

ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА СО СПЛАВАМИ ПАЛЛАДИЯ

В. А. Пивень, В. А. Куракин¹, Н. И. Сидоров²

Краснодарское высшее военное авиационное училище летчиков, г. Краснодар

¹ЗАО "Прибор-Сервис", г. Москва

²ГУ Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург

piven-avia@yandex.ru

Представлены результаты исследования объемных (коэффициенты диффузии, квазиравновесной проницаемости) и поверхностных (коэффициент прилипания) характеристик взаимодействия водорода с рядом бинарных и многокомпонентных сплавов на основе палладия. Показано, что многокомпонентные сплавы на основе палладия могут быть использованы в качестве высокотемпературных мембранных материалов для получения особо чистого водорода. Данные приводятся на основании исследований, проведенных авторами в течение двух десятков лет.

Введение

Аппараты для диффузного выделения особо чистого водорода (ОЧВ) из водородосодержащих газовых смесей в установках большой производительности являются в настоящее время весьма перспективными для использования в различных отраслях промышленности. Одним из основных принципов при создании такой аппаратуры является использование фильтрующих элементов из сплавов палладия, обладающих высокой селективной способностью по отношению к водороду. Базовыми считаются разработанные и освоенные ранее мембранные сплавы серии "В" [1–3], которые имеют достаточную водородопроницаемость и механическую прочность до 600 °С и давлениях до 30 МПа.

Необходимость повышения рабочих температур при газоразделении выше 600 °С с целью увеличения производительности фильтрующих аппаратов и разработка новых технологий с применением ОЧВ требуют создания и исследования на водородопроницаемость новых мембранных материалов, определения как объемных, так и поверхностных характеристик взаимодействия водорода в одном комплексе экспериментов. В настоящей статье рассмотрены результаты экспериментов водородопроницаемости сплавов на основе палладия, в которых был определен достаточно полный набор параметров взаимодействия водорода с исходным материалом.

Образцы исследований

В качестве легирующих добавок к палладию, приводящих к росту прочностных характеристик металла, в том числе при повышенных температурах, как правило, используются элементы платиновой группы. Эти металлы по сравнению

с благородными являются наиболее стойкими при нагреве в различных газовых средах. Проведение исследования влияния водорода на механические свойства ряда сплавов (Pd–Pt [4], Rd–Rh [5]) показали, что платина и родий являются легирующими элементами, увеличивающими прочность и пластичность при наводороживании. Это позволяет утверждать о целесообразности использования указанных систем для разработки высокотемпературных мембранных материалов.

Для того, чтобы избежать гидридообразования, приводящего к потере пластичности материала, особенно при больших концентрациях водорода, необходимо увеличивать содержание легирующего элемента в сплаве. С целью уменьшения водородного охрупчивания часто используется комплексное легирование палладия платиной и родием с добавками рутения и рения, которые благоприятно влияют на технологичность сплавов, практически не изменяя содержание дорогостоящих платины и родия [6]. Добавка иттрия также увеличивает прочностные характеристики сплава, особенно при высоких температурах [7]. Легирование палладий-платинового сплава вольфрамом и молибденом также приводит к значительному повышению прочностных характеристик при сохранении достаточной пластичности [8].

Объектами исследований являлись следующие сплавы (содержание легирующих элементов указано в весовых процентах):

№ 1. Сплав В-1 (Ag 15,2–16,8; Au 1,3–2,1; Ru 0,4–1,1; Pt 0,4–1,1; Al 0,08–0,2; Pd – ост.) $L = 1$ мм;

№ 2. Сплав В-3 (Ag 18,2; Au 2; Ru 0,9; Pt 0,8; Al 0,1; Pd 79,11) $L = 1$ мм;

№ 3. Сплав PdPt9 (Pd 91; Pt 9) $L = 1$ мм;

№ 4. Сплав PdPt24 (Pd 76; Pt 24) $L = 1$ мм;

№ 5. Сплав PdRhReY (Pd 87,8; Rh 10; Re 2; Y 0,2) $L = 1$ мм;

№ 6. Сплав PdPtRuReY (Pd 87,8; Pt 8; Ru 2 Re 2; Y 0,2) $L = 1$ мм;

№ 7. Сплав PdRu (Pd 4; Ru 6) $L = 1$ мм;

№ 8. Сплав PdPtW (Pd 84; Pt 8; W 8) $L = 1$ мм;

№ 9. Сплав PdPtMo (Pd 87; Pt 9; Mo 4) $L = 0,5$ мм;

№ 10. Сплав PdInRu (Pd 93,5; In 6; Ru 0,5) $L = 0,01$ мм.

Исследуемые сплавы выплавляли в индукционной печи в атмосфере аргона, ковкой и прокаткой получали мембраны различной толщины. Сплавы представляют собой однородные твердые растворы, сохраняющие кристаллическую структуру растворителя – ГЦК-решетку, при этом наблюдается незначительное уменьшение параметра решетки (сжатие) по сравнению с решеткой чистого Pd [5, 8].

Аппаратура и методика исследований

Объемные характеристики (коэффициент диффузии D , растворимость G , квазиравновесная проницаемость J_R) не в полной мере описывают сложный многостадийный процесс проникновения водорода сквозь однородную металлическую подложку, включающий в себя также процессы адсорбции-десорбции. При низких давлениях и температурах и отсутствии воздействий, активирующих поверхность металла, именно адсорбционно-десорбционные

процессы могут стать лимитирующими стадиями проникновения водорода. Поэтому для изучаемых многокомпонентных сплавов важно оценить в одном комплексе экспериментов, в неизменных вакуумных условиях, и объемные параметры (коэффициент диффузии, квазиравновесную проницаемость, энергии активации процессов), и поверхностные параметры (коэффициент прилипания, энергия активации адсорбции). На основе этих данных можно установить интервалы давлений, температур и толщин мембран, в которых могут осуществляться диффузионный, адсорбционный, либо диффузионно-адсорбционный режим проникновения водорода сквозь мембрану. Подобные сведения представляют интерес для практических расчетов производительности аппаратов получения особо чистого водорода.

Исследования проводились на цельнометаллических автоматизированных установках [9, 10]. Измерение констант взаимодействия водорода со сплавами Pd проводили с использованием методики, основанной на анализе изотерм водородопроницаемости [11] для определения коэффициента прилипания S и квазиравновесной проницаемости J_R , метода спрямления кинетической кривой потока водорода в функциональном масштабе [12] и метода концентрационных волн (МКВ) водорода [13] для расчета коэффициентов диффузии. В методе МКВ скачок концентрации водорода на входной стороне мембраны создавался с помощью прямокального вольфрамового катода, расположенного в нескольких миллиметрах от мембраны.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Результаты измерений представлены в таблице. Эти данные получены из линейных участков политерм коэффициентов прилипания, диффузии и квазиравновесной проницаемости, т. е. участков, достаточно хорошо описываемых арениусовскими зависимостями.

Таблица

Параметры взаимодействия водорода со сплавами на основе палладия

	Pd	B-1	B-3	PdPt ₉	PdPt ₂₄	PdRhReY	PdPtRuReY	PdRu	PdPtW (600– 800 °C)	PdPtMo (650– 850 °C)	PdInRu
Адсорбция											
S_0	0,1	0,13	0,6	0,3	0,05	–	–	–	$5,4 \cdot 10^{-3}$	-	–
E_A , кДж/моль	0	25,7	48	39,5	38	–	–	–	25,4	-	30
Диффузия											
D_0 , см ² /с	$2,83 \times 10^{-3}$	$1,28 \times 10^{-3}$	$9,8 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,23 \times 10^{-3}$	$2,75 \times 10^{-3}$	$2,37 \cdot 10^{-3}$	$3,86 \times 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	-	-
E_D , кДж/моль	21,7	22,1	24,3	20	22	25,1	24,4	16,4	15	-	-

Окончание таблицы

	Pd	B-1	B-3	PdPt ₉	PdPt ₂₄	PdRhReY	PdPtRuReY	PdRu	PdPtW (600– 800 °C)	PdPtMo (650– 850 °C)	PdInRu
Растворимость											
Γ_0 , ат./($\text{см}^3 \times$ $\times \text{Па}^{1/2}$)	$8,16 \times$ $\times 10^{17}$	$1,8 \times$ $\times 10^{18}$	$2,1 \times$ $\times 10^{18}$	$2,19 \times$ $\times 10^{19}$	$1,07 \times$ $\times 10^{19}$	$3,55 \times$ $\times 10^{18}$	$3,59 \cdot 10^{17}$	$7,85 \times$ $\times 10^{17}$	–	–	–
H_S , кДж/моль	–1,2	–8,3	–7,6	10,3	11,2	1,7	–7,8	6,2	–	–	–
Квазиравновесный поток											
J_R , $\text{см}^{-1} \text{с}^{-1} \text{Па}^{-1/2}$	$2,31 \times$ $\times 10^{15}$	$2,3 \times$ $\times 10^{15}$	$2,06 \times$ $\times 10^{15}$	$2,85 \times$ $\times 10^{16}$	$1,32 \times$ $\times 10^{16}$	$9,76 \times$ $\times 10^{15}$	$8,5 \cdot 10^{14}$	$3,03 \times$ $\times 10^{15}$	–	$1,98 \times$ $\times 10^{16}$	$1 \cdot 10^{15}$
E_J , кДж/моль	20,5	13,8	16,7	30,3	33,2	26,8	16,6	22,6	–	26,9	16

Из таблицы видно, что для большинства сплавов предэкспоненциальный множитель S_0 имеет порядок величины 10^{-1} – 10^{-2} , за исключением сплава № 8 (PdPtW), имеющего значение $\sim 10^{-3}$, что говорит о достаточно хорошей поверхностной активности сплавов № 1–№ 7, в первую очередь атомов Pd на поверхности сплава. В табл. 1 для сравнения приведены параметры взаимодействия водорода с поликристаллическим палладием, взятые из работ [14, 15]. Более низкое значение S_0 для сплава № 8 связано, вероятно, с наличием на поверхности сплава атомов вольфрама, которые обладают низкой адсорбционной способностью к водороду.

На рис. 1 представлены температурные зависимости коэффициентов прилипания водорода на некоторых сплавах палладия. Видно, что для многокомпонентных сплавов № 5, № 6, № 7 наблюдаются отличающиеся от линейных зависимости в координатах $\lg S = f(1/T)$. Это может быть связано с изменением элементного состава поверхности в процессе эксперимента. При температурах выше 700 °C для сплава PdRu (№ 7) наблюдается определенная стабилизация (независимость от температуры) коэффициента прилипания. Это может служить косвенным подтверждением изменения элементного состава поверхности сплава PdRu – на поверхности увеличивается число атомов Pd, для которого энергия активации адсорбции равна нулю. Из представленных зависимостей можно заключить, что легирование рутением улучшает адсорбционную активность поверхности сплава, в то время как замена платины родием ухудшает адсорбционную активность поверхности. Бинарные сплавы Pd-Pt имеют меньший коэффициент прилипания даже по сравнению со сплавом B-1. На графиках (рис. 1) можно видеть, что с ростом содержания платины коэффициент прилипания уменьшается, в то время как энергия активации адсорбции остается для обоих сплавов практически одинаковой. Значения коэффициентов прилипания для сплава PdPtMo (№ 9) в настоящее время не определены, т. к. эти исследования еще не завершены.

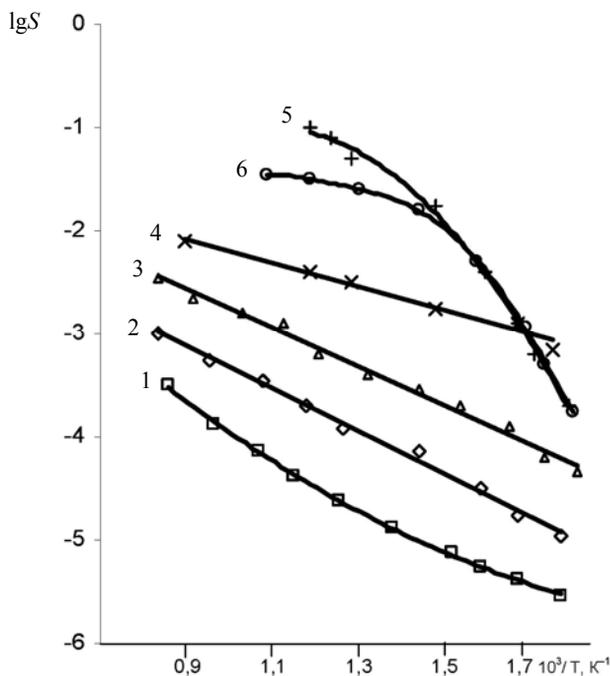


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициентов прилипания водорода на сплавах Pd: 1 – Сплав PdRhReY (№ 5); 2 – Сплав PdPt₂₄ (№ 4); 3 – Сплав PdPt₉ (№ 3); 4 – Сплав В-1 (№ 1); 5 – Сплав PdPtRuReY (№ 6); 6 – Сплав PdRu (№ 7)

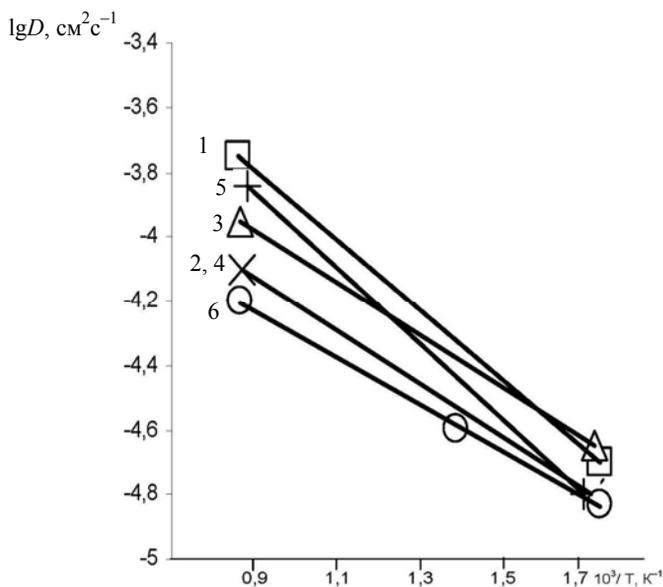


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициентов диффузии водорода в сплавах Pd: 1 – Сплав PdRhReY (№ 5); 2 – Сплав PdPt₂₄ (№ 4); 3 – Сплав PdPt₉ (№ 3); 4 – Сплав В-1 (№ 1); 5 – Сплав PdPtRuReY (№ 6); 6 – Сплав PdRu (№ 7)

Несколько особняком выглядят результаты по сплаву PdInRu (№ 10), имеющим наименьшую толщину $L = 0,01$ мм. Уменьшение толщины было выбрано с целью усиления влияния адсорбционных процессов на скорость проникновения водорода. Эксперименты с данным сплавом очень малой толщины еще не завершены, но, тем не менее, некоторые результаты уже можно обсудить.

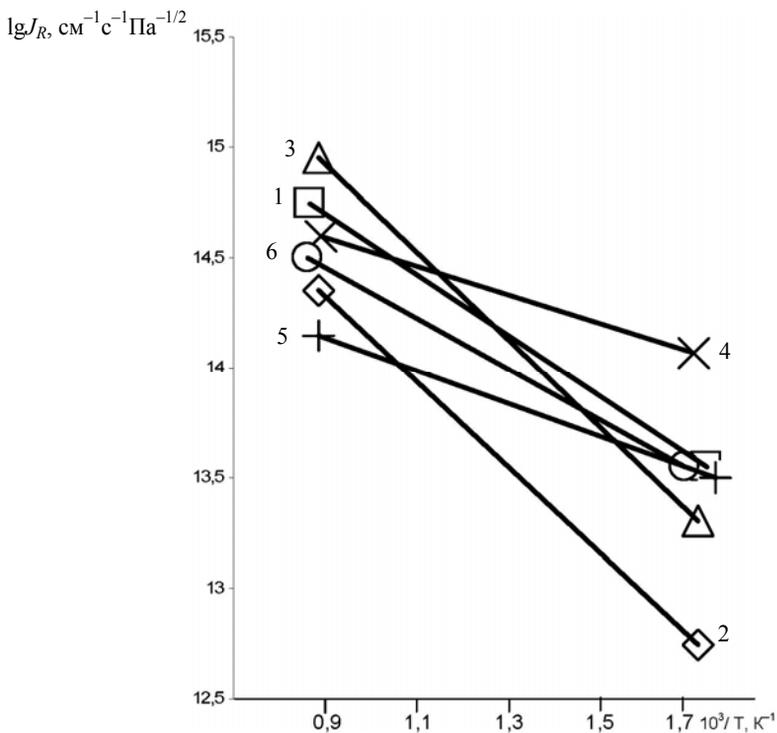


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициентов квазиравновесной проницаемости водорода в сплавах Pd: 1 – Сплав PdRhReY (№ 5); 2 – Сплав PdPt₂₄ (№ 4); 3 – Сплав PdPt₉ (№ 3); 4 – Сплав В-1 (№ 1); 5 – Сплав PdPtRuReY (№ 6); 6 – Сплав PdRu (№ 7)

На рис. 4 представлены политермы проницаемости сплавов В-1 (сплав сравнения) и PdInRu (№ 10). Из графика 1 видно, что, во-первых, водопроницаемости указанных сплавов практически одинаковы. Во-вторых, на политерме (при давлении водорода на входной стороне мембраны $P = 1$ Па) имеется излом, обусловленный, вероятно, влиянием скорости адсорбции водорода, которая при этом давлении является лимитирующим процессом кинетики проникновения водорода. Оценка энергии активации процесса по низкотемпературному участку кривой 1 для сплава PdInRu дала величину ~ 30 кДж/моль, что удовлетворительно соответствует энергиям активации адсорбции на других сплавах Pd.

Увеличение давления водорода на входной стороне до 530 Па позволило получить аррениусовские зависимости потока водорода от температуры (рис. 4, график 2). Такая зависимость позволяет сделать вывод, что при этом давлении лимитирующим процессом проникновения является диффузия водорода в мембране. Из графика 2 были оценены для PdInRu (№ 10) энергия акти-

вации проницаемости (~ 16 кДж/моль) и предэкспоненциальный множитель арениусовской зависимости квазиравновесного потока – стационарного потока, соответствующего единичной толщине мембраны и единичному давлению водорода на входе ($\sim 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-1} \text{ с}^{-1} \text{ Па}^{-1/2}$). Эти величины находятся в удовлетворительном согласии с данными для других сплавов Pd.

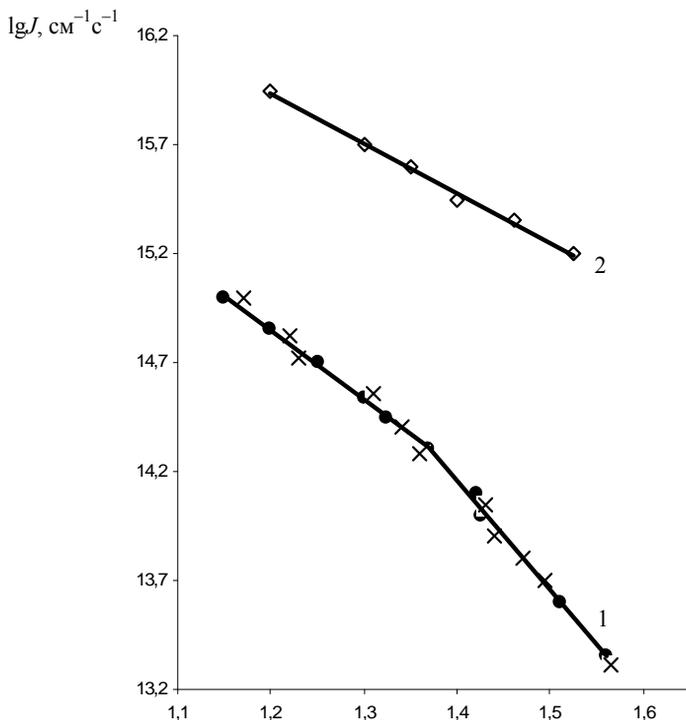


Рис. 4. Политермы водородопроницаемости сплавов Pd: график 1 – $P = 1$ Па, \times – сплав В-1, \bullet – сплав PdInRu (№ 10); график 2 – $P = 530$ Па, сплав PdInRu (№ 10)

Абсолютные значения коэффициентов диффузии и соответствующей энергии активации для всех изученных сплавов оказались близки между собой (таблица 1; рис. 2), за исключением сплавов № 7 и 8. Очевидно, что легирование бинарного сплава PdPt вольфрамом ухудшает диффузионные свойства сплава. Необходимо также отметить наименьший из всех сплавов коэффициент диффузии у сплава PdRu (№ 7).

Изображенные на рис. 3 политермы квазиравновесной проницаемости для всех сплавов достаточно хорошо описываются арениусовскими зависимостями. Необходимо отметить более высокие значения энергии активации проницаемости для сплавов PdPt (№ 3, № 4), сплава PdRhReY (№ 5) и сплава PdPtMo (№ 9, на рис. 3 не представлен), чем для остальных исследованных материалов. Существенно, что при температурах выше 500 °C проницаемость сплава № 3, а при температурах выше 700 °C и проницаемость сплава № 4 (бинарные сплавы PdPt) выше проницаемости сплава В-1. В то же время проницаемость сплава PdRu (№ 7) ниже, чем у сплава В-1 и бинарных PdPt.

Предэкспоненциальный множитель Γ_0 константы растворимости Сивер-тса и теплота растворимости H_S определялись из соотношений: $J_{R0} = \Gamma \cdot D_0$, $E_J = H_S + E_D$.

Полученные значения представлены в таблице.

Заключение

На основании рассмотренных результатов по определению параметров взаимодействия водорода со сплавами палладия можно сделать следующие выводы:

1) сплав PdRu (№ 7) может быть использован как материал водородных фильтров при реализации адсорбционного режима проникновения водорода;

2) сплав PdPtRuReY (№ 6) предпочтительнее использовать в качестве материала фильтра в том случае, если режим работы этого фильтра будет адсорбционным, но при больших температурах;

3) сплавы на основе систем PdPt и PdRh могут быть использованы как фильтры водорода в высокотемпературной области (выше 700 °С), где может быть обеспечена максимальная производительность мембранных аппаратов в диффузионном режиме.

Исследования водородопроницаемости сплавов PdPtW, PdPtMo и PdInRu не завершены и в настоящий момент продолжаются.

Авторы выражают глубокую благодарность В. К. Руденко за подготовку сплавов и изготовление фольги для исследований.

Список литературы

1. Гольцов В. А., Тимофеев Н. И. А.с. 463729(СССР). Сплав на основе палладия. Донецкий политехнический институт. – Заявл. 02.07.73. № 1943941, Б. И. № 10, 1975.
2. Гольцов В. А., Латышев В. В., Тимофеев Н. И., Мачикина И. Ю. Новый сплав В-2 на основе палладия для диффузионных фильтров водорода. – Изв. вузов. Цветная металлургия. № 4, 1977. С. 117–120.
3. Мачикина И. Ю., Баранникова Г. А., Гольцов В. А., Латышев В. В., Курумчина С. Х., Тимофеев Н. И. Механические и диффузионные характеристики фазоупрочняемых сплавов типа В-3 на основе палладия для диффузионных фильтров водорода. – ФХММ. № 1, 1985. Т. 21. С. 98–100.
4. Тимофеев Н. И., Берсенева Ф. Н., Громов В. И. Прочность и пластичность сплавов системы палладий-платина-водород. – ФММ, 1982, 53. Вып. 6. С. 1189–1193.
5. Берсенева Ф. Н., Неуймина С. В., Галошина Э. В. и др. Свойства сплавов системы Pd-Rh-H. – В кн.: Взаимодействие водорода с металлами. Информационные материалы. – Свердловск, УрО АН СССР. 1989. С. 27–28.

6. Куракин В. А., Пивень В. А., Захаров А. Б., Тимофеев Н. И., Берсенева Ф. Н. Объемные и поверхностные параметры взаимодействия водорода со сплавами палладия. – ФММ. № 6, 1991. С. 125–129.
7. Аверцева И. Н., Рошан Н. Р., Мищенко А. П. Влияние легирования РЗМ на свойства палладиевых мембран. – В кн.: Высокочистый водород. Процессы получения и использования. Информационные материалы. – Свердловск, УрО АН СССР. 1989. С. 46–47.
8. Берсенева Ф. Н., Неуймина С. В., Макаров В. М., Захаров А. Б., Соколовская Е. М. Влияние растворенного водорода на свойства сплавов палладий-платина, легированных молибденом и вольфрамом. – В кн.: Взаимодействие водорода с металлами. Информационные материалы. – Свердловск, УрО АН СССР. 1989. С. 29–30.
9. Куракин В. А., Литвиненко В. В., Пивень В. А. и др. Экспериментальная установка для исследования высокотемпературной водородопроницаемости металлов. – Заводская лаборатория. № 5, 1986. С. 34–35.
10. Пивень В. А., Сидоров Н. И., Руденко В. К. и др. Экспериментальная автоматизированная установка для исследования водородопроницаемости металлов, сплавов и неупорядоченных систем. – Физическая химия и технология в металлургии. Сб. трудов конференции. – Екатеринбург, УрО РАН. 2005. С. 66–69.
11. Габис И. Е., Курдюмов А. А., Лясников В. Н. Анализ изотерм водородопроницаемости плоских металлических мембран. – ФХММ. № 5, 1985, 21. С. 120–121.
12. Бекман И. Н., Швыряев А. А. Достоверное детектирование нестационарных концентраций газа. – Вестник МГУ. Сер. 2, Химия. № 5, 1981, 22. С. 467–471.
13. Габис И. Е., Ермаков А. Б. Применение метода концентрационных волн для исследования диффузии и захвата водорода в дефектных средах. – ФХММ, 1989. Т. 25. Вып. 4.
14. Водород в металлах. Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. – М.: Мир, 1981. Т. 1. С. 475.
15. Flanagan T. B., Gross G., Clenley J. D. Absorption and diffusion of hydrogen in palladium. – Hydrogen Metals. Proc. 2-nd Int. Cong. – Paris. 1977, 1. P. 1C3/1–1C3/8.