

ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА

*Г. А. Злыгостев¹, Е. А. Денисов¹, В. В. Витошнев¹,
И. Е. Габис¹, Н. И. Сидоров²*

¹Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета
²ИМЕТ УрО РАН

В данной работе проведено сравнение водородопроницаемости сплавов на основе TiNi (V(TiNi), Nb(TiNi), Ta(TiNi)). Образцы исследованных материалов представляли собой плоские мембраны толщиной порядка 0,1 мм и диаметром 15 мм. Обработка кривых установления стационарного потока, полученных при напуске водорода на входную сторону мембраны, и изотерм проницаемости водорода позволила определить параметры переноса водорода в указанных сплавах и сделать выводы о степени их применимости для диффузионной очистки водорода.

Введение

Как ожидается, потребность в водороде будет быстро возрастать в течение следующих лет в связи с переходом на транспорт с низким уровнем выбросов и развитием новых технологий выработки энергии. В связи с этим получение чистого водорода является важнейшей технологической задачей. Наиболее перспективным методом очищения водорода от газов, сопутствующих его выработке, является метод с использованием селективных мембран, поскольку этот процесс является эффективным и одношаговым. Традиционно для отделения водорода использовались мембраны на основе Pd, поскольку Pd катализирует поверхностную диссоциацию/ассоциацию водорода и такие мембраны высоко проницаемы для водорода. Их главный недостаток – слишком высокая цена для широкомасштабного применения. Альтернативой Pd мембран могут послужить металлические сплавы, основанные на металлах IV (Zr, Ti, Hf) и V (V, Nb, Ta) групп, показывающие высокую водородную проницаемость.

Образцы

Работы по выплавке, анализу состава сплавов и нарезке образцов проводились в ИМЕТ УрО РАН. Образцы исследованных материалов представляли собой плоские мембраны с толщиной порядка 0,1 мм и диаметром 15 мм.

Химический состав, масса и размеры исследуемых образцов приведены в таблице.

Me =	Содержание элемента, масс. %			Масса образца, мг	Размеры
	Me	Ti	Ni		
Ta	81	9	10	725,73	Круг Ø 15мм; толщина 0,80±0,01мм
Nb	69	15	16	428,33	Круг Ø 15мм; толщина 0,93±0,01мм
V	53	26	21	730,50	Круг Ø 15мм; толщина 0,45±0,01мм

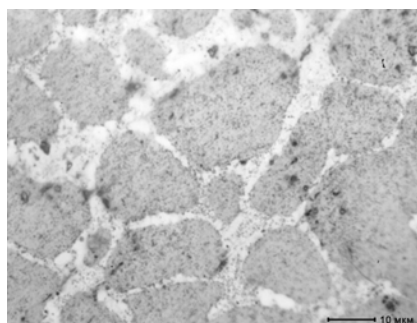
Микроструктурные исследования показали, что все изучаемые сплавы имеют сложный гетерофазный состав.

Для визуального просмотра шлифов и фотографирования был применен микроскоп Olympus GX-51.

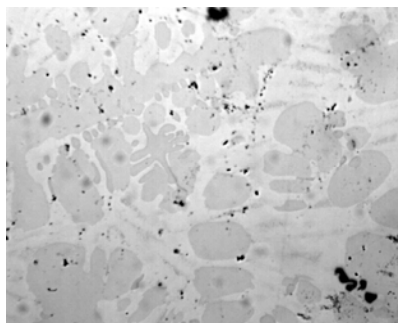
На рис. 1,а представлены фотографии сплава Ta(TiNi). Основной структурной фазой является эвтектика {TiNi + TaTi} (темная фаза); вторая фаза – исходный твердый раствор TaTi (светлая фаза).

На рис. 1,б приведены фотографии сплава Nb(TiNi). Светлая фаза – исходный твердый раствор {NbTi}, темная фаза – эвтектика {(NbTi) + TiNi}.

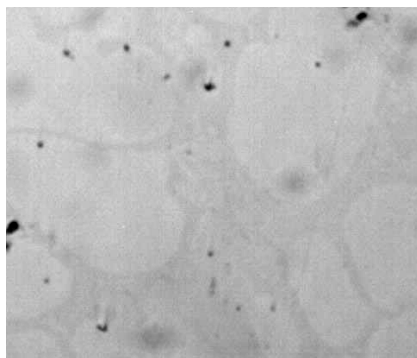
На рис. 1,в представлена фотография сплава V(TiNi).



а



б



в

Рис. 1. Оптические изображения поверхностей сплавов: а – Ta(TiNi), б – Nb(TiNi), в – V(TiNi) полученное на микроскопе Olympus GX-51

Методика и математическая модель

Хрупкость образцов, их дефицит и потребность в достаточно быстрой и нетрудоемкой замене продиктовали конструкцию для их крепления. Исследуемые мембраны помещались в ячейку и зажимались между двумя прокладками из меди, которые в свою очередь сжимались между двумя конусообразными поверхностями из нержавеющей стали с помощью 4 шпилек с гайками. Конструкция ячейки представлена на рис. 2.



Рис. 2. Конструкция ячейки для экспериментов по водородопроницаемости

Для проверки целостности образцов и во избежание экспериментальных ошибок, связанных с возможным существованием пор и трещин в образцах, предварительно на входную сторону мембран подавался He. Проникающего потока He через образцы зарегистрировано не было.

Также до проведения экспериментов образцы подвергались термической обработке в вакууме при температурах до 550 °С до 24 часов.

В основу экспериментов был положен метод водородопроницаемости в режиме постоянной температуры: на входную сторону мембран подавалось начальное давление водорода, и после установления стационарного потока через мембрану давление ступенчато повышалось при постоянной температуре образца. Проникающий поток регистрировался с помощью масс-спектрометра. (Используемый диапазон давлений 0–25 Тор, температурный режим 450–550 °С) На рис. 3 изображено регистрируемое изменение потока со временем для образца V(TiNi) при 550 °С.

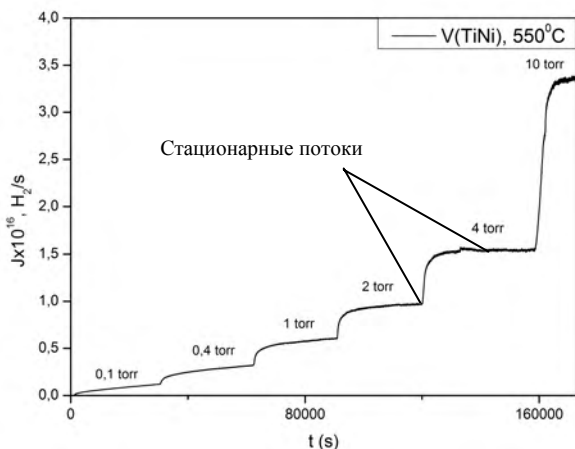


Рис. 3. Изменение потока водорода J , прошедшего через мембрану V(TiNi) со временем при ступенчатом изменении давления и при постоянной температуре (550 °С)

Для определения параметров переноса водорода в сплавах (квазиравновесной проницаемости и коэффициента прилипания) использовалась следующая математическая модель, которая описывает поток через мембрану в стационарном режиме. Рассмотрим мембрану единичной площади, на входную сторону которой подано давление водорода p_0 , а на выходной стороне поддерживается вакуум $p_l = 0$ (Рис. 4).

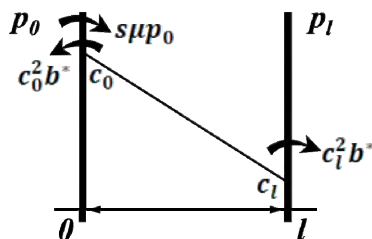


Рис. 4. Мембрана единичной площади.
Адсорбционные и десорбционные потоки

Плотность потока через мембрану определяется первым уравнением Фика:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (1)$$

связывающим величину потока J через единичную поверхность с градиентом концентрации $\partial c / \partial x$ и коэффициентом диффузии D водорода в металле (считается, что D не зависит от координаты и концентрации водорода);

Записав баланс адсорбционного и десорбционного потоков на поверхности и в приповерхностных областях мембраны, получим систему уравнений для стационарного режима:

$$\begin{cases} s\mu p_0 - c_0^2 b^* = \frac{c_0 - c_l}{l} D \\ s\mu p_0 - c_0^2 b^* = c_l^2 b^* \end{cases}, \quad (2)$$

где $J_{\text{адс}} = s\mu p_0$ – это адсорбционный поток на входной стороне мембраны (s – коэффициент прилипания, μ – газодинамический коэффициент); $J_{\text{дес}}^0 = c_0^2 b^*$ и $J_{\text{дес}}^l = c_l^2 b^*$ – это десорбционные потоки с входной и выходной сторон, соответственно (b^* – константа скорости десорбции, c_0 и c_l – концентрации водорода на входной и выходной стороне), $J_{\text{ст}} = D(c_0 - c_l)/l$ – величина стационарного потока (l – толщина образца).

Решая полученную систему, мы получили связь величины потока J и давления p_0 на входной стороне мембраны:

$$p_0 = \frac{J}{s\mu} + \left(\frac{J^l}{I_0} + \sqrt{\frac{J}{s\mu}} \right)^2, \quad (3)$$

где $I_0 = D\Gamma$ – величина квазиравновесной проницаемости (Γ – константа растворимости).

На рис. 5 представлен результат аппроксимации экспериментальной зависимости стационарного потока сквозь мембрану Ta(TiNi) от давления на входной стороне модельной кривой рассчитанной по формуле (3) (сплошная линия), свидетельствующий о значительном влиянии поверхности на процесс диффузии водорода через мембрану.

Более подробно о методах изучения параметров водородопроницаемости и моделях сообщается в [1].

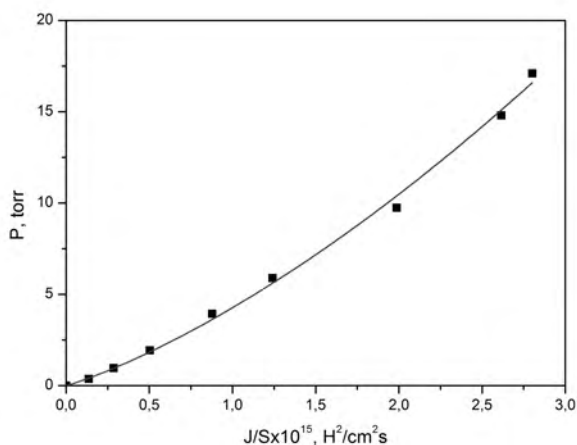


Рис. 5. Результат аппроксимации экспериментальной зависимости стационарного потока сквозь мембрану Ta(TiNi) от давления P на входной стороне модельной кривой, рассчитанной по формуле (3) (сплошная линия). Такой выбор координатных осей (давление P отложено по оси ординат, а соответствующий поток J/S – по оси абсцисс) продиктован формулой (3) и является более наглядным

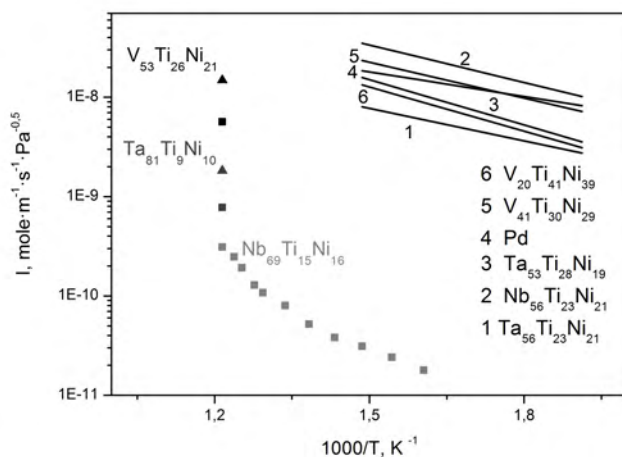


Рис. 6. Значения проницаемостей I , полученные после обработки экспериментальных данных (квадраты), для сплавов на основе TiNi и литературные значения (сплошные линии). Треугольниками обозначены значения квазиравновесных проницаемостей I_0 соответствующих сплавов

Результаты

На рис. 6 представлены значения проницаемостей, полученные после обработки экспериментальных данных.

Сравнение полученных величин с литературными данными [2, 3] показало, что величина квазиравновесной проницаемости для сплава Ta(TiNi) лежит более чем на порядок ниже, чем ожидалось по литературным данным, что можно объяснить различием в химическом и структурно - фазовом составе сплавов. В работах [2, 3] сообщается, что объемцентрированная фаза и эвтектическая структура влияют соответственно на водородопроницаемость и на сопротивление водородному охрупчиванию. Из приведенной в этих работах зависимости проницаемости от содержания объемцентрированной фазы для сплавов на основе тантала, следует, что с увеличением содержания объемцентрированной фазы, проницаемость образцов возрастает. Поэтому можно предположить, что объемное содержание объемцентрированной фазы в образцах из работ [2, 3] выше, чем ее содержание в исследуемом образце.

Также следует отметить сильное расхождение ожидаемых и полученных значений проницаемостей для образца Nb(TiNi). Неаррениусовская зависимость проницаемостей от температуры может быть связана с изменением структуры образца в ходе экспериментов, поскольку в связи с его достаточно большой толщиной ($0,93 \pm 0,01$ мм) длительность экспериментов была велика.

Наилучшие результаты показал образец на основе ванадия. Значения коэффициентов прилипания s и квазиравновесных проницаемостей I_0 прилипания для исследованных материалов на основе тантала и ванадия представлены ниже.

$$\begin{aligned} \text{V(TiNi): } s &= 8,9 \cdot 10^{-6}, I_0 = 1,0 \cdot 10^{15} (\text{с} \cdot \text{см} \cdot \text{Торр}^{1/2})^{-1} \\ \text{Ta(TiNi): } s &= 5,7 \cdot 10^{-7}, I_0 = 1,3 \cdot 10^{14} (\text{с} \cdot \text{см} \cdot \text{Торр}^{1/2})^{-1} \end{aligned}$$

Данная работа была выполнена при поддержке гранта СПбГУ № 11.38.68.2012.

Список литературы

1. Бекман И. Н., Габис И. Е., Компаниец Т. Н. и др. Исследование водородопроницаемости в технологии производства изделий электронной техники // *Обзоры по электронной технике*. 1985. Вып. 1 (1084). С. 1–66.
2. Hashi K., Ishikawa K., Matsuda T., Aoki K. Hydrogen permeation characteristics of (V, Ta)–Ti–Ni alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. 2005. 404–406. P. 273–278.
3. Luo W., Ishikawa K., Aoki K. Hydrogen permeable Ta–Ti–Ni duplex phase alloys with high resistance to hydrogen embrittlement // *Ibid.* 2008. 460. P. 353–356.