

ТРАНСПОРТ ВОДОРОДА СКВОЗЬ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ V-Pd: ПОГРАНИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ, ДИФФУЗИЯ, ПРОНИЦАЕМОСТЬ

Е. Ю. Передистов, В. Н. Алимов, А. О. Буснюк, М. Е. Ноткин, А. И. Лившиц

Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций
им. проф. М. А. Бонч-Бруевича, Санкт-Петербург
euperedistov@yandex.ru

Экспериментально исследована зависимость плотности потока, j , проникающего через композитные мембраны Pd-(V- x Pd)-Pd, от температуры (в диапазоне 300–500 °С) при $x = 0$; 9,7 и 14,8 ат. %. Исследована наблюдаемая зависимость j от T для всех перечисленных сплавов. Найдена вероятность диссоциативного прилипания молекул H_2 к поверхности палладиевого покрытия в зависимости от температуры, для условий данного эксперимента. Найдены коэффициенты диффузии водорода в сплавах V- x Pd при $x = 9,7$ и 14,8 ат. % в диапазоне температур 300–500 °С. Даны примеры расчета композитных мембран Pd-(V-Pd)-Pd. Продемонстрирована существенная специфика, обусловленная быстрым транскристаллическим переносом водорода в разупорядоченных сплавах замещения V-Pd и существенной ролью диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхностях мембран.

Введение

Коммерчески доступные мембраны для выделения водорода из газовых смесей обычно делаются из сплавов палладия. Как альтернатива сплавам палладия в качестве материала водородопроницаемых мембран рассматриваются металлы 5 группы, в которых транскристаллический перенос водорода происходит на порядки быстрее при такой же 100%-ой селективности [1–4]. Столь высокая скорость транспорта водорода обусловлена тем, что в ОЦК решетках металлов 5 группы, атомы H обладают значительно более высокой подвижностью, чем в ГЦК решетке палладия и в этих металлах существенно выше растворимость водорода. Высокая растворимость водорода в металлах 5 группы приводит, однако, к ряду проблем. При рабочих давлениях (выше 0,1 МПа) и температурах (250–400 °С), концентрация растворенного водорода оказывается столь высокой, что происходит значительная дилатация материала и, как следствие, возникают проблемы его механической стабильности и, прежде всего, проблема герметичного соединения мембраны с конструкционными материалами (например, с аустенитной нержавеющей сталью).

Для снижения растворимости водорода в ванадии, были разработаны его сплавы замещения с палладием. Растворимость получившихся сплавов была изучена ранее и найдено влияния концентрации легирующего металла Pd на константу растворимости [5, 6, 20, 21]. В данной работе исследуется перенос водорода через композитные мембраны из указанных сплавов Pd-(V-Pd)-Pd.

1. Образцы

Образцы мембраны (рис. 1) из чистого V, а также из сплавов V-9,5Pd, V-14,8Pd, были изготовлены на основе бесшовных трубок длиной от 10 см, диаметром 0,6 см при толщине стенки от 190 до 250 мкм. Трубки из сплавов V-Pd с варьируемым содержанием палладия были покрыты двух-микронным слоем палладия с внешней и внутренней сторон [6]. При помощи аргоно-дуговой сварки оба конца такой трубки были соединены с трубками из нержавеющей стали (рис. 1). Один из концов этой конструкции был глухим и оставался свободным, а другой использовался для присоединения (сварного) образованной таким образом мембраны к установке. Такие мембранные образцы (рис. 1) поставлялись ООО «МЕВОДЭНА».

Мембрана вваривалась аргоно-дуговой сваркой в камеру, которая в свою очередь помещалась в термостат с автоматически регулируемой температурой и далее монтировалась на испытательном стенде. Газ подавался на внутреннюю сторону трубчатых мембран с помощью тонкой впускной трубки проходящей внутри трубчатой мембраны вплоть до ее глухого конца.



Рис. 1. Образец трубчатой мембраны из сплава V-Pd с палладиевым покрытием внешней и внутренней сторон

2. Особенности экспериментальной процедуры

В эксперименте для каждого мембранного образца наблюдались

(1) зависимость проникающего потока от входного давления водорода при температуре 400 °С (из этих изотерм, в частности, определялся коэффициент прилипания α при 400 °С).

(2) зависимость проникающего потока от температуры при постоянном давлении.

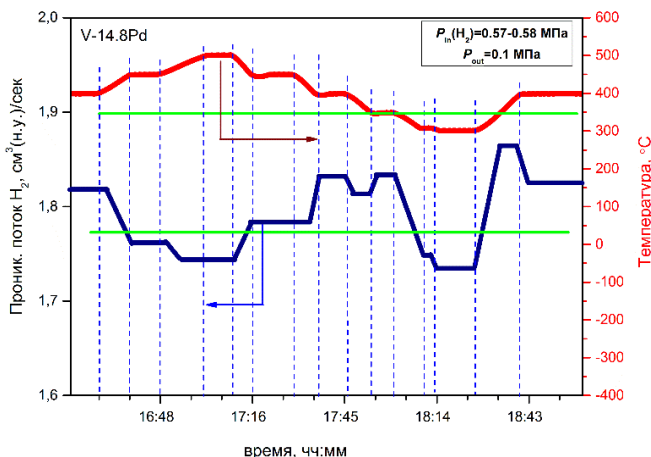


Рис. 2. Типичная наблюдаемая картина изменения проникающего потока с изменением температуры на примере образца из сплава V-14,8Pd

Таблица 1

Образцы и условия эксперимента

Образец	P_{in} , МПа	P_{out} , МПа
V	0,05	0,0003–0,0009
V-9,5Pd	0,102	0,00145
V-14,8Pd	0,58	0,1

Зависимость проникающего потока от температуры (п.2) определялась следующим образом (рис. 2). При изменении температуры давления на входной (P_{in}) и выходной (P_{out}) сторонах мембраны поддерживались постоянными. Их конкретные значения даны в табл. 1. Для каждого сплава входное давление, при котором снималась температурная зависимость, выбиралось из соображений максимальной точности и удобства измерений. Для чистого ванадия парциальное входное давление H_2 было ниже атмосферного (на входной стороне была смесь N_2 и H_2 при полном давлении 0,1 МПа). Для образцов из сплавов входное давление H_2 было равно или выше 0,1 МПа и при этом на входной стороне мембраны был чистый водород.

Температура изменялась с шагом 50 °С (рис. 2). Время выдержки после каждого изменения температуры было достаточным как для установления собственно температуры, так и проникающего потока. По прохождении всего цикла, устанавливалась исходная температура мембраны 400 °С и повторно снималась стандартная зависимость плотности проникающего потока водорода от давления, для того чтобы удостовериться в отсутствии изменений в проницаемости мембраны. Диапазон температур для исследуемых мембран на основе ванадия и сплава с содержанием палладия 14,8 ат. % составлял 300–500 °С, для сплава с содержанием палладия 9,8 ат. % – 350–550 °С.

3. Результаты экспериментов с мембраной Pd-V-Pd и их обсуждение

Прежде всего, **определим цель** экспериментов с чистым ванадием. Разумеется, в серии экспериментальных данных со сплавами, в которых варьируется содержание легирующего элемента, естественно представить и данные для чистого металла в качестве реперного образца. Однако в данном случае стояла и более конкретная задача.

Как будет показано ниже, в случае мембран из ванадия и его сплавов специфически велика роль кинетики диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности и это даже несмотря на то, что поверхность покрыта палладием. Соответственно, для адекватного анализа данных мембранных экспериментов необходимо знание кинетических коэффициентов, определяющих скорость процессов на поверхности, например, в нашем описании это вероятность диссоциативного прилипания молекул H_2 к палладиевому покрытию α , которая должна быть определена при разных T в конкретных условиях мембранного эксперимента. В частности, это необходимо для того, чтобы из наших мембранных экспериментов найти коэффициент диффузии $D(T)$ для сплавов ванадия.

Определение $\alpha(T)$ именно в экспериментах с чистым ванадием возможно потому, что для V во всем интересующем нас диапазоне температур известна не только растворимость водорода (она найдена нами и для сплавов V-Pd [5, 6]), но и коэффициент диффузии $D(T)$ (по крайней мере для разбавленного раствора H в V). Соответственно, известна температурная зависимость скорости транскристаллического переноса водорода в ванадии, а, следовательно, можно разделить вклады в величину установившегося проникающего потока процессов на поверхности и транскристаллического переноса и в результате найти $\alpha(T)$.

3.1. Температурная зависимость проникающего потока

На рис. 3 представлена экспериментальная зависимость плотности проникающего водорода, j , от температуры при $P_{in} = 0,05$ МПа и $P_{out} = 0,00013$ МПа. Для сравнения представлена (—) плотность потока $j(T)$, проникающего через ту же мембрану при тех же условиях, рассчитанная так, как это обычно делается для типичного мембранного эксперимента;

$$j = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}}{L_V} S_V D_V \quad (1)$$

т. е. в предположении, что (А) транспорт водорода через композитную мембрану Pd-V-Pd полностью определяется транскристаллическим переносом через основной материал мембраны ванадий (т. е. что вклады палладиевого покрытия и диссоциативно-ассоциативных процессов на границе палладиевого покрытия с газом – пренебрежимы) и (Б) выполняется закон Сивертса. Для расчета было принято $D_V = 3,5 \cdot 10^{-4} \exp(-4807(\text{Дж/моль})/RT)$ $\text{см}^2/\text{с}$, $S_V = 1,47 \cdot 10^{17} \exp(32646(\text{Дж/моль})/RT)$ атомH/($\text{см}^3 \text{Па}^{0,5}$) [7], $P_{in} = 0,05$ МПа, $P_{out} = 0,00013$ МПа и $L_V = 189$ мкм.

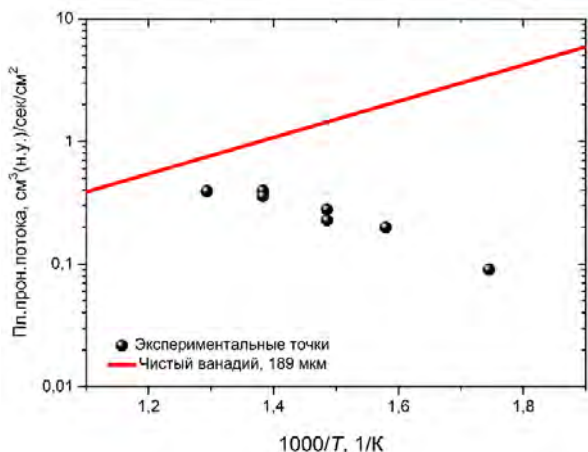


Рис. 3. Температурная зависимость плотности потока, проникающего сквозь композитную мембрану Pd-V-Pd при постоянных входном и выходном давлениях ($P_{in} = 0,05$ МПа, $P_{out} = 0,00013$ МПа). ● – экспериментальные данные, — – расчет для ванадиевой (без покрытия) мембраны толщиной 189 мкм при пренебрежимом вкладе диссоциативно-ассоциативных процессов на границе

Как можно видеть (рис. 3), предположение о том, что транскристаллическая диффузия через основной материал мембраны (ванадий) является лимитирующей стадией, находится в очевидном несоответствии с экспериментальными данными. Указанное несоответствие означает, что, в отличие от типичных мембранных экспериментов, в данном случае существенную роль играет не только транскристаллическая диффузия через основной материал, но и другие процессы, участвующие в переносе водорода через мембрану Pd-V-Pd.

Поток водорода сквозь композитную мембрану Pd-V-Pd с учетом *диссоциативно-ассоциативных процессов* на входной и выходной поверхностях мембраны описывается уравнением [8, 9]:

$$P_{in} = \frac{j}{Z_{H_2}} \left[\frac{1}{\alpha_{in}} + \left(\sqrt{\frac{1}{\alpha_{out}} + \frac{Z_{H_2}}{j} P_{out}} + \sqrt{4Z_{H_2}j} \left(\frac{2L_{Pd}}{S_{Pd}D_{Pd}} + \frac{L_V}{S_V D_V} \right) \right)^2 \right] \quad (2)$$

где P_{in} , P_{out} – давления на входной и выходной поверхностях мембраны, α_{in} , α_{out} – вероятности диссоциативного прилипания молекул H_2 к палладиевому покрытию на входной и выходной поверхностях мембраны, Z_{H_2} – газокинетический коэффициент, j – поток водорода, S_V , D_V – константа растворимости и коэффициент диффузии водорода в ванадии, S_{Pd} , D_{Pd} – то же для палладия, L_V , L_{Pd} – толщины слоев V и Pd (последних два).

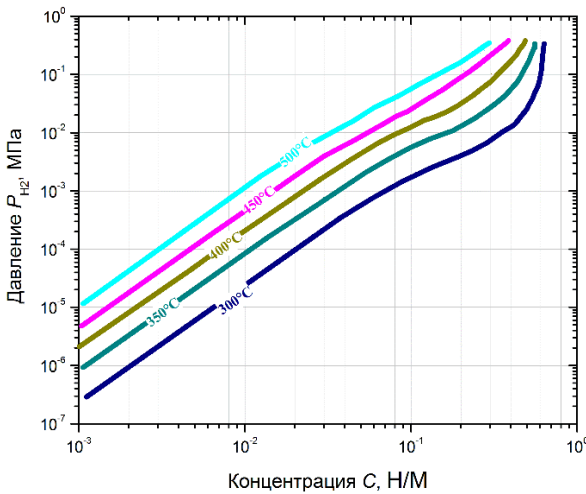


Рис. 4. Семейство PCT -зависимостей для растворимости водорода в чистом ванадии при 300, 350, 400, 450 и 500 °С [7]

Ур-е (2) справедливо для разбавленных растворов [8, 9], когда выполняется закон Сивертса и коэффициент диффузии H не зависит от концентрации. Применение ур-я (2) к нашему эксперименту с ванадиевой мембраной тем не менее представляется допустимым, поскольку в исследуемом диапазоне T ($T \geq 300$ °С) и P ($P_{in} = 0,05$ МПа) отступления от закона Сивертса невелики (рис. 4) и вплоть до $H/M \approx 0,5$ не наблюдается существенной зависимости Dv от C [10] (дополнительные аргументы в пользу последнего приведены ниже).

Из уравнения (2) следует, что на плотность проникающего потока могут влиять три фактора:

- а) вероятности диссоциативного прилипания α_{in} и α_{out} к входной и выходной поверхностям,
- б) транскристаллическая диффузия через палладиевое покрытие входной и выходной поверхностей,
- в) транскристаллическая диффузия через основной материал мембраны (ванадий).

Рассмотрим влияние каждого из этих факторов в отдельности и сравним с полученными экспериментальными данными (они еще раз представлены на рис. 5). Все расчеты будем приводить при тех же значениях входного и выходного давлений, что и в эксперименте.

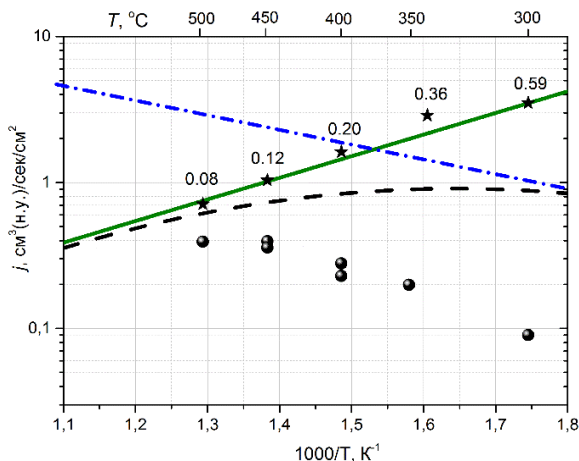


Рис. 5. Температурная зависимость плотности проникающего потока H_2 при $P_{in} = 0,05$ МПа и $P_{out} = 0,00013$ МПа: ● – экспериментальные значения для композитной мембраны Pd-V-Pd ($L_V = 189$ мкм, $L_{Pd} = 189$ мкм); расчет для ванадиевой мембраны толщиной 189 мкм без покрытия при пренебрежимом вкладе диссоциативно-ассоциативных процессов: — — — в предположении о растворимости по закону Сивертса, ★ – с учетом PCT-данных для системы H_2 -V; — — — расчет для палладиевой мембраны толщиной 4 мкм (2×2 мкм) при пренебрежимом вкладе диссоциативно-ассоциативных процессов; — — — расчет для композитной мембраны Pd-V-Pd ($L_V = 189$ мкм, $L_{Pd} = 2$ мкм) при пренебрежимом вкладе диссоциативно-ассоциативных процессов

Прежде всего, на рис. 5 красной линией (см. рис. 3, красная линия) представлены результаты расчетов, соответствующих случаю, когда лимитирующим процессом является транскристаллическая диффузия через основной материал мембраны (ванадий). Но здесь представлены также и более точные значения (черные звездочки), которые получаются, если эти расчеты делаются не на основании закона Сивертса (т. е. по формуле (1)), а на основании реальных PCT-зависимостей для растворимости водорода, которые все-таки отклоняются от закона Сивертса при $P_{in} = 0,05$ МПа и тем сильнее, чем ниже T (рис. 4). Соответственно, в этом случае $j(T)$ находится непосредственно из закона Фика:

$$j = \frac{1}{2} \frac{C_{e\ in} - C_{e\ out}}{L_V} D_V \quad (3)$$

где $C_{e\ in}$ и $C_{e\ out}$ равновесные концентрации H на входной и выходной сторонах, которые находятся непосредственно из PCT-данных (рис. 4). Разность концентраций $C_{e\ in} - C_{e\ out}$ в единицах Н/М дана на рис. 5 цифрами. В этих расчетах, как и прежде, мы, в соответствии с работами [10–12], полагали, что коэффициент диффузии водорода в ванадии D_V не изменяется заметно при повышении концентрации растворенного водорода (вплоть до значений $H/M \approx 0,5$) по сравнению с D_V для разбавленного раствора.

Если предположить, как мы это до сих пор делали, что вклад пограничных диссоциативно-ассоциативных процессов (п. А) в транспорт водорода через композитную мембрану пренебрежимо мал (т. е. если достаточно велики α_{in} и α_{out}), уравнение (2) можно упростить, и проникающий поток в этом случае может быть выражен в явном виде:

$$j_{V+Pd} = 0,5 \frac{\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}}{\frac{L_V}{S_V D_V} + 2 \frac{L_{Pd}}{S_{Pd} D_{Pd}}} \approx \min \begin{cases} j_V = (\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}) \frac{S_V D_V}{L_V} \\ j_{Pd} = (\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}) \frac{S_{Pd} D_{Pd}}{2L_{Pd}} \end{cases} \quad (4)$$

Если уравнение (4) справедливо, из того факта, что экспериментальная температурная зависимость $j(T)$ столь сильно отличается от расчетной для ванадия (рис. 3, 5, красные линии), следует, что лимитирующей стадией процесса проникновения водорода через композитную мембрану является транскристаллическая диффузия через палладиевое покрытие. В таком случае, согласно соотношению (4), наблюдаемый проникающий поток должен быть близок к потоку через палладиевую мембрану, толщина которой равна $2L_{Pd}$ (нижняя строчка приближенного равенства в соотношении (4)):

$$j_{Pd} \approx (\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}) \frac{S_{Pd} D_{Pd}}{2L_{Pd}} \quad (5)$$

Проверим, так ли это. Температурная зависимость плотности потока через палладиевую мембрану построена для $2L_{Pd} = 4$ мкм на (рис. 5) при $S_{Pd} D_{Pd} = 2,7 \cdot 10^{16} \cdot \exp\left(-\frac{14000}{RT}\right) \left[\frac{\text{Дж}}{\text{грамм-атом} \cdot \text{Т}}\right]$ [7]. Можно видеть, что плотность потока j_{Pd} через палладиевую мембрану (синяя линия), толщина которой равна толщине покрытия ($2L_{Pd} = 4$ мкм):

(А) существенно (при более низких T на порядок и более) превосходит экспериментальную величину для композитной мембраны Pd-V-Pd,

(Б) сравнима с плотностью потока через ванадиевую мембрану, толщина которой равна толщине слоя V ($L_V = 189$ мкм) в мембране Pd-V-Pd при пренебрежимом вкладе диссоциативно-ассоциативных процессов (красная линия).

На основании п. А мы должны заключить, что предположение о том, что лимитирующей стадией процесса проникновения водорода через композитную мембрану является транскристаллическая диффузия через палладиевое покрытие – не соответствует реальности. Однако из п. Б следует, что вкладом палладиевого покрытия отнюдь нельзя пренебрегать. Соответственно, на рис. 5 представлен поток $j(T)$ через композитную мембрану Pd-V-Pd, рассчитанный по формуле (4), т. е. с учетом как транскристаллической диффузии через палладиевое покрытие, так и через основной материал (V), но по-прежнему в предположении о пренебрежимой роли диссоциативно-ассоциативных процессов (пунктирная линия). Как и следовало ожидать, этот расчетный поток все-таки существенно превосходит экспериментально наблюдаемый поток и его температурная зависимость существенно иная. Из этого вы-

текает, что диссоциативно ассоциативными процессами на поверхности отнюдь нельзя пренебрегать в рамках данной задачи и это особенно касается зависимости проницаемости от T .

С другой стороны, тот факт, что диссоциативно-ассоциативные процессы на поверхности дают существенный вклад, означает, что кинетика этих процессов может быть исследована в рамках нашего мембранного эксперимента с достаточной точностью. Конкретно, из экспериментальных данных для потока, проникающего через композитную мембрану Pd-V-Pd с помощью ур-я (2), могут быть найдены температурные зависимости для коэффициентов прилипания α_{in} и α_{out} , что и является основной целью экспериментов с мембраной на основе чистого ванадия.

3.2. Зависимость проникающего потока от давления при 400 °С

Изотерма $j_{400\text{ °С}}$ наблюдалась в двух диапазонах входного давления H_2 :

$0,001 \text{ МПа} > P_{in} < 0,1 \text{ МПа}$ и $0,1 \text{ МПа} > P_{in} < 1,15 \text{ МПа}$. В первом случае выходное давление было $P_{out} = 0,001 \text{ МПа}$, а на вход при давлении $0,1 \text{ МПа}$ подавалась смесь $\text{N}_2 + \text{H}_2$, в которой доля H_2 регулировалась от 0 до 100 %. Во втором случае на вход подавался чистый водород, а выходное давление было $P_{out} \approx 0,1 \text{ МПа}$. Результаты этого эксперимента представлены на рис. 6 в координатах $j_{400\text{ °С}} \text{ vs } (\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}})$, спрямляющих изотерму проникающего потока в том случае, когда несущественна роль процессов на поверхности (ур-ие (4)).

Экспериментальная изотерма дает еще одно наглядное свидетельство существенной роли диссоциативно-ассоциативных процессов в переносе водорода через мембрану Pd-V-Pd. Действительно, во-первых изотерма отнюдь не спрямляется в координатах $j_{400\text{ °С}} \text{ vs } (\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}})$, по крайней мере, в области низких давлений (звездочки). Во-вторых, значения $j_{400\text{ °С}}$ для одних и тех же значений разности $\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}$, полученные в разных диапазонах P_{in} , образуют две ветви, тогда как, если процессы на поверхности несущественны (ур-е (4)), эти значения должны совпадать. Такое поведение согласуется с теоретическими представлениями [7, 11]: при одном и том же значении разности $\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}$ диссоциативно-ассоциативные процессы на поверхности влияют на проникающий поток тем сильнее, чем ниже давление, что и приводит к разделению экспериментальной изотермы на две ветви.

Заметим также, что в области высоких давлений (верхняя ветвь на рис. 6) концентрация H в V становится очень высокой: она ненамного ниже равновесной концентрации, которая при $P_{in} = 1,15 \text{ МПа}$ достигает $\text{H/M} = 0,52$ (рис. 4, 6). При этом достигаются весьма высокие плотности проникающего потока, которые не могли бы быть получены, если бы коэффициент диффузии H в V существенно падал с ростом концентрации H (как, например, в работе Юкавы и др [13, 19], где утверждается, что подвижность водорода с ростом его концентрации в Nb падает более, чем в 3 раза). Ниже мы еще вернемся к этому вопросу.

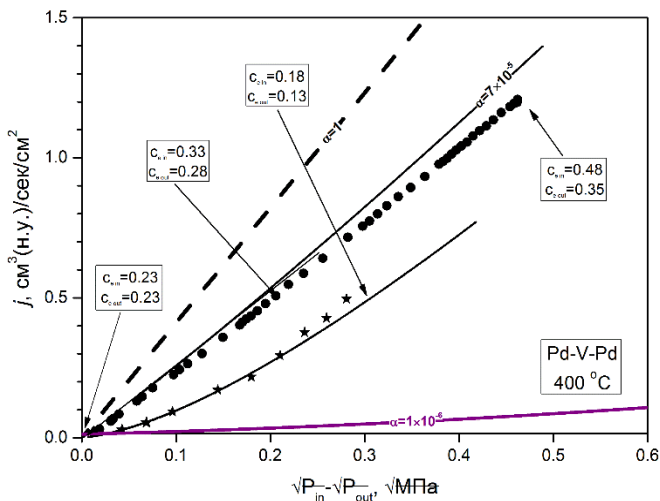


Рис. 6. Изотерма $j_{400\text{ }^{\circ}\text{C}}(\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}})$. ★ – $0,001\text{ МПа} > P_{in} > 0,1\text{ МПа}$ и $P_{out} \approx 0,1\text{ МПа}$, ● – $0,1\text{ МПа} > P_{in} > 1,15\text{ МПа}$, $P_{out} \approx 0,1\text{ МПа}$, — — — аппроксимация ур-ем (6) при $\alpha_{400\text{ }^{\circ}\text{C}} = 7 \cdot 10^{-5}$. — — — аппроксимация ур-ем (6) при значении $\alpha_{400\text{ }^{\circ}\text{C}} = 1$, — — — аппроксимация ур-ем (6) при значении $\alpha_{400\text{ }^{\circ}\text{C}} = 1 \cdot 10^{-6}$. Указаны некоторые значения равновесных концентраций растворенного водорода в V, соответствующие входному ($C_{e\text{ in}}$) и выходному ($C_{e\text{ out}}$) давлениям H_2

3.3. Определение вероятности диссоциативного прилипания молекул H_2 к поверхности палладиевого покрытия в зависимости от T и P

Поскольку в нашем эксперименте обе поверхности мембраны контактируют с чистым водородом, естественно полагать, что вероятности прилипания молекул H_2 к входной и выходной поверхностям – одинаковые: $\alpha_{in} = \alpha_{out} = \alpha$. При этом ур-е (2) переходит в

$$P_{in} = \frac{j}{Z_{\text{H}_2}} \left[\frac{1}{\alpha} + \left(\sqrt{\frac{1}{\alpha} + \frac{Z_{\text{H}_2}}{j} P_{out}} + \sqrt{4Z_{\text{H}_2} j \left(\frac{2L_{\text{Pd}}}{S_{\text{Pd}} D_{\text{Pd}}} + \frac{L_{\text{V}}}{S_{\text{V}} D_{\text{V}}} \right)} \right)^2 \right] \quad (6)$$

Вероятность диссоциативного прилипания молекул H_2 к палладиевому покрытию α найдем следующим образом.

(А) Значения α для каждой температуры получим из экспериментального значения проникающего потока (рис. 5) с помощью уравнения (6). Найденные таким образом значения α даны в табл. 2 и представлены на рис. 7. В ур-ии (6) было принято $S_{\text{V}} = 1,47 \cdot 10^{17} \exp(32646(\text{Дж/моль})/RT)$ атомн/(см³Па^{0,5}) [7], $D_{\text{V}} = 3,5 \cdot 10^{-4} \exp(-20100(\text{Дж/моль})/RT)$ см²/с [7], $S_{\text{Pd}} = 4,45 \cdot 10^{17} \exp(10157(\text{Дж/моль})/RT)$ атомн/(см³Па^{0,5}) [3], $D_{\text{Pd}} = 5,25 \cdot 10^{-3} \exp(-24077(\text{Дж/моль})/RT)$ см²/с [7], $L_{\text{V}} = 189$ мкм, $L_{\text{Pd}} = 2$ мкм.

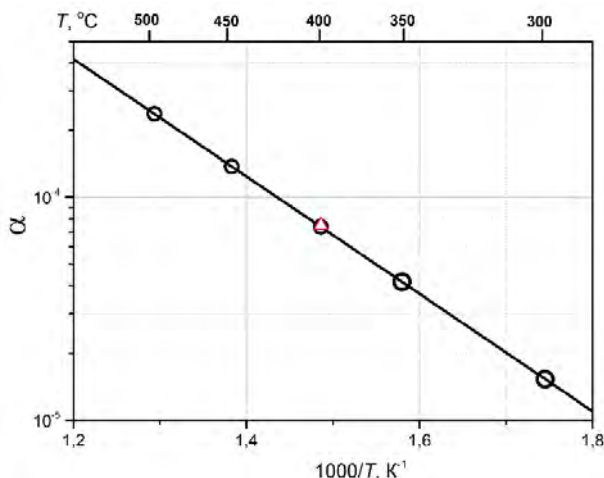


Рис. 7. Вероятность диссоциативного прилипания молекул H_2 к палладиевому покрытию в условиях эксперимента. Данные получены с помощью соотношения (6): \circ – из температурной зависимости проникающего потока $j(T)$ (рис. 5); Δ – из изотермы проникающего потока $j_{400\text{ }^\circ\text{C}}(\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}})$ (рис. 6)

Таблица 2

Данные для композитной мембраны Pd-V-Pd. Второе значение для α при 400 °C (помечено звездочкой) получено из изотермы, представленной на рис. 6

$T, ^\circ\text{C}$	S_v Н/см ³ /√Па	D_v см ² /сек	S_{Pd} Н/см ³ /√Па	D_{Pd} см ² /сек	α	$C_{e\text{ in}}$ Н/М	$C_{e\text{ out}}$ Н/М
500	$2,8 \cdot 10^{19}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{18}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,096	0,012
450	$3,97 \cdot 10^{19}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{18}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,12	0,014
400	$5,97 \cdot 10^{19}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{18}$	$6,96 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	0,21	0,022
					$7 \cdot 10^{-5*}$		
350	$9,6 \cdot 10^{19}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{18}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	0,36	0,033
300	$1,66 \cdot 10^{19}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{18}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,49	0,066

(Б) Значение α при 400 °C найдем также из условия, что с этим значением уравнение (6) дает наилучшую аппроксимацию ветви экспериментальной изотермы (рис. 6), соответствующей низкому входному давлению (звездочки), где, как было сказано, диссоциативно-ассоциативные процессы на поверхности влияют наиболее сильно. Наилучшее приближение (сплошная линия, рис. 6) получается при значении $\alpha_{400\text{ }^\circ\text{C}} = 7 \cdot 10^{-5}$. На рис. 6 также дано приближение с $\alpha_{400\text{ }^\circ\text{C}} = 1$ и $\alpha_{400\text{ }^\circ\text{C}} = 1 \cdot 10^{-6}$. Найденное значение $\alpha_{400\text{ }^\circ\text{C}}$ практически совпадает с полученным из температурной зависимости (табл. 2, рис. 7).

Заметим, что приближение ур-ем (6) с найденным значением $\alpha_{400\text{ }^\circ\text{C}}$ при высоких давлениях несколько отклоняется от экспериментальных данных. Это, как нам представляется, является следствием приближения концентраций

растворенного водорода, C , (рис. 6) к их предельным значениям (рис. 4), когда рост C с ростом P становится слабее, чем по закону $C \propto \sqrt{P}$ (рис. 4).

Тем не менее, в рамках точности соотношения (6), предполагающего выполнение закона Сивертса, это соотношение удовлетворительно описывает экспериментальную изотерму $j_{400^\circ\text{C}}(\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}})$ (рис. 6) в широкой (несколько порядков) области давлений P_{in} с помощью *одного и того же значения* α , из чего можно заключить, что α не зависит от давления H_2 по крайней мере в первом приближении.

Как можно было ожидать, представленная на рис. 6 и в табл. 2 зависимость α от T описывается экспоненциальным законом

$$\alpha(T) = 0,6 \exp\left(-\frac{50200 \text{ Дж/моль}}{RT}\right). \quad (7)$$

С таким $\alpha(T)$ уравнение (6) дает аппроксимацию экспериментальной температурной зависимости проникающего потока, представленную на рис. 8 (на котором еще раз в несколько расширенном температурном диапазоне представлены некоторые данные с рис. 5). Рис. 8 иллюстрирует, роль кинетики ассоциативно-диссоциативных процессов на поверхности палладиевого покрытия в переносе водорода через мембрану Pd-V-Pd. Как можно видеть, величина коэффициента прилипания – существенна при всех экспериментально исследованных температурах, а при $T < 400^\circ\text{C}$ величина α определяет проникающий поток. И наоборот, рис. 8 демонстрирует, что в области более высоких температур проникающий поток практически полностью определялся бы транскристаллической диффузией через ванадиевую основу композитной

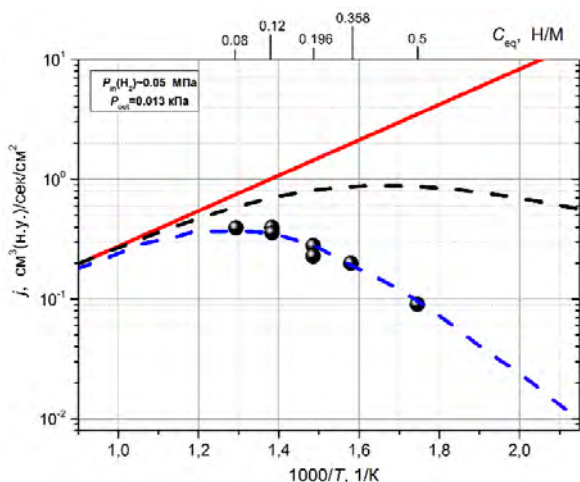


Рис. 8. Температурная зависимость плотности потока H_2 , проникающего через мембрану при $P_{in} = 0,05$ МПа и $P_{out} = 0,00013$ МПа: ● – экспериментальные значения для композитной мембраны Pd-V-Pd ($L_V = 189$ мкм, $L_{Pd} = 2$ мкм), — — — расчет для той же мембраны с учетом диссоциативно-ассоциативных процессов на палладиевом покрытии (ур-ие (7)). — — — расчет для ванадиевой мембраны толщиной 189 мкм без покрытия и — — — с палладиевым покрытием каждой стороны толщиной 2 мкм при пренебрежимом вкладе диссоциативно-ассоциативных процессов

мембраны Pd-V-Pd (в реальности повышение температуры, однако, ограничено термостабильностью палладиевого покрытия).

3.4. Обсуждение результатов по кинетике диссоциативно-ассоциативного прилипания молекул H_2 к поверхности палладиевого покрытия

Вероятность диссоциативной абсорбции молекул водорода к палладию α определялась в ряде специальных работ в условиях сверхвысокого вакуума и контролируемой поверхности [8, 14–19]. Как было сказано выше, абсорбция молекул H_2 в поликристаллический палладий с атомно-чистой поверхностью происходит с вероятностью α , не зависящей от T и близкой к 1 [9, 17]. Наличие как «естественных» примесей на недоочищенной поверхности, так и монослойного покрытия неметаллическими примесями (S, C), контролируемо осажденными на предварительно очищенную поверхность, приводит к снижению α на порядки величины и появлению экспоненциальной зависимости α от T (рис. 9) [14–18]. Хотя условия нашего эксперимента существенно отличаются от условий специальных опытов в сверхвысоком вакууме, наблюдаемая кинетика диссоциативного прилипания H_2 к палладию (рис. 9) оказывается достаточно похожей как по масштабу величины α , так и по зависимости α от T . Соответственно, можно предполагать, что поверхность палладиевого покрытия, после ее очистки нагревом в O_2 остается в условиях нашего эксперимента покрытой монослоем неметаллической примесей.

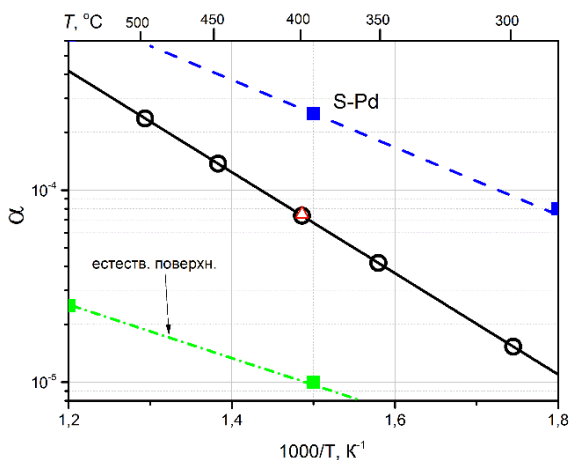


Рис. 9. Вероятность диссоциативного прилипания молекул H_2 к палладиевому покрытию. \circ , Δ – в условиях данного эксперимента после активации в O_2 и в условиях сверхвысокого вакуума; \blacksquare – в случае «естественной» поверхности, полученной нагревом до $500\text{ }^\circ\text{C}$ (без использования O_2) [14–18], \blacksquare – в случае поверхности покрытой монослоем S [14–18]

Относительно состава этих примесей можно уверенно утверждать, что среди них отсутствует O: на поверхности палладия кислород в имеющемся у нас огромном избытке H_2 немедленно образует H_2O и десорбируется [14–18]. Наиболее вероятным представляется, что основную роль играет углерод, ко-

торый, как правило, наблюдается при анализе химического состава недоочищенной металлической поверхности, а конкретно *в случае палладия* именно глубокая контролируемая декарбонизация нагревом в O_2 при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в условиях сверхвысокого вакуума приводит к получению чистой поверхности и $\alpha \approx 1$ [14–18]. В нашем эксперименте первичная и повторная (например, после перерыва в работе) активация палладиевого покрытия (рост α) также достигается нагревом в атмосфере O_2 , т. е. стандартным методом удаления углеродных загрязнений.

Заметим, что низкий (по сравнению с $\alpha \approx 1$) коэффициент прилипания, можно было бы связывать с водородом, который при нашем высоком давлении H_2 , казалось бы, мог образовывать плотный адсорбированный слой, блокирующий дальнейший процесс диссоциативной абсорбции H_2 из газовой фазы. Это именно так бы и было в случае атомно-чистой поверхности палладия, для которой энтальпия диссоциативной хемосорбции водорода превосходит $83,6\text{ кДж/моль}$ (т. е. почти в 3 раза выше, чем энтальпия растворения водорода в ванадии при том, что концентрация адсорбированного водорода в ванадии достигает в наших экспериментах значений Н/М сравнимых с 1, рис. 8). Но в таком случае α должно было бы неизбежно зависеть от давления H_2 , чего, согласно сказанному в предыдущем разделе, не наблюдается, при том, что в нашем эксперименте давление меняется на порядки величины. Из этого следует, что на поверхности металла, пассивированной неметаллическими примесями, радикально снижается также и энергия связи адсорбированных атомов H (а не только коэффициент диссоциативного прилипания молекул H_2 , α) [9, 14–16, 20]. С практической же точки зрения, только благодаря таким свойствам поверхности палладия, возможно достижение тех плотностей проникающего потока (несколько $\text{см}^3(\text{н.у.})/(\text{см}^2\cdot\text{сек})$), которые наблюдаются в экспериментах с мембранами Pd-V-Pd (рис. 6, [9, 14, 15]).

Тот факт, что при очень разных условиях на реальной поверхности палладия α имеет значения, лежащие в пределах одного порядка величины (рис. 9), дает основания полагать, что найденный для наших условий коэффициент прилипания (рис. 7) имеет *характерный масштаб*, который сохранится и при других условиях. Этот масштаб в области рабочих температур композитных мембран ($350\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$) имеет величину 10^{-4} . Этот результат имеет важное значение с точки зрения применения композитных мембран на основе ванадия и его сплавов. Действительно, при α масштаба 10^{-4} , пограничные процессы тормозят перенос водорода через мембрану Pd-V-Pd уже заметно, но еще не критично (рис. 6, 8). Соответственно, если бы оказалось, что пассивация поверхности палладия неметаллическими примесями (вероятнее всего углеродом), приводила бы к падению α не на 4 порядка, а на 5 или более, пограничные процессы уже практически полностью лимитировали бы транспорт водорода через мембрану Pd-V-Pd, и рекордная скорость транскристаллического переноса водорода в ванадии стала бы бесполезной (рис. 6). В случае сплавов ванадия скорость транскристаллического переноса водорода снижается, и, соответственно, требования к допустимой величине α несколько смягчаются. Как бы то ни было, надо считать «везением» то, что *реальный масштаб α оказался не ниже допустимой величины*.

Если говорить о специфике кинетики пограничных процессов, наблюдаемой в наших экспериментах, следует отметить весьма сильную зависимость α от T (рис. 9) и, как следствие, резкое усиление влияния пограничной кинетики на перенос водорода через мембрану Pd-V-Pd с понижением температуры (рис. 8). Это эффект усугубляется еще и тем, что скорость транскристаллического переноса H с понижением температуры возрастает (рис. 8, красная линия). Соответственно, чем ниже температура, тем более проблематично «вытащить» из мембранного эксперимента интересующие нас параметры транскристаллического переноса водорода в сплавах, в частности коэффициент диффузии.

3.5. Зависимость коэффициента диффузии водорода в ванадии от концентрации растворенного водорода

Обратимся еще раз к изотерме $j_{400^\circ\text{C}} \text{ vs } (\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}})$, представленной на рис. 6 области высоких давлений (верхняя ветвь изотермы): концентрация H в V становится очень высокой. Например, при максимальном входном давлении ($P_{in} = 1,15$ МПа) равновесная концентрация составляет $H/M = 0,52$ (рис. 4, 6). При этом достигаются весьма высокие плотности проникающего потока (рис. 6), которые не могли бы быть получены, если бы коэффициент диффузии H в V существенно падал с ростом концентрации H .

Наблюдаемая плотность потока, j , при высоких давлениях (верхняя ветвь изотермы) лишь немного ниже той, которую дает уравнение (6) (сплошная кривая, рис. 6) при том, что в уравнении (6) Dv (а также и Sv). считается независящим от концентрации растворенного водорода, C . При этом указанное небольшое снижение j полностью объясняется ослаблением роста C с ростом P (т. е. снижением растворимости) при давлениях выше 0,1 МПа в связи с приближением к предельным концентрациям H в V (рис. 4, PC -кривая для 400°C) и отнюдь не свидетельствует о радикальном падении Dv (например, Юкава и др [19] утверждают, что подвижность водорода с ростом его концентрации в Nb падает более, чем в 3 раза!).

Таким мы приходим к заключению, что коэффициент диффузии H в ванадии практически не падает с ростом концентраций H вплоть до очень высоких значений C ($H/M \approx 0,5$).

4. Эксперименты с композитными мембранами на основе сплавов V-Pd

Здесь мы представим результаты экспериментов с мембранами на основе разупорядоченных сплавов ванадия, в которых варьируются давление, температура и содержание Pd в сплаве. Имея PCT данные для этих сплавов [5, 7], а также полученные выше данные по кинетике процессов на поверхности палладиевого покрытия в условиях нашего эксперимента (зависимость α от T), мы попытаемся из экспериментальных зависимостей j от давления и температуры найти коэффициент диффузии водорода D в сплавах V-Pd в зависимости от температуры и содержания палладия. Три фактора осложняют определение D в указанных сплавах: (1) трудность корректного учета влияния поверхности из-за сомнений в полной идентичности состояния поверхности разных образ-

цов, а также стабильности этого состояния в процессе эксперимента, (2) отступление от закона Сивертса и (3) возможная зависимость D от концентрации растворенного водорода. Факторы (2) и (3) связаны с высокими концентрациями растворенного водорода, которые имеют место в части наших экспериментов. Роль всех трех факторов тем менее существенна, чем сильнее легирован сплав. Причина этого в том, что с ростом концентрации Pd в сплаве снижается растворимость в нем водорода, а, следовательно, (А) снижается максимальная концентрация Н достижимая в данной области P_{in} и T и, соответственно, смягчаются проблемы, указанные в п. (2) и (3), (Б) увеличивается «сопротивление» основной части мембраны потоку водорода и как результат, именно она, а не процессы на поверхности в большей мере определяет проникающий поток, т. е. становится менее существенным фактор (1).

Мы оценим значение указанных факторов для каждого из сплавов и покажем, что для сплава V-14,8Pd они практически не играют роли при всех наших давлениях и температурах. Следовательно, для сплава V-14,8Pd коэффициент диффузии и его зависимость от T определяется из наших экспериментальных данных без указанных осложнений и, как результат, с хорошей точностью. Для других сплавов точность определения $D(T)$ ниже, но знание D для двух крайних случаев (чистого V и самого высоко-легированного сплава V-14,8Pd) предоставляет дополнительную возможность для оценки адекватности полученных результатов. Заметим также, что для каждого сплава мы имеем экспериментальную изотерму при 400 °С (подобную представленной на рис. 6 для V), которая предоставляет дополнительную возможность определить D для 400 °С.

4.1. Сплав V-14,8Pd

Экспериментальные зависимости j от T при $P_{in} = 0,58$ МПа и $P_{out} = 0,1$ МПа и j от $\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}$ при $T = 400$ °С представлены на рис. 10 (аррениусовский график) и 11.

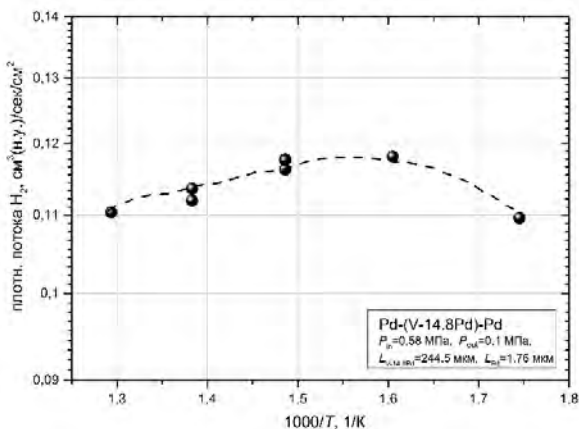


Рис. 10. Температурная зависимость плотности потока (аррениусовский график), проникающего сквозь композитную мембрану на основе сплава V-14,8Pd при постоянных входном и выходном давлениях ($P_{in} = 0,58$ МПа; $P_{out} = 0,1$ МПа)

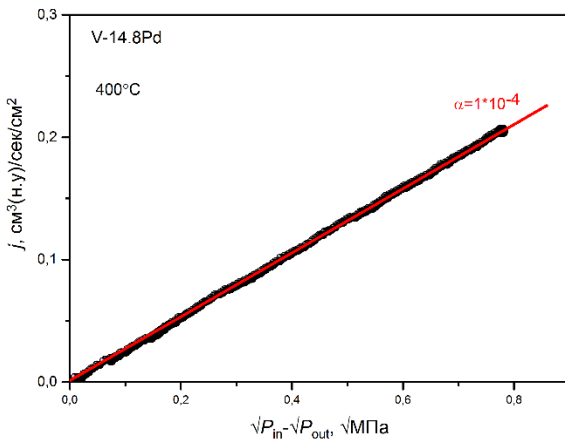


Рис. 11. Зависимость плотности потока, j , проникающего через мембрану Pd-(V-14,8Pd)-Pd от $\sqrt{P_{in} - P_{out}}$. Выходное давление H_2 , $P_{out} \approx 0,1$ МПа, входное давление P_{in} изменяется от 0,1 до 1,15 МПа. — — эксперимент, — — аппроксимация ур-ем (5) при $D_{V-14,8Pd} = 6,4 \cdot 10^{-5}$ см²/сек

Для данного сплава мы можем определить максимальную концентрацию H в мембране, которая возможна при каждом значении T . Максимальная концентрация не превосходит равновесную концентрацию в сплаве C_e , которую при данных значениях P_{in} и T можно найти, воспользовавшись PCT данными [5, 7]. Найденные таким образом значения C_e даны в табл. 3. Как можно видеть, эти значения при всех T соответствуют разбавленному раствору, где заведомо выполняется закон Сивертса и $D_{V-14,8Pd}$ не зависит от C , а, следовательно, без каких-либо оговорок применимо ур-е (5) и все его частные случаи.

Таблица 3

Данные для композитной мембраны из сплава V-14,8Pd при $P_{in} = 0,58$ МПа,
 $P_{out} = 0,1$ МПа

$T, ^\circ C$	$j_{exp},$ см ³ (н.у.)/сек/см ²	$j_s,$ см ³ (н.у.)/сек/см ²	j_s/j_{exp}	$D_{V-14,8Pd},$ см ² /сек	$C_e in$ Н/М	$C_e out$ Н/М
500	0,110	15	136	$1,18 \cdot 10^{-4}$	0,029	0,012
450	0,113	9	80	$0,99 \cdot 10^{-4}$	0,036	0,015
400	0,117	4,9	42	$8,1 \cdot 10^{-5}$	0,045	0,019
400	0,117	4,9	42	$6,4 \cdot 10^{-5}*$	0,045	0,019
350	0,118	2,5	21	$6,3 \cdot 10^{-5}$	0,059	0,025
300	0,109	1,1	10	$4,3 \cdot 10^{-5}$	0,082	0,034

Далее оценим роль процессов на поверхности. Обозначим как j_{exp} экспериментально измеренный поток, а j_s — поток, который бы проникал через мембрану, если бы перенос сквозь нее водорода полностью определялся диссоциативно-ассоциативными процессами на поверхности (в частности, j_s ра-

вен потоку через бесконечно тонкую мембрану). Как известно [6, 9] и как это следует непосредственно из ур-ия (5),

$$j_s = 0,5\alpha Z (P_{in} - P_{out}) \quad (8)$$

Если

$$j_s \gg j_{exp}, \text{ т. е. } 0,5\alpha Z (P_{in} - P_{out}) \gg j_{exp} \quad (9)$$

то проникающий поток лимитируется транспортом через объем композитной мембраны и, следовательно, определяется ур-ем (5), которое не содержит никаких характеристик процессов на поверхности (нет α). Соответственно, $D(T)$ может быть найден из экспериментальной зависимости $j_{exp}(T)$ (рис. 10) с помощью ур-ия (5) как

$$D \approx \frac{1}{\left(\frac{\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}}{2j_{exp}} \frac{S_{al}}{L_{al}} - \frac{2}{D_{Pd}} \frac{L_{Pd}}{L_{al}} \frac{S_{al}}{S_{Pd}} \right)} \quad (10)$$

В табл. 3 представлены значения j_s , а также j_s / j_{exp} , найденные из ур-я (8) для каждой температуры при экспериментальных значениях P_{in} и P_{out} : 0,58 МПа и 0,1 МПа, соответственно, полагая

$$\alpha = 0,6 \exp - \frac{50200 \text{ Дж/моль}}{RT} \text{ и } Z = 1,5 \cdot 10^{21} \sqrt{300/T}.$$

Как можно видеть, условие (9) выполняется даже при самой низкой температуре. Следовательно, в нашем эксперименте, процессы на поверхности практически не влияют на перенос водорода через мембрану из сплава V-14,8Pd. В соответствии с этим, а также с учетом низких концентраций растворенного водорода проникающий поток с хорошей точностью описывается ур-ем (5). Это в частности означает, что экспериментальная изотерма $j_{400^\circ\text{C}} \text{ vs } (\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}})$ должна представлять собой прямую, проходящую через начало координат (что и наблюдается, согласно рис. 11), а $D_{V-14,8Pd}$ может быть определена из экспериментальных значений потока j_{exp} (рис. 10) с помощью ур-ия (10). Для вычисления $D_{V-14,8Pd}$ по формуле (10) принималось $S_{V-14,8Pd} = 4,7 \cdot 10^{19} \exp(18800 \text{ (Дж/моль)}/RT)$ атом Н/(см³ Па^{0,5}), $D_{Pd} = 5,25 \cdot 10^{-3} \exp(-24077 \text{ (Дж/моль)}/RT)$ см²/с [7], $S_{Pd} = 4,45 \cdot 10^{17} \exp(10157 \text{ (Дж/моль)}/RT)$ атом Н/(см³ Па^{0,5}) [7], $L_{Pd} = 1,74$ мкм и $L = 244$ мкм. Найденные таким образом значения $D_{V-14,8Pd}$ приведены в табл. 3 и представлены на рис. 12, а, б. В табл. 3 и на рис. 12, а, б приведено также значение $D_{V-14,8Pd}$ при 400 °С, которое дает наилучшую аппроксимацию изотермы $j_{400^\circ\text{C}} \text{ vs } (\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}})$, представленной на рис. 11 (помечено звездочкой). Полученную зависимость (рис. 12) можно представить в виде:

$$D_{V-14,8Pd} = 2 \cdot 10^{-3} \exp - \frac{17900 \text{ Дж/моль}}{RT} \text{ см}^2 / \text{с}.$$

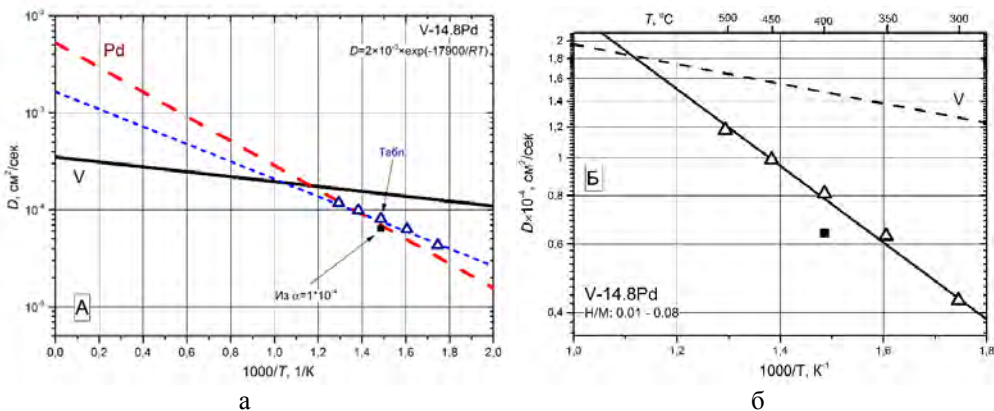


Рис. 12. Температурная (аррениусовская) зависимость $D_{V-14,8Pd}(T)$ в области разбавленного раствора Н в сплаве и сравнение с $D_V(T)$. Δ – найдено из данных, представленных на рис. 10; \blacksquare – найдено из данных, представленных на рис. 11

Таким образом $D_{V-14,8Pd}$ зависит от T существенно сильнее, чем D_V , но при этом, как обычно, более высокий барьер диффузии ($E_{D_{V-14,8Pd}} = 17900$ Дж/моль) сочетается с большим значением предэкспоненциального фактора $D_{0_{V-14,8Pd}} = 2 \cdot 10^{-3}$ см²/с (вместо $D_{0_V} = 4,5 \cdot 10^{-4}$ см²/с). В результате $D_{V-14,8Pd}$ оказывается ниже, чем D_V во всем исследованном интервале T , но эта разница тем меньше, чем выше T (рис. 12) и, экстраполируя полученную зависимость на область более высоких температур, можно ожидать, что при $T \geq 600$ °С станет $D_{V-14,8Pd} \geq D_V$ (рис. 12, б). К сожалению, ограниченная термостабильность палладиевого покрытия не позволяет держать рабочую температуру мембраны Pd-(V-14,8Pd)-Pd выше ≈ 400 °С и, таким образом, за существенное снижение растворимости, достигаемое легированием ванадия палладием, приходится платить заметным снижением коэффициента диффузии.

С другой стороны, сплав V-14,8Pd можно рассматривать в качестве материала для мембран *сверхпроницаемых к энергетическим водородным частицам* [14–19]. Эти мембраны предназначены для отделения D/T смеси от He в термоядерных реакторах [14–19]. Они *не имеют палладиевого покрытия*, и их рабочая температура, как правило, превышает 500 °С (типично ≈ 700 °С). Соответственно, замена чистого V сплавом V-14,8Pd дает здесь не только возможность оптимизировать растворимость водорода и тем самым снизить накопление трития в мембране, но и сохранить (и даже увеличить) высокую подвижность растворенного водорода, характерную для V.

4.2. Сплав V-9,5Pd

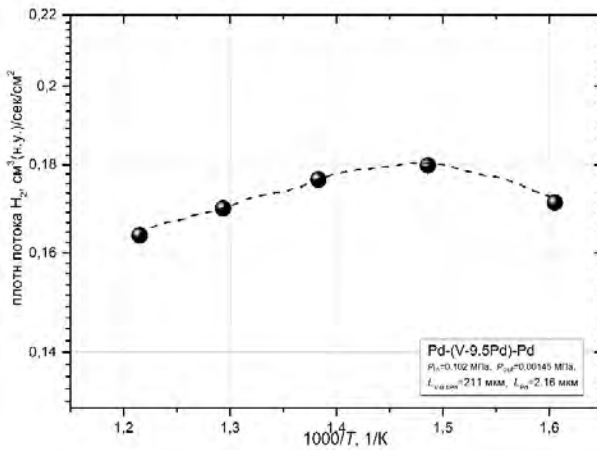


Рис. 13. Температурная зависимость плотности потока, проникающего сквозь композитную мембрану на основе сплава V-9,5Pd при постоянных входном и выходном давлениях ($P_{in} = 0,102$ МПа, $P_{out} = 0,00145$ МПа)

Зависимости j_{exp} от T при $P_{in} = 0,1$ МПа и $P_{out} = 0,00145$ МПа и j_{exp} от $\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}$ при $T = 400$ °C представлены на рис. 13 и 14. В табл. 4 представлены данные для мембранного образца из сплава V-9,5Pd, аналогичные данным в табл. 3.

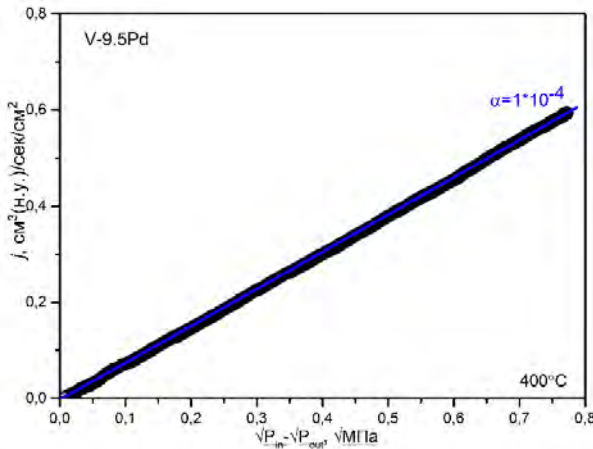


Рис. 14. Зависимость плотности потока, j , проникающего через мембрану Pd-(V-9,5Pd)-Pd от $\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}$. Выходное давление H_2 , $P_{out} \approx 0,1$ МПа, входное давление P_{in} изменяется от 0,102 до 0,95 МПа. ● – эксперимент, — – аппроксимация ур-ем (5) при $D_{V-9,5Pd} = 8 \cdot 10^{-5}$ см²/с

Прежде всего, можно видеть, что, как и в предыдущем случае, самая высокая возможная концентрация (она не превышает $C_{e\text{ in}}$) во всем исследованном интервале T соответствует разбавленному раствору, где заведомо выполняется закон Сивертса, D не зависит от C , и, где, следовательно, без каких-либо оговорок, применимо ур-е (6). С другой стороны, в отличие от предыдущего случая, условие (9) удовлетворительно выполняется лишь при более высоких T (450, 500 и 550 °C), но и здесь далеко не с таким запасом, как для сплава V-14,8Pd. Соответственно, только при 450, 500 и 550 °C можно с допустимой погрешностью пренебречь влиянием процессов на поверхности и считать, что $D_{V-9,5Pd}$ может быть найдена из j_{exp} с помощью ур-я (10), в которое не входит α . Найденные таким образом значения $D_{V-9,5Pd}$ при 450, 500 и 550 °C выделены в табл. 4 и помечены звездочкой.

С учетом диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности, значение $D_{V-9,5Pd}$ при каждой температуре можно определить из j_{exp} (рис. 13) с помощью ур-я (6) и найденной выше вероятности диссоциативного прилипания молекул H_2 к палладиевому покрытию (ур-ие (7)).

Таблица 4

Данные для композитной мембраны из сплава V-9,5Pd при $P_{in} = 0,102$ МПа,
 $P_{out} = 0,00145$ МПа

$T, ^\circ\text{C}$	$j_{\text{exp}},$ $\text{см}^3(\text{н.у.})/\text{сек}/\text{см}^2$	$j_s,$ $\text{см}^3(\text{н.у.})/\text{сек}/\text{см}^2$	j_s/j_{exp}	$C_{e\text{ in}}$ Н/М	$D_{V-9,5Pd},$ $\text{см}^2/\text{сек}$
550	0,16	3,0	19	$\leq 0,015$	$1,46 \cdot 10^{-4*}$
					$1,34 \cdot 10^{-4}$
500	0,17	1,8	10	0,026	$1,25 \cdot 10^{-4*}$
					$1,16 \cdot 10^{-4}$
450	0,175	0,96	5,5	0,033	$1,01 \cdot 10^{-4*}$
					$1,014 \cdot 10^{-4*}$
400	0,18	0,50	2,8	0,044	$8,99 \cdot 10^{-5}$
	0,15**	0,46**	3**	0,044**	$8 \cdot 10^{-5**}$
350	0,17	0,2	1,2	0,06	$8,3 \cdot 10^{-5}$

В табл. 4 представлено также значение $D_{V-9,5Pd}$ при 400 °C, которое дает наилучшую аппроксимацию изотермы $j_{400\text{ }^\circ\text{C}}$ vs $(\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}})$, представленной на рис. 14 (помечено двумя звездочками). Заметим, что эта изотерма представляет собой прямую, проходящую через начало координат, что свидетельствует о несущественной роли процессов на поверхности и дает возможность найти $D_{V-9,5Pd}$ также и при 400 °C без использования α . Это не противоречит сказанному выше о непренебрежимой роли процессов на поверхности при 400 °C (табл. 4), поскольку это утверждение относилось к существенно

более низкому давлению, при котором наблюдалась зависимость проникающего потока от T (рис. 13).

Из представленных в табл. 4 данных построена зависимость $D_{V-9,5Pd}$ от T для разбавленного раствора H (рис. 15, а, б). Полученную зависимость можно представить в виде:

$$D_{V-9,5Pd} = 7,9 \cdot 10^{-4} \exp - \frac{11900 \text{ Дж/моль}}{RT} \text{ см}^2 / \text{с.}$$

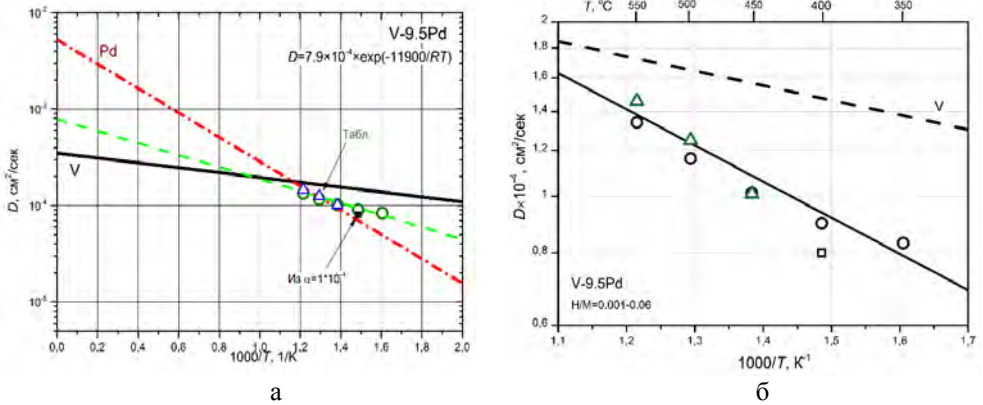


Рис. 15. Температурная (аррениусовская) зависимость $D_{V-9,5Pd}$ в области разбавленного раствора H и сравнение с $D_V(T)$ (построено по данным табл. 4). \circ – найдено из данных, представленных на рис. 13 с помощью ур-й (6) и (7); \triangle – Найдено из данных, представленных на рис. 13 с помощью ур-я (10); \square – найдено из данных, представленных на рис. 14 с помощью ур-й (6) и (7)

5. Обобщение экспериментальных данных и их обсуждение

На рис. 16 и 17 собраны данные характеризующие транскристаллический перенос водорода в исследованных сплавах.

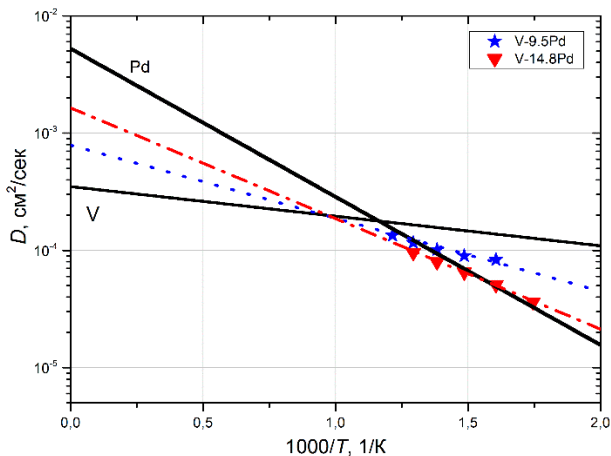


Рис. 16. Температурная зависимость $D(T)$ для сплавов V-Pd. Для сравнения приведены графики $D(T)$ для чистых ванадия [7] и палладия [7]

Прежде всего следует отметить, что в исследованном диапазоне T разница в абсолютной величине D для сплавов с разной степенью легирования невелика. Она тем больше, чем ниже температура (рис. 16), но даже при самой низкой температуре (300 °C) разница в величине D между чистым V и самым высоколегированным сплавом не превышает фактор 3, а на рабочей температуре (400 °C) – фактор 2 (рис. 16).

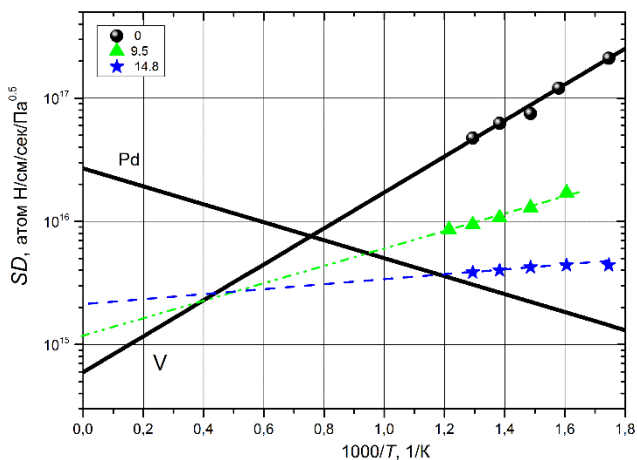


Рис. 17. Температурная зависимость SD для сплавов V-Pd. Для сравнения приведены графики зависимости SD от T для чистых ванадия [7] и палладия [7]

Далее обсудим представленные данные по D (рис. 16) с точки зрения их точности. Чем сильнее легирован сплав, тем в меньшей мере на определении этих данных сказывается пограничная кинетика и тем они, благодаря этому, достовернее определяются из непосредственно измеряемых величин (проникающего потока и константы растворимости). В случае наиболее высоко легированного сплава (V-14,8Pd) роль диссоциативно-ассоциативных процессов в нашем мембранном эксперименте пренебрежима и значения $D(T)$ для этого сплава представляются вполне достоверными. Как можно видеть (рис. 16), в области температур, представляющих практический интерес (300–500 °C) аррениусовские прямые $D(T)$ для сплава V-14,8Pd и для чистого ванадия образуют довольно узкий коридор. Значения $D(T)$ для сплавов V-Pd с содержанием Pd ниже 14,8 ат. % должны лежать в этом «коридоре», и то, что они в него действительно попадают, дает дополнительную гарантию их достоверности. Дополнительным аргументом в пользу «разумности» полученных данных является и то, что они образуют правильную последовательность, а именно, найденный коэффициент диффузии может быть аппроксимирован формулой

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

(прямые линии на рис. 16), в которой, чем выше степень ле-

гирования сплава, тем ниже значение предэкспоненциального фактора D_0 и тем выше энергия активации диффузии E_D [9, 10]:

$$D_{V-9,5Pd} = 7,9 \cdot 10^{-4} \exp - \frac{11900 \text{ Дж/моль}}{RT} \text{ см}^2 / \text{с}$$

$$D_{V-14,8Pd} = 2 \cdot 10^{-3} \exp - \frac{17900 \text{ Дж/моль}}{RT} \text{ см}^2 / \text{с}.$$

В исследованном диапазоне температур (300–550 °С) более высокой степени легирования соответствует меньшая скорость диффузии (рис. 16). Однако, как уже отмечалось, экстраполяция полученных данных на область более высоких температур (рис. 16) указывает на то, что это положение может поменяться на обратное и, соответственно, диффузия в более легированных сплавах станет при более высоких T быстрее, чем в менее легированных и, в том числе, чем в чистом ванадии.

На рис. 17 представлены данные для произведения константы растворимости на коэффициент диффузии, SD , в зависимости от T для всех исследованных сплавов, а также чистых V и Pd. Произведение SD в соответствии с уравнением (2) отвечает за транскристаллический перенос водорода в данном материале в том диапазоне концентраций, Н/М, где выполняется закон Сиверта. В случае сплавов в этот диапазон попадают и самые высокие концентрации (Н/М $\approx 0,2$), допустимые при практическом использовании мембран.

Заключение

1. Экспериментально исследована зависимость плотности потока, j , проникающего через композитные мембраны Pd-(V-xPd)-Pd, от температуры (в диапазоне 300–500 °С) при $x = 0; 9,7$ и $14,8$ ат. %.

2. Продемонстрировано, что наблюдаемая зависимость j от T для всех исследованных сплавов, а также для чистого ванадия радикально отличается от ожидаемой для случая, когда за транспорт водорода отвечает транскристаллический перенос.

3. Показано, что наблюдаемые зависимости j от T обусловлены специфически высокой скоростью транскристаллического переноса водорода в ванадии и его сплавах и, как результат, существенным влиянием диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхностях мембраны даже несмотря на то, что для ускорения этих процессов поверхности мембраны покрыты палладием.

4. Найдена вероятность диссоциативного прилипания молекул H_2 к поверхности палладиевого покрытия в зависимости от температуры, $\alpha(T)$ для условий данного эксперимента. Показано, что $\alpha(T)$ имеет характерную экспоненциальную зависимость от T , а также масштаб типичный для диссоциативного прилипания H_2 к поверхности палладия, покрытой неметаллическими примесями.

5. Показано, что торможение переноса водорода диссоциативно-ассоциативными процессами на палладированных поверхностях мембраны тем сильнее, чем ниже температура и ниже степень легирования сплава.

6. Найдены коэффициенты диффузии водорода $D(T)$ в сплавах V-xPd при $x = 9,7$ и $14,8$ ат. % в диапазоне температур 300–500 °С.

7. Показано, что в разупорядоченных сплавах замещения V-Pd.

а. D экспоненциально зависит от T и эта зависимость тем сильнее, чем выше степень легирования;

б. D снижается с ростом концентрации палладия в сплаве, но это снижение невелико: при самой низкой температуре (300 °С) и максимальном легировании (V-14,8 ат. % Pd) – не более, чем в 3 раза по сравнению с чистым ванадием (при том, что D в чистом ванадии имеет рекордное среди всех металлов значение);

с. D практически не зависит от концентрации абсорбированного водорода по крайней мере вплоть до концентраций Н/М $\approx 0,5$.

8. Даны примеры расчета композитных мембран Pd-V-Pd-Pd, на которых продемонстрирована существенная специфика, обусловленная быстрым транскристаллическим переносом водорода в разупорядоченных сплавах замещения V-Pd и существенной ролью диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхностях мембран.

Список литературы

1. Shirasaki Y., Tsuneki T., Ota Y., Yasuda I., Tashibana D., Nakajima H., Kabayashi K. Development of membrane reformer system for highly efficient hydrogen production from natural gas, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (2009) 4482–4487.

2. Peters T. A., Stange M., Klette H., Bredesen R. High pressure performance of thin Pd-23%Ag/stainless steel composite membranes in water gas shift gas mixtures; influence of dilution, mass transfer and surface effects on the hydrogen flux. *J. Membr. Sci.*, 316 (2008) 119–127.

3. Islam M. S., Rahman M. M., Ilias S. Characterization of Pd–Cu membranes fabricated by surfactant induced electroless plating (SIEP) for hydrogen, *Separation, Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012) 3477–3490.

4. Peters T. A., Tucho W. M., Ramachandran A., Stange M., Walmsley J. C., Holmestad R., Borg A., Bredesen R. Thin Pd-23%Ag/stainless steel composite membranes: Long-term stability, life-time estimation and post-process characterization, *J. Membr. Sci.*, 326 (2009) 572–581.

5. Alimov V. N., Busnyuk A. O., Notkin M. E., Peredistov E. U., Livshits A. I. Substitutional V-Pd alloys for the membranes permeable to hydrogen: hydrogen solubility at 150–400 °С, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39 (2014) 19682–19690.

6. Alimov V. N., Busnyuk A. O., Notkin M. E., Peredistov E. U., Livshits A. I. Hydrogentransportthrough V–Pd alloymembranes: Hydrogen solution, permeationanddiffusion, *J. Membr. Sci.*, 481(2015)54–62.

7. *Gase und Kohlenstoff in Metallen*. Ed. by E. Fromm, E. Gebhardt, Berlin: Springer, (1976) 747.

8. Alimov V. N., Hatano Y., Busnyuk A. O., Livshits D. A., Notkin M. E., Livshits A. I. Hydrogen permeation through the Pd–Nb–Pd composite membrane: Surface effects and thermal degradation, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011) 7737–7746.

9. 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. Membrane Sci.*, 457 (2014) 103–112.

10. Peterson D. T., Nelson S. O. Isopestic solubility of Hydrogen in Vanadium alloys at low temperatures, *Metallurgical Transactions*, 16A (1985) 367–374.
11. Schober T. Vanadium-, Niobium- and Tantalum-Hydrogen, *Solid State Phenomena*, 49–50 (1996) 357–422.
12. Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y. V–W alloy membranes for hydrogen purification, *J. Alloys Compd.*, 509 (2011) 881–884.
13. Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y., Watanabe N., Zhang G., Morinaga M. Alloy Design of Nb-Based Hydrogen Permeable Membrane with Strong Resistance to Hydrogen Embrittlement, *Materials Transactions*, 49 (2008) 2202–2207.
14. Livshits A. I., Notkin M. E., Samartsev A. A., Grigoriadi I. P. Large-Scale Effects of H₂O and O₂ on the Absorption and Permeation in Nb of Energetic Hydrogen Particles, *J. Nucl. Mater.*, 178 (1991) 1.
15. Livshits A. I., Notkin M. E. Superpermeability of a Niobium Membrane with Respect to Hydrogen Atoms and Ions, *Sov. Tech. Phys. Lett.* 7 (1981) 605–608.
16. 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.*, 170 (1990) 74–94.
17. Livshits A. I., Notkin M. E., Samartsev A. A., Grigoriadi I. P. Large-Scale Effects of H₂O and O₂ on the Absorption and Permeation in Nb of Energetic Hydrogen Particles, *J. Nucl. Mater.*, 178 (1991) 1.
18. Livshits A., Sube F., Notkin M., Soloviev M., Bacal M. Plasma riven Superpermeation of Hydrogen through Group Va Metals., *J. Appl. Phys.*, 84 (1998) 2558–2564.
19. Zhang G. X., Yukawa H., Watanabe N., Saito Y., Fukaya H., Morinaga M., Nambu T., Matsumoto Y. Analysis of hydrogen diffusion coefficient during hydrogen permeation through pure niobium, *international journal of hydrogen energy* 33 (2008) 4419–4423.
20. Paglieri S. N., Pesiri D. R., Dye R. C., Tewell C. R., Snow R. C., Smith F. M., Birdsell S. A. Influence of surface coating on the performance of vanadium-copper, vanadium-titanium, and tantalum membranes for hydrogen separation, 8th International Conference on Inorganic Membranes, Cincinnati, Ohio, July 18–22, (2004).
21. Dolan M. D., Song G., McLennan K. G., Kellam M. E., Liang D. The effect of Ti on the microstructure, hydrogen absorption and diffusivity of V–Ni alloy membranes, *Journal of Membrane Science*, 415–416 (2012) 320–327.
22. Dolan M. D. Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation, *Journal of Membrane Science*, 362 (2010) 12–28.