

DOI: 10.53403/9785951505156_2022_45

Сплавы замещения V–Fe для водородопроницаемых мембран: растворимость водорода при 250–450 °С, «глобальный» эффект легирования

**В. Н. Алимов, А. О. Буснюк, С. Р. Кузенов,
Е. Ю. Передистов, А. И. Лившиц**

Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций
им. проф. М. А. Бонч-Бруевича

skuzenov@ya.ru.

Экспериментально исследовалась растворимость водорода в бинарных сплавах замещения V–xFe (x = 3,5; 4,0; 7,1; 8,8 и 13,1 ат. %). Были получены экспериментальные изотермы при температурах 250, 300, 350, 400 и 450 °С в диапазоне давлений от 10 Па до 1,2 МПа и равновесных концентрациях водорода Н/М от 0,004 до 0,65. Как легирующий элемент, Fe является наиболее сильным ингибитором растворимости водорода в ванадии, превосходит другие легирующие элементы и сравним с Pd. Установлено, что с ростом концентрации Fe в V закон Сивертса выполняется до более высоких концентраций адсорбированного водорода, выходя за пределы разбавленного раствора. Обнаружено, во-первых, что снижение константы растворимости обусловлено практически за счет роста энтальпии растворимости, при этом значение предэкспоненциального множителя константы сохраняется, как и для чистого V, для всех исследованных сплавов V–xFe. Во-вторых, предельная концентрация адсорбированного водорода в α-фазе сохраняется практически неизменной как для чистого ванадия, так и для сплавов V–xFe. Эти два экспериментальных факта указывают на то, что междоузельные места в сплавах V–xFe для адсорбированного водорода энергетически эквивалентны независимо от того, содержат элементарные ячейки примесный атом или нет («глобальный» механизм влияния Fe, а также других легирующих элементов, подавляющих растворимость водорода в V).

Введение

Мембранно-водородные технологии способны решить число важных задач для водородной энергетики. Плотные металлические мембраны обладают 100 %-ной селективностью и способны извлекать водород высокой чистоты из газовых смесей, в том числе образующихся при конверсии углеводородных топлив для питания водородных топливных элементов. Однако на сегодняшний день коммерчески доступными являются мембраны из Pd и его сплавов, но они имеют слишком высокую цену и недостаточную производительность. Альтернативой палладиевым мембранам являются мембраны на основе металлов 5 группы (V, Nb, и Ta) и их сплавов замещения [1–10]. В металлах 5 группы скорость транскристаллического переноса водорода превосходит скорость в Pd, а в V скорость переноса самая высокая среди металлов 5 группы [1, 11–14]. Высокая растворимость водорода в металлах 5 группы является их серьезным недостатком. Хотя V обладает меньшей растворимостью, чем Nb и Ta, концентрация растворенного водорода даже в V может привести к водородной хрупкости ванадиевых мембран. Теоретически концентрацию растворенного водорода в V можно снизить, повысив температуру. Поскольку мембраны из металлов 5 группы должны быть покрыты защитно-каталитическим слоем Pd, возникает ограничение по температуре их эксплуатации: если температура выше 400 °С, покрытие из Pd или его сплавов деградирует [1–10, 12]. Даже при температуре 400 °С и давлении водорода 0,1 МПа равновесная концентрация растворенного водорода в чистом V достигает значения $H/M = 0,3$, в то время как при давлении 0,5 МПа концентрация $H/M = 0,5$ [13]. Такое высокое содержание растворенного водорода в чистом V при давлениях, представляющих практический интерес, является неприемлемым, поскольку при концентрации $H/M = 0,22$ ванадий переходит в хрупкое состояние [3]; к тому же, высокая концентрация водорода в ванадии может привести к нарушению герметичности мембраны, особенно в местах сварных соединений с конструкционными материалами.

Для сохранения высокого значения диффузии, близкого к значению для чистого V, ванадиевые сплавы должны иметь такой же тип ОЦК-решетки, т. е. сплав должен быть неупорядоченным твердым раствором, в котором атомы ванадия будут замещены атомами легирующего элемента.

Были исследованы различные ванадиевые ОЦК-сплавы замещения [5–10, 15–20]. Исследовано влияние различных легирующих элементов на растворимость водорода в бинарных ОЦК-сплавах замещения (Cr [16, 18, 19, 20], Al [19], Ti [16], Nb [16], Mo [20] и Pd [12, 19]) и предложены различные механизмы влияния на растворимость легирующих элементов [12, 18, 19, 22, 23–26].

Среди перечисленных выше сплавов сплавы V–Fe проявили себя как наиболее перспективные для изготовления мембран по нескольким причинам. Во-первых, обнаружено, что сильнее всего подавляют растворимость в ванадии два элемента: Fe [10, 15] и Pd [10, 12, 19]. Как правило, пластичность сплава тем больше, чем меньше добавка легирующего элемента. Можно надеяться, что данные сплавы будут пригодны для листового проката [10]. V–Fe являются

наиболее перспективными сплавами для производства недорогих высокопроизводительных водородопроницаемых мембран.

Учитывая уникальные свойства сплавов V–Fe, возникла необходимость дальнейшего исследования их способности к поглощению водорода в условиях термодинамического равновесия и исследованию транспорта водорода через эти сплавы, особенно коэффициента диффузии.

Растворимость водорода экспериментально определялась в V–xFe ($x = 3,5; 4,0; 7,1; 8,8$ и $13,1$ ат. %), состав которых соответствовал твердому раствору Fe в ОЦК-решетке V [27], в диапазоне давлений от 10 Па до 1,2 МПа и температур от 250 до 450 °С, а также концентраций растворенного водорода Н/М от 0,004 до 0,65. Минимальная температура 250 °С была существенно выше температуры α – β фазового перехода в водород-ванадиевых растворах [13, 14]. Механизмы, отвечающие за особенности поведения растворимости водорода в сплавах V–xFe, обсуждались в контексте современных представлений о растворимости водорода в сплавах замещения.

Эксперименты по растворимости

Образцы для исследования

Сплавы представляли из себя трубчатые образцы диаметром 0,6 мм с толщиной стенки 140–160 мкм и длиной несколько миллиметров, снаружи и внутри образцы были покрыты слоем Pd толщиной 1–2 мкм [2]. Покрытие обеспечивало протекание ассоциативно-диссоциативных процессов на поверхности *металл – газ*, ускорявших достижение равновесия между газовой фазой и фазой твердого раствора водорода. Образцы с содержанием железа 3,5; 4,0; 7,1; 8,8 и 13,1 ат. % были выполнены ООО «Меводэна». Выбор формы образцов обусловлен улучшением точности измерений РС изотерм. Энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (EDX) был проверен элементный состав каждого образца и однородность распределения Fe/V (по толщине и длине образца).

РСТ-измерения

Исследование растворимости водорода в образцах проводилось на установке типа аппарата Сиверта в диапазоне давлений от 10 Па до 1,2 МПа и температур от 250 до 450 °С по аналогии с исследованием растворимости водорода в ОЦК-сплавах замещения V–Fe [12]. РС-изотермы были получены для каждого образца V–xFe ($x = 3,5; 4,0; 7,1; 8,8$ и $13,1$ ат. %), начиная с самой высокой температуры 450 °С. Следующие изотермы были получены при температурах соответственно 400, 350, 300 и 250 °С. Для определения изотермы при каждой температуре давление водорода пошагово увеличивалось от самого низкого значения (10 Па) до самого высокого (1,2 МПа). На каждом шаге измерений достигалось равновесное давление, после образец тщательно дега-

зировался при температуре 400 °С, остаточное содержание водорода регистрировалось газовым масс-анализатором. Затем РС-измерения повторяли при более низкой температуре. В результате были получены РСТ-данные для каждого образца с различным содержанием Fe ($x = 3,5; 4,0; 7,1; 8,8$ и $13,1$ ат. %).

Так как образцы были покрыты Pd, мы учитывали то количество водорода, которое было абсорбировано каталитическим покрытием. Эта порция вычиталась для получения результирующих РСТ-данных (для расчета использовались справочные данные по растворимости водорода в Pd [14]). В любом случае эта поправка была несущественной даже для самого высоколегированного сплава V–13,1Fe.

Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены РС-изотермы для V– x Fe–H₂ систем для сплавов с содержанием Fe 3,5; 4,0; 7,1; 8,8 и 13,1 ат. % при температурах 450, 400, 350, 300 и 250 °С. Концентрация водорода C в сплаве определялась как атомное отношение $C \equiv \text{H/M}$, где $M + \text{Fe}$. Для определения точности измерений первоначально были построены изотермы для чистого V при температурах 400, 350, 300 °С, полученные РСТ-данные сравнивались со справочными значениями по растворимости водорода в V [14, 28]. Рис. 1 демонстрирует довольно приемлемую абсолютную точность измерений.

Из представленных РСТ-данных можно заметить, что легированный Fe ванадий имеет существенно меньшую растворимость во всех исследованных диапазонах температур и давлений, даже если содержание Fe составляет 3,5 ат. %.

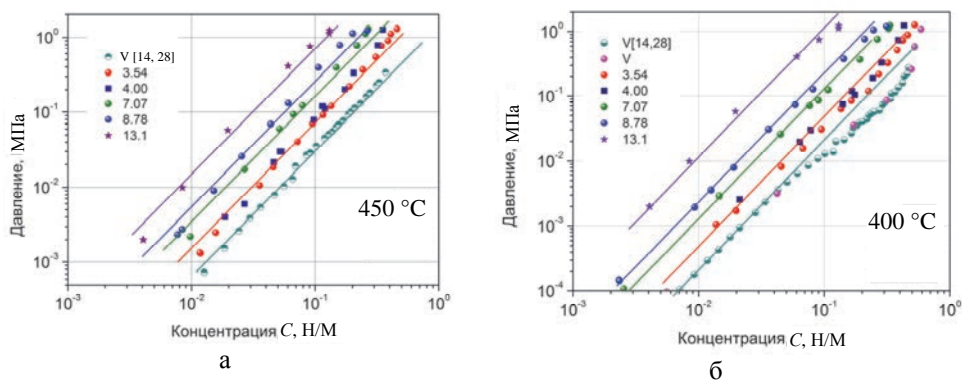


Рис. 1. Изотермы зависимости равновесного давления от концентрации водорода, абсорбированного в сплавах замещения V–Fe с различным содержанием Fe (указано в ат. %). Представлены данные для чистого V [14, 28] (наши и литературные). Прямые линии соответствуют выполнению закона Сиверта ($C \sim P^{0,5}$).

Окончание рисунка см. на с. 49

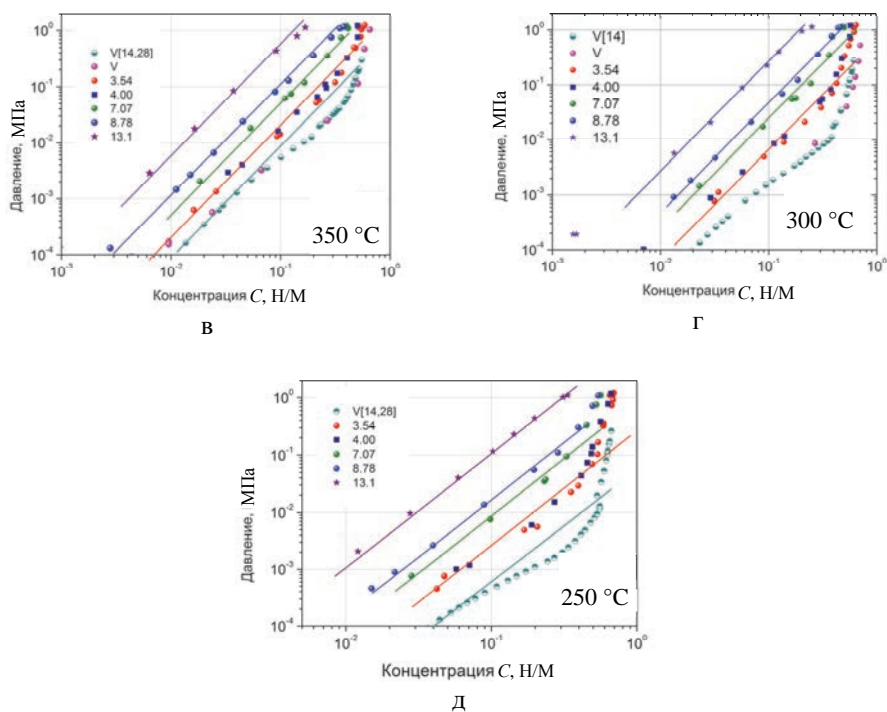


Рис. 1. Окончание

Распространение закона Сивертса на неразбавленные растворы водорода за счет легирования

На рис. 1 видно, что РСТ-данные, полученные для чистого V из экспериментальных данных, оказались очень близки к справочным [14, 28]. Также можно заметить выполнение закона Сивертса для РС-изотерм чистого ванадия в области разбавленных растворов ($H/M < 0,05$):

$$C = K_V \sqrt{P}, \quad (1)$$

где K_V – константа Сивертса для чистого V. При $H/M \geq 0,05$ происходит отступление от закона Сивертса РС-изотерм для чистого ванадия в виде снижения наклона изотерм. Снижение наклона более выражено при уменьшении температуры, а при температуре ниже 150 °C изотерма переходит в горизонтальное плато, поскольку образуется гидридная фаза, сосуществующая с фазой твердого раствора водорода [13, 14]. При $H/M > 0,4$ наклон изотерм резко возрастает и с увеличением C асимптотически приближается к максимуму содержания водорода в ванадии в α -фазе $(H/M)_{\max}$ [14, 28].

В соответствии с представленными РС-данными (см. рис. 1) для сплавов V–Fe равновесная концентрация растворенного водорода также подчинялась закону Сивертса:

$$C = K_{V-xFe} \sqrt{P}, \quad (2)$$

где K_{V-xFe} – константа растворимости водорода в сплавах V–xFe. Обращает на себя внимание особенность растворения водорода в указанных сплавах: закон Сивертса выполняется до значительно больших концентраций, чем в случае чистого ванадия. Как можно заметить на рис. 1, чем выше концентрация Fe, тем для большего значения Н/М выполним закон Сивертса, а при концентрации Fe более 7,1 % закон Сивертса справедлив для $H/M \approx 0,3$ (см. рис. 1, а–д). Схожая особенность поведения растворимости водорода в ОЦК-сплавах замещения V была описана не только для Fe [15], но и для других легирующих элементов: Pd [12,19], Ti и Nb [16], Cr [16,19] и Al [19].

Предельная концентрация растворенного водорода

Как уже было сказано в п. 3.1, наклон РС-изотерм резко возрастает при $H/M > 0,4$, и дальнейшее увеличение C при росте давления замедляется до тех пор, пока не будет достигнут уровень насыщения водорода в ванадии (в α -фазе) $(H/M)_{\max} \approx 0,7$ ([14], рис. 1). На рис. 1 (особенно при температуре 250 и 300 °С) обращает на себя внимание рост наклона РС-изотерм для сплавов V–xFe (за исключением сплава с содержанием ванадия 13,1 ат. %), стремящихся к $(H/M)_{\max}$ для чистого ванадия при росте давления. Это дает право полагать, что, даже несмотря на значительное снижение растворимости при легировании V с Fe, уровень $(H/M)_{\max}$ сохраняется одинаковым как для чистого V, так и для сплавов V–xFe. Точно такой же феномен наблюдался и для сплавов V–Pd [12].

Температурная зависимость константы растворимости

На рис. 2 построены аррениусовские зависимости константы растворимости для исследованных сплавов V–xFe ($x = 3,5; 4,0; 7,1; 8,8$ и $13,1$ ат. %) и чистого ванадия. Зависимости были построены на основании РС-изотерм, представленных на рис. 1 в том диапазоне давлений, где выполняется закон Сивертса.

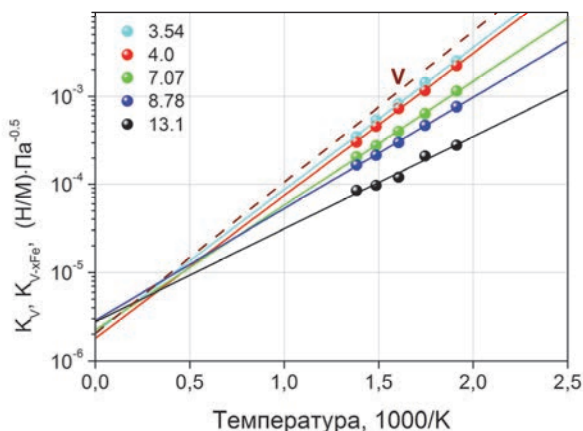


Рис. 2. Температурные зависимости констант Сивертса для сплавов V–xFe, и чистого ванадия [14]. Содержание железа в сплаве x измеряется в ат. %

В аррениусовском масштабе зависимости констант растворимости K_{V-xFe} от температуры могут быть аппроксимированы прямыми линиями во всем диапазоне исследованных температур (250–450 °C) для всех исследованных сплавов. Это означает, что константы растворимости подчиняются уравнению Вант-Гоффа

$$K_{V-xFe} = K_{V-xFe}^* \exp\left(-\frac{\Delta H_{V-xFe}}{RT}\right),$$

где K_{V-xFe}^* – предэкспоненциальный фактор, ΔH_{V-xFe} – энтальпия растворимости водорода. Соответственно K_{V-xFe}^* и ΔH_{V-xFe} найдены экстраполяцией к $1/T = 0$. Следует обратить внимание на то, что аррениусовские графики для всех исследованных сплавов V–xFe пересекают ось K_{V-xFe} очень близко друг к другу и точки их пересечения почти совпадают с аррениусовским графиком растворимости водорода в чистом ванадии. Это означает, что предэкспоненциальный множитель для всех исследованных сплавов K_{V-xFe}^* почти равен предэкспоненциальному фактору для чистого ванадия K_V^* . Таким образом, константа растворимости сплавов V–xFe отличается от константы растворимости чистого ванадия практически только за счет изменения энтальпии растворимости. Такая же независимость предэкспоненциального множителя константы растворимости от легирующего элемента наблюдалась в работе [15] для сплавов V–Fe, а также для сплавов V–Pd [12, 19], V–Cr [18, 19] и V–Al [19].

Таким образом, с точностью наших экспериментальных результатов мы можем заключить, что $K_{V-xFe}^* = K_V^*$ и константа растворимости водорода во всех исследованных сплавах V–xFe может быть выражена уравнением

$$K_{V-xFe} = K_V^* \exp\left(-\frac{\Delta H_{V-xFe}}{RT}\right). \quad (3)$$

Зависимость энтальпии растворимости от содержания Fe

На рис. 3 представлена зависимость энтальпии растворимости водорода ΔH_{V-xFe} от концентрации Fe, полученная из аррениусовских графиков (см. рис. 2), а также сравниваются энтальпии растворимости для сплавов замещения V-xCr, V-xAl, и V-xPd, построенные на основании данных Петерсона и Нельсона [16], Сузуки и Юкавы [19], Алимова и др. [12] соответственно. Обращает на себя внимание почти линейная зависимость роста энтальпии растворимости от процента легирующего элемента. Кроме того, из рис. 3 видно, что Pd и Fe почти эквивалентно и существенно сильнее других элементов влияют на рост энтальпии растворимости.

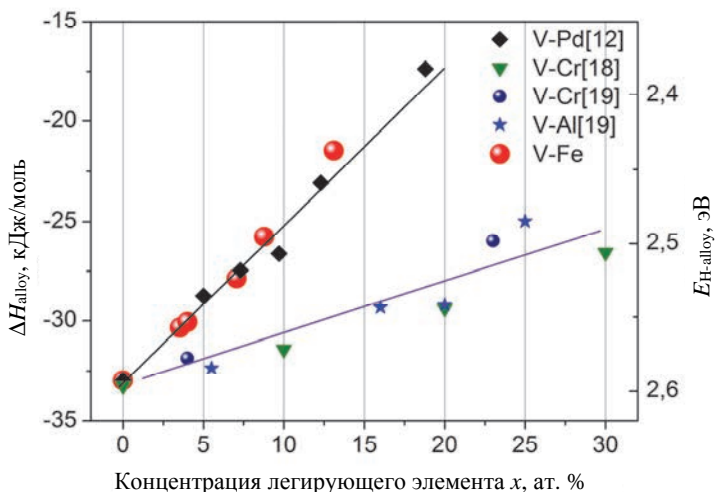


Рис. 3. Зависимость энтальпии растворимости водорода ΔH_{V-xMe} и энергии связи атома H с атомом металлической решетки $E_{H-V-xMe}$ в сплавах замещения V-xFe, V-xPd [12], V-xCr [16, 19] и V-xAl [19] от концентрации легирующего элемента в сплаве

Таким образом, энтальпия растворимости ΔH_{V-xFe} может быть представлена как

$$\Delta H_{V-xFe} = \Delta H_V + q_{V-xFe}x, \quad (4)$$

где ΔH_V – энтальпия растворимости водорода в чистом V, а q_{V-xFe} – коэффициент эффективности легирования Fe. Из представленных на рис. 3 данных можно вычислить значение данного коэффициента:

$$q_{V-xFe} = 0,81 \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{ат. \%}} \right]. \quad (5)$$

Тогда (3) и (4) могут быть преобразованы в одно выражение:

$$K_{V-xFe} = K_V \exp\left(-\frac{q_{V-xFe}}{RT} x\right) = K_V \exp\left(-\frac{0,81 \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{ат. \%}} \right]}{RT}\right), \quad (6)$$

т. е. константа растворимости водорода экспоненциально снижается с ростом концентрации Fe, и чем ниже температура, тем больше разница между K_{V-xFe} и K_V (это также заметно на рис. 2).

Обсуждение результатов

Влияние Fe на растворимость водорода в ванадии

На рис. 3 обращает на себя внимание линейная зависимость роста энthalпии растворимости водорода в ОЦК-сплавах замещения V от концентрации легирующего элемента для всех легирующих элементов ($V-xFe$, $V-xPd$, $V-xCr$ и $V-xAl$). Исходя из этого, уравнение (4) можно обобщить для всех перечисленных сплавов:

$$\Delta H_{V-xMe} = \Delta H_V + q_{V-xMe} x, \quad (7)$$

где q_{V-xMe} – коэффициент, показывающий эффективность влияния элемента на рост энthalпии растворимости водорода (может быть найден для любых из перечисленных на рис. 3 элементов).

В то же время предэкспоненциальный множитель константы Сиверта для бинарных ОЦК-сплавов ванадия K_{V-xMe}^* практически не зависит от легирующего элемента x как для $V-xFe$ (раздел 3.3) [12], так и для других ванадиевых сплавов $V-xPd$ [12, 19], $V-xCr$ [18, 19] и $V-xAl$ [19]. Следовательно, можно предположить, что K_{V-xMe}^* практически равен K_V^* :

$$K_{V-xMe}^* = K_V^*. \quad (8)$$

Далее, учитывая выражения (7) и (8), константу растворимости для бинарных сплавов ванадия (6) можно представить в общем виде:

$$K_{V-xMe}^* = K_V \exp\left(-\frac{q_{V-xMe}}{RT} x\right). \quad (9)$$

Уравнение (9) показывает, что снижение константы растворимости происходит по экспоненциальному закону в зависимости от процента содержания легирующего элемента x . Эта зависимость константы растворимости от ко-

личества легирующего элемента достаточно хорошо согласуется с экспериментальными результатами (рис. 4). Fe имеет равную эффективность с Pd, который был ранее обнаружен как легирующий элемент с самым сильным влиянием на растворимость водорода в ванадии [12]. Сузуки и др. [15, 19] выявили аналогичные результаты эффективности влияния Fe и Pd на растворимость водорода в ванадии. Хотя Fe и Pd имеют различные атомные радиусы и химические свойства и сродство к водороду у этих металлов сильно отличается, однако как ингибиторы водорода в бинарных ванадиевых сплавах они равносильны (см. рис. 4). Тот же неожиданный результат можно заметить у таких разных по химическим свойствам металлов, как Al и Cr: они почти одинаково влияют на растворимость водорода в бинарных ванадиевых сплавах (см. рис. 3, 4) [19, 20]. Было бы интересно получить объяснение этих экспериментальных результатов в терминах квантово-химических концепций.

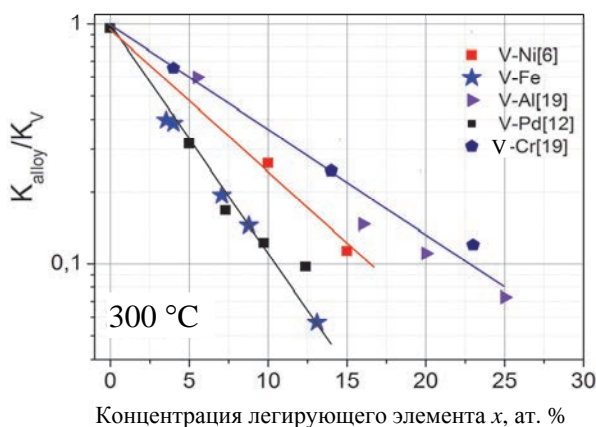


Рис. 4. Способность Fe и других легирующих элементов подавлять растворимость водорода в ванадии при 300 °C. Данные для V-xFe получены из экспериментальных РСТ-графиков (см. рис. 1), данные для сплавов V-xPd, V-xNi, V-xAl, и V-xCr рассчитаны из литературных источников

Если говорить о величине химической связи атома водорода в решетке металла, то растворенный атом водорода находится в сильной химической связи с металлом E_{H-V} (например, для ванадия $E_{H-V} \approx 2,6$ эВ для одного атома водорода). Легирование ванадия мало изменяет значение E_{H-V} , но сильно влияет на энтальпию растворения водорода ΔH_V (см. рис. 3), так как ΔH_V есть разность между энергией связи атомов водорода в свободной молекуле H_2 и энергией связи в металлической решетке [12].

Большое практическое значение имеет способность Fe подавлять растворимость водорода в ванадии, поскольку это позволяет изготавливать мембраны из сплавов ванадия без содержания Pd в материале мембраны [10] (палладий будет использоваться только как каталитический слой).

«Глобальный» эффект легирования

Предполагая, что константа растворимости в бинарных ОЦК-сплавах ванадия выражается законом Вант-Гоффа, а также принимая во внимания выражение (8), уравнение (3) можно записать в виде

$$K_{V-xMe} = K_V^* \exp\left(-\frac{\Delta H_{V-xMe}}{RT}\right). \quad (10)$$

Уравнение (10) означает, что легирование ванадия перечисленными выше металлами влияет на константу растворимости только за счет изменения энтальпии растворимости ΔH_{V-xMe} , тогда как предэкспоненциальный множитель остается близким по значению к предэкспоненциальному множителю чистого ванадия K_V^* .

В решетке чистого ванадия и его ОЦК-сплавах замещения растворенный водород располагается в междоузлиях решетки, чаще всего в тетрапорах. Предположим, что в сплаве имеется M число элементарных ячеек с доступными местами для водорода. Поскольку мы имеем дело со сплавом, то в состав элементарной ячейки с растворенным водородом может входить легирующий элемент. Рассмотрим для упрощения сплав, содержащий только два типа элементарных ячеек: ячейки, образованные только атомами хозяина решетки (их доля в сплаве f (h -тип)), и ячейки, имеющие примесный атом (их доля в сплаве, соответственно, $1 - f$ (α -тип ячеек)). Следовательно, в сплаве число ячеек h -типа или α -типа будет равно Mf и $M(1 - f)$ соответственно. Теоретические расчеты современных квантово-химических моделей для описания поведения водорода в неупорядоченных ОЦК-сплавах согласуются с данным представлением [26, 29].

Обозначим энтальпию растворения водорода в ячейках h -типа и α -типа как ΔH_h и ΔH_α соответственно. Поскольку легирующий элемент подавляет растворимость, то логично предположить, что

$$\Delta H_h < \Delta H_\alpha, \quad (11)$$

а, значит, водороду энергетически более выгодно находится в ячейке h -типа. В теоретических работах можно также встретить подобное описание [19, 24, 26, 29].

Если это имеет место, покажем, что предэкспоненциальный множитель (в данном случае K_{V-xMe}^*) должен значительно снижаться с ростом содержания легирующего элемента (обозначим количество легирующего элемента x). Таким образом, предположение (11) хоть и является логичным, но противоречит экспериментальным результатам, выраженным уравнениями (3), (8) и (10).

В условиях термодинамического равновесия, когда мы рассматриваем область разбавленных растворов для ОЦК-сплава, концентрации растворенного водорода в ячейках h -типа и α -типа рассчитываются как

$$\frac{H_h}{M_h} = K_h \sqrt{P} = K_h^* \exp\left(\frac{\Delta H_h}{RT}\right) \cdot \sqrt{P}, \quad (12)$$

$$\frac{H_\alpha}{M_\alpha} = K_\alpha \sqrt{P} = K_\alpha^* \exp\left(\frac{\Delta H_\alpha}{RT}\right) \cdot \sqrt{P}, \quad (13)$$

где H_h и H_α – число атомов водорода, абсорбированного в ячейках h -типа и α -типа; K_h и K_α , K_h^* и K_α^* являются энтропийными множителями в ячейках h -типа и α -типа; ΔH_h , как и ΔH_α , – энтальпии растворения водорода в данных типах ячеек соответственно.

Предположим, что парциальные концентрации C_h и C_α являются отношениями числа атомов водорода в ячейках h -типа и α -типа к общему числу атомов M металла в сплаве:

$$C_h \equiv \frac{H_h}{M}, \quad C_\alpha \equiv \frac{H_\alpha}{M} \quad (14)$$

Поскольку $M_h = Mf$ и $M_\alpha = M(1-f)$, C_h и C_α можно переписать в виде

$$C_h = \frac{H_h}{M_h} f, \quad C_\alpha = \frac{H_\alpha}{M_\alpha} (1-f), \quad (15)$$

общая же равновесная концентрация растворенного водорода в бинарном ОЦК-сплаве есть сумма концентраций растворенного водорода в обоих видах ячеек:

$$C = C_h + C_\alpha. \quad (16)$$

Принимая во внимание отсутствие физических причин для изменения предэкспоненциального множителя K_h^* и K_α^* в рассматриваемом сплаве, получим

$$K_h^* \approx K_\alpha^* \approx K_v^*. \quad (17)$$

С учетом уравнений (12)–(15) и уравнения (17) выражение (16) можно записать как

$$C = K_v^* \left[f \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_h}{RT}\right) + (1-f) \exp\left(\frac{\Delta H_\alpha}{RT}\right) \right] \sqrt{P}. \quad (18)$$

Из предположения (11) следует, что растворенному водороду энергетически невыгодно находится в ячейке α -типа: атомы водорода с большей вероятностью будут занимать ячейки h -типа, поэтому уравнение (18) можно переписать как

$$C = K_v^* \cdot f \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_h}{RT}\right) \sqrt{P}. \quad (19)$$

Доля ячеек h -типа f в бинарном ОЦК-сплаве может быть выражена из соотношения

$$f = 1 - xr, \quad (20)$$

где x – концентрация легирующих атомов, выраженная в атомных долях (Fe/M); r – число элементарных ячеек, окружающих легирующий атом. Поскольку r значительно меньше 1, увеличение x приведет к значительному снижению произведения $K_v^* - f$ в уравнении (19). Это противоречит экспериментальным результатам (см. уравнения (8) и (10)). Единственный способ сопоставить уравнение (18) с эмпирически найденными уравнениями (8) и (10) – поставить знак равенства в выражении (11):

$$\Delta H_h = \Delta H_\alpha, \quad (21)$$

затем уравнение (18) выразить в виде

$$C = K_v^* \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_h}{RT}\right) \sqrt{P}, \quad (22)$$

которое будет полностью аналогично уравнению (10), если записать равенство $\Delta H_h = \Delta H_{V-xMe}$.

Таким образом, можно сделать вывод, что уравнения (8) и (10) содержат нетривиальный экспериментальный факт: предэкспоненциальный множитель константы растворимости не зависит от содержания и вида легирующего элемента. Это означает, что все междоузельные места в сплаве равновероятно могут быть заняты растворенными атомами водорода (уравнение (21)).

В работе [17] утверждается, что добавление V значительно снижает предэкспоненциальный множитель константы растворимости при растворении водорода в бинарных ГЦК-сплавах $Pd-V$ (т. е. примесные атомы локально влияют на энергию абсорбированных атомов водорода). В случае бинарных ОЦК-сплавов ванадия примесные атомы не влияют «локально» на энергетическое состояние абсорбированного водорода. Наоборот, неоднородный материал – сплав ванадия – ведет себя как «однородный» с точки зрения растворимости водорода (уравнения (21), (22)). «Однородность» сплава для абсорбированного в нем водорода может означать неизменность предельной концентрации водорода C_{\max} в α -фазе твердого раствора как для системы $V-xMe-H_2$, так и для $V-H_2$ (для которого $(H/M)_{\max} \approx 0,7$ (см. рис. 1) [12, 14, 28]). В разделе 3.2 РС-изотермы для сплавов $V-xFe$ демонстрируют справедливость данного предположения, особенно это заметно для низколегированных сплавов. Следует обратить внимание еще на одну особенность поведения РС-изотерм: они остаются прямыми в двойном логарифмическом масштабе, и их наклон практически не меняется вплоть до достижения уровня C_{\max} (дополнительное доказательство неизменности числа мест для абсорбированного водорода в сплаве). «Однородность» сплава для растворения водорода имеет неожиданный результат: атом H не «чувствует» нарушения регулярной решетки чужеродным атомом, и тем более неожиданно, что свойства этого чужеродного

атома не имеют значения [6, 12, 19]. Еще более неожиданным является то, что в ванадии Fe и Pd примерно одинаково подавляют растворимость, являясь химически настолько разными по отношению к водороду. То же самое можно сказать про Al и Cr (см. рис. 3).

Вместе с вопросом о неизменности энтальпии растворимости водорода в элементарных ячейках с различным элементарным составом возникает вопрос о причине роста энтальпии (см. рис. 3, уравнения (4) и (5)). Возможно, это объясняется механическими воздействиями легирующего атома на решетку ванадия: объем легирующего атома больше или меньше объема атома-хозяина решетки («объемный коэффициент» [19, 22, 29]). Однако атомы Pd и Al имеют примерно одинаковый объем, но совершенно по-разному влияют на энтальпию растворимости, не влияя на предэкспоненциальный множитель [29]. Другим фактором, влияющим на изменение ΔH_{V-xMe} , является изменение электронной структуры при легировании. Согласно Фукаи [30] энтальпия растворения водорода в неупорядоченных сплавах металлов IV–VI в основном определяется объемной электронной структурой.

Было бы интересно получить теоретическую интерпретацию для квантово-химического описания столь неожиданных результатов, особенно получить квантово-химическое объяснение для описания «глобального» эффекта легирования.

К сожалению, современные расчеты и представления квантовой химии дают противоречивые результаты. В работах [19, 24, 29] утверждается, что тетрапоры, содержащие легирующий элемент, который подавляет растворимость, энергетически менее выгодны для атома водорода, чем тетрапоры с атомами хозяина решетки, если говорить о ванадиевых сплавах. Особое внимание стоит уделить работе [24]: согласно ее расчетам энтальпия растворимости водорода ΔH в тетрапоре без примесного атома ниже, чем в тетрапоре с примесным атомом (Mo, W, Co, Pd и Ru), а в тетрапоре, содержащей Pd, энтальпия вообще положительна. Учитывая, что легирующий атом присутствует также и в смежных тетрапорах ОЦК-решетки, это означает, что даже несколько процентов легирующего элемента заметно снизят растворимость.

В результате предэкспоненциальный множитель константы растворимости K_{V-xMe}^* и максимально достижимая концентрация твердого раствора C_{max} должны быть намного ниже, чем в чистом ванадии. Однако K_{V-xMe}^* и C_{max} не изменяются, когда ванадий легируется Fe (см. рис. 1, 2, уравнение (3)), Pd [12, 19], а также Al и Cr [19].

Заключение

Растворимость водорода была исследована в бинарных ОЦК-сплавах замещения V–Fe. Fe подавляет растворимость водорода в ванадии сильнее других исследованных элементов, за исключением Pd, что делает сплавы V–Fe наиболее подходящими для производства мембран на основе ванадия. Рост

содержания железа в сплаве приводит к смещению границы соотношения Н/М в той области, где раствор водорода в ванадии может считаться разбавленным. Для концентраций $\text{Fe} \geq 8,8$ ат. % закон Сиверса выполняется вплоть до концентраций $\text{H/M} \approx 0,3$. Это явление добавляет преимущества мембранным применениям замещающих сплавов V–Fe.

По способности подавлять растворимость водорода в ванадиевых ОЦК-сплавах Fe сравнимо с Pd, несмотря на значительные различия атомных характеристик этих металлов. Этот факт еще предстоит объяснить с позиции квантовой химии.

Другим открытым вопросом для квантовой химии является неоднократно повторяющийся экспериментальный факт: константа растворимости при легировании изменяется преимущественно из-за изменения энтальпии растворения водорода, в то время как предэкспонента константы растворимости практически неизменна. Это означает, что легирование влияет «глобально» на всю электронную структуру металла, приводя к равновероятному заполнению атомами водорода междоузельных участков независимо от содержания легирующих элементов. Другим аргументом в пользу «глобальной» модели является предельная концентрация растворенного водорода в α -фазе в ОЦК-решетке ванадия, которая не меняется при легировании. Эти результаты противоречат современным квантово-химическим расчетам, указывающим на «локальную» модель влияния легирования: легирующий атом блокирует доступные места для водорода в ближайшем окружении (это кажется разумным, но не подтверждается экспериментальными данными).

Благодарность

Авторы благодарят г-на И. П. Григориади за техническую помощь в эксперименте и д-ра С. Н. Петрова за анализ сплавов.

Список литературы

1. Moss T. S., Peachey N. M., Show R. C., Dye R. C. Multilayer metal membranes for hydrogen separation // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1998. Vol. 23 (2). P. 99–106 [doi: 10.1016/S0360-3199(97)00030-X].
2. 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. Membr. Sci.* 2014. Vol. 457. P. 103–112 [doi: 10.1016/j.memsci.2014.01.053].
3. Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y. V-W alloy membranes for hydrogen purification // *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509. P. 881–884 [doi: 10.1016/j.jallcom.2010.09.161].

4. 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*. 2011. Vol. 36. P. 7737–7746 [doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.016].
5. Yang J. Y., Nishimura C., Komaki M. Preparation and characterization of Pd-Cu/V-15Ni composite membrane for hydrogen permeation // *J. Alloys Compd*. 2007. Vol. 431. P. 180–184 [doi: 10.1016/j.jallcom.2006.05.120].
6. Nishimura C., Komaki M., Amano M., Hydrogen permeation characteristics of vanadium-nickel alloys // *Mater. Trans*. 1991. Vol. 32(5). P. 501–507 [doi: 10.2320/matertrans1989.32.501].
7. Paglieri S. N., Wermer J. R., Buxbaum R. E., Ciocco M. V., Howard B. H., Morreale B. D. Development of membranes for hydrogen separation: Pd coated V-10Pd // *Energy Mater*. 2008. Vol. 3. P. 169–176 [doi: 10.1179/174892409X427931].
8. Luo W., Ishikawa K., Aoki K. High hydrogen permeability in the Nb-rich Nb-Ti-Ni alloy // *J. Alloys Compd*. 2005. Vol. 407. P. 115–127 [doi: 10.2320/matertrans.46.1026].
9. 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 // *J. Membr. Sci*. 2012. Vol. 415–416. P. 320–327 [doi: 10.1016/j.memsci.2012.05.012].
10. Alimov V. N., Bobylev I. V., Busnyuk A. O., Kolgatin S. N., Kuzenov S. R., Peredistov E. Yu., Livshits A. I. Extraction of ultrapure hydrogen with V-alloy membranes: From laboratory studies to practical applications // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43. N 29. P. 13318–13327 [doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.05.121].
11. Livshits A. I., Notkin M. E. Superpermeability of a niobium membrane with respect to hydrogen atoms and ions // *Sov. Tech. Phys. Lett*. 1981. Vol. 7, Issue 8. P. 605.
12. 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 °C // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39. P. 19682–19690 [doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.09.122].
13. Schober T., Vanadium-, niobium- and tantalum-hydrogen // *Solid State Phenom*. 1996. Vol. 49–50. P. 357–422 [doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.49-50.357].
14. Fromm E., Gebhardt E. *Gase und Kohlenstoff in Metallen*. – Berlin: Springer, 1976.
15. Suzuki A., Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y., Murata Y. Quantitative evaluation of hydrogen solubility and diffusivity of V-Fe alloys toward the design of hydrogen permeable membrane for low operative temperature // *Mater. Transactions*. 2016. Vol. 57, N 10 P. 1823–1831 [doi: 10.2320/matertrans.MAW201604].
16. Peterson D. T., Nelson S. O. Isopiestic solubility of hydrogen in vanadium alloys at low temperatures // *Mater. Transactions*. 1985. Vol. 16A. P. 367–74.

17. Sakamoto Y., Kajihara K., Ono E., Baba K., Flanagan T. Hydrogen solubility in palladium-vanadium alloys // *J. Phys. Chem.* 1989. Vol. 165. P. 67–81 [doi: 10.1524/zpch.1989.165.Part_1.067].
18. Lynch F., Reilly J., Millot F. The absorption of hydrogen by binary vanadium-chromium alloy // *J. Phys. Chem. Solids.* 1978. Vol. 39. P. 883–890.
19. Suzuki A., Yukawa H. Quantitative evaluations of hydrogen diffusivity in V-X (X = Cr, Al, Pd) alloy membranes based on hydrogen chemical potential membranes // *Membranes.* 2021. Vol. 11(67). P. 1–20 [doi: 10.3390/membranes 11010067].
20. Suzuki A., Yukawa H., Ijiri S., Nambu T., Matsumoto Y., Murata Y. Alloying effects on hydrogen solubility and hydrogen permeability for V-based alloy membranes // *Mater. Transactions.* 2015. Vol. 56, N 10. P. 1688–1692 [doi: 10.2320/matertrans.MAW201511].
21. Burch R., Lewis F. A. The form of the interaction between palladium and hydrogen // *Platin. Met. Rev.* 1971. Vol. 15. P. 21–25.
22. Burch R., Francis N. B. Pressure-composition-temperature relationships in niobium alloy-hydrogen systems // *J. Less-Common. Met.* 1976. Vol. 49. P. 371–384.
23. Dolan M. D., Kellam M. E., Mclennan K. G., Liang D., Song G., Hydrogen transport properties of several vanadium-based binary alloys // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2013. Vol. 38. P. 9794–9799 [doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.05.073].
24. Young-Su L., Chuying Q., Fleury E., Young W., Jae-Hyeok Shim C. Role of alloying elements in vanadium-based binary alloy membranes for hydrogen separation // *J. Membr. Sci.* 2012. Vol. 423–424. P. 332–341 [doi: 10.1016/j.memsci. 2012. 08.034].
25. Xingming Z., Jianfeng T., Deng L., Huiqiu D., Shifang X., Wangyu H. Effects of solute size on solid-solution hardening in vanadium alloys: a first-principles calculation // *Scripta Materialia.* 2015. Vol. 100. P. 106–109 [doi: 10.1016/j.scriptamat.2015.01.006].
26. Jiayao Q., Zhongmin W., Dianhui W., Feng W., Xiaofeng Y., Zhong Y., Chao-hao H., Huaiying Z. First-principle investigation of hydrogen solubility and diffusivity in transition metal-doped vanadium membranes and their mechanical properties // *J. of Alloys and Compounds.* 2019. Vol. 805. P. 747–756 [doi: 10.1016/j. jallcom.2019.07.063].
27. Smith J. F., Carlson O. N., Nash P. The Ni-V (nickel-vanadium) system // *Bull Alloy Phase Diagrams.* 1982. Vol. 3. P. 342–348 [doi: 10.1007/BF02869306].
28. Meuffels P. // *KFA Nuclear Research Centre Juelich.* 1986. № 2081.
29. Yanli L., Wang Y., Wang Yi., Gao M., Chen Y., Chen Z. First-principles study on the mechanical, thermal properties and hydrogen behavior of ternary V-Ni-M alloys // *J. of Mater. Sci. & Tech.* 2021. Vol. 70. P. 83–90 [doi: 10.1016/j.jmst.2020.08.010].
30. Fukai Y. The metal-hydrogen system // *Basic Bulk Properties.* 2005 [doi: 10.1007/3-540-28883-X].