

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова
Кафедра материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика

Серикпаева Айнур Канатовна

«Исследование характеристик водородопроницаемости беспалладиевых
мембран»

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Специальность 7М05301 – Прикладная и инженерная физика

Алматы 2022 г.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика

УДК 539.21 (043)

На правах рукописи

Серикпаева Айнур Канатовна

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

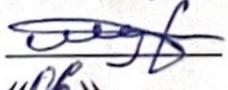
На соискание академической степени магистра

Название диссертации	<u>Исследование характеристик водородопроницаемости беспалладиевых мембран</u>
Направление подготовки	<u>7M05301 – Прикладная и инженерная физика</u>

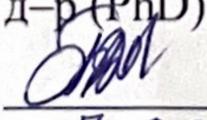
Научный руководитель,
к.т.н., зав.лаб. АО «Институт
металлургии и обогащения»


Паничкин А.В.
«07» 06 2022г.

Рецензент,
д-р (PhD), зав.лаб. ЭПР-
спектроскопии имени
Ю.В.Горелкинского
ТОО «Физико-технический
институт»

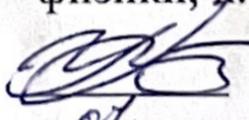

Мурзалинов Д.О.
«06» 06 2022г.

Нормоконтроль,
д-р (PhD), лектор


Телешева А.Б.
«07» 06 2022г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой
материаловедения,
нанотехнологии и инженерной
физики, к.т.н., ассоц., профессор


Какимов У.К.
«07» 06 2022г.

Алматы 2022 г.

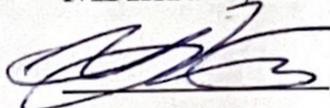
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова
Кафедра материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

МНиИФ, к.т.н., ассоц. профессор

 Какимов У.К.

«07» 06 2022г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Обучающемуся Серикпаевой Айнур Канатовне

Тема: «Исследование характеристик водородопроницаемости
беспалладиевых мембран»

Утверждена приказом Ректора Университета №1812-м от «09»11. 2021 г.

Срок сдачи законченной работы «9» июня 2022 г.

Исходные данные к магистерской диссертации:

1. Исследование дилатации мембран на основе переходных металлов;
2. Исследование электрических свойств мембран на основе ниобия и тантала.

Краткое содержание магистерской диссертации:

- а) Исследование дилатации мембран и их электрических свойств;
- б) Анализ и обсуждение экспериментальных результатов;
- в) Построение графиков и проведение теоретических расчетов.

Рекомендуемая основная литература:

1. Logan Scott McLeod. Hydrogen permeation through microfabricated palladium-silver alloy membranes. 2008, 10;
2. Scott Lee Archer. Thermal and electrical Conductivities of high purity Tantalum. Iowa State University, Ames, Iowa, 1978;
3. Alefeld, G., & Völkl, J. (Eds.). (1978). Hydrogen in Metals II: Application-Oriented Properties. Springer, 404. 28, 217-225;
4. Alexander Panichkin, Axaule Mamayeva, Aidar Kenzhegulov, Balzhan Kshibekova, Zhanar Karboz. (2020). Evaluation of Niobium and Tantalum-Based Materials of the Hydrogen-Permeability Membranes for the Degree of Deformation and the Optimal Temperature Range of Exploitation. Sys Rev Pharm, 11(12):2227-2236.

ГРАФИК
подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Литературный обзор	20.04.22	выполнено
Проведение эксперимента	Февраль 2021, февраль 2022	выполнено
Результаты исследования и их обсуждение	Апрель 2021 Апрель 2022	выполнено

Подписи
консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию

Наименование разделов	Научный руководитель, консультанты	Дата подписания	Подпись
Литературный обзор	Паничкин А.В., к.т.н., заведующий лабораторией.	07.06.22	
Проведение эксперимента	Паничкин А.В., к.т.н., заведующий лабораторией.	07.06.22	
Результаты исследования и их обсуждение	Паничкин А.В., к.т.н., заведующий лабораторией.	07.06.22	
Нормоконтролёр	Телешева А.Б. PhD, лектор	07.06.22.	

Научный руководитель
А.В.

 Паничкин

Задание принял к исполнению обучающийся

 Серикпаева А.К.

Дата

«07» 06 2022 г.

АҢДАТПА

Толық дерлік сутегі селективтілігіне, жоғары термиялық тұрақтылыққа және механикалық төзімділікке байланысты сутегін тазартудың тамаша нұсқасы ретінде тығыз палладий негізіндегі мембраналар ұсынылды. Дегенмен, мұндай металдардың жоғары құны кең ауқымда мембраналарды өндіруді айтарлықтай қиындатады. Менделеевтің периодтық жүйесінің V тобының металдары — ванадий, ниобий және тантал — төмен құны мен жоғары сутегі өткізгіштігінің арқасында дәстүрлі палладий негізіндегі мембраналарға балама болып табылады. Мәселе 5-ші топтағы таза металдардағы сутектің тым жоғары ерігіштігінде. Әдеттегі жұмыс жағдайында бұл еріген сутегінің рұқсат етілмейтін жоғары концентрациясына және нәтижесінде мембрананың механикалық бұзылу қаупіне әкеледі.

Бұл зерттеу жұмысында тұрақты жағдайларының шекараларын анықтау және оларды оңтайландыру үшін өтпелі металдар негізіндегі мембраналық материалдардың мембрананың кеңеюі мен электрлік қасиеттері туралы ақпарат берілген.

АННОТАЦИЯ

Плотные мембраны на основе палладия были предложены как идеальный вариант для очистки водорода из-за почти полной селективности по водороду, высокой термостабильности и механической стойкости. Однако, высокая стоимость таких металлов значительно усложняет производство мембран в крупномасштабном режиме. Металлы V группы Периодической таблицы Менделеева — ванадий, ниобий и тантал — являются альтернативой традиционным мембранам на основе палладия благодаря низкой стоимости и высокой водородопроницаемости. Проблемой является слишком высокая растворимость водорода в чистых металлах 5-ой группы. В типичных рабочих условиях это приводит к недопустимо высокой концентрации растворённого водорода, и, как следствие, к риску механического разрушения мембраны.

В этой работе представлены исследования дилатации мембран и электрических свойств материалов мембран на основе переходных металлов, для определения границ стабильных условий работ и их оптимизации.

ABSTRACT

Dense palladium-based membranes have been proposed as an ideal option for hydrogen purification due to almost complete hydrogen selectivity, high thermal stability, and mechanical resistance. However, the high cost of such metals greatly complicates the production of membranes on a large scale. The Group V metals of the Mendeleev Periodic Table — vanadium, niobium, and tantalum — are an alternative to traditional palladium-based membranes due to their low cost and high hydrogen permeability. The problem is the too high solubility of hydrogen in pure metals of the 5th group. Under typical operating conditions, this leads to an unacceptably high concentration of dissolved hydrogen, and, as a result, to the risk of mechanical destruction of the membrane.

This paper presents studies of membrane dilatation and electrical properties of membrane materials based on transition metals, to determine the boundaries of stable operating conditions and their optimization.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	9
1 Обзор литературы	12
1.1 Водородопроницаемые мембраны	12
1.1.1 Мембраны и мембранное разделение	12
1.1.2 Процессы выделения водорода, с помощью мембранной технологии	14
1.1.3 Параметры производительности	16
1.1.4 Важные свойства мембран, необходимые для эффективного разделения	17
1.1.5 Металлические мембраны	18
1.1.6 Беспалладиевые мембраны	21
1.2 Поглощение водорода металлами. Дилатация мембран	23
1.2.1 Основные недостатки эксплуатации металлических мембран	23
1.2.2 Силы Канзаки на примере идеальной решетки ниобия	27
1.3 Электропроводность материала мембран	28
1.3.1 Электрические свойства металлов	28
1.3.2 Электросопротивление твердых растворов	29
1.3.3 Электросопротивление в системе металл-водород	31
2 Экспериментальная часть	34
2.1 Объекты исследования	34
2.2 Выбор и подготовка материалов	34
2.3 Экспериментальное оборудование и методика измерений водородной дилатации	36
2.4 Экспериментальное оборудование и методика измерений удельного сопротивления	38
2.5 Экспериментальные результаты по измерению водородной дилатации	40
2.6 Обсуждение и анализ экспериментальных результатов	41
2.6.1 Измерение степени дилатации мембран и коэффициента диффузии	41
2.6.2 Проверка закона Сивертса	43
2.6.3 Определение размеров междоузельных позиций в ОЦК и ГЦК решеток металлов	44
2.6.4 Определение фазовых переходов	47
2.7 Экспериментальные результаты по измерению удельного сопротивления	50
2.8 Обсуждение и анализ экспериментальных результатов	52
ВЫВОДЫ	55
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	56
Приложение А	62

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Непрерывный рост населения и интенсификация экономики предполагают увеличение глобального спроса на энергию. На сегодняшний день этот растущий спрос обычно покрывается за счет массового использования ископаемого топлива, вызывающего глобальное потепление из-за большого выброса антропогенных парниковых газов, а также других загрязнителей сгорания [1]. Эта ситуация еще более проблематична, потому что ископаемые ресурсы во всем мире истощаются и, таким образом, представляют собой явно неустойчивый сценарий на будущее. В последние годы предложен широкий набор альтернатив для постепенной замены ископаемых видов топлива в качестве первичного энергоресурса [2,3]. В этой ситуации реализация так называемой водородной экономики рассматривается как реальный выбор, которому в последние годы уделяется большое внимание [4–8].

Водород рекомендуется в качестве очень перспективного энергоносителя из-за его долгосрочной жизнеспособности, высокой плотности энергии, экологически безопасных выбросов при сжигании и больших ресурсов для производства. Действительно, водород — самый распространенный элемент на Земле, хотя обычно он встречается в сочетании с другими элементами, главным образом в молекулах воды и углеводородов. Идея состоит в том, чтобы преобразовать энергию, полученную из различных первичных источников энергии, преимущественно возобновляемых (например, ветра, солнца или биомассы), в водород, который можно хранить, транспортировать и в итоге использовать в различных энергетических целях. В идеале водород будет получаться из воды с использованием этих возобновляемых источников энергии, что сводит к минимуму воздействие на окружающую среду при удовлетворении потребности в энергии [9,10]. Однако получение водорода термохимическими процессами представляется в ближайшем будущем более реальным вариантом сокращения затрат [11–14]. Таким образом, водород может быть получен из широкого спектра углеводородсодержащего сырья как для централизованных, так и для распределенных производственных систем с использованием относительно зрелых технологий [14], особенно привлекательным является использование биомассы и отходов [15–19]. В этих случаях часто образуется смесь газообразных соединений, что необходимо для очистки водорода до требуемых уровней в соответствии с конечным применением, т. е. топливными элементами PEM, турбинами или двигателями внутреннего сгорания [20]. Действительно, этап очистки водорода является решающим процессом в успешной реализации водородной энергетической системы как с технической, так и с экономической точки зрения.

Среди легкодоступных альтернатив для очистки водорода было предложено и используется на практике мембраны для разделения/производства водорода. Эта технология демонстрирует

соответствующие преимущества, такие как низкое энергопотребление, хорошие экологические свойства, а также дополнительный потенциал для объединения с реакционным блоком в многофункциональном мембранном реакторе [21,22]. На сегодняшний день палладий является наиболее изученным металлом для изготовления этих H_2 -селективных мембран. Однако палладий дорог и дефицитен, и ожидается, что растущий спрос на его использование в крупномасштабных приложениях будет продолжать повышать его цену [23]. Поэтому в настоящее время основные усилия направлены на снижение стоимости этих мембран и повышение их механической прочности, срока службы и воспроизводимости изготовления [24,25].

Недоступность производительных и применимых по стоимости мембран задерживает становление множества весомых направлений, которые могли бы быть основаны на современных мембранных разработках.

В работах нескольких последних десятилетий было найдено, что, вопреки принятому мнению об уникальной способности палладия пропускать водород, транспорт водорода сквозь металлы 5-ой группы (ванадий, ниобий и тантал) происходит на порядки быстрее [26-31]. В случае если плоскость мембран из данных металлов покрыта субмикронным слоем палладия, обеспечивающим катализ диссоциативно-ассоциативных процессов при абсорбции-десорбции молекул H_2 , а еще защиту от коррозии, то удельная производительность этих мембран как оказалось больше чем на порядок выше по сопоставлению с мембранами из палладия и его сплавов, при конструктивно более низкой стоимости материала [29-31].

Проблемой является слишком высокая растворимость водорода в чистых металлах 5-ой группы. В типичных рабочих условиях это приводит к недопустимо высокой концентрации растворённого водорода, и, как следствие, к риску механического разрушения мембраны.

Цель диссертационной работы. Целью данной работы является:

1. Исследование дилатации мембран на основе переходных элементов с целью изучения явления «водородного охрупчивания»;
2. Исследование электропроводности материалов на основе переходных элементов в условиях работы реальных мембран для нахождения оптимальных условий работы.

Публикации по результатам работы. Материалы диссертации опубликованы в сборниках трудов научных конференций:

1. Серикпаева А., Сламгалиева А., Исмагулова М.Ш., Майлина Х.Р., Паничкин А.В. (2020). Исследование дилатации ниобиевых мембран. «Сатпаевские чтения», Том 1, 644-649. Алматы, КазНИТУ.

2. Әбдік А., Күзембай Ә., Серікпаева А., Исагулова М.Ш., Майлина Х.Р., Паничкин А.В. (2021). Удельное электрическое сопротивление равновесных твердых растворов водорода в ниобии и тантале. «Сатпаевские чтения». Алматы, КазННТУ.

3. Серікпаева А., Исагулова М.Ш., Майлина Х.Р., Паничкин А.В. (2022). Дилатация мембран на основе переходных металлов при наводороживании. «Сатпаевские чтения». Алматы, КазННТУ.

Также автор диссертации является соавтором статьи:

М.Ш.Исагулова, Х.Р.Майлина, А.К.Серікпаева, А.В.Паничкин
Исследование водородной дилатации мембран на основе переходных металлов, принятой к рассмотрению в журнал «Вестник КазННТУ» апрель 2022.

1 Обзор литературы

1.1 Водородопроницаемые мембраны

1.1.1 Мембраны и мембранное разделение

Мембрана представляет собой физический барьер, обеспечивающий селективный перенос массовых частиц, широко используемый для разделения и очистки во многих отраслях промышленности. Мембраны можно разделить на органические, неорганические и гибриды органических/неорганических систем. Органические мембраны можно дополнительно разделить на полимерные и биологические составляющие, а неорганические – на металлические (плотная фаза) и керамические (пористые и непористые) мембраны. Схема классификации мембран изображена на рисунке 1.1, которая основана на природе материала мембран. На рисунке 1.2 показана схема процесса мембранного разделения, в котором движущей силой часто является градиент давления или концентрации на мембране.

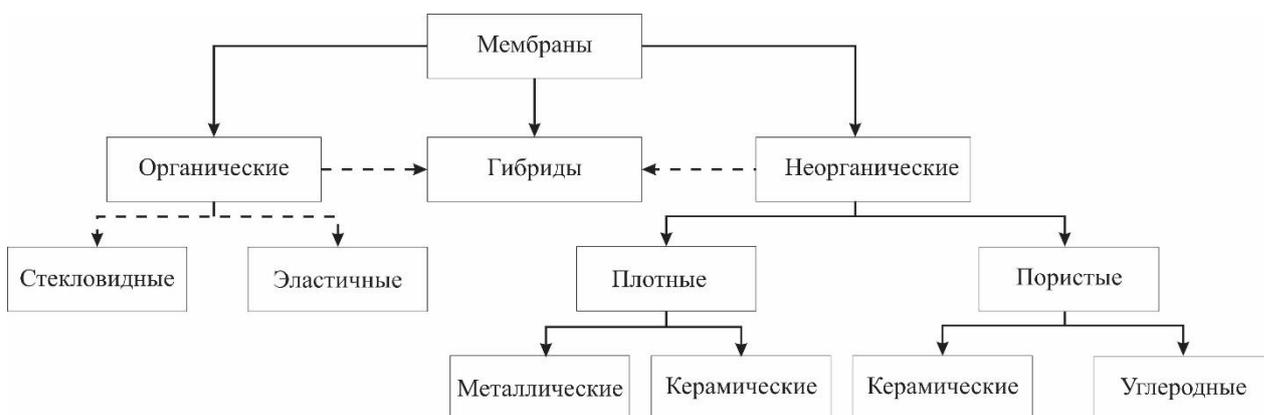


Рисунок 1.1 – Схема классификации мембран

Основная роль мембранного слоя заключается в контроле переноса компонентов между двумя соседними фазами жидкости. В результате действия мембраны образуется поток жидкости (ретентат), обедненный некоторыми своими исходными компонентами, и другой поток жидкости (пермеат), сконцентрированный в этих компонентах. Способность мембраны к разделению смесей определяется двумя параметрами — проницаемостью и селективностью. Проницаемость определяется как поток (молярный или объемный поток на единицу площади мембраны) через мембрану в зависимости от толщины мембраны и движущей силы. Вторым важным параметром является селективность мембраны, которая характеризует способность мембраны разделять два заданных молекулярных вида и обычно определяется как отношение индивидуальных проницаемостей для двух видов.

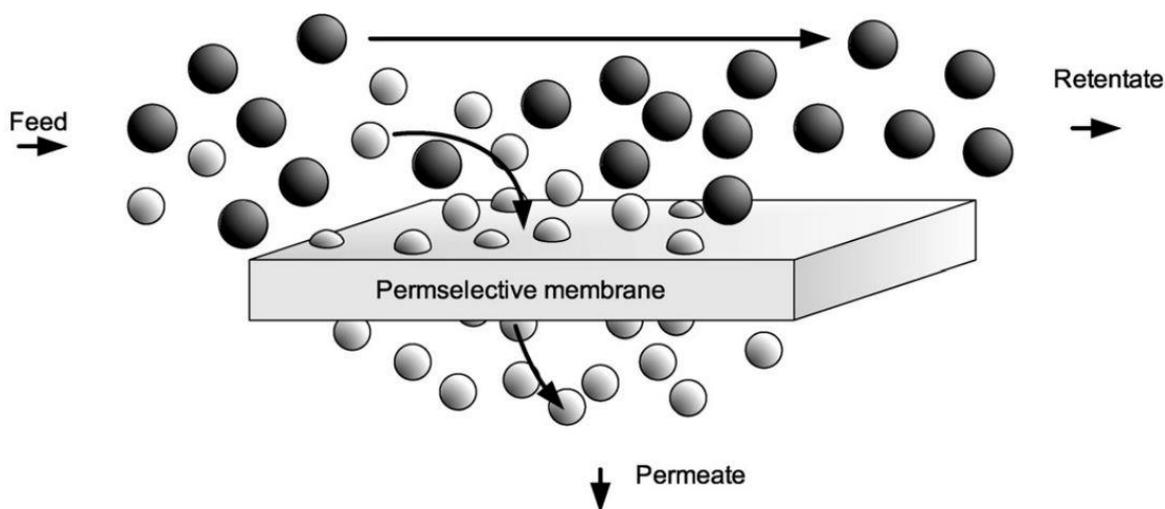


Рисунок 1.2 – Упрощенная схема мембранного разделения

Таблица 1.1 – Сравнение полимерных и неорганических мембран

Мембраны	Преимущества	Недостатки	Текущий статус
Неорганические	<ul style="list-style-type: none"> • Долгий срок службы • Высокая термическая стабильность (>200°C) • Химическая стабильность в широком диапазоне pH • Высокая структурная целостность 	<ul style="list-style-type: none"> • Хрупкость (Pd) • Дорогостоящие • Некоторые обладают низкой гидротермической стабильностью 	<ul style="list-style-type: none"> • Небольшое применение • Модификация поверхности для улучшения гидротермической стабильности
Полимерные	<ul style="list-style-type: none"> • Дешевый • Массовое производство (крупномасштабное) • Хороший контроль качества 	<ul style="list-style-type: none"> • Структурно слабый, нестабильный, ограниченный по температуре • Склонность к денатурации и загрязнению сепараторов (короткий срок службы) 	<ul style="list-style-type: none"> • Широкое применение в водной фазе и некоторых газах

Важные соображения относительно производительности и селективности разделения, а также долговечности и механической целостности мембраны в рабочих условиях должны быть сбалансированы с вопросами стоимости во всех случаях [32]. Относительная важность каждого из этих требований зависит от приложения. Однако селективность и скорость проницаемости (или проницаемость), безусловно, являются самыми основными свойствами мембраны. Чем выше селективность, тем эффективнее процесс, тем меньше движущая сила (коэффициент давления), необходимая

для достижения заданного разделения, и, следовательно, тем ниже эксплуатационные расходы системы разделения. Чем выше поток, тем меньшая площадь мембраны требуется, таким образом, тем ниже капитальные затраты на систему.

В таблице 1.1 обобщены характеристики полимерных и неорганических мембран с точки зрения их технических преимуществ и недостатков, а также текущего состояния разработки [33]. В целом, неорганические мембраны лучше подходят для применения в суровых температурных и химических условиях, тогда как полимерные мембраны обладают преимуществами экономичности. Хотя полимерные мембраны уже много лет используются для разделения водорода в промышленности, особенно при низких температурах [34], проблема стабильности при высоких температурах ограничивает применение этих мембран в мембранных реакторах для производства водорода.

1.1.2 Процессы выделения водорода, с помощью мембранной технологии

Впервые о разделении газов с помощью полимерных мембран более 180 лет назад сообщил Митчелл в исследовании смеси водорода и углекислого газа [35]. В 1866 г. Грэм [36] сделал следующий важный шаг в понимании процесса проникновения. Он предположил, что проникновение включает механизм диффузии растворов, при котором молекулы пермеата, сначала растворенные на передней поверхности мембраны, затем переносятся через нее с помощью того же процесса, что и при диффузии жидкостей. Первое успешное применение систем мембранного газоразделения произошло намного позже (в 1970-х годах) для выделения водорода полимерными мембранами из потоков продувочного газа аммиака, а также для регулирования соотношения водород/моноксид углерода в синтез-газе [37].

Отделение водорода от сверхкритических газов, таких как метан, монооксид углерода и азот, легко осуществить с помощью полимерных мембран из-за чрезвычайно высокого коэффициента диффузии водорода по сравнению со всеми другими молекулами, кроме гелия. Несмотря на то, что факторы растворимости не являются благоприятными для водорода, вклад диффузии преобладает и обеспечивает в целом высокую селективность.

Водопроницаемые неорганические мембраны подразделяются на три основные группы: (а) микропористые керамические или молекулярные сита, (b) металлы с плотной фазой или металлические сплавы и (с) плотные керамические перовскиты. Первый следует механизму активированной диффузии, а второй — растворо-диффузионному, как показано на рисунке 1.3.

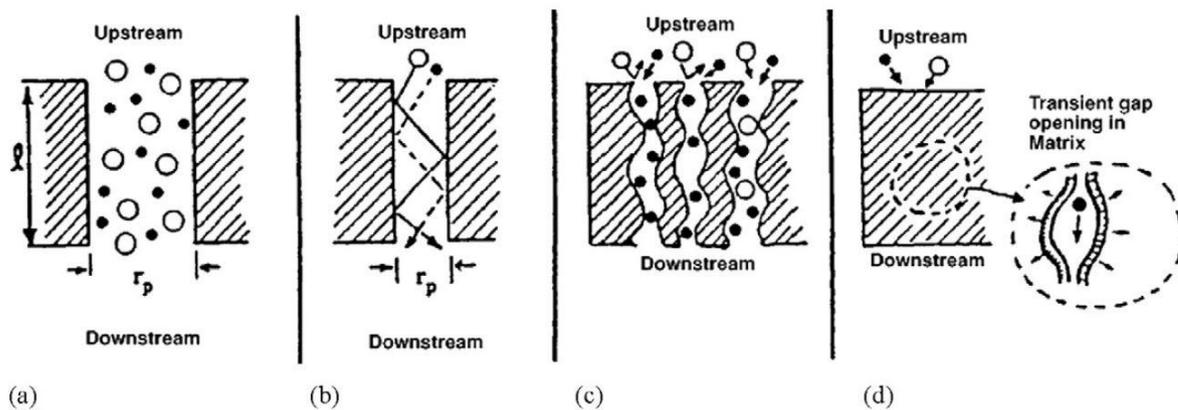


Рисунок 1.3 – Различные механизмы газоразделения [38] (а) вязкое течение, (б) диффузия Кнудсена, (с) молекулярное сито и (д) диффузия раствора

Обычно существует четыре механизма молекулярного транспорта через мембраны, как показано ниже:

а. Вязкий поток, разделения не достигается.

б. Режим течения Кнудсена, разделение основано на отношении обратного квадратного корня из молекулярных масс А и В (когда радиус пор меньше длины свободного пробега молекулы газа):

$$\alpha_{AB} = \left[\frac{M_B}{M_A} \right]^{1/2} \quad (1.1)$$

где α_{AB} – коэффициент разделения.

с. Микропористое молекулярное сито (или активированная диффузия), разделение основано на гораздо более высоких скоростях диффузии мельчайших молекул, но адсорбционная способность может быть важным фактором для молекул аналогичного размера, таких как O_2 и N_2 .

д. Растворно-диффузионный режим, разделение основано на факторах растворимости и подвижности практически во всех случаях, особенно для непористых полимерных мембран. Диффузионная селективность благоприятствует наименьшей молекуле. Селективность растворимости благоприятствует наиболее конденсируемой молекуле. Концепция нестационарного раскрытия щели не применима к процессу проникновения водорода через металлическую мембрану с плотной фазой. Хотя механизм транспорта водорода через металлические мембраны также является растворно-диффузионным, этот процесс гораздо сложнее, чем в полимерных пленках.

1.1.3 Параметры производительности

Два основных критерия для оценки характеристик мембраны: проницаемость (также обычно называемая скоростью потока или скоростью проникновения) и селективность [39-41]. Чем выше селективность, тем меньше движущая сила, необходимая для достижения определенного разделения, что снижает стоимость эксплуатации системы. И наоборот, чем выше поток, тем меньше требуемая площадь мембраны, тем самым снижая капитальные затраты на систему [41]. Проницаемость определяется как чистый перенос компонентов через мембрану и может быть выражена либо как масса в единицу времени и единицу площади, либо как моль в единицу времени и единицу площади [42]. Обычно его используют для оценки проницаемости композитных и асимметричных мембран [40].

Величина проницаемости чистого газа определяется уравнением (1.2),

$$P = Q \cdot l = \frac{N \cdot l}{A \cdot \Delta p}, \quad (1.2)$$

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/м²·с·Па. Единицы измерения проницаемости (P) обычно указываются в моль·м/м²·с·Па.

Идеальная селективность определяется следующим образом:

$$\alpha_{A/B} = P_A/P_B = \frac{N_A \cdot (p_{\text{ретентат},B} - p_{\text{пермеат},B})}{N_B \cdot (p_{\text{ретентат},A} - p_{\text{пермеат},A})}, \quad (1.3)$$

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

N_A и N_B – скорость потока вышеупомянутых газов.

Идеальная селективность очень полезна для описания разделения смесей легких газов, таких как H_2 и N_2 , которые плохо растворяются в мембранных материалах. Таким образом, газы слабо влияют на свойства и поведение полимера, не влияют на параметры взаимной диффузии и сорбции в процессе одновременного транспорта газов при разделении смеси [43]. Тогда как в случае тяжелых паров/газов с большой растворимостью применимость этого параметра не столь предсказуема [43].

Поэтому для смеси газов проницаемость будет определяться следующим образом:

$$P_i = \frac{N \cdot x_{\text{пермеат},i} \cdot l}{A \cdot (p_{\text{ретентат}} \cdot x_{\text{ретентат},i} - p_{\text{пермеат}} \cdot x_{\text{пермеат},i})}, \quad (1.4)$$

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:

$$\alpha_{A/B} = \frac{x_{\text{пермеат},A} \cdot (p_{\text{ретентат}} \cdot x_{\text{ретентат},B} - p_{\text{пермеат}} \cdot x_{\text{пермеат},B})}{x_{\text{пермеат},B} \cdot (p_{\text{ретентат}} \cdot x_{\text{ретентат},A} - p_{\text{пермеат}} \cdot x_{\text{пермеат},A})}, \quad (1.5)$$

где x_A и x_B – мольные доли компонентов A и B в потоках смеси газов ретентата и пермеата [44].

1.1.4 Важные свойства мембран, необходимые для эффективного разделения

Как упоминалось ранее, основными и важными свойствами являются селективность и проницаемость. При отсутствии дефектов селективность зависит от свойств материала при заданных условиях эксплуатации. Производительность зависит от свойств материала, а также от толщины мембранной пленки, и чем меньше толщина, тем выше производительность. Согласно [37], к мембранным системам газоразделения предъявляются два основных требования: техническое и практическое. Первый относится к тем характеристикам, которые должны присутствовать, чтобы система рассматривалась для применения. Последнее относится к характеристикам, важным для обеспечения конкурентоспособности технически приемлемой системы с альтернативными технологиями, такими как криогенная дистилляция или адсорбция при переменном давлении (PSA). Технические требования к двум основным типам мембран, представляющих интерес для разделения водорода, следующие:

1. Для растворно-диффузионных мембран (полимерных или металлических) критически важно получить идеальный селективный слой без точечных отверстий или трещин, который может сохраняться в течение всего срока службы мембраны при наличии системных сбоев и долгосрочного давления.

2. Для мембран молекулярного сита должен быть обеспечен аналогичный стандарт совершенства, чтобы не было непрерывных пор с размерами, превышающими определенный критический размер, существующий между верхней и нижней поверхностями мембраны. Для разделения водорода предельный размер пор составляет около 0,3–0,4 нм [40,41]. Адсорбция на стенках пор может уменьшить эффективные отверстия намного ниже, чем у «сухого» субстрата.

3. Большинство газовых потоков в промышленности содержат конденсирующиеся и адсорбирующие или даже реакционноспособные компоненты, поэтому желательно удалить такие компоненты перед стадией мембранного разделения. Такая предварительная обработка не является серьезной проблемой, и в других конкурирующих процессах разделения, таких как PSA. Однако, чем надежнее мембранная система в плане ее способности принимать не кондиционированное сырье, тем привлекательнее она с точки зрения гибкости и простоты эксплуатации. Следовательно, для любого типа мембран химическая стабильность и/или термическая стабильность имеют большое значение в отношении их срока службы и эксплуатации.

Помимо технических требований, упомянутых выше, практические требования диктуют, что мембрана должна обеспечивать коммерчески привлекательную пропускную способность. Даже для материалов с относительно высокой внутренней проницаемостью коммерчески целесообразные потоки требуют, чтобы эффективная толщина мембраны была как можно меньше, без внесения дефектов, которые нарушают внутреннюю селективность материала. На практике даже высокопроницаемые мембраны не используются в толсто пленочной форме, чтобы свести к минимуму общие затраты на материалы из-за огромных площадей мембран, необходимых для крупномасштабного разделения газов.

В дополнение к потоку практическая мембранная система должна быть в состоянии обеспечить определенные составы газа (водорода) выше или ниже по потоку. Идеальный коэффициент разделения или селективность проницаемости, т. е. отношение собственных проницаемостей двух пермеатов, должен быть как можно выше, чтобы обеспечить гибкость в настройке перепадов трансмембранного давления, при этом удовлетворяя требованиям чистоты газа. Селективность проницаемости также определяет энергию, используемую при сжатии исходного газа, и необходимость проектирования многоступенчатых систем. К сожалению, высокая проницаемость часто коррелирует с низкой собственной проницаемостью мембраны, и это представляет собой компромисс между производительностью и селективностью мембраны. Компромисс между внутренней проницаемостью мембраны и селективностью является серьезной проблемой для исследователей, которые постоянно стремятся к лучшим материалам для оптимизации обоих свойств.

1.1.5 Металлические мембраны

Существует два типа мембран для разделения водорода. Одним из них является пористая мембрана, такая как полимер, цеолит и пористая керамика. В случае пористых мембран водород отделяется от газовой смеси за счет разности размеров молекул водорода и других примесей. Меньший размер пор обеспечивает более высокую чистоту водорода, но меньший поток водорода

через мембрану. Поэтому селективность и поток водорода через мембрану, как правило, несовместимы. Также трудно контролировать размер пор мембраны, а его распределение снижает селективность. «Селективность» относится к коэффициенту проникновения водорода по сравнению с другими примесными молекулами и, таким образом, эквивалентна чистоте водорода. Для получения водорода 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 удовлетворить обоим этим требованиям. Металлические мембраны обычно представляют собой плотные листы или пленки, через которые проникает водород в качестве составляющих его протонов и электронов. Фундаментальный механизм действия этих плотных металлических мембран требует проводимости свободных электронов и наличия специфических каталитических поверхностей для диссоциации H_2 на входной стороне мембраны и повторной ассоциативной десорбции протонов и электронов на стороне пермеата (рис. 1.4). Селективность по водороду в этих системах обычно очень высока, поскольку плотная структура препятствует прохождению крупных атомов и молекул, таких как CO, CO_2 , O_2 , N_2 и т. д.). Эта высокая селективность обеспечивает очень высокую чистоту H_2 , а повышенная термическая стабильность позволяет работать при более высоких температурах. Это основные преимущества металлических мембран по сравнению с другими материалами. Металлы, наиболее подходящие для мембран для отделения H_2 , обычно обладают высокой проницаемостью, высокой диффузионной способностью или растворимостью [47] и хорошей термической стабильностью при повышенных температурах [48]. К ним относятся, помимо прочего, исключительно тантал, ниобий и ванадий, и, в отличие от платины и палладия, они широко распространены и относительно дешевы.

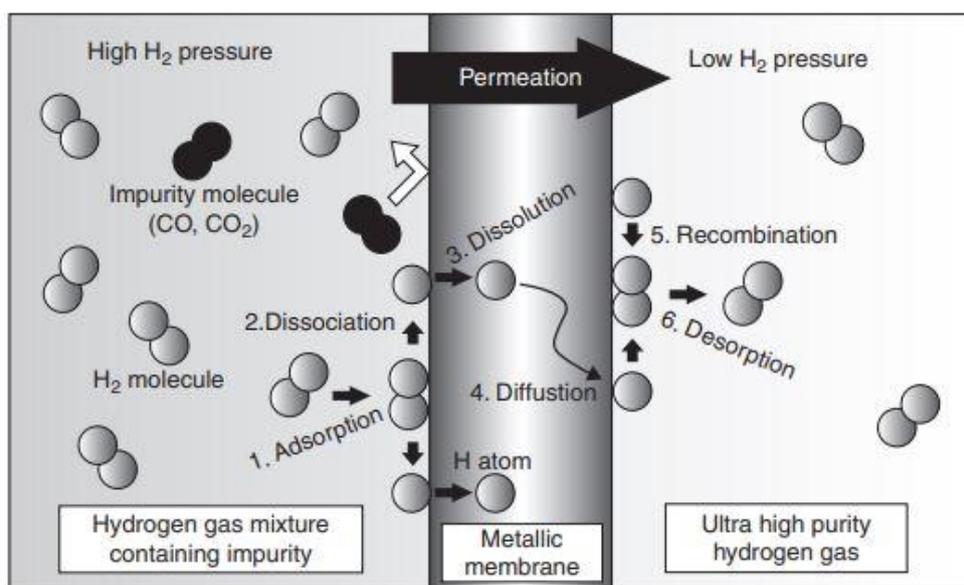


Рисунок 1.4 – Схематическая иллюстрация, показывающая механизм проникновения водорода через металлическую мембрану

На рисунке 1.4 схематично показан механизм проникновения водорода через металлические мембраны, который включает следующие шесть элементарных стадий:

1. Адсорбция молекулы водорода на поверхности подачи.
2. Диссоциация молекулярного водорода на атомы на поверхности.
3. Растворение атомарного водорода в междоузлиях кристаллической решетки металла.
4. Диффузия атома водорода через мембрану.
5. Рекомбинация двух атомов водорода с образованием молекул водорода на поверхности проницаемой стороны.
6. Десорбция с поверхности в виде молекулы.

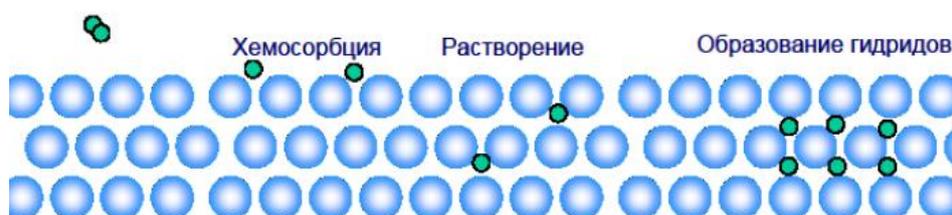


Рисунок 1.5 – Схематическое изображение процессов при мембранном разделении

Эти реакции в основном происходят 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 [49]. Может быть достигнута почти идеальная селективность, поскольку только водород может проникать через мембрану. С помощью этой мембраны водород сверхвысокой чистоты можно получить за один процесс проникновения водорода, для которого требуется только разница давлений между входящей и исходящей сторонами мембраны. Здесь диффузия атомов водорода в металлических мембранах (рисунок 1.4, шаг 4) рассматривается как процесс, контролирующий скорость всей реакции проникновения водорода. Поэтому свойства водородопроницаемых металлических мембран обычно рассматривают, применяя закон Фика к мембране толщиной d ,

$$J = -D \frac{c_p - c_f}{d} = D \frac{\Delta C}{d}, \quad (1.6)$$

где J — поток водорода;
 D — коэффициент диффузии водорода;
 c_f и c_p — концентрация водорода на стороне подачи и выдачи мембраны.

По закону Фика поток водорода J увеличивается пропорционально увеличению градиента концентрации водорода $\Delta C/d$. Коэффициент диффузии водорода D также является важным фактором, регулирующим водородопроницаемость металлической мембраны.

Обычно концентрации изотопов водорода, адсорбированных и растворенных на поверхности материала, представляются на основе закона Сивертса:

$$C = S\sqrt{P}, \quad (1.7)$$

где C представляет поверхностную концентрацию атомов изотопа водорода;

P обозначает давление газообразных изотопов водорода.

Когда закон Сивертса можно применить к системе металл-водород, поток водорода J через мембрану толщиной d можно записать как

$$J = D \cdot K \times \frac{(\sqrt{P_f} - \sqrt{P_p})}{d}, \quad (1.8)$$

где K — постоянная Сивертса (коэффициент растворимости водорода);

P_f и P_p — давления водорода на входной и исходящей сторонах соответственно.

Произведение D и K в уравнении (1.9) называется коэффициентом водородопроницаемости φ , который обычно используется для оценки характеристик водородопроницаемых металлических мембран:

$$\varphi = D \cdot K = \frac{J \cdot d}{\sqrt{P_f} - \sqrt{P_p}}. \quad (1.9)$$

1.1.6 Беспалладиевые мембраны

Сплавы благородных металлов для отделения водорода изучались как способ сокращения использования драгоценных металлов. Диапазон водородопроницаемости мембран, отличных от Pd указан в таблице 1.2. Сплав $Zr_{36}Ni_{64}$ был первой мембраной из аморфного металлического сплава, представленной в [50], демонстрируя в 12 раз более низкий поток водорода при снижении стоимости в 31 раз по сравнению с мембранами на основе $Pd_{77}Ag_{23}$. Водородная проницаемость имеет тенденцию к увеличению вместе с содержанием Zr в аморфных металлических сплавах [51, 52]. Превосходная водородопроницаемость также может быть достигнута за счет использования кристаллических сплавов ранних переходных металлов со структурой ОЦК, таких как металлы V группы (например, V, Nb и Ta) [53–55]. Следует отметить, что для таких высоких уровней проникновения водорода через эти металлы часто требуется наличие каталитического слоя Pd. Металлы V группы обладают высоким поверхностным сопротивлением для входа и выхода водорода [54], но тонкий слой палладия (несколько сотен нанометров),

нанесенный на поверхности этих металлов, обеспечивает быструю диссоциацию водорода и последующую объемную диффузию. Некоторые аморфные сплавы Zr-Ni имеют реакционноспособные поверхности, что позволяет диссоциировать водород, что исключает использование драгоценных металлов [50].

Таблица 1.2 – Свойства мембран на основе металлов V группы

Состав (ат.%)	Толщина мембраны (мкм)	Температура (°C)	Проницаемость (10^{-9} моль/м·с·Па ^{0,5})
V	2000	400 - 450	30
V ₉₀ Pd ₁₀	107	400	38.6
V ₉₅ Ni ₅	1000	400	190
V ₈₅ Ni ₁₅	1000-1133	300	40
V ₉₀ Al ₁₀	1500-1800	400	130
V ₈₀ Al ₂₀	1500-1800	400	37-60
V ₈₅ Ni _{10,5} Al _{4,5}	1500-2000	350	62.9
V ₉₀ Ti ₁₀	500	400	270
V ₈₅ Ti ₁₅	600	438	360
V ₉₉ Y ₁	500	400	148
V ₉₀ W ₅	500	500	80.4
V ₉₅ W ₅ Mo ₅	500	500	74.1
Nb	<2000	420	360
Nb ₉₅ Ru ₅	450-500	500	127
Nb ₉₅ W ₅	450-500	500	178
Nb ₉₀ W ₅ Mo ₅	500	500	121
Nb ₆₀ Nb ₄₀ (аморфный)	30-40	400	2
Nb ₃₉ Ti ₃₁ Nb ₃₀ (эвтектика)	550-750	400	19.3
Nb ₆₅ Nb ₂₅ Zr ₁₀ (аморфный)	30-40	400	5
(Nb _{0,6} Nb _{0,4}) ₇₀ Zr ₃₀ (аморфный)	54	450	14
Nb ₄₂ Ni ₃₂ Zr ₂₀ Co ₆ (аморфный)	50	400	14
Nb ₄₂ Ni ₄₀ Zr ₁₂ Co ₆ (аморфный)	50	400	6.9
(Nb _{0,6} Nb _{0,3} Ta _{0,1}) ₇₀ Zr ₃₀ (аморфный)	65	400	9.8
Ta	<2000	420	145
Ta	1000	350	19.2
Ta	400	350	63.8

Повышенная проницаемость кристаллических и аморфных металлических сплавов в значительной степени объясняется их высокой растворимостью в водороде [56]. Однако высокая растворимость часто коррелирует с подверженностью потенциальному водородному охрупчиванию. При повышении концентрации водорода происходит выделение новых гидридных фаз, потенциально возрастают напряжения вдоль границ фаз, приводящие к дефектам и трещинам в металлах [57]. Для уменьшения охрупчивания, вызванного этой двойной фазой, в литературе сообщалось о легировании менее растворимыми в водороде металлами, такими как Ni [57–62]. Было обнаружено, что присутствие менее растворимых в водороде присадок подавляет образование гидридных фаз, тем самым ограничивая водородное охрупчивание. Еще одним важным свойством мембранного материала является термическая стабильность при работе в условиях высоких температур. Термическая стабильность может быть повышена, если в состав сплавов входит тугоплавкий металл (например, Nb, Ta, Mo или W) [63]. Несмотря на то, что эти не-Pd мембраны находятся на преждевременной стадии по сравнению с мембранами на основе Pd, следует продолжать дополнительные исследования, поскольку влияние этих новых мембран на снижение стоимости может быть очень значительным, а более совершенные свойства мембраны (например, проницаемость, химические и термическая стабильность) может быть достигнута.

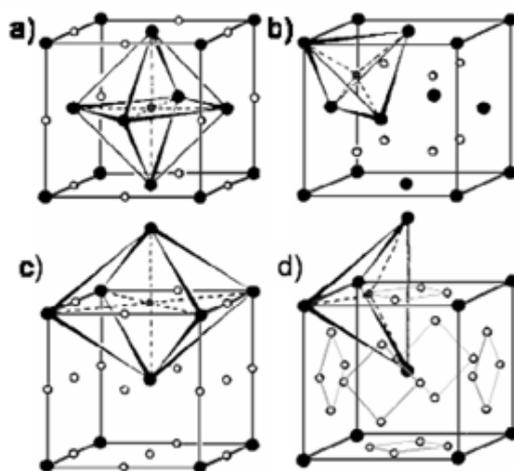
1.2 Поглощение водорода металлами. Дилатация мембран

1.2.1 Основные недостатки эксплуатации металлических мембран

Водопроницаемость плотных металлических мембран строго связана со структурой их решетки, а также с наличием дефектов решетки и их реакционной способностью по отношению к H_2 или другим исходным газам.

Как показано в таблице 1.3, объемно-центрированные кубические (ОЦК) структуры решетки Nb, V и Ta обычно демонстрируют исключительно высокие значения проницаемости для H_2 . Гранецентрированные кубические (ГЦК) металлы, такие как Ni и Pd, также демонстрируют хорошую проницаемость для водорода. Структура ОЦК и ГЦК решеток с межузельными порами изображена на рисунке 1.6.

На практике металлы V группы (то есть Nb, Ta и V) обладают более высокой проницаемостью, чем Pd, в то время как другие металлы, такие как Ni и Fe, имеют значения проницаемости ниже, чем у Pd, но все же представляют интерес с точки зрения их практического применения из-за их низкой стоимости.



Темные круги – это решетки,
 белые круги – это промежуточные места

Рисунок 1.6 – а) октаэдрические и б) тетраэдрические промежуточные положения в решетке ГЦК; с) октаэдрические и д) тетраэдрические промежуточные положения в решетке ОЦК

Таблица 1.3 – Свойства взаимодействия H_2 с чистыми металлами

Упаковка	Металл	Гидридный состав	Н растворимость (Н/М при 27°C)	Образование ΔH гидрида (кДж моль ⁻¹)	H_2 проницаемость при 500°C (моль м ⁻¹ с ⁻¹ Па ^{-0.5})
ГЦК	Ni	Ni ₂ H	$\approx 7.6 \times 10^{-5}$	-6	7.8×10^{-11}
	Cu		$\approx 8 \times 10^{-7}$		4.9×10^{-12}
	Pd	PdH	0.03	+20	1.9×10^{-8}
	Pt	PtH	$\approx 1 \times 10^{-5}$	+26	2×10^{-12}
ОЦК	V	VH ₂	0.05	-54	1.9×10^{-7}
	Fe	FeH	$\approx 3 \times 10^{-8}$	+14	1.8×10^{-10}
	Nb	NbH ₂	0.05	-60	1.6×10^{-6}
	Ta	Ta ₂ H	0.20	-78	1.3×10^{-7}

На графике (рисунок 1.7) показаны значения проницаемости этих альтернативных металлов для H_2 . Из этого рисунка видно, что тугоплавкие металлы имеют отрицательный температурный коэффициент, а также высокие значения проницаемости. Действительно, проницаемость этих металлов

уменьшается с температурой вследствие преобладающего влияния растворимости на процесс массопереноса водорода.

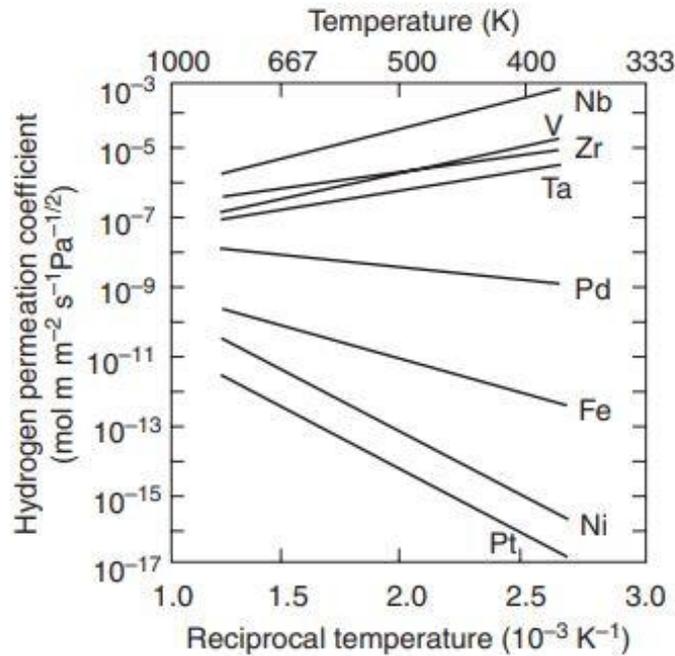


Рисунок 1.7 – Водородопроницаемость (или коэффициент проницаемости) различных металлов [65]

Чтобы объяснить такое поведение, стоит отметить, что для металлов коэффициент водородопроницаемости определяется произведением коэффициентов диффузии и растворимости:

$$P = D \cdot S, \quad (1.10)$$

где φ – коэффициент проницаемости (моль $\text{м}^{-1} \text{с}^{-1} \text{Па}^{-0.5}$);
 D – коэффициент диффузии ($\text{м}^2 \text{с}^{-1}$);
 S – коэффициент растворимости (моль $\text{м}^{-3} \text{Па}^{-0.5}$).

И диффузия, и растворимость являются активированными процессами, и зависимость их коэффициентов от температуры подчиняется закону аррениусовского типа:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right), \quad (1.11)$$

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{E_S}{RT}\right), \quad (1.12)$$

где D_0 и S_0 — предэкспоненциальные коэффициенты;
 E_D и E_S — кажущиеся энергии активации диффузии и растворимости соответственно.

Соответственно, проницаемость в зависимости от температуры может быть записана:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_P}{RT}\right), \quad (1.13)$$

где P_0 — предэкспоненциальный коэффициент;

E_P — кажущаяся энергия активации проницаемости.

Это приводит к следующим уравнениям:

$$P_0 = D_0 \cdot S_0, \quad (1.14)$$

$$E_P = E_D \cdot E_S. \quad (1.15)$$

В таблице 1.4 приведены значения предэкспоненциальных коэффициентов и кажущиеся энергии активации диффузии и растворимости для некоторых тугоплавких металлов, которые сравниваются с таковыми для никеля. Очевидно, что для тугоплавких металлов энергия активации растворимости сильно положительна, а это означает, что энергия активации проницаемости E_P также положительна. Это объясняет, как отрицательный температурный коэффициент, так и охрупчивание тугоплавких металлов. Фактически, высокая растворимость этих металлов в водороде является причиной их высокого уровня охрупчивания при гидрировании, что может привести к выходу из строя мембраны.

Таблица 1.4 – Значения растворимости и диффузии предэкспоненциального коэффициента и энергии активации для Ni, V, Ta, Nb

	D_0 ($\text{м}^2\text{с}^{-1}$)	E_D (Дж моль $^{-1}$)	S_0 (моль м^{-3} Па $^{-0.5}$)	E_S (Дж моль $^{-1}$)
Ni	6.37×10^{-7}	-39700	5.49×10^{-1}	-15800
V	2.90×10^{-8}	-4155	1.38×10^{-1}	29000
Ta	4.40×10^{-8}	-13462	1.32×10^{-1}	33655
Nb	5.00×10^{-8}	-10221	1.26×10^{-1}	35234

Поэтому с точки зрения практического использования этих альтернативных металлов приходится сталкиваться с двумя основными недостатками: охрупчиванием и реакционной способностью поверхности с газами. Во-первых, было изучено легирование металлов с целью снижения высокой растворимости водорода, характерной для образования гидридов. Образование стабильных гидридов увеличивает риск водородного охрупчивания в результате изменений химической структуры и постоянной решетки, которые вызывают напряжения во время циклов гидрирования. Во-вторых, металлы, предложенные в качестве альтернативы Pd, обладают сильным поверхностным сопротивлением переносу водорода вследствие их высокой реакционной способности по отношению к газам. Фактически,

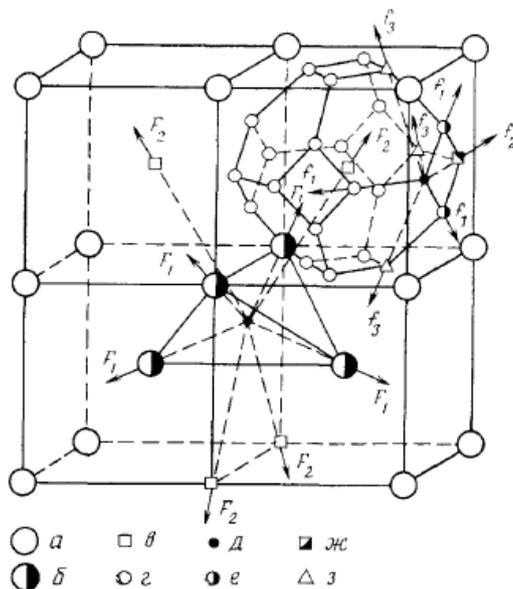
химические соединения, такие как оксиды и нитриды, могут образовываться на их поверхностях при типичных условиях эксплуатации мембранных приложений, что снижает проницаемость для водорода. Чтобы избежать образования этих поверхностных соединений, поверхности мембран покрывают тонкими пленками на основе Pd с использованием нескольких различных технологий.

1.2.2 Силы Канзаки на примере идеальной решетки ниобия

Механическую нестабильность вызывают гидридсодержащие фазы ($\alpha+\beta$), содержащие включения β -гидрида, который имеет гораздо большую постоянную решетки. Неоднократные переходы между α - и ($\alpha+\beta$)-фазами может приводить к деструкции. Атомы металла остаются в β -гидридах на тех же местах, что и в исходной решетке, а увеличение постоянной решетки происходит только за счёт водородной дилатации.

Канзаки предложил рассматривать кристаллическую решетку бездефектной, введя виртуальные силы f [66], которые вызывают такие же смещения на каждый атом хозяина, как и атом внедрения.

В зависимости от концентрации поглощенного водорода в ниобии могут существовать разные состояния Н в решетке: либо в виде растворенных атомов в тетраэдрических позициях решетки ниобия, либо в виде ионов Н⁻ 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 [67].



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

Рисунок 1.8 – Радиальные силы Канзаки (F) и силы Н–Н-взаимодействия (f) при стабильном нахождении атомов водорода в тетрапорах решетки ниобия (индексы 1–3 отвечают номерам координационных сфер) [68]

Расположение тетраэдрических пор в решетке ниобия показано на рисунке 1.8. Также здесь изображены силы, которые оказывают воздействие от внедренных атомов водорода. Вследствие внедрения Н в центр тетрапоры в кристаллической решетке возникает анизотропная деформация. Если же в соседней поре находится другой атом водорода, то может возникнуть Н–Н-взаимодействие. Эти взаимодействия активно проявляются в условиях спиновой переориентации. При антипараллельных спинах Н–Н-взаимодействие служит источником формированию стабильных пар. Однако при этом наблюдается «распухание» наводороженного кристалла [67].

1.3 Электропроводность материала мембран

1.3.1 Электрические свойства металлов

Электропроводность металла (σ) — это перенос заряда электронами. Электропроводность обратно пропорциональна удельному электрическому сопротивлению (ρ), который, согласно правилу Маттиссена, можно разделить на две части

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_i(T) \quad (1.16)$$

Общее удельное электрическое сопротивление ρ (Т) состоит из остаточного электрического сопротивления ρ_0 и собственного удельного электрического сопротивления ρ_i (Т). В первом порядке остаточное сопротивление не зависит от температуры и для данного металла зависит только от чистоты образца. Остаточное электросопротивление ρ_0 связано с рассеянием электронов на примесях и других точечных дефектах.

Собственное электрическое сопротивление, являясь функцией температуры [69], можно представить, как сумму трех слагаемых:

$$\rho_i(T) = \rho_{ee} T^2 + \rho_{sd} T^3 + \rho_{ss} T^5. \quad (1.17)$$

Первое слагаемое $\rho_{ee} T^2$ — это удельное сопротивление, вызванное рассеянием электронов на других электронах. Второе слагаемое $\rho_{sd} T^3$ описывает за электрон-фононное взаимодействие, которое рассеивает электрон из s-зоны в d-зону, увеличивая общее удельное сопротивление. Третье слагаемое $\rho_{ss} T^5$ - отвечает за электрон-фононное взаимодействие электронов, оставшихся в s-зоне проводимости.

Для переходных металлов имеет место сильное электрон-фононное взаимодействие и слабое электрон-электронное взаимодействие, что позволяет представить собственное удельное электрическое сопротивление следующим выражением:

$$\rho_i(T) = \rho_{sd} T^3 + \rho_{ss} T^5. \quad (1.18)$$

1.3.2 Электросопротивление твердых растворов

При образовании твердого раствора электропроводность металла как правило снижается, даже в том случае, когда в металле с низкой электропроводностью растворяется металл с высокой электропроводностью. Это связано с искажением электрического поля решетки металла-растворителя при размещении в его пространственной решетке чужих атомов растворенного вещества и, вследствие этого увеличением рассеяния электронов. Н.С. Курнаков и его ученики доказали, что в непрерывном ряду твердых растворов электросопротивление тем больше, чем дальше по своему составу сплав состоит из чистых компонентов. Максимум сопротивления в двойных сплавах, как правило, лежит при 50 % (ат.). При этом он может в несколько раз превышать сопротивление компонентов. Сопротивление приблизительно пропорционально соотношению $C(1-C)$, где C – атомная доля одного из компонентов.

Например, сопротивление растворов внедрения переходных металлов (при больших концентрациях) аномально высоко вследствие того, что валентные электроны могут переходить на глубже лежащие недостроенные f - или d -уровни переходных металлов и число электронов, создающих электрический ток уменьшается.

При нагревании твердых растворов их сопротивление как правило растет, однако не так значительно, как у чистых металлов. Температурный коэффициент всегда ниже, чем для чистых металлов, и меняется в зависимости от состава.

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

$$\rho(c, T) = \rho_{\text{осн}}(T) + \rho_0(c) \quad (1.19)$$

где $\rho_{\text{осн}}(T)$ – сопротивление основного компонента (растворителя), то есть неискаженной кристаллической решетки, зависящее от температуры;

$\rho_0(c)$ – добавочное сопротивление, обусловленное атомами примеси и не зависящее от температуры.

Правило Маттисена выполняется нестрого, так как имеет место значительные отклонения. Тогда уравнение (1.19) переходит

$$\rho(c, T) = \rho_{\text{осн}}(T) + \rho_0(c) + \Delta(c, T) \quad (1.20)$$

Из этого правила следует, что электросопротивление сплава складывается из 2-х составляющих:

1. $\rho_{\text{осн}}(T)$ – сопротивление растворителя, которое зависит от температуры и повышается вместе с ней;
2. $\rho_0(c)$ – составляющая, обусловленная присутствием в основной решетке посторонних атомов, которые искажают эту решетку, нарушая

периодичность электрического потенциала решетки, благодаря чему электросопротивление повышается.

Правило Маттисена утверждает, что рассеяние электронов на фононах и на атомах примесей не зависят друг от друга и являются аддитивными.

Так как электропроводность обратно пропорциональна удельному электрическому сопротивлению

$$\sigma = 1/\rho, \quad (1.21)$$

то согласно формуле Друде электропроводность рассчитывается следующим образом

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}, \quad (1.22)$$

где e и m – заряд и масса электрона;

n – плотность числа электронов;

τ - среднее время релаксации для электронов проводимости, переносящих ток.

Как упомянуто выше, при образовании твердого раствора электропроводность металла снижается, независимо от того, большим или меньшим сопротивлением обладает растворяемый элемент по сравнению с растворителем. Это связано с двумя причинами [70]:

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

Правило Маттисена-Флеминга, преобразовав в упрощенный вариант, можно записать в таком виде:

$$\rho_p = \rho_{осн} + \rho_{доб} \cdot c + \Delta \quad (1.24)$$

Произведение $\rho_{доб} \cdot c$ в уравнении (1.24) называют остаточным электрическим сопротивлением. Добавочное электросопротивление от температуры не зависит, поэтому для твердого раствора

$$\alpha_{\rho_p} = \frac{d\rho}{dT} \cdot \frac{1}{\rho_p} = \frac{d\rho_{осн}}{dT} \cdot \frac{1}{\rho_p}. \quad (1.25)$$

Для основного металла

$$\alpha_{\rho_{осн}} = \frac{d\rho_{осн}}{dT} \cdot \frac{1}{\rho_{осн}}. \quad (1.26)$$

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

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.

1.3.3 Электросопротивление в системе металл-водород

Введение атомов водорода в металлическую решетку приводит к изменению ее электрического сопротивления. В то же время несколько аспектов имеют решающее значение. Когда междоузлия заполняются атомами водорода, в гидриде металла образуются новые диффузионные центры, что приводит к увеличению остаточного сопротивления, что также происходит при комнатной температуре. В некоторых случаях это наиболее важный вклад, который следует принимать во внимание. По мере приближения к стехиометрии образуется новая упорядоченная фаза, что приводит к снижению низкотемпературной стойкости. Кроме того, введение водорода может повлиять на зонную структуру. В случае переходных металлов заполнение вакансий в d -зоне имеет особое значение, что приводит к уменьшению s - d -рассеяния. Измеряемое эффективное сопротивление может претерпевать изменения, связанные с образованием трещин, микрокристаллитов и других механических дефектов. Такие явления часто сопровождаются фазовыми переходами, особенно при перестройке решетки. В отличие от ранее упомянутых изменений, которые являются обратимыми и четко определяются концентрацией водорода, они необратимы и, как правило, невоспроизводимы.

Примером измерения электропроводности в качестве показателя поглощения водорода являются кривые на рисунке 1.9. [71]. Частично упорядоченный сплав Pd_3Fe поглощает водород при давлениях, которые значительно ниже, чем у того же сплава в разупорядоченном состоянии. В частности, в первом сплаве удвоение сопротивления достигается уже при 100 атм, в то время как во втором сплаве относительное увеличение сопротивления также происходит при давлении водорода более 10 кбар.

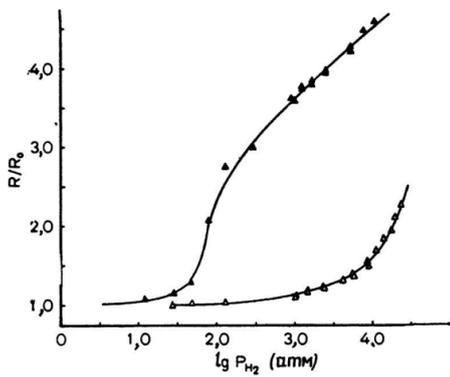


Рисунок 1.9 – Зависимость относительного электрического сопротивления упорядоченных (верхняя кривая) и неупорядоченных (нижняя кривая) сплавов Pd₃Fe от логарифма давления водорода [71]

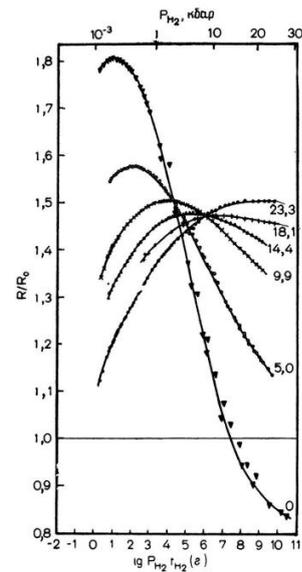


Рисунок 1.10 – Зависимость относительного электрического сопротивления Pd и сплавов Pd_{1-x}Ag_x от логарифма летучести водорода. Цифры у кривых указывают значения 100x

Для систем Pd-H, Pd-Ag-H, Pd-Au-H было проведено систематическое исследование электрического сопротивления в зависимости от температуры и концентрации водорода [72]. Пример полученных результатов показан на рисунке 1.10 [72]. С увеличением концентрации серебра максимальное сопротивление смещается в сторону высоких давлений водорода; в то же время максимум размывается. Интерпретация результатов основана на следующей модели: согласно правилу Маттисена, сопротивление системы металл-водород ρ_{Me-H} состоит из остаточного сопротивления ($\rho_{Me-H,0}$) и зависящей от температуры части сопротивления ($\rho_{Me-H,T}$):

$$\rho_{Me-H} = \rho_{Me-H,0} + \rho_{Me-H,T}. \quad (1.27)$$

Низкотемпературное слагаемое в свою очередь включает металлический ($\rho_{Me,0}$) и водородный вклад ($\rho_{H,0}$), причем каждый из них представляет собой сумму членов, обусловленных s-s- и s-d-рассеянием:

$$\rho_{Me-H} = \rho_{Me,0}^{sd} + \rho_{Me,0}^{ss} + \rho_{H,0}^{sd} + \rho_{H,0}^{ss} + \rho_{Me-H,T}^{sd} + \rho_{Me-H,T}^{ss}. \quad (1.28)$$

Предполагается, что заполнение d-зоны происходит при $\frac{n_H + n_{Me}}{n_{Pd}} = 0,6$, где n_H , n_{Me} и n_{Pd} – числа атомов водорода, серебра (или золота) и палладия.

Ключевой особенностью является то, что атомы водорода могут заполнять как октаэдрические, так и тетраэдрические положения внедрения, в то время как при низких температурах только тетраэдрические междоузлия заполняются концентрациями водорода от нуля до соответствующей максимальному заполнению d-зоны. При высоких температурах для этого

диапазона концентраций водород в основном заполняет только октаэдрические положения. В чистой гидридной фазе, т. е. при концентрациях, при которых d-зона уже заполнена, оба типа положений могут быть частично заполнены с разной вероятностью низкотемпературных и высокотемпературных изменений. Основываясь на приведенных выше предложениях, мы можем записать следующее выражение для остаточного сопротивления, вызванного водородом:

$$\rho_{H,O} = \rho_{H,O}^{ss} + \rho_{H,O}^{sd} = A \left\{ \left(\frac{n_H}{n_{Pd}} \right)^{oct} \left[1 - \left(\frac{n_H}{n_{Pd}} \right)^{oct} \right] + \left(\frac{n_H}{n_{Pd}} \right)^{te} \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{n_H}{n_{Pd}} \right)^{tet} \right] \right\}. \quad (1.29)$$

где константа A включает матричный элемент рассеяния, а индексы «oct» и «tet» относятся к октаэдрическим и тетраэдрическим междоузлиям.

Очевидно, что имеет место соотношение

$$\frac{n_H}{n_{Pd}} = \left(\frac{n_H}{n_{Pd}} \right)^{oct} + \left(\frac{n_H}{n_{Pd}} \right)^{tet}. \quad (1.30)$$

Эта простая модель позволяет нам, по крайней мере, качественно описать многие экспериментальные факты. Вот некоторые из результатов:

a. Возникновение максимумов сопротивления при комнатной температуре в системе $Pd_{1-x} Ag_x H (0 \leq x \leq 0,266)$ при почти постоянной концентрации.

b. Более высокое остаточное сопротивление низкотемпературной модификации, чем высокотемпературной.

c. Наличие аномалии при низких температурах вызвано разницей в сопротивлении двух форм гидридной фазы.

d. Исчезновение аномалии при низких температурах при высоких концентрациях серебра.

e. Уменьшение аномалии сопротивления в чистом палладии с удалением от оптимальной концентрации $\frac{n_H}{n_{Pd}} = 0,75$.

2 Экспериментальная часть

2.1 Объекты исследования

В первой серии экспериментов исследовалось водородное расширение ниобиевых мембран для случаев непокрытых и покрытых палладием образцов ниобия. Во второй серии экспериментов исследовали электрические свойства твердых растворов водорода в ниобии и тантале при различных температурах и давлениях для выяснения границ стабильной работы мембран.

2.2 Выбор и подготовка материалов

Для первого этапа исследовались образцы 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.

Для второго этапа исследовались образцы-проволоки из чистого Nb (Нб0) и Ta (ТВЧ) диаметром 0,6 мм и длиной ~1830 мм в отожженном состоянии. Предварительно образцы скручивались в форме «архимедовой спирали» для одновременного напыления палладием по всей длине проволоки (рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 – Проволоки из Nb и Ta в форме «Архимедовой спирали»

Для начала образцы проходили ионную очистку. Ионная очистка проводилась посредством бомбардировки с двух сторон образцов аргоном, чистотой в 99,93%, при рабочем напряжении 3,00 кВ, токе 25-30 мА, давлении $(2,3-5) \cdot 10^{-3}$ торр, продолжительность составляла 20 мин. Применять аргон в качестве газаносителя выгодно, поскольку он не взрывоопасен и сравнительно дешев. Ионная очистка поверхности необходимо для обеспечения хорошей адгезии покрытий с поверхностью проволок. 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), а также характеристик распылительной системы (отрицательный потенциал подложки U , ионный ток на подложке I_i) давления в вакуумной камере. Важную роль в процессе очистки подложки, играют вакуумные условия. Из-за взаимодействия молекул остаточного газа с ионами металлов или атомами подложки могут образовываться трудно распыляемые соединения. Ионная очистка предотвращает образования на поверхности окисной плёнки и других загрязнений. Кроме того, посредством ионной бомбардировки с помощью ионного перемешивания создаётся переходной слой между наносимой пленкой и подложкой, так как происходит изменение химического состава приповерхностного слоя.

После ионной очистки на поверхность образцов методом магнетронного распыления наносились тонкие пленки палладия, что было необходимо для диссоциации и диффузии водорода. Для этого использовали установку магнетронного распыления (рисунок 2.2), оснащённую ионным источником APPEL-IS-21CELL и магнетронами APPEL-MRE100. В первой серии экспериментов магнетронное распыление Nb палладиевой мишенью (рисунок 2.3) осуществляли в сбалансированном режиме в течение 5, 10, 20, 40 и 60 мин при рабочем токе 2,01 А, напряжении 560-600 В, давлении аргона $(2-4,5) \cdot 10^{-3}$ торр, токе соленоида 0,8 А.



Рисунок 2.2 – Общий вид установки магнетронного распыления; магнетронами APPEL-MRE100

Расстояние между подложкой и мишенью составляло 200 мм. Толщина слоя палладия составляла 0,15 мкм. Во второй серии магнетронное распыление образцов было проведено в сбалансированном режиме в течение 25 мин при рабочем токе 2,01 А и напряжении 300 В. Толщина слоя Pd - 0,1 мкм.

Технология магнетронного распыления заключается в распылении вещества мишени, которая, осаждаясь на подложку, формирует плотную плёнку. Налетающие тяжёлые частицы с кинетической энергией, большей некоторой пороговой, соударяясь с поверхностью, могут вызывать эмиссию атомов и молекул мишени. При энергиях в несколько сотен эВ 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.



Рисунок 2.3 – Полученная из Pd проволоки $\varnothing 3$ мм мишень (а) и ее монтаж в магнетроне APEL-MR-IN75 (б)

2.3 Экспериментальное оборудование и методика измерений водородной дилатации

Эксперименты проводили на установке, разработанной на базе электромеханической испытательной машины Shimadzu AG 100kN \times (рисунок 2.4). На рисунке 2.5б схематически изображено устройство испытательной камеры с размещенным в ней образцом. Один конец образца зажимался в цилиндрические губки в держатель (рисунок 2.6), а с другой стороны, к нему закреплялся подвес, на конце которого имелся крючок для установки сердечника от измерительного устройства. Держатель жестко монтировался внутри камеры.



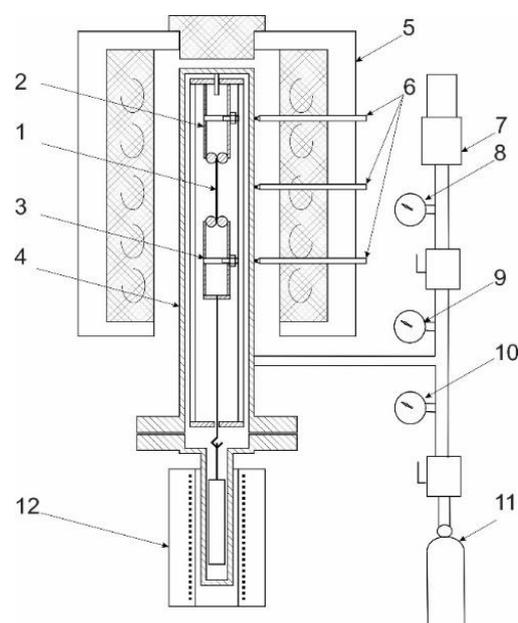
Рисунок 2.4 – Электромеханическая испытательная машина Shimadzu AG 100kN \times

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-10SShinkoElectric, обеспечивающий точность измерений ± 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.



а



б

Рисунок 2.5 – а) испытательная камера; б) схема экспериментальной установки для изучения дилатации металлов в атмосфере водорода: 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 - экстензометрDT-10SShinkoElectric

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°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 2.7 приведен снимок образца ниобия после извлечения из камеры. Вследствие воздействия атомарного водорода происходит растрескивание образца и образования складок, называемое водородным охрупчиванием.



Рисунок 2.6 – Образец, закрепленный в держателе

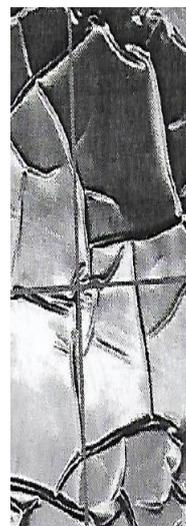


Рисунок 2.7 – Охрупчивание ниобиевого образца

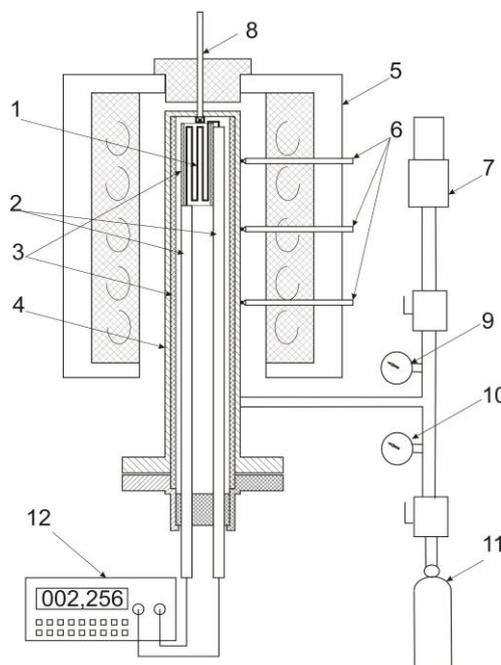
2.4 Экспериментальное оборудование и методика измерений удельного сопротивления

Измерение удельного сопротивления проводилось на установке показанной на рисунке 2.8а. Схема устройства испытательной камеры с размещенным в ней образцом изображено на рисунке 2.8б. Здесь образец наматывался на кварцевую трубку, а концы проволок 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 Internet кабель ПК. Температура отображалась через измеритель-регулятор.



а



б

Рисунок 2.8 – а) испытательная камера; б) 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

С целью предотвращения окисления металла необходимо было поместить испытуемый образец в вакуум. 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. Редуктор 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, продолжалось измерение с другой температурой.



а



б

Рисунок 2.9 – а) медные контакты; б) прецизионный мультиметр Agilent 34410

2.5 Экспериментальные результаты по измерению водородной дилатации

Серия экспериментов по исследованию деформации ниобиевых мембран проводилась в два этапа [73]. На первом этапе исследовались чистые ниобиевые образцы, на втором этапе – образцы ниобия, палладированные с двух сторон. Результаты исследования приведены на рисунках 2.10 и 2.11.

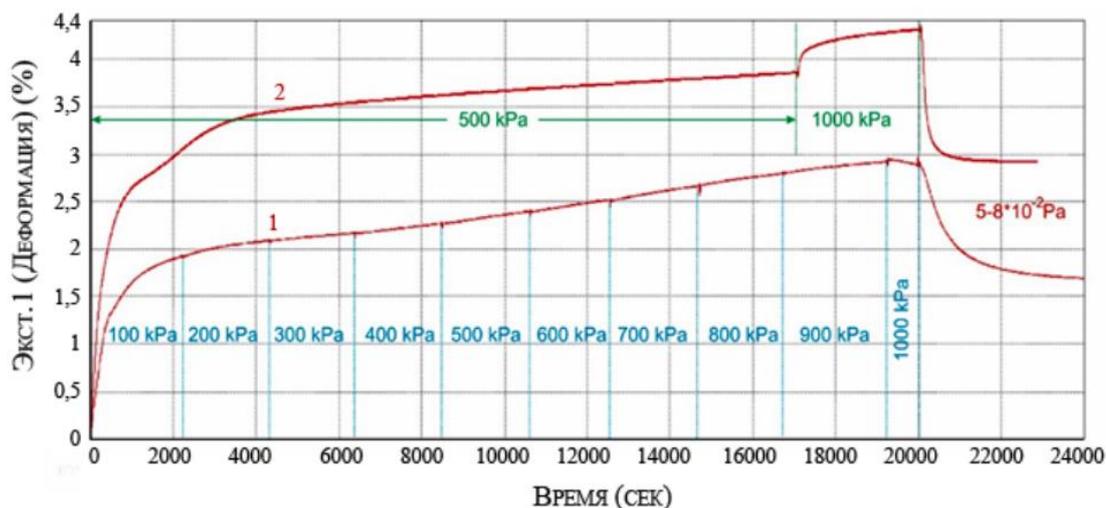


Рисунок 2.10 – Зависимость деформации ниобиевой фольги от времени при различных способах повышения давления: 1 – ступенчатое; 2 – резкое

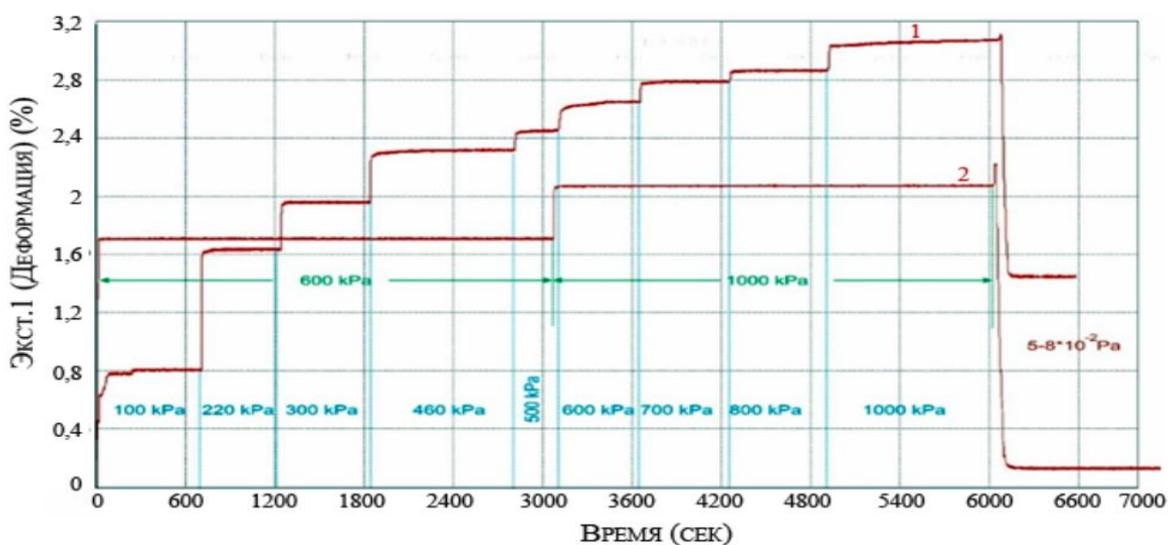


Рисунок 2.11 – Зависимость деформации палладированной ниобиевой фольги от времени при различных способах повышения давления: 1 – ступенчатое; 2 – резкое

2.6 Обсуждение и анализ экспериментальных результатов

2.6.1 Измерение степени дилатации мембран и коэффициента диффузии

Графики (рисунки 2.10 и 2.11) показывают, что дилатация наступает по времени раньше в палладированном образце по сравнению с чистым ниобием при ступенчатом повышении давления.

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

(рисунок 2.10), 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 (рисунок 2.11) в сотни раз. Ступенчатое повышение давления водорода вызывает скачкообразное изменение линейных размеров образца.

Несмотря на раннее появление деформации у палладированного образца, величина деформации практически одинакова для обоих образцов при данном давлении (рисунок 2.12).

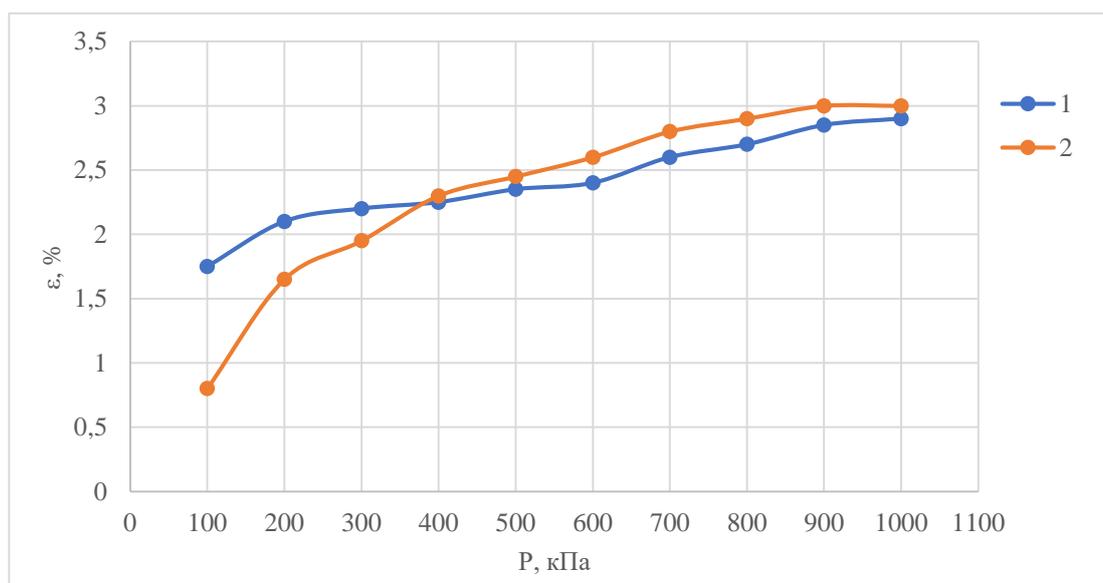


Рисунок 2.12 – Зависимость деформации от давления при ступенчатом повышении давления. 1 – Nb; 2 – Pd/Nb/Pd

Диффузия водорода в переходных металлах осуществляется посредством термически активированного перескока атома из одного междоузлия в другое. Атом водорода может совершить этот перескок либо путем туннелирования, либо прыжком над потенциальным барьером. При высоких температурах превалирует второй путь, так как междоузельные атомы будут находиться в состояниях, лежащих выше потенциальных барьеров. В данной работе коэффициент диффузии определялся согласно [74]:

$$D = 1,8 \cdot 10^{-2} \cdot e^{-\frac{10000}{RT}} = 0,454 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Высокое значение коэффициента диффузии в ОЦК металлах объясняется тем, что потенциальные барьеры между порами имеют меньшую высоту и располагаются на меньших расстояниях друг от друга, чем в ГЦК металлах [71].

При резком повышении давления водорода в газовой фазе увеличение концентрации атомов водорода в ниобии значительно больше, чем при ступенчатом поднятии давления, число атомов водорода на атом хозяина $\Phi_{\text{H/Nb}} \sim 0,7$, при котором твердый раствор не будет разбавленным, и закон Сиверса выполняться не будет.

Диффузия водорода в ниобий при 600°С 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.

2.6.2 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 рисунке 2.13 [77].

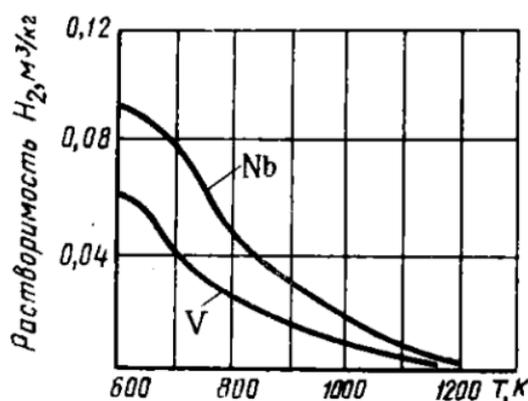


Рисунок 2.13 – Растворимость водорода в V и Nb ($p_H = 1.013 \cdot 10^5$ Па)

В широком диапазоне температур и давлений концентрация поглощенного водорода в металлах, согласно закону Сивертса [76], имеет вид:

$$c = K\sqrt{P}, \quad (2.1)$$

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.

Концентрацию водорода рассчитывали на основании [75] по формуле:

$$c = 3 \cdot \left(\frac{\varepsilon}{\Delta v} \right), \quad (2.2)$$

где $\varepsilon = \frac{\Delta L}{L}$ – относительная деформация.

Согласно закону Сивертса растворимость атомов водорода в кристаллической решетке металла пропорциональна квадратному корню из давления. Результаты, полученные в данной работе, приведены на графике (рисунок 2.14) и как видно достаточно хорошо согласуются с законом Сивертса.

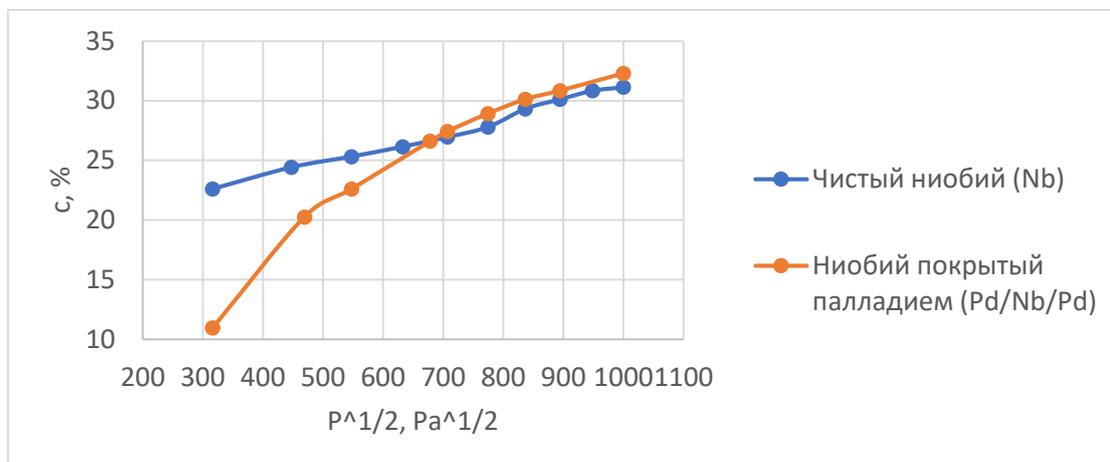


Рисунок 2.14 – Зависимость концентрации атомов Н в Nb от давления

Присутствие палладиевой пленки не повлияло на растворимость водорода в ниобии (рисунок 2.14), но резко увеличило скорость этого процесса (рисунок 2.10 – шаг по времени 2000с; рисунок 2.11 – шаг по времени 600с).

2.6.3 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 (рисунок 2.15) определяется следующим образом:

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

где R – радиус атома.

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 (рисунок 2.16): $r_{\text{тп}} \approx 0.22 \cdot R$.

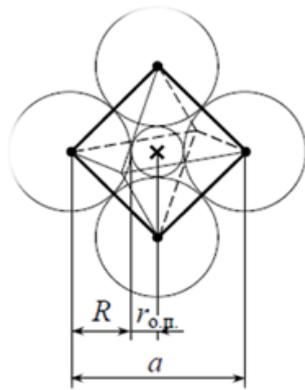


Рисунок 2.15 – Радиус октаэдрической порыв ГЦК

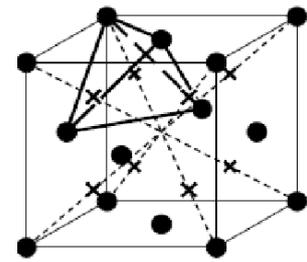


Рисунок 2.16 – Радиус тетраэдрической поры в ГЦК

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 октапоры x-, y- и z-типа (рисунок 2.17).

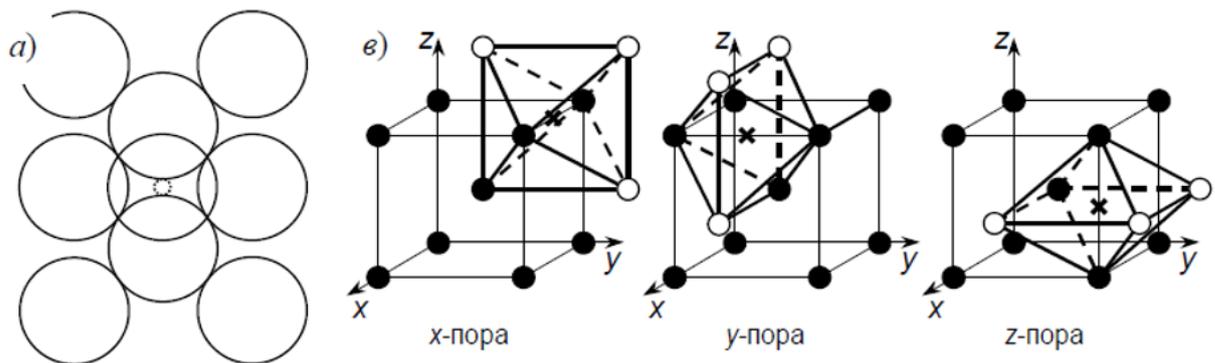


Рисунок 2.17 – Октапоры x-, y- и z-типа

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

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

Центры тетрапор расположены на гранях элементарной ячейки. Размер тетраэдрических пор больше, чем октаэдрических: $r_{тп} \approx 0,29 \cdot R$. Но это расстояние одинаково для всех четырёх атомов, окружающих тетрапору. На каждый атом в ОЦК-решётке приходится по шесть тетраэдрических пор (рисунок 2.18)

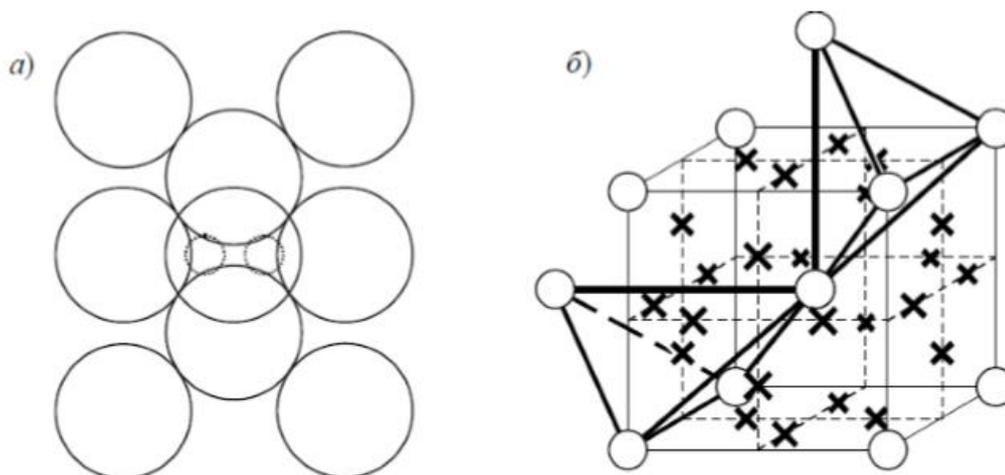


Рисунок 2.18 – Тетрапоры в ОЦК решетке

Расчет размеров тетраэдрических и октаэдрических пор в ГЦК структуре палладия, а также в ОЦК структуре ниобия приведены в таблице 2.1.

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

Таблица 2.1 – Размеры пор

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

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 $\Delta r = r_H - r_T \approx 0,003$ 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 заполнения и октапор.

Внедренный в объем ниобия атомы водорода ионизируется. Как показано, было выше, протоны занимают тетраэдрические позиции в решетке ниобия, а s -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.).

2.6.4 Определение фазовых переходов

С целью изучения скорости деформации и обнаружения точек фазовых переходов, используя экспериментальные изотермы из [78], построены изобары для ниобия и тантала (рисунки 2.19, 2.20). Из этих графиков видно, что поглощение водорода ниобием и танталом уменьшается с ростом температуры.

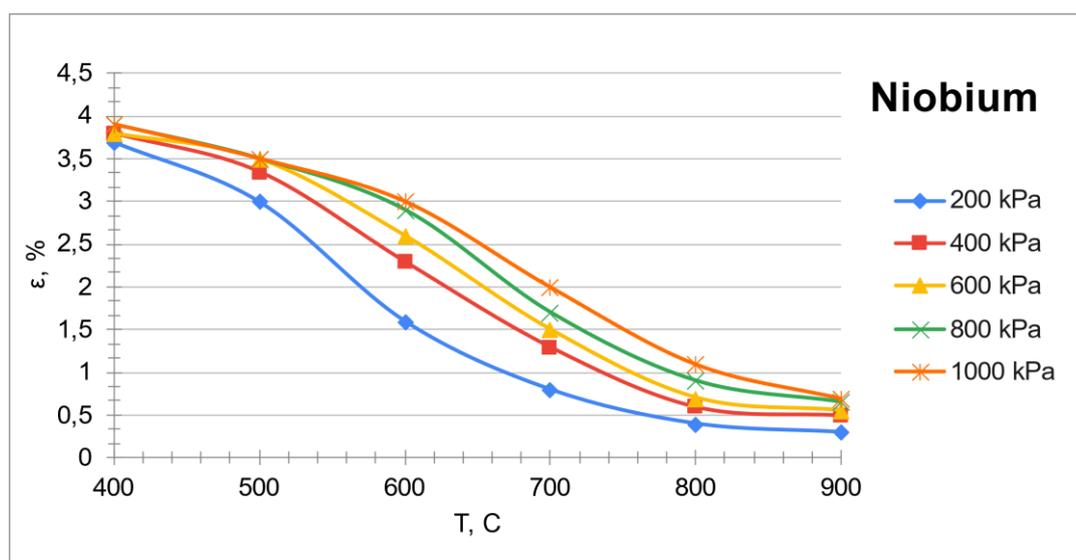


Рисунок 2.19 – Изобары деформации образцов ниобия при изменении температуры

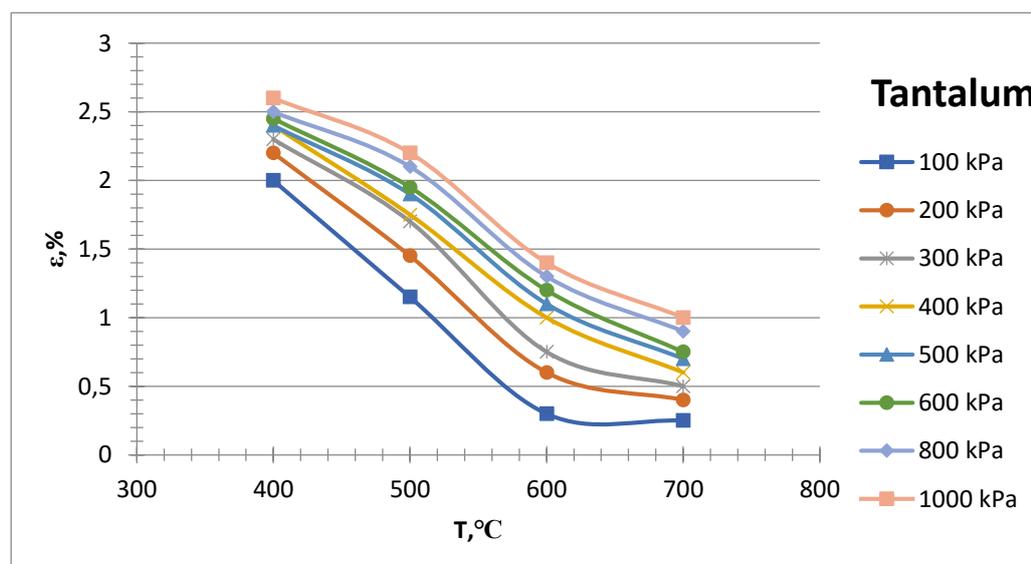


Рисунок 2.20 – Изобары деформации образцов тантала при изменении температуры

Известно, что фазовый переход первого рода сопровождается скачком первых производных термодинамических потенциалов (энтропия, объем), фазовый переход второго рода – скачком вторых производных термодинамических потенциалов (теплоемкость, термические и упругие коэффициенты). Поэтому вызвал интерес исследования поведения термического коэффициента расширения [79, 80]: $\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p$.

С целью обнаружения изменений в фазовой диаграмме или каких-либо перестроек в структуре исследуемого твердого раствора рассчитан линейный термический коэффициент расширения (рисунки 2.21, 2.22) на основе анализа изобар Nb и Ta (рисунки 2.19, 2.20). Как видно из этих графиков зависимость коэффициента линейного расширения от температуры имеет немонотонный характер. Согласно [79], в местах, соответствующих максимумам на кривых (рисунки 2.21, 2.22), происходит перестройка кристаллической решетки основного металла, сопровождающийся изменением симметрии строения вещества. Выше точки перехода система, как правило, обладает более высокой симметрией, чем ниже точки перехода. Изменение симметрии может быть связано со смещением атомов определённого типа в кристаллической решётке, либо с изменением упорядоченности вещества [79].

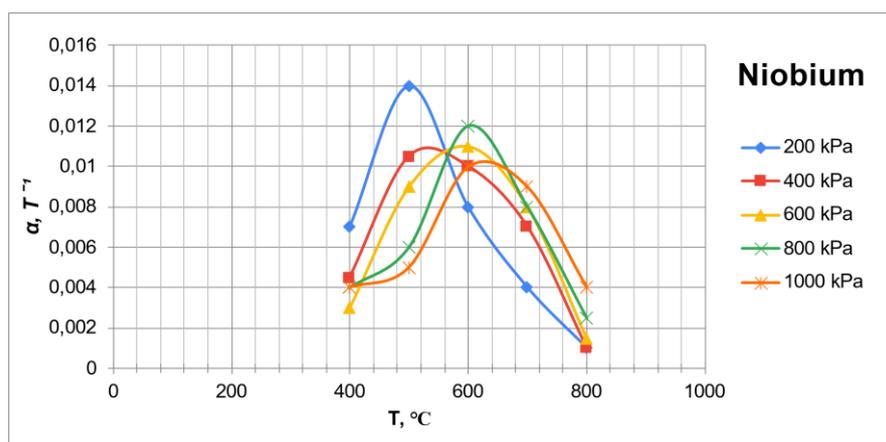


Рисунок 2.21 – Зависимость коэффициента термического расширения ниобия от температуры

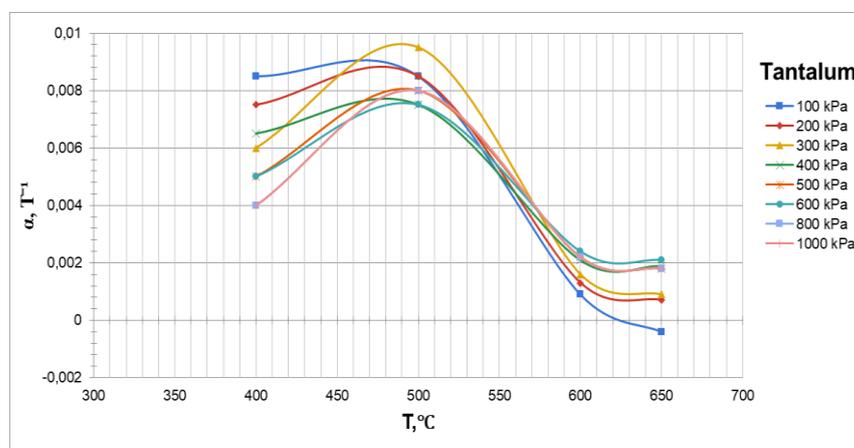
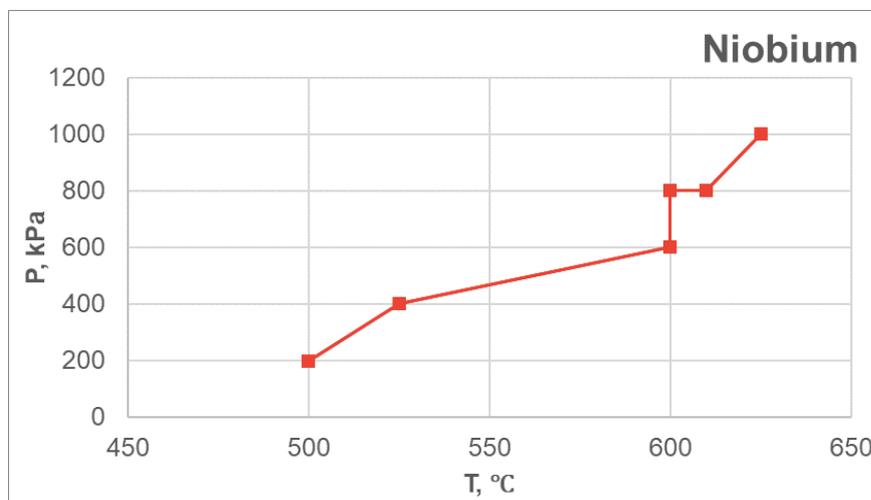
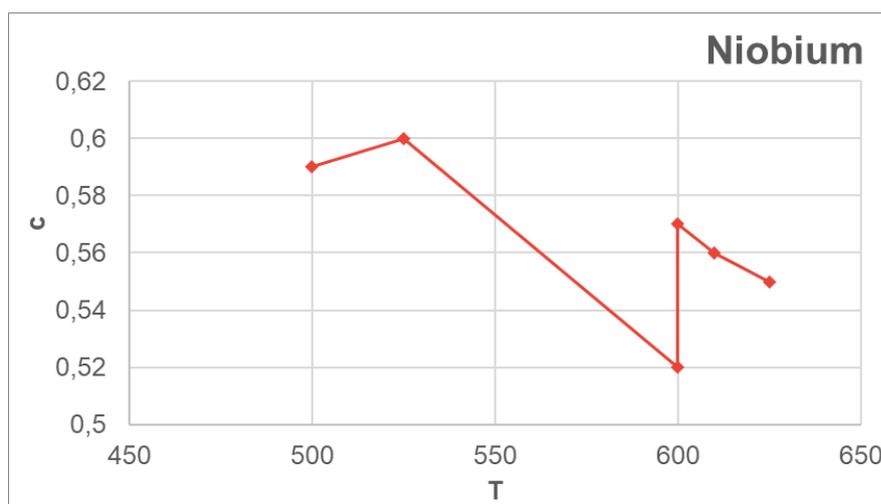


Рисунок 2.22 – Зависимость коэффициента термического расширения тантала от температуры

Совокупность всех максимумов на кривых (рисунки 2.21, 2.22) позволяют построить линии, соответствующие перестройке кристаллической решетки ниобия (рисунок 2.23а) и тантала (рисунок 2.24а). На рисунках 2.23б и 2.24б приведены линии концентрации, соответствующие упомянутой перестройке.



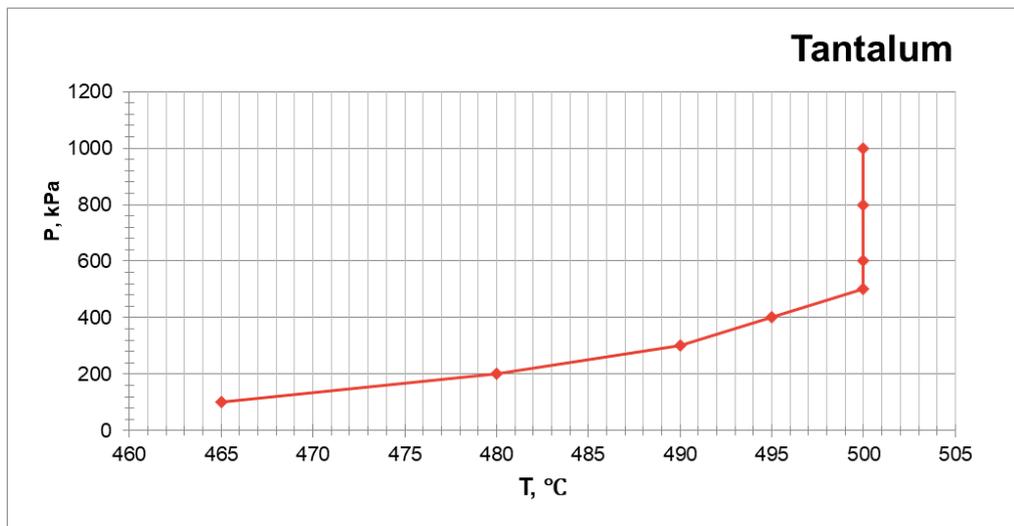
а)



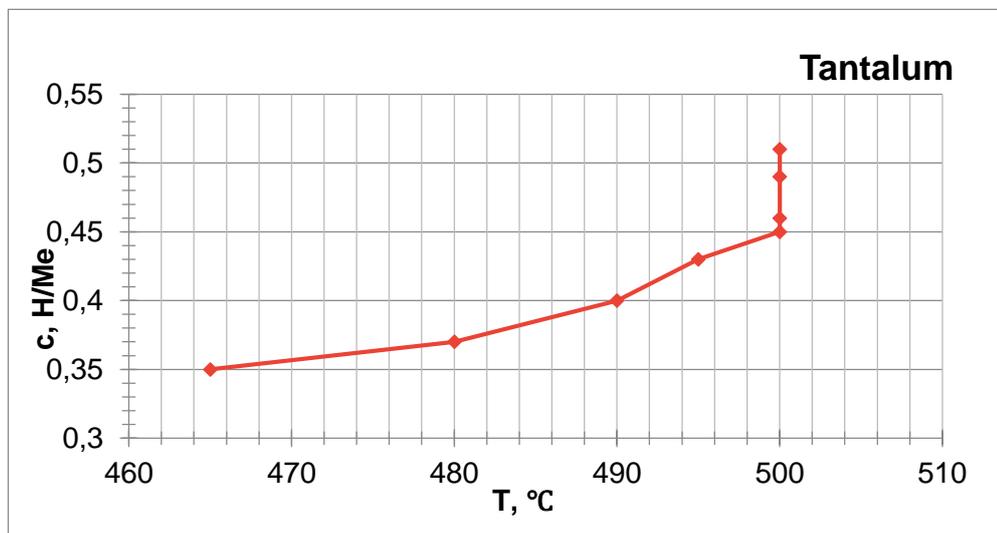
б)

Рисунок 2.23 – Линии, соответствующие перестройке кристаллической решетки ниобия

Согласно фазовым диаграммам систем Ta-H и Nb-H [67] при низких температурах существуют упорядоченные фазы гидридов металлов с различными стехиометриями. Но только неупорядоченные фазы существуют при температурах выше 350 К для Ta и 450 К для Nb. Однако в [80] приводятся экспериментальные данные, свидетельствующие об образовании упорядоченных фаз гидридов тантала в интервале температур 573 и 723 К.



а)



б)

Рисунок 2.24 – Линии, соответствующие перестройке кристаллической решетки тантала

Результаты исследования поведения термического коэффициента расширения (рисунки 2.21–2.24) также подтверждают наличие перестройки кристаллической решетки как у тантала, так и у ниобия в области высоких температур.

2.7 Экспериментальные результаты по измерению удельного сопротивления

Величина электрического сопротивления зависит от химического состава материала, его размеров, формы и температуры. Удельное сопротивление проводника рассчитываем по всем известной формуле:

$$\rho = R_{\text{пр}} \frac{\pi D^2}{4\ell} . \quad (2.3)$$

Полученные в ходе экспериментов зависимости удельного электросопротивления образцов Nb и Ta от давления газа при различных температурах приведены на рисунках 2.25 и 2.26 соответственно.

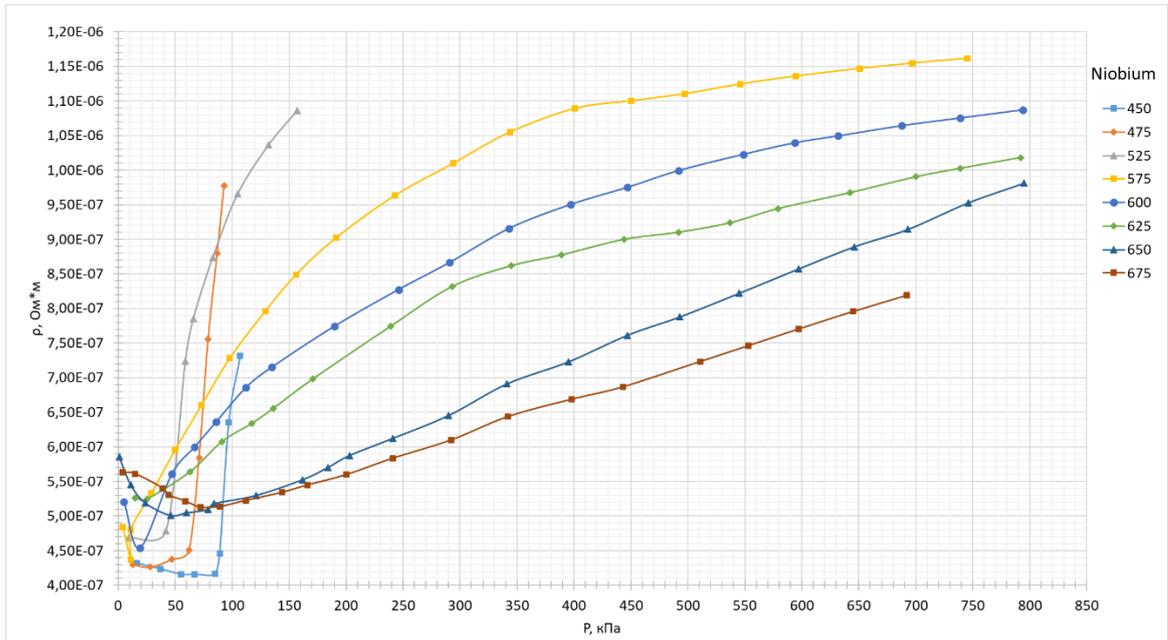


Рисунок 2.25 – Зависимость удельного электросопротивления от давления водорода в газовой среде при различных температурах для образцов Nb

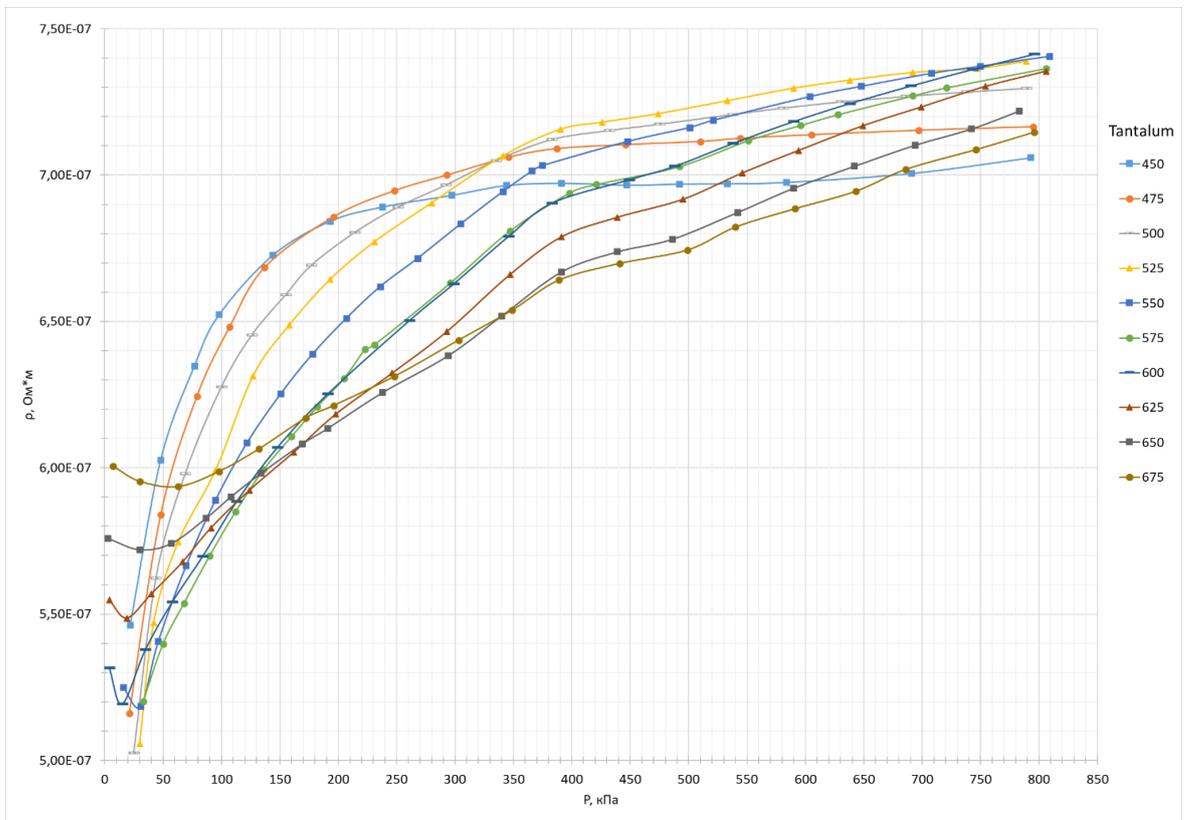


Рисунок 2.26 – Зависимость удельного электросопротивления от давления водорода в газовой среде при различных температурах для образцов Ta

2.8 Обсуждение и анализ экспериментальных результатов

В соответствии с диаграммами состояния Nb-H и Ta-H и уравнениями, описывающими растворимость H в Nb и Ta [70], при повышении давления водорода или снижении температуры растет равновесная концентрация водорода в α -твердом растворе. Как следует из закона Сивертса [81] 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. Однако в отличие от результатов по измерению дилатации твердых растворов Nb-H и Ta-H, их удельное сопротивление плохо согласуется с концентрацией водорода [82]. 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 2-х твердых растворов. Выявленные отклонения требуют дальнейших исследований.

На основе изотерм (рисунок 2.25-2.26) были построены изобары.

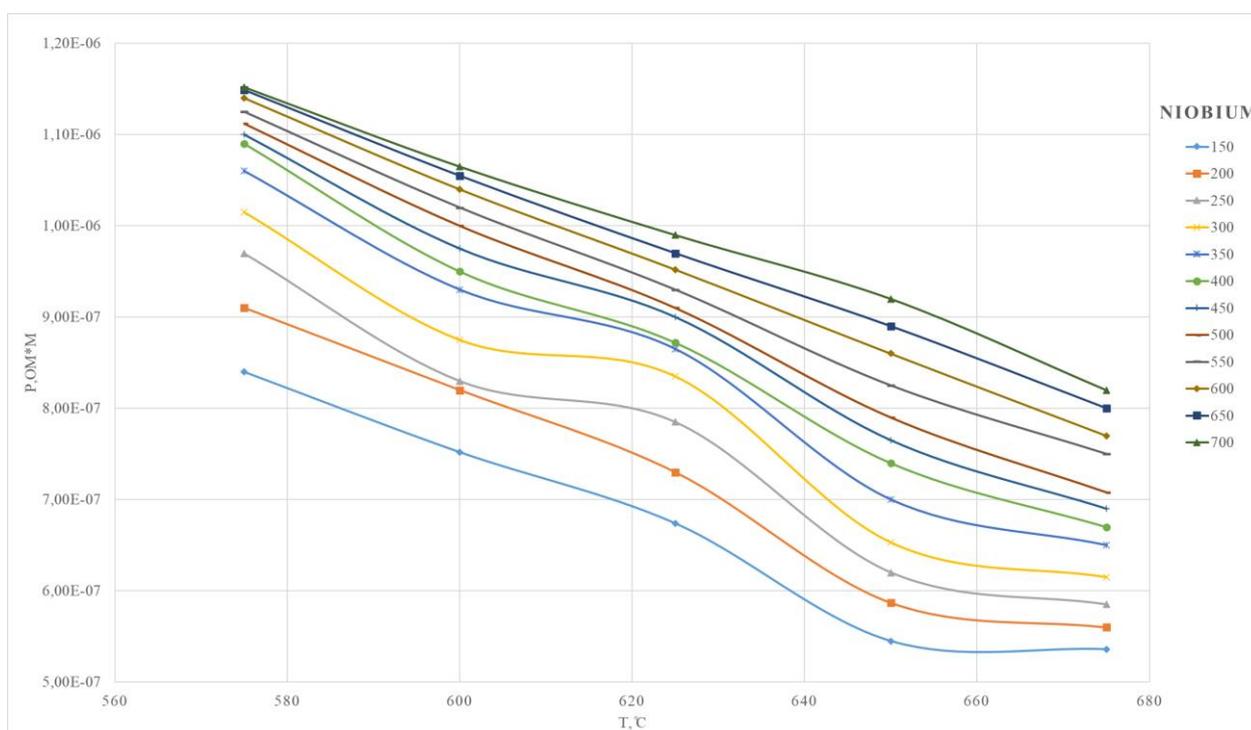


Рисунок 2.27 – Изобара удельного электросопротивления твердого раствора Nb от температуры насыщения

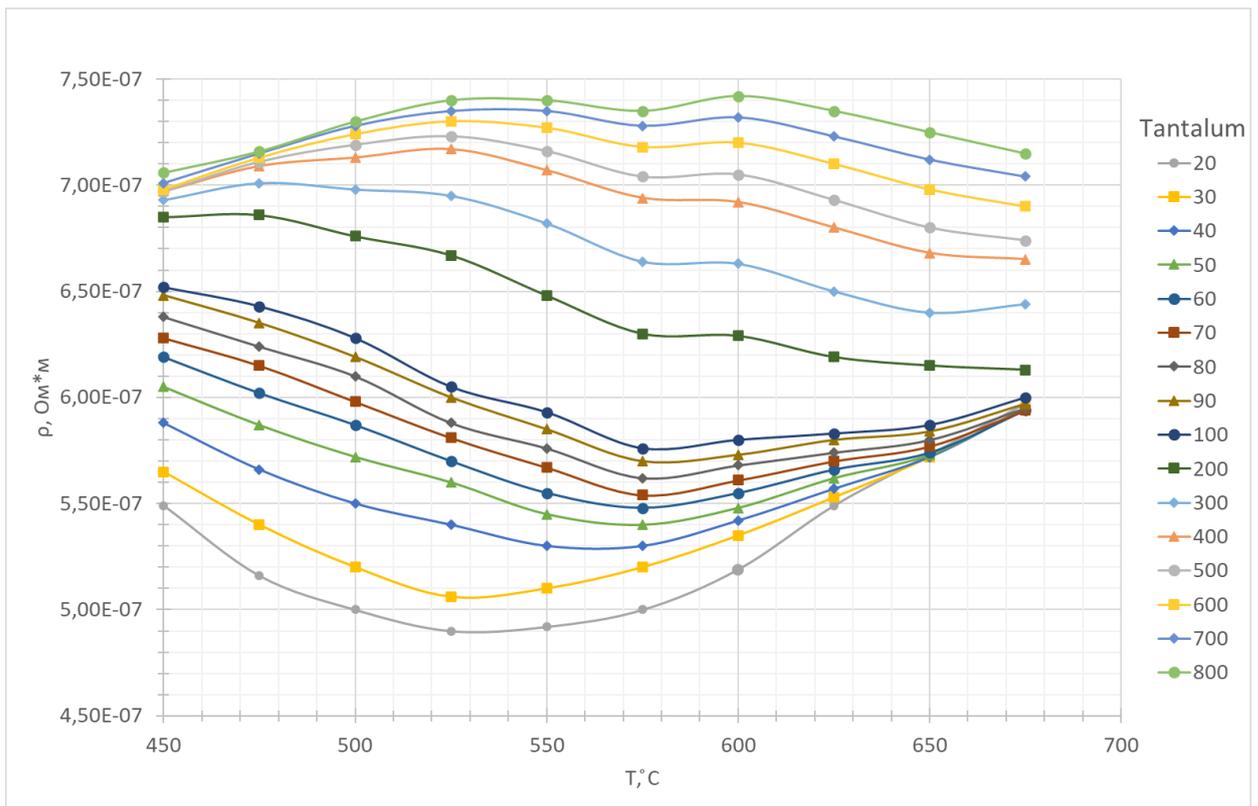


Рисунок 2.28 – Изобара удельного электросопротивления твердого раствора Та от температуры насыщения

С целью изучения электронной проводимости, был проведен расчет концентрации водорода в тантале с помощью формулы из [74]. Вычисления проводились посредством математической программы MatLab (приложение А). В результате чего был построен график зависимости концентрации от давления (рисунок 2.29).

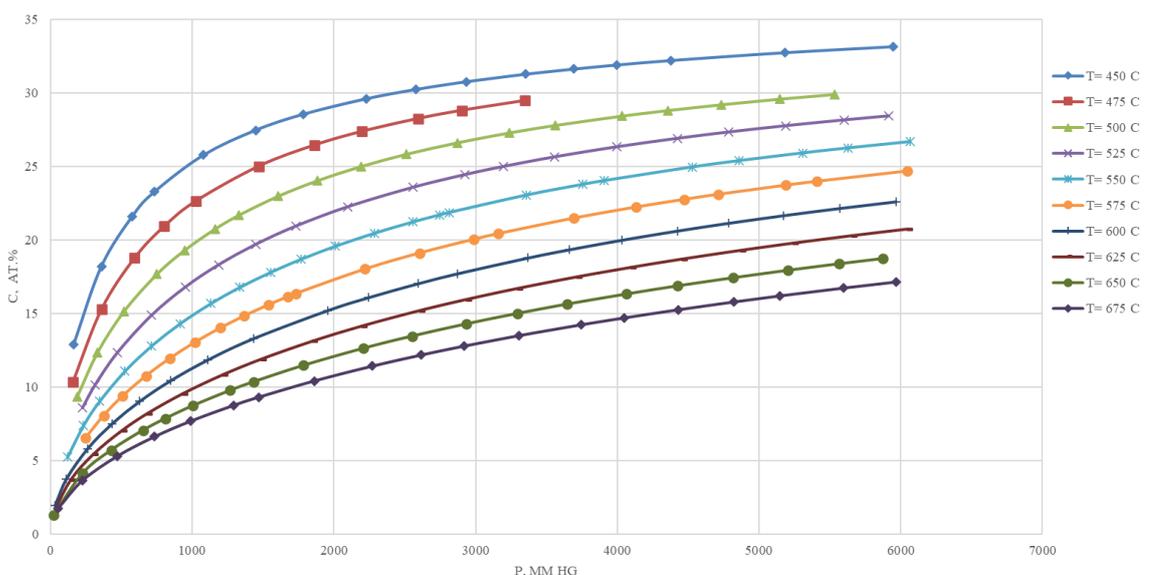


Рисунок 2.29 – График зависимости концентрации от давления при различных температурах для образцов Та

Сопоставив концентрацию с удельным электросопротивлением мы получаем подтверждение о существовании 2-х твердых растворов.

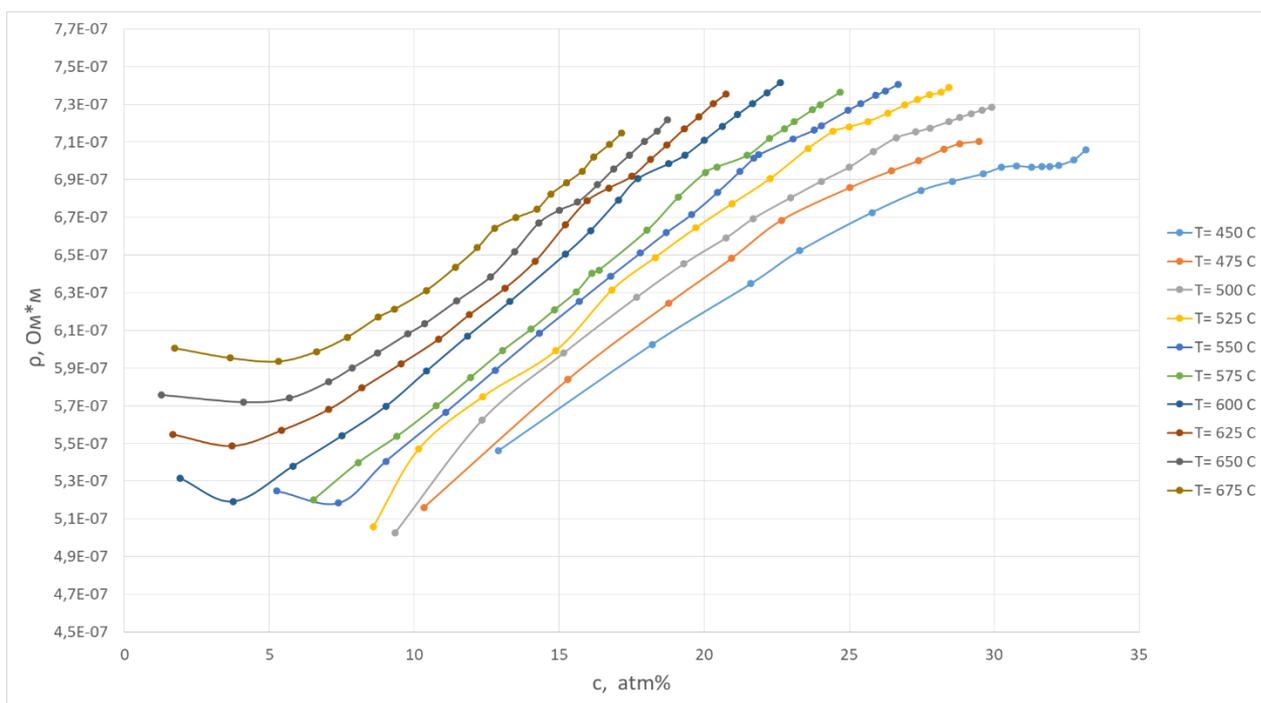


Рисунок 2.30 – Зависимость удельного электросопротивления от концентрации при различных температурах для образцов Та

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.
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. Нанесение тонкой пленки Pd ускоряет процесс диффузии H в Nb и Ta, не влияя на величину дилатации.
6. Обнаружено свидетельства перестройки кристаллической решетки у тантала и у ниобия при изменении концентрации водорода в области высоких температур.
7. С повышением давления водорода, вследствие увеличения его равновесной концентрации в Nb и Ta, растет удельное электросопротивление твердых растворов, по причине увеличения центров рассеяния электронов и снижение числа электронов проводимости, перешедших из s-зоны в d-зону, что характерно для переходных элементов.
8. 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.
9. Полученные кривые изменения удельного сопротивления с давлением при различных температурах не согласуются с изменением концентрации водорода в Nb и Ta в области низких давлений.
10. Обнаруженное снижение удельного сопротивления Nb с повышением температуры водорода может свидетельствовать о наличии разрыва растворимости водорода в ниобии и существовании 2-х твердых растворов по диаграмме состояния в области температур $550\text{-}675^{\circ}\text{C}$.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Grunewald, N.; Klasen, S.; Martínez-Zarzoso, I.; Muris, C. The Trade-off between Income Inequality and Carbon Dioxide Emissions. *Ecol. Econ.* 2017, 142, 249–256.
- 2 Henriques, I.; Sadorsky, P. Investor implications of divesting from fossil fuels. *Glob. Financ. J.* 2017.
- 3 Furlan, C.; Mortarino, C. Forecasting the impact of renewable energies in competition with non-renewable sources. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018, 81, 1879–1886.
- 4 Hanley, E.S.; Deane, J.P.; Gallachóir, B.P.Ó. The role of hydrogen in low carbon energy futures—A review of existing perspectives. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017.
- 5 Muradov, N. Low to near-zero CO₂ production of hydrogen from fossil fuels: Status and perspectives. *Int. J. Hydrog. Energy* 2017, 42, 14058–14088.
- 6 Abbasi, T.; Abbasi, S.A. “Renewable” hydrogen: Prospects and challenges. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2011, 15, 3034–3040.
- 7 Vivas, F.J.; de las Heras, A.; Segura, F.; Andújar, J.M. A review of energy management strategies for renewable hybrid energy systems with hydrogen backup. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018, 82, 126–155.
- 8 Valente, A.; Iribarren, D.; Dufour, J. Harmonised life-cycle global warming impact of renewable hydrogen. *J. Clean. Prod.* 2017, 149, 762–772.
- 9 Li, R. Latest progress in hydrogen production from solar water splitting via photocatalysis, photoelectrochemical and photovoltaic-photoelectrochemical solutions. *Chin. J. Catal.* 2017, 38, 5–12.
- 10 Moniruddin, M.; Ilyassov, B.; Zhao, X.; Smith, E.; Serikov, T.; Ibrayev, N.; Asmatulu, R.; Nuraje, N. Recent progress on perovskite materials in photovoltaic and water splitting applications. *Mater. Today Energy* 2017.
- 11 Rau, F.; Herrmann, A.; Krause, H.; Fino, D.; Trimis, D. Production of hydrogen by autothermal reforming of biogas. *Energy Procedia* 2017, 120, 294–301.
- 12 Sengodan, S.; Lan, R.; Humphreys, J.; Du, D.; Xu, W.; Wang, H.; Tao, S. Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018, 82, 761–780.
- 13 Li, X.; Li, A.; Lim, C.J.; Grace, J.R. Hydrogen permeation through Pd-based composite membranes: Effects of porous substrate, diffusion barrier and sweep gas. *J. Membr. Sci.* 2016, 499, 143–155.
- 14 Coutanceau, C.; Baranton, S.; Audichon, T. Chapter 2—Hydrogen Production from Thermal Reforming BT—Hydrogen Electrochemical Production. In *Hydrogen Energy Fuel Cells Primary*; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 2018; pp. 7–15.

- 15 Hossain, M.A.; Jewaratnam, J.; Ganesan, P. Prospect of hydrogen production from oil palm biomass by thermochemical process—A review. *Int. J. Hydrog. Energy* 2016, 41, 16637–16655.
- 16 Devasahayam, S.; Strezov, V. Thermal Decomposition of Magnesium Carbonate with Biomass and Plastic Wastes for Simultaneous Production of Hydrogen and Carbon Avoidance. *J. Clean. Prod.* 2018, 174, 1089–1095.
- 17 Tosti, S.; Cavezza, C.; Fabbicino, M.; Pontoni, L.; Palma, V.; Ruocco, C. Production of hydrogen in a Pd-membrane reactor via catalytic reforming of olive mill wastewater. *Chem. Eng. J.* 2015, 275, 366–373.
- 18 Tian, T.; Li, Q.; He, R.; Tan, Z.; Zhang, Y. Effects of biochemical composition on hydrogen production by biomass gasification. *Int. J. Hydrog. Energy* 2017, 42, 19723–19732.
- 19 Zahedi, S.; Solera, R.; García-Morales, J.L.; Sales, D. Effect of the addition of glycerol on hydrogen production from industrial municipal solid waste. *Fuel* 2016, 180, 343–347.
- 20 Murugan, A.; Brown, A.S. Review of purity analysis methods for performing quality assurance of fuel cell hydrogen. *Int. J. Hydrog. Energy* 2015, 40, 4219–4233.
- 21 Pinacci, P.; Basile, A. 3–Palladium-based composite membranes for hydrogen separation in membrane reactors. In *Handbook of Membrane Reactors*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2013; pp. 149–182.
- 22 Di Marcoberardino, G.; Binotti, M.; Manzolini, G.; Viviente, J.L.; Arratibel, A.; Roses, L.; Gallucci, F. Achievements of European projects on membrane reactor for hydrogen production. *J. Clean. Prod.* 2017, 161, 1442–1450.
- 23 Helmi, A.; Gallucci, F.; van Sint Annaland, M. Resource scarcity in palladium membrane applications for carbon capture in integrated gasification combined cycle units. *Int. J. Hydrog. Energy* 2014, 39, 10498–10506.
- 24 Dunbar, Z.W.; Lee, I.C. Effects of elevated temperatures and contaminated hydrogen gas mixtures on novel ultrathin palladium composite membranes. *Int. J. Hydrog. Energy* 2017, 42, 29310–29319.
- 25 Yun, S.; Oyama, S.T. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review. *J. Membr. Sci.* 2011, 375, 28–45.
- 26 Лившиц А.И., Ноткин М.Е. Сверхпроницаемость ниобиевой перегородки по атомам и ионам водорода // Письма в ЖТФ. 1981, т. 7, в. 23, 1417-1420 с
- 27 Лившиц А.И., Ноткин М.Е., Яковлев С.В., Пустовойт Ю.М. Сверхпроницаемость ниобиевой мембраны по атомам и ионам водорода с энергией от 2 до 4000 эВ // ВАНТ, серия: Термоядерный синтез. 1982, выпуск 2(10), 77-79 с.
- 28 Livshits A.I., Notkin M.E., Samartsev A.A. Physico-Chemical Origin of Superpermeability - Large-Scale Effects of Surface Chemistry on "Hot"

Hydrogen Permeation and Absorption in Metals // *J.Nucl.Mater.* 1990, № 170, 74-94 c.

29 Alimov V.N., Busnyuk A.O., Notkin M.E., Livshits A.I. Hydrogen transport by group 5 metals: Achieving the maximal flux density through a vanadium membrane // *Tech. Phys. Lett.* 2014, V. 40, №3, p. 228–230.

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

31 Moss T.S., Peachey N.M., Show R.C., Dye R.C., Multilayer metal membranes for hydrogen separation // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1998, V. 23, p. 99–106.

32 W.J. Koros, R. Mahajan, *J. Membr. Sci.* 175 (2000) 181–196.

33 J.N. Armor, *Chem. Tech.* (1992) 557–563.

34 R.G. Gardner, R.A. Crane, J.F. Hannan, *Chem. Eng. Prog.* 73 (1977) 76.

35 J.K. Mitchell, *Philadelphia J. Med. Sci.* 9 (1831) 36.

36 T. Graham, *Philos. Mag.* 32 (1866) 401.

37 W.J. Koros, in: R.W. Baker, E.L. Cussler, W. Eykamp, W.J. Koros, R.L. Riley (Eds.), *Membrane Separation Systems*, Noyes Data Corporation, Park Ridge, NJ, 1991, pp. 189–241.

38 W. Eykamp, in: R.H. Perry, D. Green (Eds.), *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, seventh ed., McGraw Hill, New York, 1997, pp. 37–39, chap. 22.

39 Adhikari, S.; Fernando, S. Hydrogen membrane separation techniques. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 875–881, doi:10.1021/ie0506441

40 Li, P.; Wang, Z.; Qiao, Z.; Liu, Y.; Cao, X.; Li, W.; Wang, J.; Wang, S. Recent developments in membranes for efficient hydrogen purification. *J. Membr. Sci.* 2015, 495, 130–168, doi:10.1016/j.memsci.2015.08.010.

41 Lu, G.Q.; Diniz Da Costa, J.C.; 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 Interface Sci.* 2007, 314, 589–603, doi:10.1016/j.jcis.2007.05.067.

42 Ockwig, N.W.; Nenoff, T.M. Membranes for hydrogen separation. *Chem. Rev.* 2007, 107, 4078–4110, doi:10.1021/cr0501792.

43 Yampolskii, Y.; Ryzhikh, V. Polymeric membrane materials for hydrogen separation. In *Hydrogen Production, Separation and Purification for Energy*; Basile, A., Dalena, F., Tong, J., Nejat Veziroglu, T., Eds.; Institution of Engineering and Technology: London, UK, 2017; pp. 319–341, ISBN 9781785611001.

- 44 Zornoza, B., Casado, C., & Navajas, A. (2013). Advances in Hydrogen Separation and Purification with Membrane Technology. *Renewable Hydrogen Technologies*, 247–259.
- 45 J.C. Diniz da Costa, G.Q. Lu, V. Rudolph, Y.S. Lin, *J. Membr. Sci.* 198 (2002) 9–21.
- 46 R.M. de Vos, H. Verweij, *J. Membr. Sci.* 143 (1998) 37–51.
- 47 Wipf, H. *Phys. Scr.* 2001, T94, 43.
- 48 Lewis, F. A. *Pure Appl. Chem.* 1990, 62.
- 49 Peterson, N.L. (1960), *Diffusion in Refractory Metals*, WADD Technical Report, 60–793.
- 50 Hara S, Sakaki K, Itoh N, Kimura H-M, Asami K, Inoue A. An amorphous alloy membrane without noble metals for gaseous hydrogen separation. *J Memb Sci* 2000;164:289–94. doi:10.1016/S0376-7388(99)00192-1
- 51 Yamaura S, Sakurai M, Hasegawa M, Wakoh K, Shimpo Y, Nishida M, et al. Hydrogen permeation and structural features of melt-spun Ni–Nb–Zr amorphous alloys. *Acta Mater* 2005;53:3703–11. doi:10.1016/j.actamat.2005.04.023.
- 52 Dolan M, Dave N, Morpeth L, Donelson R, Liang D, Kellam M, et al. Ni-based amorphous alloy membranes for hydrogen separation at 400°C. *J Memb Sci* 2009;326:549–55. doi:10.1016/j.memsci.2008.10.030
- 53 Phair JW, Donelson R. Developments and Design of Novel (Non-PalladiumBased) Metal Membranes for Hydrogen Separation. *Ind Eng Chem Res* 2006;45:5657–74. doi:10.1021/ie051333d.
- 54 Buxbaum RE, Marker TL. Hydrogen transport through non-porous membranes of palladium-coated niobium, tantalum and vanadium. *J Memb Sci* 1993;85:29–38. doi:10.1016/0376-7388(93)85004-G.
- 55 Buxbaum RE, Kinney AB. Hydrogen Transport through Tubular Membranes of Palladium-Coated Tantalum and Niobium. *Ind Eng Chem Res* 1996;35:530–7. doi:10.1021/ie950105o.
- 56 Dolan MD. Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation. *J Memb Sci* 2010;362:12–28. doi:10.1016/j.memsci.2010.06.068.
- 57 Bair J, Asle Zaem M, Tonks M. A review on hydride precipitation in zirconium alloys. *J Nucl Mater* 2015;466:12–20.
- 58 Nishimura C, Komaki M, Amano M. HYDROGEN PERMEATION CHARACTERISTICS OF VANADIUM-NICKEL ALLOYS. *Mater Trans Jim* 1991;32:501–7.
- 59 Dolan MD, Song G, Liang D, Kellam ME, Chandra D, Lamb JH. Hydrogen transport through V85Ni10M5 alloy membranes. *J Memb Sci* 2011;373:14–19. doi:10.1016/j.memsci.2011.02.028.

- 60 Amano M, Komaki M, Nishimura C. Hydrogen permeation characteristics of palladium-plated V-Ni alloy membranes. *J Less Common Met* 1991;172 174:727–31. doi:10.1016/0022-5088(91)90196-B.
- 61 Yukawa H, Nambu T, Matsumoto Y. V–W alloy membranes for hydrogen purification. *J Alloys Compd* 2011;509:S881–4. doi:10.1016/j.jallcom.2010.09.161.
- 62 Ozaki T, Zhang Y, Komaki M, Nishimura C. Hydrogen permeation characteristics of V–Ni–Al alloys. *Int J Hydrogen Energy* 2003;28:1229–35. doi:10.1016/S0360-3199(02)00251-3.
- 63 Dolan MD, Dave NC, Ilyushechkin AY, Morpeth LD, McLennan KG. Composition and operation of hydrogen-selective amorphous alloy membranes. *J Memb Sci* 2006;285:30–55. doi:10.1016/j.memsci.2006.09.014.
- 64 Tosti S, Supported and laminated Pd-based metallic membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003. 28 (12): 1445–1454
- 65 Uemiya S, Brief review of steam reforming using a metal membrane reactor. *Topics in Catalysis*, 2004. 29 (1): 79–84.
- 66 Kanzaki H., *J. Phys. Chem. Solids*, 2, 24 (1957);
- 67 Khaldeev G V and Gogel V K 1987 Physical and corrosion-electrochemical properties of the niobium hydrogen system *Russ. Chem. Rev;*
- 68 QiZh., Völkl J., Lasser R., Wenzl H. *J. Phys. (F): Metal Phys.*, 1983, v. 13, p. 2053;
- 69 Scott Lee Archer. Thermal and electrical Conductivities of high purity Tantalum. Iowa State University, Ames, Iowa, 1978.
- 70 S. Yun, S. Ted Oyama, Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: a review, *J. Membr. Sci.* 375 (2011) 28–45.
- 71 Alefeld, G., & Völkl, J. (Eds.). (1978). *Hydrogen in Metals II: Application-Oriented Properties*. Springer, 404. 28, 217-225.
- 72 Szafranski A.W., Baranowski B., *Phys. Stat. Sol.*, (a) 9, 435 (1972).
- 73 Serikpaeva A., Slamgalieva A, Ismagulova M.Sh., Majlina H.R. Panichkin V.A. (2020). Issledovanie dilatatsii niobievyyh membran. *Mezhdunarodnaja nauchno-prakticheskaja konferencija «Satpaevskie chtenija»*, Tom 1, 644-649. Almaty, KazNITU.
- 74 Fromm E., Gebhard E. (1976). *Gase und Kohlenstoff in Metallen*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York. 126-135, 474.
- 75 G. Alefeld and J. Volkl, eds., *Hydrogen in Metals I*, *Topics in Applied Physics*, Vol. 28, Springer-Verlag, Berlin, 1978;
- 76 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-Bruevich, 2017;
- 77 Frolov V.V. *F91 Chemistry: Study. Manual for mechanical engineering specialist*. Universities.-3rd ed., Rev. and add. —M.: Higher school, 1986. —336 p;

78 Alexander Panichkin, Axaule Mamayeva, Aidar Kenzhegulov, Balzhan Kshibekova, Zhanar Karboz. (2020). Evaluation of Niobium and Tantalum-Based Materials of the Hydrogen-Permeability Membranes for the Degree of Deformation and the Optimal Temperature Range of Exploitation. *Sys Rev Pharm*, 11(12):2227-2236.

79 L. D. Landau and E. M. Lifshitz. (1964). *Statisticheskaya fizika* (Statistical Physics), Fizmatgiz.

80 Yu. M. SMIRNOV and V. A. FINKEL' Physico-technical Institute, Academy of Sciences, Ukr. S. S. R. Submitted to JETP editor May 26, 1965 *J. Exptl. Theoret. Phys. (U.S.S.R.)* 49, 1077-1082 (October, 1965)

81 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

82 Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. *Итоги науки и техники. Серия «Металловедение и термическая обработка»*. - М.: Наука, 1989. - Т. 23. - 221 с.

Приложение А

Вычисление концентрации водорода в тантале с помощью математической программы Matlab

```
1 function Ta450
2     clc
3     close all
4     t=450;% temperature, C
5     cmin=1e-3;cmax=29;
6     pspan=logspace(-3,4);
7     figure(1);semilogx(pspan,fun(pspan,cmax,t),pspan,zeros(length(pspan)),'r'),grid
8     xlabel('\it{p} (mm Hg)')
9     title('\it{F}(\it{c})');%graph of F(p,c,t) at fixed c=cmax and given t
10    pmax=fzero(@(x) fun(x,cmax,t),[1e-3 1e4]);
11    fprintf('pmax = %f mm Hg\n',pmax)
12    p=logspace(-3,log10(pmax));
13    c=arrayfun(@(u) fzero(@(x) fun(u,x,t),[cmin cmax]),p);
14    figure(2);loglog(p,c),grid,xlabel('\it{p} (mm Hg)')
15    ylabel('\it{c} (% atm)')
16    title(['Isoterm \it{t} = ',num2str(t),' C']);%graph of isoterm
17    p=1080;% pressure (mm Hg) within the interval 10^-3 < p < pmax
18    c=fzero(@(x) fun(p,x,t),[cmin cmax]);% c (% atm) corresponding to p
19    fprintf('p = %f mm Hg, c = %f percent atm\n',p,c)
20    end
```

Command Window

```
pmax = 1951.029030 mm Hg
p = 1080.000000 mm Hg, c = 25.783495 percent atm
```