tantalum, and their alloys, coated with palladium or its alloys on both sides, does not have these disadvantages, but has others, one of which is hydrogen embrittlement.

The aim of this study was to study the dependence of the electrical resistance of solid solutions of transition metals with hydrogen on pressure and temperature. In order to determine the boundaries of the stability of the membranes.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	10
I. ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМЫЕ МЕМБРАНЫ	11
1.1. Методы разделения водорода	11
1.2. Металлические мембраны	13
1.3. Водородопроницаемость металлов	15
1.3.1. Поведение водорода в металлах	15
1.3.2. Селективные водородопроницаемые мембраны	20
1.3.3. Конструкция сплава для водородопроницаемой мембраны на основе металла V группы	22
II. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	24
2.1. Электрические свойства металлов и сплавов	24
III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	26
3.1. Выбор и подготовка материалов	26
3.2. Измерения удельного сопротивления	28
3.2.1. Описание разработанной установки	28
3.3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА	31
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	34
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	35

ВВЕДЕНИЕ

Водород - самый распространенный элемент во вселенной, и его применение широко варьируется. Почти половина водорода, производимого во всем мире, используется для производства аммиака. Химическая и нефтехимическая промышленность использует водород для гидродеалкилирования. Чистый водород используется в химическом синтезе других химических веществ. Водород также используется в пищевой промышленности для гидрирования жиров и для производства в фармацевтической промышленности.

Металлические мембраны это самый простой способ получения сверхчистого водорода. Мембранная технология на основе палладия показала большой потенциал в улучшении реформинга. Высокая проницаемость и селективность этих мембран означает, что они пригодны для различных применений, хотя и ограничены высокой стоимостью драгоценного металла. В целях снижения стоимости, исследователи рассмотрели использование тонкопленочных мембран, а также недорогих металлов и их сплавов, в качестве альтернативы Pd

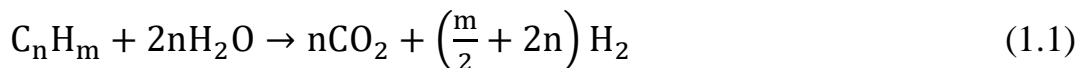
Из-за более высокой водородопроницаемости, но гораздо более низкой стоимости и более богатых природных ресурсов металлы группы V, такие как ванадий (V), ниобий (Nb) и тантал (Ta), являются одними из ведущих кандидатов на замену сплавов на основе Pd для разделения водорода. В чистом виде они чувствительны к водородному охрупчиванию, вызванному чрезмерным поглощением водорода. Если поверхность мембран, изготовленных из этих металлов, покрыта слоем субмикронного палладия, обеспечивающим катализ диссоциативно-ассоциативных процессов при абсорбции-десорбции молекул H_2 , а также защиту от коррозии, то удельная производительность таких мембран значительно выше, чем у мембран палладия и его сплавов, цена материала значительно ниже. Проблема заключается в слишком высокой растворимости водорода в чистых металлах 5-ой группы. В обычных условиях эксплуатации это приводит к недопустимо высокой концентрации растворенного водорода, и, как следствие, к риску механического разрушения мембраны.

В данной работе проведено исследование электрических свойств твердых растворов ниобия и тантала с водородом при различных температурах и давлениях для выяснения границ стабильной работы мембран.

I. ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМЫЕ МЕМБРАНЫ

1.1. Методы разделения водорода

подавляющее большинство производимого сегодня водорода, более 90%, поступает из ископаемых источников топлива, в то время как остальная часть поступает в результате электролиза воды. В зависимости от области применения и доступного источника углеводородов ископаемое топливо подвергается либо процессу парового риформинга (1.1), или процессу частичного окисления (1.2) с получением водорода [1].



Три основные технологии, доступные для разделения H_2 , включают адсорбцию под давлением, криогенную дистилляцию и селективное проникновение через мембрану [2,3]. PSA производит чистый H_2 из газовой смеси, подвергая его воздействию высоких давлений (410 МПа) в замкнутых камерах, содержащих молекулярные адсорбирующие слои, для разделения газов. Это может быть достигнуто в периодическом или непрерывном процессе. Криогенная дистилляция, с другой стороны, включает в себя замораживание газовой смеси, а затем использование разницы в температурах кипения газов компонентов для достижения разделения. Разделение H_2 с помощью селективных мембран с проницаемостью по существу включает подачу обогащенной H_2 газовой смеси под давлением на одну сторону мембраны. Это создает градиент потенциала, который приводит к переносу H_2 через мембрану к низкому давлению или плохой стороне H_2 .

Основными показателями, по которым можно оценить мембрану, являются проницаемость и селективность. Проницаемость определяется как произведение потока вида газа на толщину мембраны, деленную на приложенную разность парциальных давлений через мембрану. Проницаемость полезна для сравнения различных мембранных материалов в различных условиях испытаний, поскольку влияние толщины мембраны и приложенного давления устраняется, оставляя только характеристики материала. Селективность определяется как отношение проницаемости между двумя различными видами. Желательны материалы как с высокой проницаемостью, так и с высокой селективностью для интересующих видов газа [4]. Более высокая проницаемость уменьшает площадь мембраны, необходимую для данного применения, и, следовательно, снижает стоимость. Более высокая селективность повышает чистоту газа продукта.

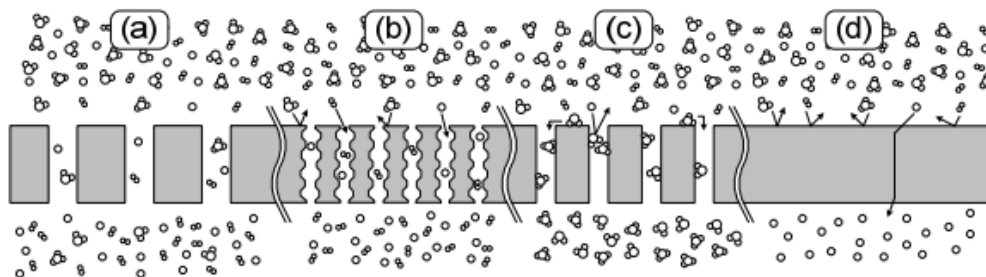


Рисунок 1 – Транспортные механизмы в газоразделительных мембранах: а) диффузия Кнудсена, б) молекулярное просеивание, в) поверхностная диффузия и г) диффузия раствора.

В любой мембране разделение газа может осуществляться комбинацией следующих транспортных механизмов (рисунок 1): диффузия Кнудсена [5], поверхностная диффузия, молекулярное просеивание или диффузия раствора. Диффузия Кнудсена происходит, когда размер пор больше размера молекулы, но меньше среднего свободного пробега λ молекулы газа. В этом режиме столкновения происходят в основном между молекулами газа и стенкой пор, а не между самими молекулами газа. Столкновения являются упругими, поэтому молекулы не имеют тенденции взаимодействовать с поверхностью, хотя направление отскока является случайным. Перенос газа диффузией Кнудсена происходит в газообразном состоянии без участия адсорбции потому что взаимодействие между диффундирующими молекулами и стенкой пор ничтожно мало. Как правило, этот механизм сам по себе не обеспечивает достаточной селективности для большинства применений.

Мембраны молекулярного просеивания изготавливаются либо из жестких кристаллических структур с четко определенным размером пор, либо из плотно упакованных аморфных материалов с узким распределением размеров пор, которые имеют примерно такой же размер, как и сами молекулы. Типичные размеры пор для молекулярного просеивания составляют < 2 нм. В любом случае размер пор должен быть ниже ~ 10 ангстрем (\AA), чтобы произошло молекулярное просеивание. Эти поры физически исключают молекулы газа больших размеров и поэтому потенциально могут обеспечить отличную селективность (рисунок 1(б)).

Поверхностная диффузия происходит при низких температурах, когда молекулы газа не могут вырваться из поверхностного потенциального поля, поскольку взаимодействие между внутренней поверхностью и молекулами газа становится сильным по сравнению с их кинетической энергией. Поверхностная диффузия происходит, когда по крайней мере один компонент

в питании адсорбируется преимущественно на поверхности мембраны. Транспорт адсорбирующего газа через поры мембраны представляет собой последовательность из четырех стадий: 1. диффузия адсорбирующихся молекул через объем подачи в окрестности поверхности мембраны; 2. обратимая сорбция молекул на поверхности мембраны; 3. транспорт адсорбированных молекул через поры мембраны путем поверхностной диффузии; 4. десорбция молекул с поверхности мембраны в объем пермеата (рисунок 1(с)). Этот метод имеет то преимущество, что адсорбирующие частицы, которые избирательно проникают, могут быть выделены на основе удельного химического состава поверхности. Обычно такой подход позволяет более крупным частицам газа проникать быстрее, и в некоторых случаях их адсорбция на поверхности почти полностью блокирует структуру пор, так что мелкие частицы не могут проникнуть через мембрану. Это является основой для мембран с поверхностным селективным потоком углерода (SSF), которые будут рассмотрены более подробно позже [6].

Конечным механизмом является диффузия раствора (рисунок 1(d)). Как следует 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, расположенной ниже по потоку. Скорость проникновения для этого процесса контролируется как растворимостью газовых частиц в мембране, так и коэффициентом диффузии поглощенных частиц через мембрану.

В дополнение к механизму, используемому для разделения, часто полезно классифицировать мембраны на основе используемых материалов. Водородные мембраны можно в широком смысле разделить на полимерные, керамические, углеродные и металлические.

1.2 Металлические мембраны

Плотные металлические мембраны, используемые для разделения водорода при температурах (300-600 ° C), обычно встречающихся при переработке газа в энергетике, традиционно основаны на Pd [7]. Однако недавние работы были сосредоточены на сплавах на основе Zr, V и Nb и многих аморфных сплавах в качестве более дешевых альтернатив разделению водорода, таких как аморфные сплавы Ni-Nb - Zr [8], сплавы V-Al [9] или сплавы V-Ni [10]. Механизм разделения H₂ металлической мембраной часто называют механизмом 'раствор-диффузия'. Водород транспортируется через металлическую мембрану в ряд этапов, которые включают адсорбцию H₂ на

поверхности, его диссоциацию на ионы и электроны, его поглощение или растворение в металле, его диффузию через основную массу металла, его повторную ассоциацию на поверхности металла перед десорбцией в виде газа. Структура металла достаточно плотная, что значительно ограничивает способность других молекул газа диффундировать через металл, тем самым отделяя H_2 [11].

Проникновение водорода через металлическую мембрану зависит от растворимости и диффузии водорода в металле в дополнение к толщине мембраны и температуре. Поток проникновения обычно пропорционален квадратному корню из перепада давления, игнорируя поверхностные эффекты. Несмотря на это, каталитическая поверхность, способная диссоциировать и повторно ассоциировать H_2 на поверхности мембраны, является критическим требованием для работы металлической мембраны. Если эти реакции протекают слишком медленно, то к мембране необходимо добавить каталитический слой, чтобы усилить реакции диссоциации и реассоциации водорода. В то время как металлы с высокой проницаемостью для водорода ищут для разделения, поскольку они обеспечивают наибольший поток, большая восприимчивость к водородному охрупчиванию часто сопровождается высокой проницаемостью. Поэтому при выборе оптимального металла для мембраны для разделения водорода необходимо соблюдать баланс между металлом, обладающим высокой проницаемостью, но хорошей устойчивостью к водородному охрупчиванию. В таблице 1 приведен список проницаемости и энтальпий образования гидридов для избранного списка чистых металлов, которые, как известно, обладают высокой проницаемостью для водорода. Таблица 1 показывает, что энтальпия образования гидридов является экзотермической для Nb, Ta, V, Ni и Pd, тогда как для Fe и Pt она эндотермическая [12]. Экзотермичность означает, что такая реакция протекает легко и гидриды образуются легко. Эндотермические реакции, с другой стороны, требуют внешних источников тепла для протекания, поэтому в данном случае Fe и Pt требуют тепла для получения соответствующих гидридов.

Таблица 1 – Данные по проницаемости водорода и образованию ΔH (гидридов) для выбранных металлов

Металл	Кристаллическая структура	Проницаемость H_2 , при $T \frac{1}{4} 500^\circ C$ (моль/м с Pa ^{1/2})	Образование ΔH (гидридов) (кДж/моль)
Nb	ОЦК	1.6×10^{-6}	$-60(Nb - H_2)$

Ta	ОЦК	1.3×10^{-7}	$-78(\text{Ta} - \text{H}_{0.5})$
V	ОЦК	1.9×10^{-7}	$-54(\text{V} - \text{H}_2)$
Fe	ОЦК	1.8×10^{-10}	$+14(\text{Fe} - \text{H})$
Cu	ГЦК	4.9×10^{-12}	–
Ni	ГЦК	7.8×10^{-11}	$-6(\text{Ni} - \text{H}_{0.5})$
Pd	ГЦК	1.9×10^{-8}	$+20(\text{Pd}_2 - \text{H})^b$
Pt	ГЦК	2.0×10^{-12}	$+26(\text{Pt} - \text{H})$

Основным преимуществом металлических мембран является то, что они производят H_2 чрезвычайно высокой чистоты (>99,99%), что позволяет непосредственно использовать его в топливных элементах с полимерными электролитными мембранами (ПЭМ), поскольку используемый в них катализатор Pt легко отравляется CO. Известно, что Pd обладает разумным потоком проникновения через него и катализирует как реакции диссоциации водорода, так и реакции реассоциации. Pd является дорогостоящим и считается стратегическим металлом с точки зрения его низкой доступности. Мембранные реакторы на основе Pd (или его сплавов) для разделения H_2 довольно дороги, если только реактор не построен с использованием тонкой пленки (толщиной в несколько микрон), поддерживаемой пористой структурой, чтобы улучшить скорость потока и ограничить затраты. Однако эти реакторы имеют ограниченный срок службы и со временем могут выйти из строя. Большинство альтернативных Pd металлов с высокой проницаемостью для водорода, таких как Zr, Ta, Nb и V, чувствительны к водородному охрупчиванию и поверхностному окислению в чистом виде и имеют ограниченную стабильность в широких рабочих средах [13]. Поэтому ведутся поиски по модификации существующих мембран на основе Pd или разработке новых сплавов для минимизации водородного охрупчивания и повышения стабильности в условиях использования (температура в диапазоне 300-600 ° C, перепад давлений до 42,8 МПа, наличие загрязняющих веществ, таких как CO, SxHy , пары металлов и соединения серы). [14,15]

1.3 Водородопроницаемость металлов

1.3.1 Поведение водорода в металлах

Как упоминалось ранее, водород распространяется через непористые среды, такие как плотные металлические мембраны, посредством диффузии раствора – механизма, который не совсем понятен, но, тем не менее, используется для описания поведения водорода с определенными

металлическими мембранами. Водород, проникающий через эти мембраны, является достаточным для питания ТЭПМ (топливных элементов с протонообменной мембраной) и в некоторых случаях может работать при температурах, соответствующих промышленным процессам, таким как реакция газового сдвига воды (350°C), паровая реформация метана (815°C) и синтез метанола (300°C).

На сегодняшний день было предложено множество теорий для выяснения механизма диффузии водорода через металлическую решетку, и этот вопрос все еще остается предметом многочисленных спекуляций. Однако Керр [16] предложил несколько различных механизмов диффузии водорода через решетки металлов, таких как Pd, которые зависят от температуры. На рисунке 2 показаны четыре типа диффузии [17].

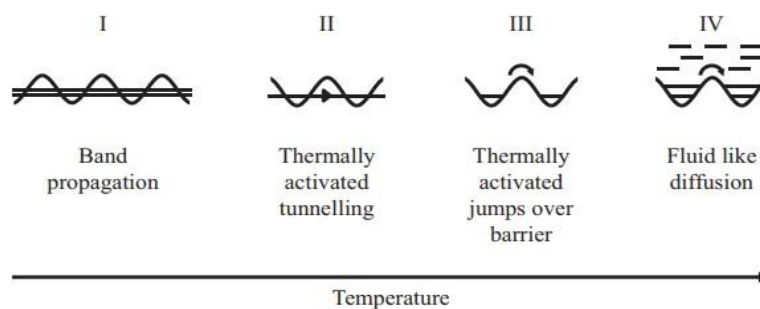


Рисунок 2 – Предложенные Керром модели диффузии водорода в металлах

При очень низких температурах практически отсутствуют тепловые колебания, которые также известны как фононы (область I). В этом состоянии атомы водорода могут стать "самозахваченными" из-за релаксации решетки окружающего металла. Затем предполагается, что атомы водорода перемещаются в соседний междзеренный участок посредством квантово-механического процесса, называемого "распространением полосы". При повышении температуры атомы водорода перемещаются через механизм, называемый термически активированным туннелированием (область II), в котором участвуют фононы. При более высоких температурах (область III) атомы водорода моделируются как классические частицы и способны совершать межбарьерные переходы между соседними интерстициальными участками. При еще более высоких температурах (область IV) атомы водорода ведут себя скорее как жидкость, подобно течению жидкостей и газов, а не как прикрепленные к промежуткам.

Керр [16] отмечает, что эти механизмы являются просто широкими качественными предположениями, согласно которым при данной температуре может происходить более одного способа транспорта. Область III представляет интерес, так как ожидается, что это произойдет между 200°C и 600°C, что сравнимо с рабочей температурой металлической мембраны.

Кристаллическая структура оказывает заметное влияние на растворимость и механизм диффузии плотной металлической мембраны. В кристаллической структуре ОЦК (объемно-центрированная кубическая сингония) атом расположен в каждом углу кубической ячейки и один в центре, как показано на рисунке 3. Массив переходных металлов образует кристаллическую структуру ОЦК, таких как W, V, Cr, Rb, Nb, Mo и Ta.

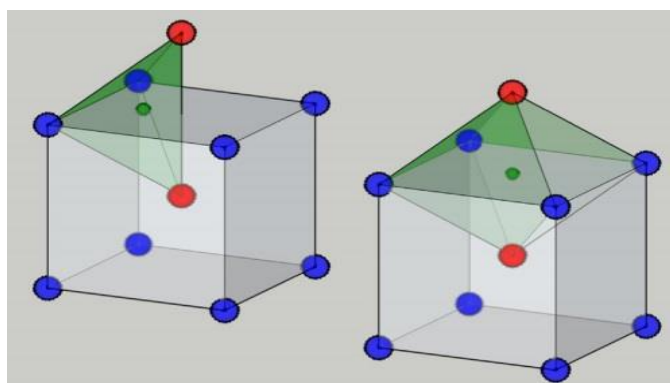


Рисунок 3 – Изображение элементарной ячейки ОЦК, демонстрирующее типичное расположение атомов, где синие сферы представляют атомы, расположенные по углам элементарной ячейки, а красные сферы изображают атомы, находящиеся в центре элементарной ячейки. Пример тетраэдрического участка (слева) и октаэдрического участка (справа) также выделены, показывая положение, занимаемое атомом водорода (зеленая сфера) в каждом случае во время диффузии.

Обе кристаллические структуры имеют октаэдрические (О) и тетраэдрические (Т) междуузельные участки, которые могут быть заняты растворенным одноатомным водородом. В таблице 2 показаны различные концентрации и различные размеры междуузлий, существующих в элементарной ячейке ОЦК и ГЦК, которые диктуют растворимость водорода и механизмы переноса металла.

Аналогично, ГЦК (гранцентрированная кубическая) структура - это еще один тип кубической элементарной ячейки; однако атом располагается в центре каждой грани кубической элементарной ячейки, а не в центре

трехмерной ячейки, как показано на рисунке 4. Этот тип кристаллическая структуры принят в Pd и различных сплавах Pd. Отметим, что длина каждого измерения кубической элементарной ячейки известна как параметр решетки.

Как показано в таблице 2, в кристаллическая структура ОЦК в 3 раза больше доступных О и Т участков по сравнению с кристаллическая структурой ГЦК. Однако следует отметить, что Т-стороны, окружающие О-стороны ОЦК, сильно искажены. Кроме того, Т-стороны в кристаллическая структуре ОЦК больше, чем О-сторон, в то время как в кристаллическая структуре ГЦК наблюдается обратная картина [18].

Система Nb-H была исследована Гисслером и Ротером с помощью квазиупругого рассеяния нейтронов для изучения переноса водорода в металле ОЦК. Из этой работы Долан [18] заключил, что водород распространяется через решетку металла ОЦК через серию прыжков между О и Т сторонами и далее предположил, что гексаэдрическая сторона (1/4) также может участвовать в процессе диффузии.

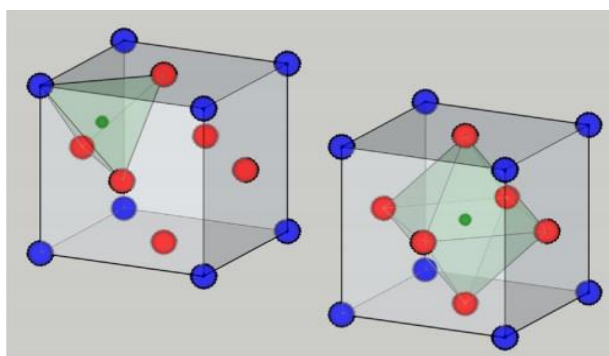


Рисунок 4 – Изображение элементарной ячейки ГЦК, демонстрирующее типичное расположение атомов, где синие сферы представляют атомы, расположенные на углах элементарной ячейки, а красные сферы изображают атомы, которые находятся в центре каждой грани элементарной ячейки. Пример тетраэдрического участка (слева) и октаэдрического участка (справа) также выделены, показывая положение, занимаемое атомом водорода (зеленая сфера) в каждом случае во время диффузии.

Таблица 2 – Кристаллографические данные для металлов ОЦК и ГЦК

Структура	ОЦК		ГЦК	
Пространственная группа	Im3m			
Междоузельный участок	восьмигранный	тетраэдрический	восьмигранный	тетраэдрический

Количество на атом	3	6	1	2
Размер относительно радиуса атома М	0.155	0.291	0.414	0.225
Плотность упак (%)	68		74	

Теоретические расчеты показали, что водород предпочитает занимать Т промежутки в ОЦК металлах, а не О участки [19]. И наоборот, расчеты плотности показали, что водороду будет предпочтительно занимать О участки, а не Т участки в системе Pd, так как О промежутки гораздо более стабильны, хотя в литературе утверждается, что водород может занимать как Т-участки, так и О-участки в решетке Pd. Исследования нейтронной дифракции высокого разрешения при 310°C на Pd, загруженном 9 МПа дейтерия, показали значительную занятость Т-сторон. Кроме того, в литературе упоминается, что энергия активации для диффузии водорода увеличивается с увеличением расстояния между интерстициальными сайтами, поэтому диффузионная способность выше в металлах с более короткими параметрами решетки.

Теоретические модели, такие как теория функционала плотности (ФП), обычно используются в сочетании с экспериментальными данными для прогнозирования диффузии водорода в чистых металлах, а также в упорядоченных и неупорядоченных сплавах. Скорость термически активированных переходов между интерстициальными участками может быть определена путем расчета колебательных частот интерстициальных участков и энергии активации, которая определяется как разница в энергии между интерстициальным и переходным участками.

Кроме того, с помощью ФП было доказано, что энергия активации для диффузии водорода между соседними тетраэдрическими промежутками в металлах V группы ОЦК, таких как Ta, больше, чем Nb. Более того, было показано, что при температурах, соответствующих рабочей температуре плотных металлических мембран (400°C), диффузия водорода лучше всего описывается термически активированными переходами через барьер, что хорошо согласуется с вышеупомянутой моделью Кера, продемонстрированной областью III на 2-рисунке. В металлах с относительно небольшими параметрами решетки ожидается преобладание термически активированного туннелирования, что отражено в модели Кера в области II на

2-рисунке. Следовательно, легирование таких металлов, как Pd, V, Nb и Ta меньшими элементами может увеличить вклад фононного туннелирования в водородную диффузию.

Поведение растворимости водорода с температурой зависит от химических свойств металла-хозяина. Это определяется склонностью металла-хозяина к образованию твердого раствора или стабильного гидрида металла. Примерами металлов, которые демонстрируют увеличение растворимости водорода при повышении температуры, являются Mn, Fe, Co и Ni, которые известны как эндотермические окклюдеры. Эти металлы образуют твердые растворы только с водородом, занимающим случайные места. Для целей разделения водорода популярны такие металлы, как Pd, Ti, V, Nb и Zr, которые классифицируются как экзотермические окклюдеры, поскольку они демонстрируют снижение растворимости водорода при повышении температуры. Это связано со склонностью металла к образованию стабильного и упорядоченного гидрида металла.

Водород может быстро диффундировать через тугоплавкие металлы, особенно через металлы с кристаллической структурой ОЦК; однако эти металлы имеют очень неактивные поверхности для катализа водорода, что означает очень медленную скорость поглощения и десорбции. Буксбаум и Маркер [20] поняли это и разработали мембрану из Nb покрытую Pd, которая имела относительно высокую водородную проницаемость $3,2 \times 10$ моль $\text{м}^{-1} \text{с}^{-1} \text{Па}^{-0,5}$ при 425°C . Однако было обнаружено, что водородный поток со временем деградировал из-за интердиффузии, происходящей между Nb и Pd.

В аналогичной попытке Пагилери [21] ранее изготовили мембрану с содержанием V(90%) Pd(10%) и толщиной 100 нм, с обеих сторон которой был нанесен чистый Pd. Они утверждают, что эта мембрана достигла водородной проницаемости $3,86 \times 10^{-8}$ моль $\text{м}^{-1} \text{с}^{-1} \text{Па}^{-0,5}$ при 400°C , однако после охлаждения до 118°C мембрана растрескалась из-за водородного охрупчивания. Кроме того, Пагилери [21] качественно проверили выносливость мембран во время термоциклирования, измерив температуру, при которой мембрана, заряженная водородом, разрушается при постепенном охлаждении. Их выводы показывают, что выносливость мембран при термоциклировании повышается за счет снижения растворимости водорода.

1.3.2 Селективные водородопроницаемые мембраны

Существует два вида мембран для разделения водорода. Один из них - пористая мембрана, такая как полимер, цеолит и пористая керамика. В случае пористых мембран водород отделяется от газовой смеси за счет разницы в

размерах между водородом и другими молекулами примесей. Меньший размер пор приводит к более высокой чистоте водорода, но меньшему потоку водорода через мембрану. Поэтому селективность и поток водорода через мембрану обычно несовместимы. Кроме того, трудно контролировать размер пор мембраны, а их распределение снижает селективность. Селективность означает отношение проникновения водорода к молекулам других примесей и, таким образом, эквивалентна чистоте водорода. Чтобы получить водород с чистотой выше 99,99%, селективность должна быть более 10 000.

С другой стороны, плотные металлические мембраны, такие как мембраны из сплавов Pd - Ag и Pd - Cu, могут удовлетворять обоим этим требованиям. На 5-рисунке схематично показан механизм проникновения водорода через металлические мембраны, который включает следующие шесть элементарных этапов:

1. Адсорбция молекулы водорода на поверхности подающей стороны.
2. Диссоциация молекулярного водорода на атомы на поверхности.
3. Растворение атомарного водорода в интерстициальном участке кристаллическая решетки металла.
4. Диффузия атома водорода через мембрану.
5. Рекомбинация двух атомов водорода с образованием молекул водорода на поверхности стороны проницаемости.
6. Десорбция с поверхности в виде молекулы.

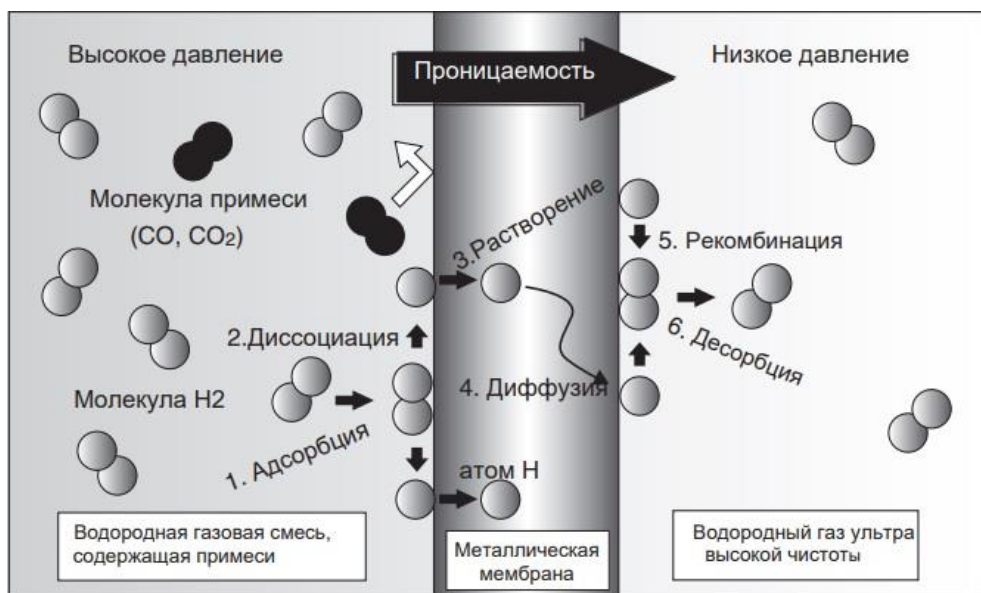


Рисунок 5 – Схематическая иллюстрация, показывающая механизм проникновения водорода через металлическую мембрану.

Эти реакции происходят в основном только для водорода, так как скорость реакции очень ограничена для других примесных молекул, таких как CO, CO₂, O₂ и N₂. Например, диффузия атомов водорода примерно в 400 000 раз быстрее, чем атомов кислорода в ниобии при 873 К. Таким образом, можно достичь почти идеальной селективности, поскольку только водород может проникать через мембрану. С помощью этой мембраны водород сверхвысокой чистоты может быть получен с помощью одного процесса пропускания водорода, для которого требуется только разность давлений между подающей и пропускающей сторонами мембраны. Здесь диффузия атомов водорода в металлических мембранах рассматривается как процесс, контролирующий скорость общей реакции проницаемости водорода. Поэтому свойства проницаемых для водорода металлических мембран обычно рассматривают, применяя закон Фика к мембране толщиной d ,

$$J = -D \frac{c_p - c_f}{d} = D \frac{\Delta C}{d} \quad (1.3)$$

где J - поток водорода, D - коэффициент диффузии водорода, C_f и C_p - концентрация водорода на подающей и пропускающей сторонах мембраны.

Согласно закону Фика, водородный поток, J , увеличивается пропорционально увеличению градиента концентрации водорода, $\Delta C/d$. Коэффициент диффузии водорода, D , также является важным фактором в управлении водородной проницаемостью металлической мембраны.

Когда закон Сивертса, $C = K\sqrt{P}$, может быть применен к системе металл-водород, поток водорода, J , через мембрану толщиной d может быть записан как,

$$J = DK \times \frac{(\sqrt{P_f} - \sqrt{P_p})}{d} \quad (1.4)$$

где K - постоянная Сивертса (коэффициент растворимости водорода), а P_f и P_p - давления водорода на стороне подачи и проницаемости, соответственно. Произведение D и K в уравнении (1.4) называется коэффициентом проницаемости водорода - ϕ , который обычно используется для оценки производительности водородопроницаемых металлических мембран.

$$J = D \times K = \frac{J \times d}{\sqrt{P_f} - \sqrt{P_p}} \quad (1.5)$$

1.3.3 Конструкция сплава для водородпроницаемой мембраны на основе металла V группы

Переход от вязкости к хрупкости для переходных металлов происходит резко при концентрации водорода около $0,2 \sim 0,25$ (Н/М). Эта критическая концентрация водорода называется концентрацией водорода перехода от вязкости к хрупкости (КВВХ). Это позволяет предположить, что сопротивление водородному охрупчиванию металлов V группы может быть улучшено путем снижения концентрации растворенного водорода до уровня ниже КВВХ.

С учетом этих результатов была предложена концепция разработки сплавов для водородных проницаемых мембран на основе Nb, которая обеспечивает высокую водородную проницаемость наряду с сильной устойчивостью к водородному охрупчиванию. Схематическая иллюстрация этой концепции представлена на 6-рисунке. Мембрана становится хрупкой, когда концентрация водорода превышает КВВХ. Основной целью концепции является поддержание концентрации водорода ниже КВВХ для предотвращения хрупкого разрушения.

Вторая цель концепции - оптимизировать условия давления при проницаемости водорода, чтобы разница концентраций между питающей и проницаемой сторонами мембраны, ΔC , стала большой. Например, на рисунке 6 показано, что значение ΔC для разработанного сплава больше, чем для чистого ниобия при заданных условиях давления. Поэтому для разработанного сплава ожидается более высокий поток водорода через мембрану, чем для чистого ниобия, что следует из уравнения (1.3).

Водородопроницаемая мембрана является не только функциональным, но и конструкционным материалом, который должен выдерживать высокие давления при высоких температурах. Свойства тепло регистрирующего конструкционного материала, включая высокотемпературную прочность, прочность при ползучести и фазовую стабильность, имеют решающее значение для обеспечения долговечности при рабочих температурах и давлениях. Отсюда следует, что водородопроницаемые сплавы должны состоять из стабильной фазы твердого раствора с простой объемно-центрированной кубической кристаллической структурой.

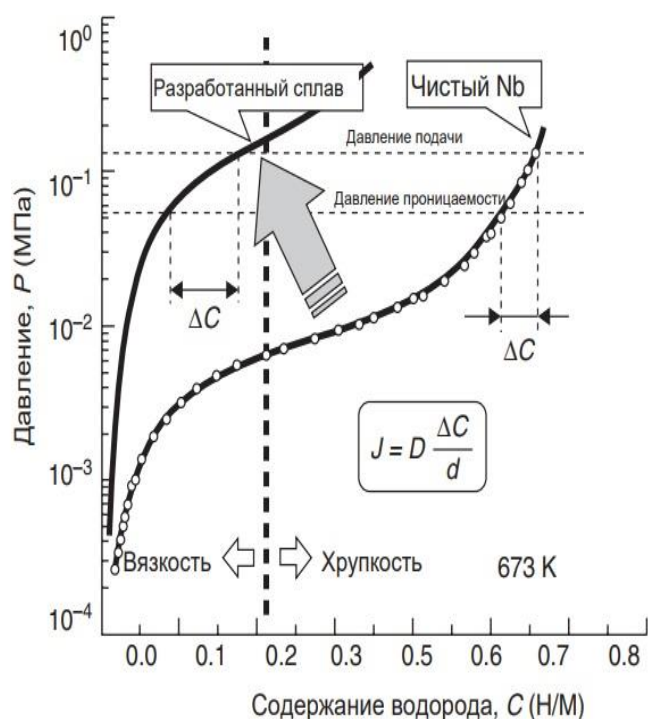


Рисунок 6 – Схематическая иллюстрация, показывающая концепцию дизайна сплава для водородопроницаемой мембраны на основе Nb.

Легирующие элементы выбираются в соответствии с двумя соображениями. Для снижения концентрации водорода легирующие элементы должны обладать меньшим сродством к водороду, чем ниобий. Теплота растворения водорода в металлах была рассчитана Фукаи (1991) [22]. Элементы, которые показывают более высокую теплоту растворения водорода, чем ниобий, могут иметь более низкое сродство к водороду, чем ниобий, и могут быть рассмотрены для использования в качестве легирующего элемента. С другой стороны, для того чтобы сплав был однофазным с кристаллической структурой объемно-центрированного куба, легирующий элемент должен обладать широкой растворимостью в ниобии в твердом состоянии. Например, можно рассмотреть рутений (Ru), поскольку предел его растворимости составляет около 40 моль%. Легирующие элементы выбираются в соответствии с этими требованиями, и рассматриваемые кандидаты включают вольфрам (W), молибден (Mo), рутений, палладий и др.

II. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

2.1 Электрические свойства металлов и сплавов

Из электронной теории металлов известно, что электросопротивление слабо концентрированного твердого раствора также подчиняется правилу Маттиссена-Флеминга

$$\rho_p = \rho_{\text{осн}} + \rho_{\text{доб}} \cdot c + \Delta \quad (2.1)$$

где $\rho_{\text{осн}}$ - сопротивление основного компонента (растворителя); c – атомное содержание примеси, $\rho_{\text{доб}}$ - добавочное сопротивление на 1% (ат.) примеси. Из этого правила следует, что электросопротивление сплава складывается из 2-х составляющих:

- 1) $\rho_{\text{осн}}$ – сопротивление растворителя, которое зависит от температуры и повышается вместе с ней;
- 2) $\rho_{\text{доб}}$ – составляющая, обусловленная присутствием в основной решетке посторонних атомов, которые искажают эту решетку, нарушая периодичность электрического потенциала решетки, благодаря чему электросопротивление повышается.

Согласно формуле Друде,

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}, \quad (2.2)$$

где e и m - заряд и масса электрона, n - плотность числа электронов, а τ - среднее время релаксации для электронов проводимости, переносящих ток.

$\sigma = 1/\rho$.

Основное сопротивление:

$$\rho_{\text{осн}} = \rho_{\text{imp}} + \rho_{\text{def}} \quad (2.3)$$

определяется рассеянием электронов на примесях и дефектах решетки. Для чистых металлов при температурах $T < 10$ К расположение атомов в кристалле близко к идеальному порядку, электронная волна проходит через идеальную периодическую структуру без рассеяния, отражения или потерь, не «замечая» атомов решетки. При 0 К остаточное сопротивление у чистых металлов равно нулю из-за нулевых флуктуаций атомов в решетке. Примесные атомы или дефекты идеальной структуры становятся рассеивающими центрами для электронных волн. Этот механизм рассеяния, доминирующий при низких температурах, становится незначительным при высоких температурах.

При образовании твердого раствора электропроводность металла снижается, независимо от того, большим или меньшим сопротивлением

обладает растворимый элемент по сравнению с растворителем. Это связано с двумя причинами [23]:

- с искажениями кристаллической решетки хозяина при внедрении атомов растворенного вещества, увеличением количества дефектов, что приводит к увеличению рассеяния электронов;
- с химическим взаимодействием компонентов.

Произведение $\rho_{\text{доб}} \cdot c$ в уравнении (2.1) называют остаточным электрическим сопротивлением. Добавочное электросопротивление от температуры не зависит, поэтому для твердого раствора

$$\alpha_{\rho_p} = \frac{d\rho}{dT} \cdot \frac{1}{\rho_p} = \frac{d\rho_{\text{осн}}}{dT} \cdot \frac{1}{\rho_p} . \quad (2.4)$$

Для основного металла

$$\alpha_{\rho_{\text{осн}}} = \frac{d\rho_{\text{осн}}}{dT} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{осн}}} . \quad (2.5)$$

Так как $\rho_p > \rho_{\text{осн}}$, то $\alpha_{\rho_p} < \alpha_{\text{осн}}$.

Как известно при образовании кристаллических решеток переходных металлов ns- и (n – 1) -электронные подуровни расщепляются в зоны, которые перекрывают друг друга s- и d-электроны различным образом распределяются в зонах. Некоторые свойства переходных металлов обусловлены частичным переходом ns-электронов в зону незанятых (n – 1) уровней. Таким переходом объясняется низкая электропроводность переходных металлов по сравнению с непереходными металлами. Например, в подгруппе меди зона (n – 1) состояний занята полностью и ns-электроны в равновесном состоянии остаются целиком в ns-полосе, чем и объясняется высокая электропроводность меди, серебра. Распределение электронов между s- и d-зонами при их перекрытии зависит от температуры, давления и примесей. Изменение этого распределения в переходных металлах может изменить кристаллическую решетку, что приводит к полиморфизму многих переходных металлов.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Выбор и подготовка материалов

В данной работе исследования проводились на образцах проволоки из чистого Nb (Нб0) и Ta (ТВЧ) диаметром 0,6 мм и длиной 2 м в отожженном состоянии. Предварительно образцы скручивались в форме «архимедовой спирали» для одновременного напыления палладием по всей длине проволоки (рисунок 7).

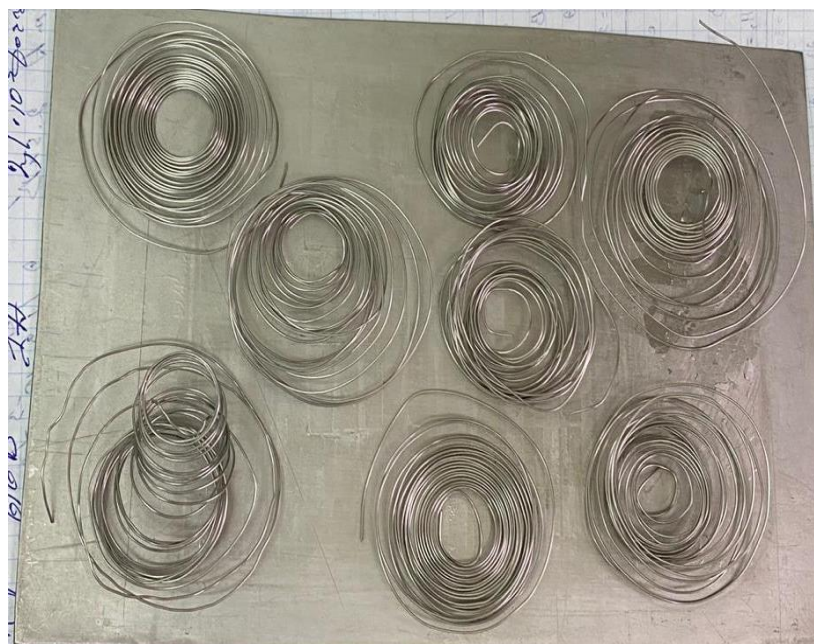


Рисунок 7 – Проволки из Nb и Ta в форме «Архимедовой» спирали

Ионная очистка проводилась посредством Аргона, чистотой в 93%, при рабочем напряжении 3,00 В, и токе 20-25 мА. (Продолжительность - 20 мин). Аргон достаточно чистый и не нуждается в дополнительной очистке. Примерять аргон в качестве газаносителя выгодно, поскольку он не взрывоопасен и сравнительно дешев. Оно необходимо для обеспечения хорошей адгезии покрытий с поверхностью проволок. Осуществляется с помощью бомбардировки ионами аргона. Бомбардировке ионами аргона подвергалась двух сторон образца. В процессе ионной очистки поверхность очищается от окисной плёнки и других загрязнений. Кроме того, посредством ионной бомбардировки с помощью ионного перемешивания создаётся переходной слой между наносимой пленкой и подложкой. При облучении поверхности материалов ионами, отличными от ионов твёрдого тела, происходит изменение химического состава приповерхностного слоя.

Облучение ионами химически активных газов вызывает диссоциацию молекул при взаимодействии с атомами мишени и их внедрение в твёрдого тела в химически активном состоянии. Это приводит к ускорению химических реакций на несколько порядков, по сравнению с термически активируемыми процессами.

В процессе ионного облучения образцов производился строгий контроль основных параметров (ток накала I , напряжённость магнитного поля H , потенциал анода U , выходной разрядный ток источника I_s), а также характеристик распылительной системы (отрицательный потенциал подложки U_p , ионный ток на подложке I_p) давления в вакуумной камере. Не менее важную роль в процессе очистки подложки, по сравнению с энергией и видом ионов, играют вакуумные условия.



а)

б)

Рисунок 8 – а) Вакуумная камеры; б) Общий вид установки магнетронного распыления; магнетронами APEL-MRE100.

После ионной очистки на поверхность образцов методом магнетронного распыления (рисунок 8) наносились тонкие (<155 нм) пленки палладия, что было необходимо для диссоциации и диффузии водорода. Магнетронное распыление образцов было проведено в сбалансированном режиме в течение 25 мин. при рабочем ток 2,01 А и напряжении 300 В. Толщина слоя Pd - 0,1 микрон. значение магнетронного распыления заключается в том, что

бомбардирующие поверхность катода (мишени) ионы распыляют её. На этом эффекте основаны технологии магнетронного травления, а благодаря тому, что распылённое вещество мишени, осаждаясь на подложку, может формировать плотную плёнку. Налетающие тяжёлые частицы (чаще всего ионы) с кинетической энергией, большей некоторой пороговой, соударяясь с поверхностью, могут вызывать эмиссию атомов и молекул мишени. При энергиях в несколько сотен электронвольт падающий ион передаёт энергию одновременно многим атомам мишени, которые, в свою очередь, сталкиваются с другими атомами вещества. В конце нескольких столкновений наступает равновесное распределение по энергии атомов со средней энергией, равной или превышающей работу выхода атома с поверхности. Большая часть атомов, принявших участие в каскаде столкновений, остаются связанными в твёрдом теле, но один или несколько могут покинуть поверхность. Покидающие поверхность мишени частицы осаждаются в виде плёнки на подложке, а также частично рассеиваются на молекулах остаточных газов или осаждаются на стенках рабочей вакуумной камеры.

3.2 Измерения удельного сопротивления

3.2.1. Описание разработанной установки

Для того чтобы измерить электросопротивление мы подвели две контакты. В виде контактов взяли медь. Потому что медь достаточно дешёвая и доступная. К контактам закрепляем образец с помощью болта, чтобы был хороший контакт. Исходя из зоны нагрева печи, мы дали габаритные размеры установки. 200-250 мм от нижней кромки печи поставили изолятор, чтобы избежать замыкания. Поскольку давление создается сверху, нам нужно было сделать внутреннюю изоляцию. Внутри изолятора поставили прокладки который будет давить и герметизировать. Откачивать воздух внутри и напускать водород прибавили снизу. Вводим по трубке на таком расстоянии, чтобы тепло от реторты не передавалось на резиновые шланги. Для того чтобы в процессе эксплуатации не слетели и не произошло авария. Дальше мы сделали крепление для установки который будет на полу.

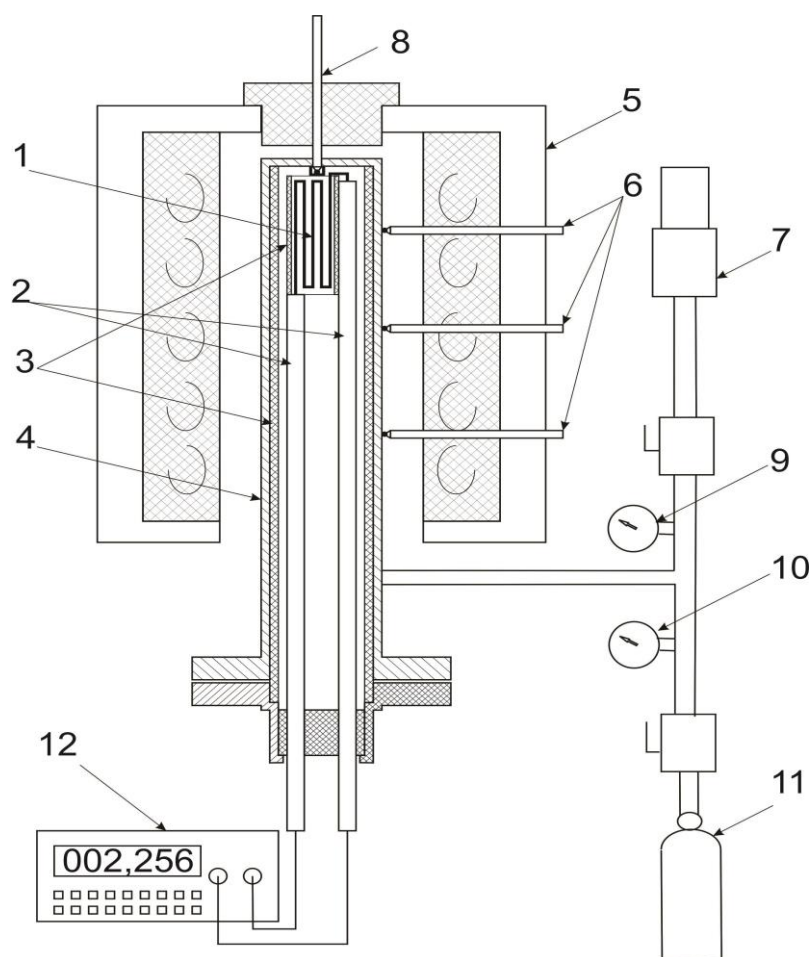


Рисунок 9 – Схема испытательной установки: 1 - образец; 2 - медные контакты; 3 - кварцевый изолятор; 4 - камера высокого давления; 5 - трехзонная печь; 6 -термопары; 7 - вакуумный насос; 8 -контрольная термопара; 9 - контрольный манометр; 10 - цифровой манометр ОВЕН ПД200-ДИ1,0-315-0,1-2-Н; 11 - баллон с водородом и регулирующим редуктором; 12 - прецизионный мультиметр Agilent 34410

Образец-проволока наматывалась на кварцевую трубку. Концы проволоки соединялись с медными проводниками. Такая система монтировалась и закреплялась непосредственно в камеру высокого давления, устанавливаемую в трехзонную разъемную печь. Концы медных контактов подключали к прецизионному мультиметру Agilent 34410, с разрешением 6,5 зарядов, способному делать до 1000 измерений в секунду. Для контроля температура дополнительно измерялась в верхней части камеры при помощи хромель-алюмелевой термопары и отображалась измерителем-регулятором ТРМ 210. При нагреве камера с образцом непрерывно откачивалась вакуумным насосом. После достижения заданной температуры, ступенчато повышали давление в камере путем открытия вентелей. Фиксировали установившееся

сопротивление образца, которое соответствовало сопротивлению твердого раствора водорода в Nb и Ta с равновесной концентрацией при данных температуре и давлении. Данные с мультиметра отображались в режиме реального времени, на подключенном через ethernet кабель ПК или ноутбуке. Температура отображалась через измеритель-регулятор.

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 получения твердых растворов внедрения образцы подвергались наводороживанию при разных температурах и ступенчатом повышении давления. На рисунке 10 показана разработанная установка в режиме фото.

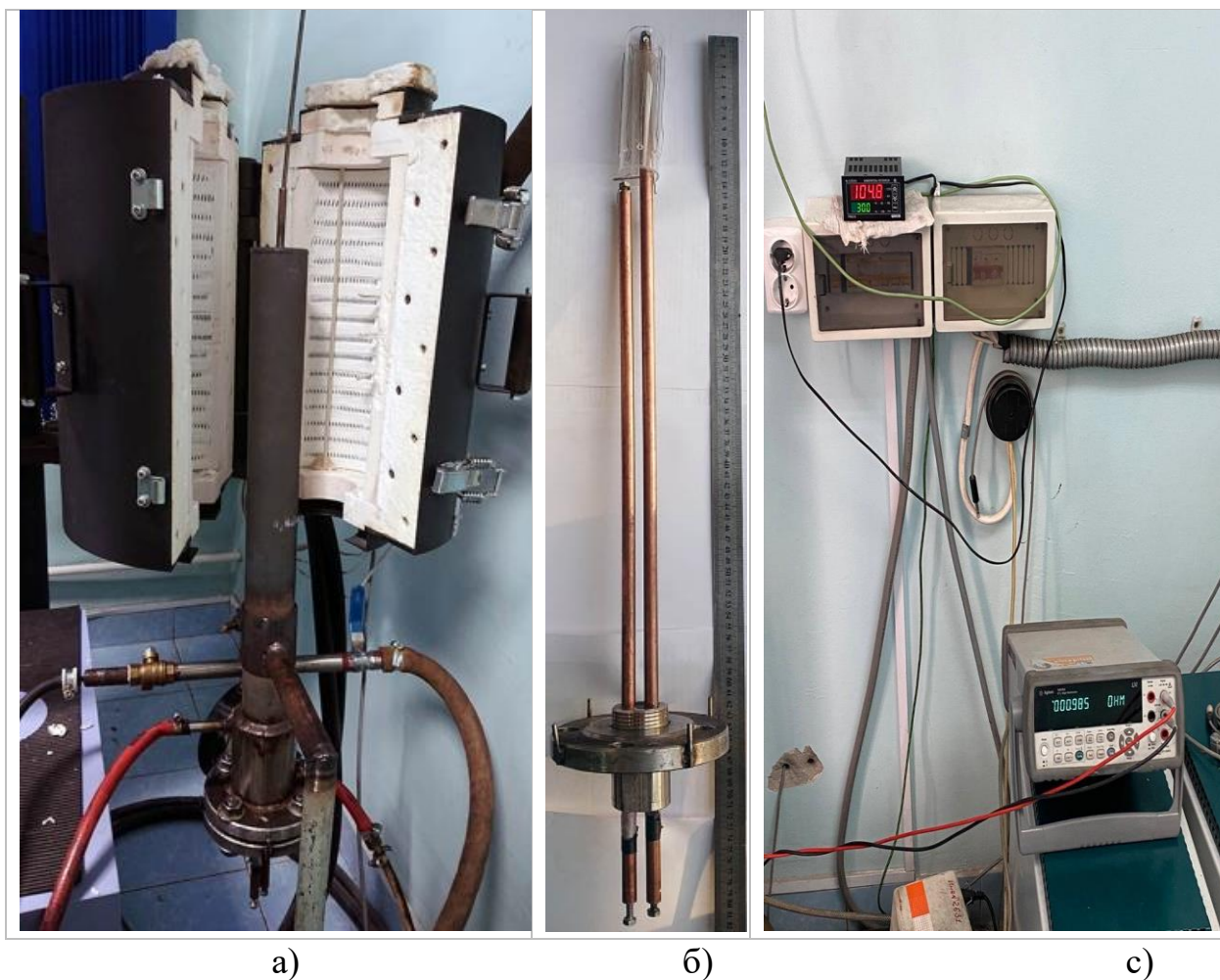


Рисунок 10 – а) Испытательная камера; б) основная часть; с) регулятор ТРМ 210 и мультиметр Agilent 34410

С целью предотвращения окисления металла, необходимо было поместить испытуемый образец в вакуум (рисунок 10а). После герметичного закрепления установки внутри камеры печи, производилась откачка до уровня остаточного давления в 10^{-2} кПа. После установления заданной температуры, фиксировалось сопротивление образца в вакууме. Далее происходило ступенчатое поднятие давления внутри камеры, посредством напуска водорода (99,99 % содержания основного элемента) с шагом в 50 кПа. Регулирующий редуктор баллона был предназначен для измерения высоких давлений >100 кПа, в связи с этим, регулировать в точности изменение температуры в пределах $-200 - 100$ кПа оказалось невозможным, допускались небольшие отклонения от заданной цифры. Измерения проводились в диапазоне температур от 425°C до 700°C , с повышением давления до 7 атмосфер. После серий измерений, камера откачивалась до среднего вакуума. Если после насыщения водородом, при включенном насосе, образец не подвергся разрушению, продолжается измерение с другой температурой.

3.3 Результаты эксперимента

Величина электрического сопротивления зависит от химического состава материала, его размеров, формы и температуры. В нашей работе известен материал, из которого изготовлен проводник, его длина и площадь поперечного сечения S , то сопротивление рассчитывается по известной формуле:

$$R = \rho \frac{\ell}{S} \quad (3.1)$$

Выражение для удельного сопротивление находим из выше представленной формулы

$$\rho = R_{\text{пр}} \frac{S}{\ell} \quad (3.2)$$

Сечение провода S равно

$$s = \frac{\pi D^2}{4} \quad (3.3)$$

где D – диаметр провода.

Таким образом, удельное сопротивление проводника равно:

$$\rho = R_{\text{пр}} \frac{\pi D^2}{4\ell} \quad (3.4)$$

По формуле (3.4) рассчитали удельное сопротивление. Полученные в ходе экспериментов зависимости удельного сопротивления Nb и Ta от давления при различных температурах приведены на рисунках 11 и 12.

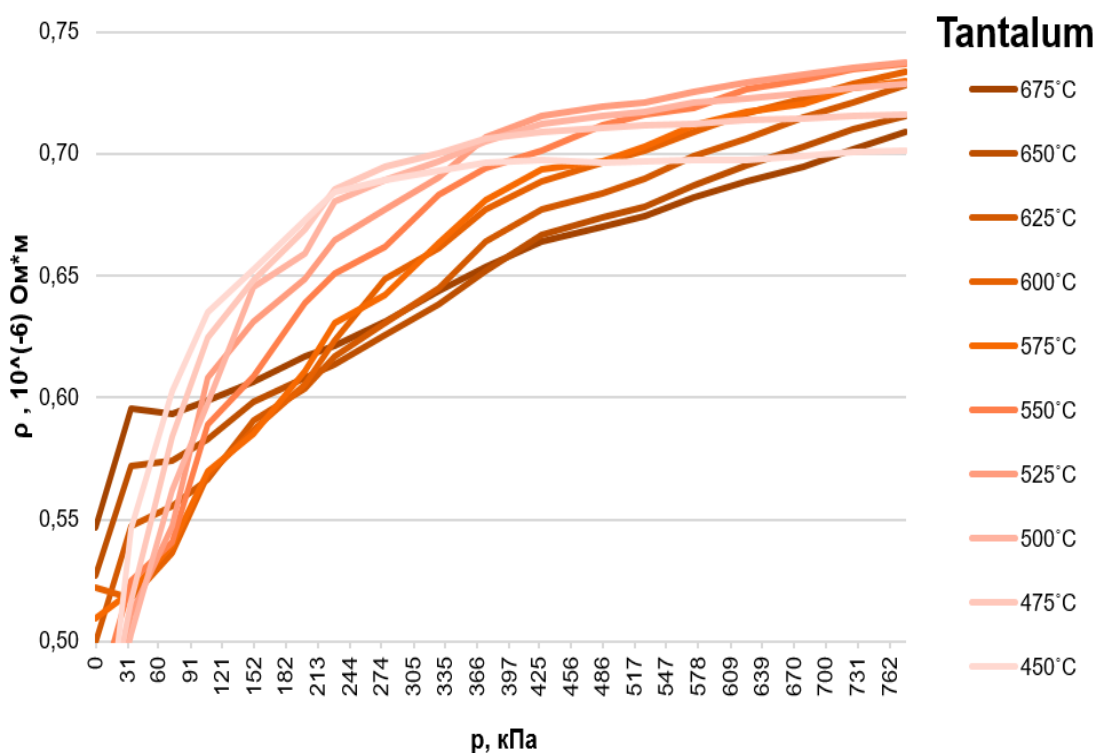


Рисунок 11 – Зависимость удельного сопротивления от давления при различных температурах для образцов Та.

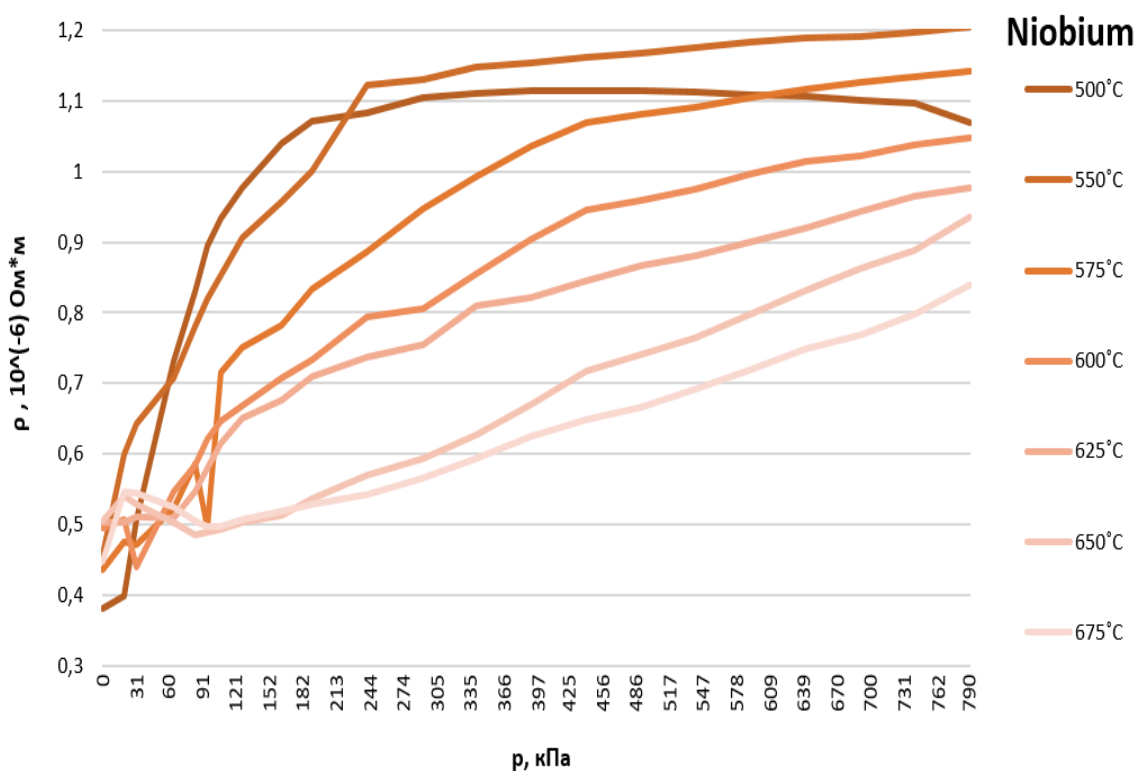


Рисунок 12 – Зависимость удельного сопротивления от давления при различных температурах для образцов Nb.

В соответствии с диаграммами состояния Nb-H и Ta-H и уравнениями, описывающими растворимость H в Nb и Ta, при повышении давления водорода или снижении температуры растет равновесная концентрация водорода в α -твердом растворе. Как следует из закона Сивертса концентрация водорода в образцах пропорциональна квадратному корню из давления \sqrt{p} . Увеличение концентрации примесей приводит к увеличению центров рассеяния электронов за счет искажения кристаллической решетки образца. Следовательно увеличение электросопротивления образцов с повышением давления, зафиксированное в экспериментах согласуется с электронной теорией металлов. С увеличением температуры удельное электросопротивление идёт выше, это связано с увеличением количества дефектов в металле длина свободного пробега электронов уменьшается. Однако в отличие от результатов по измерению дилатации твердых растворов Nb-H и Ta-H, их удельное сопротивление плохо согласуется с концентрацией водорода. Более того, в области низких давлений водорода электросопротивление ниобия характеризуется наличием минимума, что может свидетельствовать о разрыве растворимости по диаграмме состояния Nb-H и существовании 2х твердых растворов. Выявленные отклонения требуют дальнейших исследований.

Согласно классической теории электропроводности Друде:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m},$$

e и m - заряд и масса электрона, n - плотность числа электронов проводимости, а τ - среднее время релаксации для электронов проводимости, переносящих ток.

Так как $\sigma = 1/\rho$, то

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau}$$

С увеличением концентрации водорода в металле, увеличивается количество дефектов кристаллической решетки, длина свободного пробега электронов уменьшается, τ время пробега уменьшается, поэтому электропроводность увеличивается, что хорошо согласуется с выводами классической теории.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С повышением давления водорода, вследствие увеличения равновесной концентрации водорода в Nb и Ta растет удельное электросопротивление твердых растворов, по причине увеличения центров рассеяния электронов и уменьшение числа электронов проводимости, перешедших из s-зоны в d-зону, поскольку увеличивается площадь их перекрытия [26], что характерно для переходных элементов.

Коэффициент термического сопротивления твердых растворов водорода в тантале мало зависит от концентрации внедренных атомов, так как наблюдается одинаковый наклон кривых изменения удельного сопротивления, полученных при различных температурах.

При температурах ниже 500°C и давлениях в газовой среде выше 200 кПа для обоих металлов прекращается рост электросопротивления, что свидетельствует о достижении равновесия твердого раствора с газовой средой, концентрация водорода в растворе металла достигла максимума и процесс наводороживания прекратился.

Полученные кривые изменения удельного сопротивления с давлением при различных температурах не согласуются с изменением концентрации водорода в Nb и Ta. Обнаруженное снижение удельного сопротивления Nb с повышением температуры водорода может свидетельствовать о наличии разрыва растворимости водорода в ниобии и существовании 2х твердых растворов по диаграмме состояния в области температур $550\text{-}675^{\circ}\text{C}$ [27].

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. P. D. Desal, T. R. Chu, H. M. James, Y. Mo. Electrical Resistivity of Selected Elements. J. Chem. RefData, Vol.13, № 461984
2. Т.А. Игнатьева, А. Н. Великодный, А.А. Саньков. О температурной зависимости удельного сопротивления сплавов Mo-Re, Vo-Re-Nb. Вопросы атомной науки и техники, 2004, № 6.Серия Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (14), с89-92.
3. Scott Lee Archer. Thermal and electrical Conductivities of high purity Tantalum. Iowa State University, Ames, Iowa, 1978.
4. Л.Г. Журавлёв, В.И. Филатов. Физические методы исследования металлов и сплавов. Учебное пособие. – Челябинск: изд-во ЮУрГУ, 2004. – 157 с.
5. Gase und Kohlenstoff in Metallen / Von E. Fromm, E. Gebhardt (Berlin etc., 1976) Springer, 1976. — 748 p.
6. Panichkin A., Mamayeva A., Kenzhegulov A., Kshibekova B., Karboz Zh. Evaluation of Niobium and Tantalum-Based Materials of the Hydrogen-Permeability Membranes for the Degree of Deformation and the Optimal Temperature Range of Exploitation // Systematic Reviews in Pharmacy. 2020. V.11(12). P. 2227- 2236
7. Kehr KW. Theory of the diffusion of hydrogen in metals. In: Alefeld G, Völkl J, editors. Hydrogen in metals I. Berlin: Springer Verlag; 1978. p. 197–226.
8. Dolan MD, Non-Pd OЦК. alloy membranes for industrial hydrogen separation. J Membr Sci 2010;362:12–28.
9. Buxbaum RE, Marker TL. Hydrogen transport through non-porous membranes of palladium-coated niobium, tantalum and vanadium. J Membr Sci 1993;85:29–38.
10. Paglieri SN, Wermer JR, Buxbaum RE, Ciocco MV, Howard BH, Morreale BD. Development of membranes for hydrogen separation: Pd coated V–10 Pd. Energy Mater: Mater Sci Eng Energy Syst 2008;3:169–76.
11. Phair J, Badwal S. Materials for separation membranes in hydrogen and oxygen production and future power generation. Sci Technol Adv Mater 2006;7:792–805.
12. N. Sazali, Emerging technologies by hydrogen: a review, Int. J. Hydrogen Energy45 (2020) 18753–18771.
13. C.H. Kim, J.Y. Han, H. Lim, K.Y. Lee, S.K. Ryi, Hydrogen production by steam methane reforming in membrane reactor equipped with Pd membrane

- deposited on NiO/YSZ/NiO multilayer-treated porous stainless steel, *J. Membr. Sci.* 563(2018) 75–82.
14. J.S. Kim, S.J. Moon, H.H. Wang, S. Kim, Y.M. Lee, Mixed matrix membranes with a thermally rearranged polymer and ZIF-8 for hydrogen separation, *J. Membr. Sci.* 582 (2019) 381–390.
 15. M.D. Dolan, Non-Pd O₂/K alloy membranes for industrial hydrogen separation, *J. Membr. Sci.* 362 (2010) 12–28.
 16. H.C. Wu, Z. Rui, Y.S. Lin, Hydrogen production with carbon dioxide capture by dual-phase ceramic-carbonate membrane reactor via steam reforming of methane, *J. Membr. Sci.* 598 (2010) 117780.
 17. C.Y. Zhao, B. Sun, J. Jiang, W. Xu, H₂ purification process with double layer O₂/K- PdCu alloy membrane at ambient temperature, *Int. J. Hydrogen Energy* 45 (2020) 17540–17547.
 18. W.P. Li, Z.W. Cao, X.F. Zhu, W.S. Yang, Effects of membrane thickness and structural type on the hydrogen separation performance of oxygen-permeable membrane reactors, *J. Membr. Sci.* 573 (2019) 370–376.
 19. H. Jia, P. Wu, G. Zeng, E. Salas-Colera, A. Serrano, G.R. Castro, H.Y. Xu, C. Sun, A. Goldbach, High-temperature stability of Pd alloy membranes containing Cu and Au, *J. Membr. Sci.* 544 (2017) 151–160.
 20. S. Pati, R.A. Jat, N.S. Anand, D.J. Deroose, K.N. Karn, S.K. Mukerjee, S.C. Parida, Pd- Ag-Cu dense metallic membrane for hydrogen isotope purification and recovery at low pressures, *J. Membr. Sci.* 522 (2017) 151–158.
 21. F. Borgognoni, S. Tosti, M. Vadrucci, A. Santucci, Combined methane and ethanol reforming for pure hydrogen production through Pd-based membranes, *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2013) 1430–1438.
 22. Y.S. Jo, C.H. Lee, S.Y. Kong, K.Y. Lee, C.W. Yoon, S.W. Nam, J. Han, Characterization of a Pd/Ta composite membrane and its application to a large scale high-purity hydrogen separation from mixed gas, *Sep. Purif. Technol.* 200(2018) 221–229.
 23. S. Yun, S. Ted Oyama, Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: a review, *J. Membr. Sci.* 375 (2011) 28–45.
 24. J.W. Phair & S.P.S. Badwal (2006) Materials for separation membranes in hydrogen and oxygen production and future power generation, *Science and Technology of Advanced Materials*, 7:8, 792-805, DOI: 10.1016/j.stam.2006.11.005
 25. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. Итоги науки и техники. Серия «Металловедение и термическая обработка». - М.: Наука, 1989. - Т. 23. - 221 с.

26. Гельд П.В., Рябов Р.А. Водород в металлах и сплавах. - М.: Металлургия, 1974. - 272 с.
27. Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С Водород и несовершенства структуры металла. -М.: Металлургия. - 1979. - 221 с.
28. А. Эбдик, Э. Күзембай, А. Серикпаева, М.Ш. Исмагулова, Х.Р. Майлина, А.В. Паничкин. Удельное электрическое сопротивление равновесных твердых растворов водорода в ниобии и тантале - УДК 537.63:537.39:539.26