

УДК: 538.931

DOI: 10.53403/9785951505378_2023_38

Транспорт водорода через мембраны из ОЦК бинарных сплавов V–Fe: проницаемость, диффузия, эффекты отступления от закона Сивертса

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, Санкт-Петербург

skuzenov@ya.ru

Мембраны из ванадиевых сплавов являются наиболее многообещающей альтернативой коммерчески доступным мембранам из палладиевых сплавов для получения сверхчистого водорода, а железо, как легирующий элемент для ванадиевых мембран, является наиболее оптимальным из-за его способности подавлять растворимость водорода в ванадии. В работе была исследована проницаемость и диффузия водорода в сплавах V–Fe мембранным методом в диапазоне давлений на входе мембран 0,1–0,8 МПа и температурах от 300 до 450 °С. Образцы мембран были изготовлены из ОЦК бинарных сплавов V–Fe с содержанием железа $0 \leq k \leq 13,1$ ат. % и были покрыты Pd покрытием с входной и выходной сторон. Проницаемость по водороду всех исследованных образцов оказалась существенно выше, чем через палладиевую мембрану аналогичной толщины. Диффузия водорода в сплавах V–k Fe снижалась с ростом содержания легирующего элемента k и была ниже, чем в чистом ванадии. Проникающий поток водорода через мембраны рос пропорционально квадрату роста давления водорода на входе мембран даже в том диапазоне концентраций, где разность равновесных концентраций водорода между входной и выходной сторонами мембран стремилась к нулю. Подобное «нефикоподобное» поведение зависимости потока может быть обусловлено ростом коэффициента диффузии водорода в концентрированных растворах.

Введение

Плотные металлические мембраны обладают 100 %-ной селективностью к водороду при его извлечении из газовых смесей и являются альтернативой установкам короткоцикловой адсорбции (КЦА) и криогенным технологиям для получения особо чистого водорода, особенно в мобильных приложениях

для энергоустановок киловаттных мощностей. Например, низкотемпературные топливные элементы (PEMFC [1, 2]) имеют высокие требования к чистоте водорода, и такие мембраны могут применяться для извлечения особо чистого водорода из продуктов конверсии углеводородных топлив с целью питания PEMFC. Другим важным применением металлических мембран является полупроводниковая промышленность, включая технологии MOCVD, которые имеют самые высокие требования по чистоте водорода [3]. В этом случае металлические мембраны могут быть использованы для доочистки технически чистого водорода в баллонах или получаемого с помощью электролиза воды [4].

Обычно для этой цели используют коммерческие мембраны из Pd сплавов (например, Pd–Ag) [5], однако на практике применение мембран из Pd сплавов довольно ограничено из-за их высокой стоимости и недостаточной производительности [6, 7]. Одним из путей преодоления этой проблемы является значительное снижение толщины Pd мембран. Например, палладиевые пленки толщиной в несколько микрон могут быть осаждены на пористые подложки из стекла [6, 7], керамики [8–11] или нержавеющей стали [12, 13]. Однако, несмотря на значительные успехи в этом направлении, селективность и длительная работоспособность таких осажденных мембран все еще являются проблематичными.

Альтернативной Pd сплавам как мембранным материалам являются металлы 5 группы (V, Nb и Ta) и их ОЦК-сплавы замещения. Транспорт водорода в решетке металлов 5 группы более чем на порядок выше, чем в любых других металлах [14–16], а в ванадии транскристаллический перенос водорода выше, чем в Nb и Ta. Для предотвращения коррозии этих металлов в химически активных газах и катализа диссоциативной абсорбции молекул H_2 и ассоциативной десорбции абсорбированных атомов H поверхность мембран из металлов 5 группы должна быть покрыта тонким слоем палладия (от нескольких нм до нескольких мкм) [14–19].

Проблемой использования металлов 5 группы в качестве мембранного материала является высокая растворимость водорода в металлах 5 группы [14–19]. Даже в случае ванадия, имеющего меньшую растворимость водорода, чем Nb и Ta, концентрация растворенного водорода в V при давлениях водорода, представляющих практический интерес (более 0,1 МПа), и рабочих температурах 300–400 °C может превышать допустимый предел, при котором происходит водородное охрупчивание, и с этой точки зрения чистый V не является надежным мембранным материалом [22, 23].

Проблема высокой растворимости водорода в металлах 5 группы может быть решена их легированием. Для сохранения высоких значений диффузии водорода, сравнимых с диффузией водорода в V, сплавы должны иметь ОЦК решетку, как в чистом V, т. е. сплав должен представлять из себя неупорядоченный твердый раствор, в котором легирующие элементы замещают атомы в решетке V.

Такие сплавы в качестве возможного материала для мембран были изучены в работах [22–30]. Среди этих сплавов особое внимание привлекают ОЦК-сплавы замещения V–Fe. Во-первых, было найдено, что Fe [29, 30], как и Pd [22, 27], сильнее всего подавляют растворимость водорода в V среди всех

исследованных легирующих элементов. Во-вторых, диффузия водорода в ОЦК-сплавах V–Fe оказалась необычайно высокой – выше чем в чистом V [29, 30]. В конечном счете, мотивацией для систематического исследования транспорта в ОЦК-сплавах V–Fe было успешное создание прототипа высокопроизводительных мембран, способных работать в практических условиях, выполненных из ОЦК-сплавов V–Pd в виде самонесущих тонкостенных трубок, с нанесенным с наружной и внутренней сторон каталитическим палладиевым покрытием [27].

Цель этой работы – систематическое исследование транспорта водорода через мембраны из ОЦК-сплавов V–Fe, покрытых палладием в диапазоне температур 300–450 °С, давлений 0,1–0,8 МПа и концентрации растворенного водорода Н/М до 0,5 с учетом влияния диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности каталитического покрытия и особенностей диффузии водорода в концентрированных растворах.

Теоретическое описание переноса водорода через трехслойные мембраны

Рассмотрим перенос водорода через мембрану из ОЦК-сплава V–кFe (к – содержание железа в сплаве, ат. %) толщиной L_{V-kFe} покрытую с обеих сторон слоями Pd-покрытия одинаковой толщины L_{Pd} . Молекулы H_2 диссоциативно абсорбируются в палладий с вероятностью α за одно столкновение. Связь стационарного потока H_2 , проходящего через мембрану, с давлениями на входной P_{in} и выходной P_{out} сторонах мембраны может быть представлена в виде [14, 15, 34]

$$\sqrt{P_{in} - \frac{j}{Z_{H_2} \alpha}} - \sqrt{P_{out} - \frac{j}{Z_{H_2} \alpha}} - 2 \left(\frac{2L_{Pd}}{K_{Pd} D_{Pd}} + \frac{L_{V-kFe}}{K_{V-kFe} D_{V-kFe}} \right) = 0, \quad (1)$$

где K_{Pd} , K_{V-kFe} , D_{Pd} , D_{V-kFe} – константы растворимости водорода и коэффициенты диффузии абсорбированных атомов H соответственно; к – количество легирующего элемента, ат. %. Были приняты следующие значения $\alpha_{in} = \alpha_{out} = \alpha$, поскольку, во-первых, согласно имеющемуся опыту именно эти значения соответствуют адекватному порядку величины для типичных коэффициентов прилипания молекул H_2 к поверхности Pd для водородной среды [32, 33]; во-вторых, обе стороны мембраны имеют одинаковое палладиевое покрытие. Z_{H_2} – газокинетический коэффициент. Следует обратить внимание на то, что α , K_{Pd} , K_{V-kFe} , D_{Pd} и D_{V-kFe} являются функциями температуры T .

Уравнение (1) справедливо, если концентрация растворенного водорода C находится в том диапазоне, где D_{V-kFe} и K_{V-kFe} не зависят от C и концен-

трация C связана с давлением водорода с помощью закона Сивертса в условиях равновесия:

$$C = K_{V-kFe} P^{0,5}. \quad (2)$$

В случае, если проникающий поток определяется преимущественно диффузией через материал мембраны, то поток может быть выражен из уравнения в явном виде (1). Принимая во внимание, что α , K_{Pd} , K_{V-kFe} , D_{Pd} и D_{V-kFe} являются функциями температуры, случай ограничения потока объемной диффузией может быть представлен неравенством

$$\sqrt{P_{in}} \alpha(T) Z_{H_2} \left[\frac{2L_{Pd}}{K_{Pd}(T) D_{Pd}(T)} + \frac{L_{V-kFe}}{K_{V-kFe}(k,T) D_{V-kFe}(k,T)} \right] \gg 1. \quad (3)$$

Если неравенство (3) удовлетворено, проникающий поток может быть представлен упрощенно в явном виде:

$$j \approx 0,5 \left(\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}} \right) \left[\frac{2L_{Pd}}{K_{Pd}(T) D_{Pd}(T)} + \frac{L_{V-kFe}}{K_{V-kFe}(k,T) D_{V-kFe}(k,T)} \right]^{-1}. \quad (4)$$

В противоположном случае неравенства (3)

$$\sqrt{P_{in}} \alpha(T) Z_{H_2} \left[\frac{2L_{Pd}}{K_{Pd}(T) D_{Pd}(T)} + \frac{L_{V-kFe}}{K_{V-kFe}(k,T) D_{V-kFe}(k,T)} \right] \ll 1 \quad (5)$$

поток определяется преимущественно диссоциативно-ассоциативными процессами на поверхности каталитического покрытия; согласно (1) плотность проникающего потока может быть представлена как [34, 35]

$$j \approx 0,5 \alpha(T) Z_{H_2} (P_{in} - P_{out}). \quad (6)$$

Согласно вышесказанному уравнение (1) справедливо в том диапазоне концентраций растворенного в материале мембраны водорода, где: 1) выполняется закон Сивертса; 2) $D_{Pd}(T)$ и $D_{V-kFe}(k,T)$ не зависят от C . Эти ограничения смягчаются при описании транспорта водорода через ОЦК-сплавы V с пониженной растворимостью, поскольку легирование V в этом случае ведет к выполнению закона Сивертса в области концентрированных растворов [36], особенно при легировании Fe, вплоть до Н/М $\approx 0,4$ [28]. Выполнение закона Сивертса ведет к независимости D от C . Фактически главной причиной зависимости D от C является отличие от 1 значения термодинамического фактора [37, 38]:

$$f = \frac{\partial \ln P^{0,5}}{\partial \ln C}, \quad (7)$$

который при невыполнении закона Сивертса $f \neq 1$. В отличие от таких входящих в уравнение (1) величин, как $D_{Pd}(T)$ и $D_{V-kFe}(k, T)$, K_{Pd} и $K_{V-kFe}(k, T)$, вероятность диссоциативного прилипания α к палладиевому покрытию не является фундаментальной характеристикой материала (Pd), поскольку α полностью определяется химическим состоянием поверхности [32–35]. Так, в случае *атомарно-чистой поверхности* палладия молекулы H_2 диссоциативно абсорбируются с вероятностью α , не зависящей от T и близкой к 1 [14, 32]. И напротив, в экспериментах при работе с мембранами, покрытыми Pd, не в условиях вакуума α сильно зависит от T и может изменяться в пределах от 10^{-6} до 10^{-3} [14, 15]. Как следует из неравенства (3), процессы на поверхности каталитического покрытия меньше влияют на транспорт водорода через мембрану при увеличении толщины мембраны или росте давлений P_{in} и P_{out} , а также если диффузионное сопротивление материала мембраны больше, чем у чистого ванадия, т. е. если $K_V D_V > K_{V-kFe} D_{V-kFe}$. Последний фактор растет при увеличении содержания легирующего элемента в ванадии. Однако в любом случае нельзя игнорировать роль диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности палладия. Для условий нашего эксперимента зависимость $\alpha(T)$ была найдена эмпирически [34] и имеет вид

$$\alpha(T) = 0,6 \exp\left(\frac{-50200 \text{ Дж/моль}}{RT}\right). \quad (8)$$

Уравнение (8) позволяет, используя равенство (1), оценивать роль процессов на поверхности для каждого исследованного сплава в диапазоне 300–450 °С. И хотя уравнение (8) отражает специфические условия нашего эксперимента, оно показывает рост влияния процессов на поверхности при снижении температуры на транспорт водорода [31]. Согласно (1) и неравенству (3) влияние диссоциативно-ассоциативных процессов особенно значимо в случае мембраны из чистого V или ОЦК-сплавов V, поскольку $K_V D_V$ возрастает при снижении температуры [15, 34].

Экспериментальная часть

Трубчатые образцы мембран из ОЦК-сплавов V-kFe были выполнены компанией ООО «Меводэна», содержание железа в образцах варьировалось от 3,5 до 13,1 ат. %. Номинальный состав и однородность для каждого сплава подтверждены путем измерения распределения концентрации Fe/V по каждо-

му образцу (поперек и вдоль) с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. На входную и выходную стороны мембраны химически осаждалось каталитическое покрытие из Pd [14, 15]. На рис. 1,а приведено изображение, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа образца из сплава V–кPd с нанесенным с обеих сторон палладиевым покрытием. На рис. 1,б представлено увеличенное изображение защитно-каталитического покрытия, нанесенного химическим осаждением.

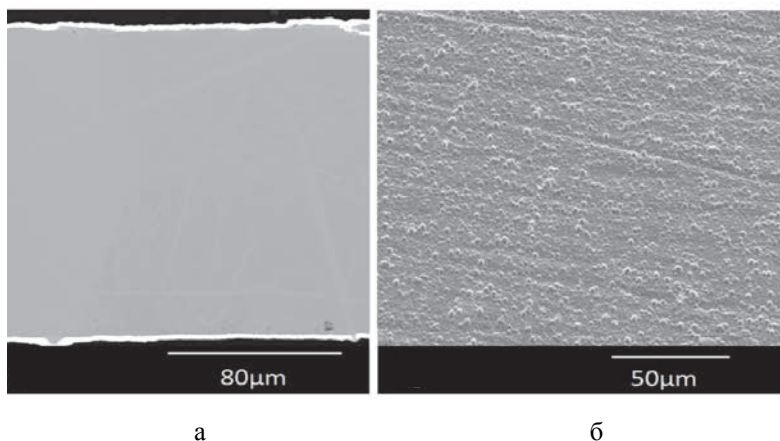


Рис. 1. Изображение поперечного шлифа ленточного образца Pd–(V–Fe)–Pd, полученное при помощи EDX. Светлые полосы по краям соответствуют палладиевому покрытию (а); изображение химически осажденного Pd покрытия, полученное с помощью электронной микроскопии (б)

Трубчатые мембраны из ОЦК-сплавов V–кFe были аналогичны мембранам из ОЦК-сплавов V–кPd, которые изучались в работах [22, 34]. Диаметр мембранных трубок 0,6 см, длина варьировалась от 10 до 27 см, толщина стенки мембран и слоя Pd покрытия представлены в табл. 1. Оба конца мембраны являются трубчатыми переходами из нержавеющей стали и с помощью аргонно-дуговой сварки герметично соединялись с основным материалом мембраны без использования уплотнений. Описание экспериментальной установки и процедуры проведения эксперимента приведены в работах [15, 22, 34].

Таблица 1

Параметры исследуемых мембранных образцов

Состав сплава	Толщина стенки мембранных образцов (без Pd покрытия), мкм	Толщина Pd покрытия (на входной и выходной стороне толщина покрытия одинакова), мкм
V–13,1Fe	140	1,70
V–8,0Fe	155	1,75
V–6,3Fe	150	1,90
V–3,5Fe	145	1,00

Результаты и обсуждение

В данном разделе будет рассмотрен набор экспериментальных значений плотности стационарного потока H_2 через мембранные образцы из бинарных ОЦК-сплавов V–Fe и проанализированы экспериментальные значения для каждого образца.

На рис. 2 представлены изотермы плотностей проникающего потока H_2 через описанные выше мембраны при температурах 300, 350, 400 и 450 °C в зависимости от разности квадратных корней значений давлений на входе и выходе мембран ($P_{in}^{0,5} - P_{out}^{0,5}$), давление на выходе поддерживалось равным 0,1 МПа. Для сравнения значения плотностей проникающего потока H_2 в тех же координатах приведены экспериментальные значения плотности проникающего потока H_2 через мембрану из чистого Pd толщиной 140 мкм [42]. Кроме того, для сравнения величин потоков на рис. 2 показана изотерма j от ($P_{in}^{0,5} - P_{out}^{0,5}$) плотности потока H_2 через мембрану из V при $T = 400$ °C. Поток был рассчитан для толщины мембраны 140 мкм, экспериментальные значения j от ($P_{in}^{0,5} - P_{out}^{0,5}$) ванадиевой мембраны были получены в работе [34].

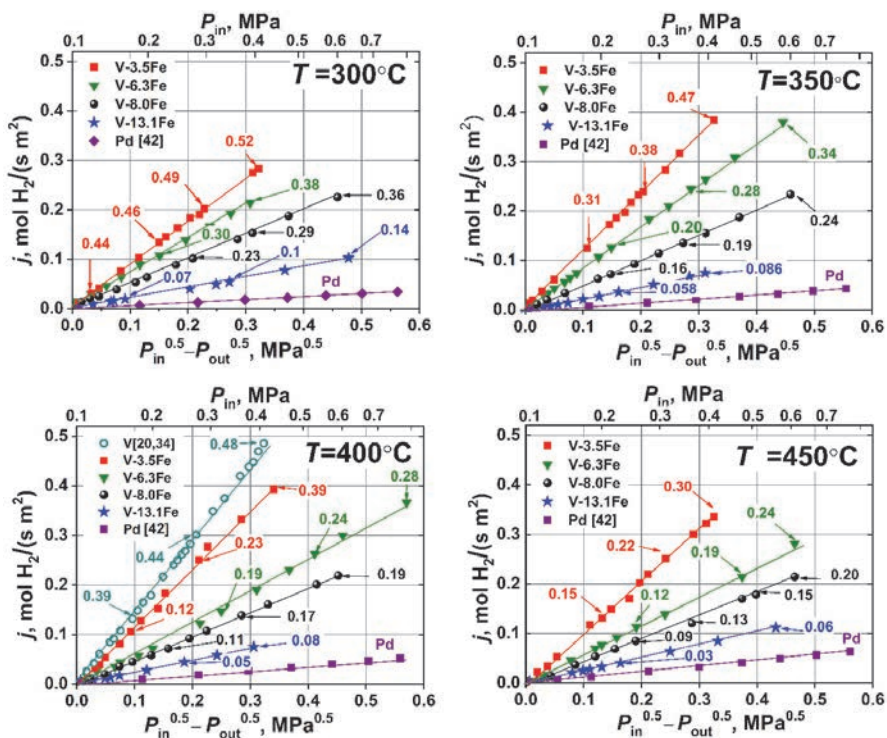


Рис. 2. Значения плотностей проникающего потока H_2 через мембраны Pd–(V–кFe)–Pd ($\kappa = 3,5; 6,3; 8,0$ и $13,1$ ат. %), построенные в координатах $(\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}})$ при $P_{out} = \text{const} = 0,1$ МПа и температурах $T = 300, 350, 400$ и 450 °C

Данные для плотности проникающего потока H_2 через мембрану Pd–V–Pd при 400 °С были получены в работе [34], данные по мембране из чистого Pd из работы [42] представлены для сравнения. Числа, указанные на графиках вблизи изотерм, отображают значения равновесных концентраций растворенного водорода на входных границах мембран (C_{in} выражены как атомное отношение Н/М).

Два фактора могут усложнять анализ экспериментальных данных, представленных на рис. 2: 1) диссоциативно-ассоциативные процессы на поверхности палладиевого покрытия, которые усложняют определение параметров, ответственных за транскристаллический перенос Н в сплаве; 2) высокая концентрация растворенного водорода C в исследованном сплаве. Последствия второго фактора могут привести к зависимости $K_{V-kFe}(k, T)$ и $D_{V-kFe}(k, T)$ от C . Это делает проблематичным нахождение независимого $D_{V-kFe}(k, T)$ от C и некорректным использование уравнений (1) и (4) для анализа данных, представленных на рис. 2.

Для наглядной демонстрации диапазона концентрации на рис. 2 цифрами обозначены значения концентраций растворенного водорода на входной стороне мембраны C_{in} для каждой изотермы j от ($P_{in}^{0,5} - P_{out}^{0,5}$) при нескольких значениях давления на входе P_{in} . Значения C_{in} были найдены из предположения приближенного равенства

$$C_{in} \approx C_{eq}, \quad (9)$$

где C_{eq} – равновесная концентрация растворенного водорода, взятая из экспериментальных данных о растворимости водорода в ОЦК-сплавах V–Fe (данные PCT) [28]. Предположение (9) справедливо, если стационарный поток H_2 через мембрану ограничен объемной диффузией, а не поверхностными процессами (это будет подробно показано ниже). Из PCT -данных работы [28] следует обратить внимание на тот факт, что закон Сивертса выполняется далеко за пределами области разбавленных растворов для всех ОЦК-сплавов V–kFe, если содержание железа в сплаве $k \geq 7$ ат. %. То есть если закон Сивертса справедлив, то не только K_{V-kFe} не зависит от C , но также и D_{V-kFe} может быть независимым от C вплоть до очень высоких концентраций растворенного водорода, поскольку при выполнении закона Сивертса термодинамический фактор (7) равен 1.

Независимость K_{V-kFe} и D_{V-kFe} от C дает нам возможность использовать уравнение (1) для описания экспериментальных значений во всем исследуемом диапазоне давлений и температур, кроме случая описания потока водорода через слаболегированный сплав V–3,5Fe.

Экспериментальные изотермы, представленные на рис. 2 в координатах ($P_{in}^{0,5} - P_{out}^{0,5}$), аппроксимируются прямыми линиями, идущими от начала координат для всех исследованных сплавов (включая сплав V–3,5Fe) при всех температурах. Таким образом, экспериментальные зависимости проникающего потока от давления удовлетворительно описываются уравнением (4), которое

следует из уравнения (1), в случае выполнения условия (3). Это указывает на то, что скорость переноса водорода через мембраны из исследуемых ОЦК-сплавов V–Fe в основном определяется стадией переноса атомов H через материал мембраны (т. е. константой скорости проникновения $K_{V-kFe} D_{V-kFe}$) во всей области давлений и температур, в то время как диссоциативные/ассоциативные процессы на поверхности палладиевого покрытия, определяемые вероятностью α диссоциативного поглощения молекул H_2 , играют меньшую роль.

Таким образом, уравнение (4) может быть применено к анализу всех экспериментальных данных (за исключением относящихся к V–3,5Fe), включая данные по плотности проникающего потока j при максимальной C , для нахождения константы скорости проникновения водорода $K_{V-kFe}(T) D_{V-kFe}(T)$ и далее для нахождения коэффициента диффузии $D_{V-kFe}(T)$, используя известные значения $K_{V-kFe}(T)$, представленные в работе [28].

Для достижения большей точности и выявления роли поверхностных эффектов значения $D_{V-kFe}(T)$ будут найдены с учетом зависимости $\alpha(T)$ в виде (8).

С другой стороны, растворение водорода в ОЦК-сплавах ванадия с пониженной растворимостью резко контрастирует с поведением растворения водорода в чистом ванадии, где закон Сиверта перестает выполняться уже при $H/M > 0,05$ [20, 21]. Вполне ожидаемо, что снижение содержания легирующего элемента в ОЦК-сплавах ванадия с пониженной растворимостью ведет к снижению зоны распространения закона Сиверта для $H/M > 0,05$ и для сплава V–3,5Fe. Поведение PC -изотерм мало отличается от PC -изотерм для чистого ванадия, особенно при температурах 250–300 °C [28].

Тем не менее неожиданным экспериментальным фактом является поведение изотерм j в зависимости от $(P_{in}^{0,5} - P_{out}^{0,5})$ в области высоких концентраций C_{in} (даже при $H/M \approx 0,5$), несмотря на значительное отступление от закона Сиверта PC -изотерм для сплава V–3,5Fe (см. рис. 2), а также для чистого ванадия. Этот феномен будет детально обсужден ниже.

Мы рассмотрим вначале перенос водорода через мембраны из сплавов с более высокой степенью легирования (13,1; 8,0 и 6,3 %) для каждого сплава в отдельности, поскольку для этих сплавов, как упоминалось выше, закон Сиверта выполняется для всех исследованных T и P_{in} и поверхностные процессы играют меньшую роль. Отдельно мы рассмотрим перенос водорода через сплав V–3,5Fe, поскольку описание переноса водорода в этом сплаве осложняется, во-первых, отступлением от закона Сиверта в том диапазоне температур и давлений, во-вторых, стадия процессов на поверхности играет большую роль в процесс переноса водорода через данный сплав, чем для высоколегированных сплавов.

Сплав V-13,1Fe. С учетом самого низкого значения константы растворимости $K_{V-13,1Fe}(T)$ среди исследуемых ОЦК-сплавов V-Fe [28] вполне ожидаемо, что поток H_2 через ОЦК-сплав V-13,1Fe будет самым низким по сравнению с потоком H_2 через другие, менее легированные ОЦК-сплавы V-Fe в исследуемом температурном диапазоне (рис. 3). Тем не менее следует обратить внимание на тот факт, что величина проникающего потока через мембрану из сплава V-13,1Fe в диапазоне температур 300–450 °C в разы больше, чем через палладиевую мембрану аналогичной толщины [42]. С точки зрения сохранения механических свойств мембраны является важным сохранение низкой концентрации растворенного водорода во всем диапазоне исследуемых давлений $0,1 \text{ МПа} < P_{in} < 0,6 \text{ МПа}$.

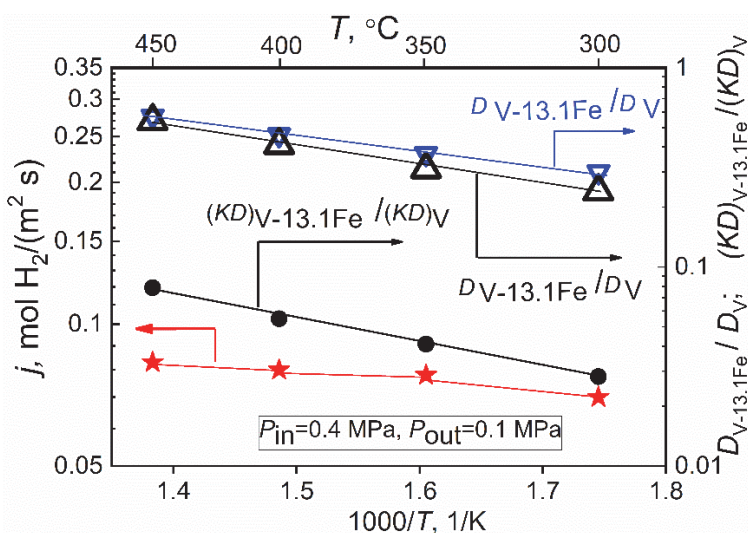


Рис. 3. Температурная зависимость плотности проникающего потока водорода $j(T)$ через мембрану Pd-(V-13,1Fe)-Pd (левая ось) и температурная зависимость коэффициента диффузии водорода $D_{V-13,1Fe}$, а также константы проницаемости $(KD)_{V-13,1Fe}$

Значения коэффициентов диффузии и констант проницаемости нормированы по отношению к значениям для чистого D_V [20] и $(KD)_V$ [20] (правая ось). Также приведены значения $D_{V-13,1Fe} / D_V$, найденные с учетом диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности каталитического покрытия (уравнения (1) и (8), обозначены символами ∇) и без их учета (уравнение (4), обозначены символами \triangle).

Таблица 2

Экспериментальные значения для мембраны Pd-(V-13,1Fe)-Pd
при $P_{in} = 0,4$ МПа и $P_{out} = 0,1$ МПа

$T, ^\circ\text{C}$	$j, \frac{\text{моль } \text{H}_2}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$	$j_s, \frac{\text{моль } \text{H}_2}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$	$C_{in}, \text{Н/М}$	$D_{V-13,1Fe}, 10^{-8} \text{м}^2/\text{с}$
300	0,07	0,70	0,14	0,38
350	0,08	0,85	0,09	0,56
400	0,08	1,30	0,08	0,73
450	0,09	2,35	0,06	0,91

Рис. 3 и табл. 2 показывают температурные зависимости плотности проникающего потока $j(T)$, полученные из экспериментальных данных, представленных на рис. 6 при $P_{in} = 0,4$ МПа и $P_{out} = 0,1$ МПа. Также в табл. 2 представлены концентрации растворенного водорода на входной стороне C_{in} .

Для оценки роли процессов на поверхности полученные экспериментально данные по плотности проникающего потока $j(T)$ сравниваются в табл. 2 со значениями плотности проникающего потока $j_s(T)$, которые рассчитывались для бесконечно тонкой мембраны $L_{V-13,1Pd} = L_{Pd} = 0$. В этом случае поток $j_s(T)$ полностью определяется диссоциативно-ассоциативными процессами на поверхности каталитического покрытия и, соответственно, величина потока находится с помощью уравнения (7), которое является предельным случаем выражения (1). Температурная зависимость $\alpha(T)$ для расчетов взята из (8). Если стадия процессов на поверхности палладиевого покрытия незначительно влияет на величину потока по сравнению со стадией диффузионного сопротивления основного материала мембраны, то справедливо неравенство

$$j \ll j_s. \quad (10)$$

Из табл. 2 видно, что значения j_s более чем на порядок превосходят экспериментально полученные значения j во всем исследуемом диапазоне температур. В этом случае некоторая неопределенность в значении вероятности адсорбции α молекулы H_2 (см. раздел 2) менее существенна для точности определения константы проницаемости $K_{V-13,1Fe}(T)D_{V-13,1Fe}(T)$; следовательно, коэффициенты диффузии $D_{V-13,1Fe}(T)$ могут быть найдены из экспериментально полученных значений $j(T)$ с использованием уравнения (1).

Для оценки эффекта легирования на рис. 3 представлено отношение значений константы проницаемости $K_{V-13,1Fe}(T)D_{V-13,1Fe}(T)$ к значениям константы проницаемости $K_V(T)D_V(T)$ [20, 21] в диапазоне температур 300–450 °С. Зная $K_{V-13,1Fe}(T)$ [28], можно найти коэффициенты диффузии $D_{V-13,1Fe}(T)$ (см. табл. 2, рис. 3). На рис. 3 видно, что значения коэффициентов диффузии водорода в сплаве V-13,1Fe в температурном диапазоне 300–450 °С могут

быть аппроксимированы в аррениусовских координатах прямой линией и, соответственно, температурная зависимость $D_{V-13,1Fe}(T)$ может быть представлена в виде

$$D = D^* \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right),$$

где D^* и E_D – значения предэкспоненциального множителя и барьера диффузии соответственно. Из данных рис. 3 легко можно найти значения D^* и E_D для $D_{V-13,1Fe}(T)$:

$$D_{V-13,1Fe} = 2,0 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{18750 \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}}}{RT}\right) \frac{\text{М}^2}{\text{с}}. \quad (11)$$

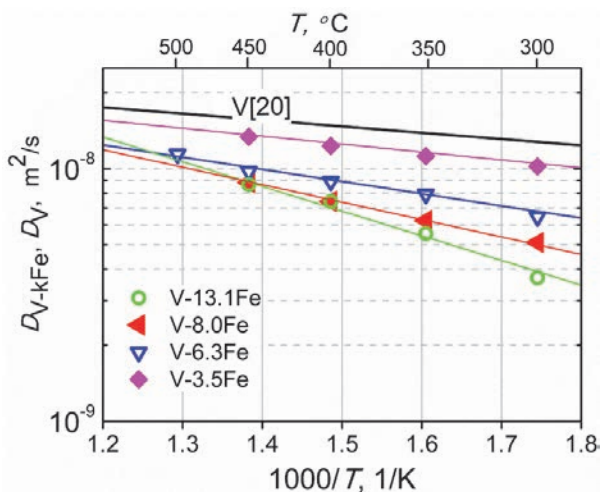


Рис.4. Температурная зависимость коэффициентов диффузии водорода в ОЦК-сплавах V–кFe. Для сравнения приведена температурная зависимость коэффициента диффузии водорода в чистом ванадии [20]

Представленные на рис. 3, 4 значения показывают, что коэффициент диффузии водорода в сплаве V–13,1Fe в диапазоне температур 300–450 °C всего в 2–3 раза ниже коэффициента диффузии водорода D_V в чистом ванадии. Коэффициент диффузии $D_{V-13,1Fe}(T)$ имеет более выраженную температурную зависимость по сравнению с D_V за счет значительно большего барьера диффузии E_D водорода в сплаве V–13,1Fe (18750 Дж/моль), чем барьер диффузии водорода в V (4800 Дж/моль [20]).

Как уже было ранее сказано, значения $D_{V-13,1Fe}(T)$ находились из экспериментальных изотерм $j(T)$, представленных на рис. 2, с использованием уравнения (1), в котором учитывается влияние диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности каталитического покрытия. И хотя форма изотерм для данного сплава имеет зависимость $j \sim (P_{in}^{0,5} - P_{out}^{0,5})$, было найдено, что в диапазоне температур 300–450 °С выполняется неравенство (10) для данного сплава, т. е. можно было использовать уравнение (4) для нахождения $D_{V-13,1Fe}(T)$. Тем не менее на рис. 3 мы решили привести значения коэффициентов диффузии для $D_{V-13,1Fe}(T)$, которые были рассчитаны с учетом процессов на поверхности (уравнение (1)) и без их учета (уравнение (4)).

Можно видеть, что поправка на эффекты, обусловленные влиянием диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности каталитического покрытия, действительно мала в случае сплава V–13,1Fe, но она становится более заметной при снижении T и влияет на наклон прямой Аррениуса и, следовательно, на значение барьера E_D .

Сплавы V–8,0Fe и V–6,3Fe. При снижении содержания легирующего элемента с 13,1 до 8,0 ат. % и далее до 6,3 ат. %, растет плотность проникающего потока через мембраны из ОЦК-сплавов V–Fe (см. рис. 2), но в то же время растет и концентрация растворенного водорода на входной стороне мембран C_{in} , достигая значения 0,38 при $T = 300$ °С для сплава V–6,3 ат. % Fe при давлении 0,4 МПа.

Закон Сиверста справедлив для ОЦК-сплавов V–8,0Fe и V–6,3Fe во всем исследуемом диапазоне температур при давлении 0,4 МПа, даже несмотря на высокие значения концентраций растворенного водорода при $T = 300$ °С [28]. Следовательно, не только константы растворимости $K_{V-8,0Fe}$ и $K_{V-6,3Fe}$ не являются функциями от C , но есть основания полагать, что $D_{V-8,0Fe}$ и $D_{V-6,3Fe}$ также не зависят C при $P_{in} = 0,4$ МПа и $T = 300$ °С. Эти экспериментальные факты облегчают нам объяснение поведения изотерм плотностей проникающего потока H_2 через мембраны из этих сплавов, которые подчиняются зависимости $j \sim (P_{in}^{0,5} - P_{out}^{0,5})$. Эти изотермы на рис. 2 остаются прямыми во всем исследуемом диапазоне температур, даже при высоких значениях концентрации растворенного водорода C_{in} (неразбавленный раствор).

Стоит отметить, мембраны оставались герметичными при $T = 300$ °С и $P_{in} > 0,4$ МПа, несмотря на то, что при этих условиях концентрация растворенного водорода на входной стороне обеих мембран превышала предел, соответствующий переходу в хрупкое состояние [23]. Это демонстрирует устойчивость материала мембраны и также сварных соединений между трубчатой мембраной и переходами из нержавеющей стали к водородному охрупчиванию. Температурные зависимости $j(T)$ для образцов мембран из сплавов V–8,0Fe и V–6,3Fe представлены на рис. 5 и в табл. 3, 4.

Таблица 3

Экспериментальные значения для мембраны Pd-(V-8,0Fe)-Pd
при $P_{in} = 0,4$ МПа и $P_{out} = 0,1$ МПа

$T, ^\circ\text{C}$	$j, \frac{\text{моль H}_2}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$	$j_s, \frac{\text{моль H}_2}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$	$C_{in}, \text{H/M}$	$D_{V-8,0Fe}, 10^{-8} \text{м}^2/\text{с}$
300	0,15	0,70	0,30	0,50
350	0,16	0,85	0,24	0,61
400	0,17	1,30	0,18	0,74
450	0,17	2,35	0,14	0,90

Таблица 4

Экспериментальные значения для мембраны Pd-(V-6,3Fe)-Pd
при $P_{in} = 0,4$ МПа и $P_{out} = 0,1$ МПа

$T, ^\circ\text{C}$	$j, \frac{\text{моль H}_2}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$	$j_s, \frac{\text{моль H}_2}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$	$C_{in}, \text{H/M}$	$D_{V-6,3Fe}, 10^{-8} \text{м}^2/\text{с}$
300	0,22	0,70	0,38	0,70
350	0,25	0,85	0,28	0,82
400	0,23	1,30	0,19	0,93
450	0,19	2,35	0,16	1,03
500	0,17	7,0	0,14	1,13

Сравнение $j(T)$ с $j_s(T)$ (данные табл. 3, 4) показывает, что условие (10) выполняется для сплавов V-8,0Fe и V-6,3Fe в значительно меньшей степени, чем для сплава V-13,1Fe (см. табл. 2), но j_s все еще превышает j по крайней мере в несколько раз, даже при самой низкой температуре $T = 300$ °C. Это означает, что для мембраны из сплавов V-8,0Fe и V-6,3Fe стадия диссоциативно-ассоциативных процессов в процессе переноса H_2 играет уже бóльшую роль, чем в случае переноса H_2 через мембрану из сплава V-13,1Fe. Тем не менее изотермы $j(P_{in}^{0,5} - P_{out}^{0,5})$ на рис. 2 удовлетворительно аппроксимируются прямыми линиями во всем диапазоне температур и давлений, что свидетельствует пока еще о большей роли диффузионного сопротивления материала мембран на перенос H_2 .

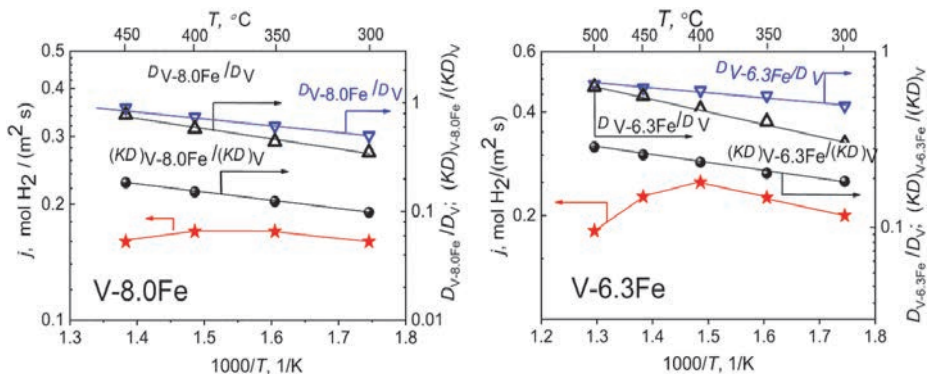


Рис. 5. Температурные зависимости плотности j проникающего потока H_2 через мембраны Pd-(V-8,0Fe)-Pd и Pd-(V-6,3Fe)-Pd (левая ось), $D_{V-8,0Fe}$, $D_{V-6,3Fe}$ и констант проницаемости $(KD)_{V-8,0Fe}$, $(KD)_{V-6,3Fe}$, нормированных на значения для чистого V, D_V [20] и $(KD)_V$ [20] (правая ось)

Значения $D_{V-8,0Fe}/D_V$ и $D_{V-6,3Fe}/D_V$ найдены с учетом диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности (с помощью (1) и (8), показаны символами ∇) и без их учета (уравнение (4), показаны символами \triangle). Значения представлены при $P_{in} = 0,4$ МПа и $P_{out} = 0,1$ МПа.

Выполнение закона Сиверта в области неразбавленных растворов водорода для сплавов V-8,0Fe и V-6,3Fe позволяет применять уравнение (1) для нахождения константы транскристаллического переноса $(KD)_{V-8,0Fe}$ и $(KD)_{V-6,3Fe}$ в зависимости от T из экспериментально полученных зависимостей $j(T)$ (рис. 5, табл. 3, 4) и далее найти $D_{V-8,0Fe}(T)$ и $D_{V-6,3Fe}(T)$, поскольку известны значения $K_{V-8,0Fe}(T)$ и $K_{V-6,3Fe}(T)$ [28]. Значения $D_{V-8,0Fe}(T)$ и $D_{V-6,3Fe}(T)$, нормированные на $D_V(T)$, представлены на рис. 5; значения $D_{V-8,0Fe}(T)$ и $D_{V-6,3Fe}(T)$ в температурном диапазоне 300–450 °C представлены в табл. 3, 4. На рис. 5 представлены также отношения $(KD)_{V-8,0Fe}/(KD)_V$ и $(KD)_{V-6,3Fe}/(KD)_V$.

Следует обратить внимание, что на рис. 5 значения $D_{V-8,0Fe}(T)$ и $D_{V-6,3Fe}(T)$ не сильно отличаются от значений $D_V(T)$, но тем не менее в температурном диапазоне 300–450 °C они меньше, чем у чистого ванадия, и имеют более выраженную температурную зависимость. Значения $D_{V-8,0Fe}(T)$ и $D_{V-6,3Fe}(T)$ на рис. 5 в аррениусовских координатах могут быть удовлетворительно аппроксимированы прямыми линиями и выражены в виде

$$D_{V-8,0Fe} = 8,8 \cdot 10^{-8} \exp \left(- \frac{12500 \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}}}{RT} \right) \frac{\text{М}^2}{\text{с}} \quad (12)$$

и

$$D_{V-6,3Fe} = 4,7 \cdot 10^{-8} \exp \left(- \frac{9100 \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}}}{RT} \right) \frac{\text{М}^2}{\text{с}}. \quad (13)$$

Как и в случае сплава V–13,1Fe, для V–8,0Fe и V–6,3Fe значения коэффициентов диффузии $D_{V-8,0Fe}(T)$ и $D_{V-6,3Fe}(T)$ были найдены из экспериментальных зависимостей $j(T)$ двумя способами: с учетом диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности каталитического покрытия (т. е. с использованием уравнения (1)) и без учета (с использованием уравнения (4)). На рис. 5 показаны значения $D_{V-8,0Fe}(T)$ и $D_{V-6,3Fe}(T)$, найденные обоими способами. Как и ожидалось, поправка на диффузионную способность из-за учета процессов на поверхности невелика, но все же довольно заметна, особенно в случае более проницаемой мембраны, изготовленной из V–6,3Fe. В аррениусовских координатах наклон прямой, аппроксимирующей значения $D_{V-6,3Fe}(T)$, полученные с помощью уравнения (4), более выражен, а значит, значения диффузионного барьера заметно различаются для случаев (1) и (4) (см. уравнения (12) и (13)).

Случай слаболегированного сплава V–3,5Fe. Поток H_2 через мембрану из слаболегированного сплава V–3,5Fe имеет самые высокие значения среди других исследованных мембран из ОЦК-сплавов V–Fe (см. рис. 2). Температурная зависимость $j(T)$ представлена на рис. 6, и, как в других рассмотренных выше случаях для более высоколегированных сплавов, в температурном диапазоне 300–450 °C не обнаружено явной температурной зависимости j от T для слаболегированного сплава.

Некоторые экспериментальные значения для мембраны из сплава V–3,5Fe показаны в табл. 5. На рис. 7 представлены РСТ-данные для сплава V–3,5Fe [28].

Таблица 5

Экспериментальные данные для мембраны Pd–(V–3,5Fe)–Pd
при $P_{in} = 0,4$ МПа и $P_{out} = 0,1$ МПа

$T, ^\circ\text{C}$	$j, \frac{\text{МОЛЬ } H_2}{\text{М}^2 \cdot \text{с}}$	$j_s, \frac{\text{МОЛЬ } H_2}{\text{М}^2 \cdot \text{с}}$	$C_{in}, \text{Н/М}$	$C_{out}, \text{Н/М}$
300	0,30	0,70	0,50	0,42
350	0,37	0,85	0,47	0,32
400	0,38	1,30	0,39	0,20
450	0,32	2,35	0,30	0,16

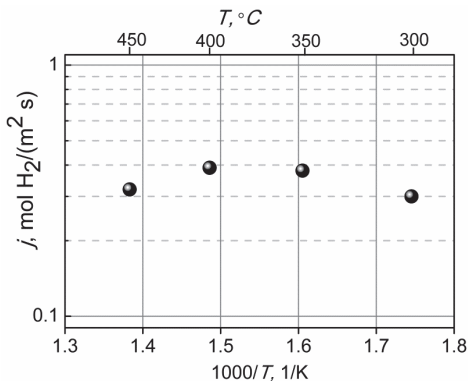


Рис. 6. Температурная зависимость j при постоянных входном и выходном давлениях ($P_{in} = 0,4$ МПа, $P_{out} = 0,1$ МПа)

Следует отметить: значения C_{in} и C_{out} для сплава V-3,5Fe превышают значения C_{in} и C_{out} для других рассмотренных выше сплавов V-Fe (см. табл. 2–4) и соответствуют довольно концентрированным растворам, особенно при $T = 300$ °С. При этом, в отличие от более легированных сплавов, имеет место явное нарушение закона Сивертса (рис. 7). Соответственно, $K_{V-3,5Fe}$ и $D_{V-3,5Fe}$ зависят от C , а значит, нельзя использовать уравнения (1) и (4) для анализа экспериментальных данных по j (см. рис. 2), и в частности для получения $D_{V-3,5Fe}$. Условие $j_s \gg j$ (10), при котором можно пренебречь эффектами поверхности, выполняется не вполне удовлетворительно (см. табл. 5), особенно при самой низкой температуре $T = 300$ °С. Но все-таки даже при 300 °С j_s существенно превосходит j и эффекты поверхности не являются определяющими. В пользу последнего говорят и то, что все изотермы j vs ($P_{in}^{0,5} - P_{out}^{0,5}$) являются прямыми из начала координат (см. рис. 2). Поэтому представляется допустимым сделать численные оценки, пренебрегая эффектами процессов на поверхности, а затем рассмотреть поправки, обусловленные эффектами поверхности, на качественном уровне.

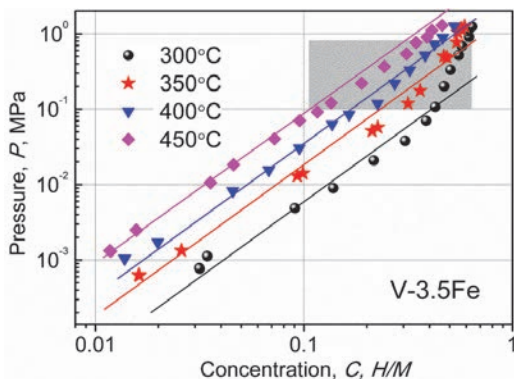


Рис. 7. P - C -данные для растворимости водорода в сплаве V-3,5Fe [28]. Прямые линии соответствуют области выполнения закона Сивертса. Выделенная серым цветом P - C -область соответствует тому диапазону концентрации растворенного водорода, где проводились мембранные эксперименты с образцом V-3,5Fe (см. рис. 2)

«Нефикоподобное» поведение проникающего потока. Характерной особенностью РСТ-данных в той P – C -области, где исследовался поток сквозь мембрану (выделено на рис. 7), является более медленный, чем по закону Сивертса, рост C с ростом P . Это замедление обусловлено приближением C к насыщению, а именно к предельному значению C_{\max} в фазе твердого раствора. Для ОЦК-сплавов V–Fe [28] (а также V–Pd [43]) C_{\max} найдена близкой к таковой для чистого V, для которого $C_{\max} \approx 0,7\text{--}0,8$ [20]. В этом контексте заслуживает внимания тот, казалось бы, удивительный факт, что в случае сплава V–3,5Fe j растет с ростом P_{in} так, как будто никакого эффекта насыщения по C нет (см. рис. 2), а именно j продолжает расти пропорционально $(P_{\text{in}}^{0,5} - P_{\text{out}}^{0,5})$ при том, что концентрация C_{in} с ростом P_{in} уже почти не меняется (см. рис. 7). Это невозможно при выполнении закона Фика, согласно которому j пропорционально dC/dx ¹:

$$j = -D \frac{dC}{dx}. \quad (14)$$

В случае мембраны это приводит к

$$j = -D \frac{C_{\text{in}} - C_{\text{out}}}{L}. \quad (15)$$

На рис. 8 представлена изотерма j в зависимости от разности концентраций растворенного водорода на входной и выходной стороне мембраны Pd–(V–3,5Fe)–Pd при $T = 300$ °С. Значения равновесных концентраций C_{in} и C_{out} и плотности проникающего потока были получены из экспериментальных данных на рис. 2 и табл. 5.

На рис. 8 ■ – экспериментальные значения изотерм $j \sim (P_{\text{in}}^{0,5} - P_{\text{out}}^{0,5})$, представленные из данных рис. 2. Значения C_{in} и C_{out} , соответствующие значениям P_{in} и P_{out} , получены из рис. 7. Цифры со стрелками указывают значения C_{in} на входной стороне мембраны. Пунктирная линия построена в координатах $C_{\text{in}} - C_{\text{out}}$ в предположении выполнения закона Сивертса на основании (14)

Поведение изотермы j на рис. 8 демонстрируют «нефикоподобное» поведение проникающего потока. Плотность проникающего потока j растет при росте $\Delta C = C_{\text{in}} - C_{\text{out}}$ заметно быстрее, чем этого следовало бы ожидать при выполнении закона Сивертса (пунктирная линия на рис. 8) в случае, если j был пропорционален разнице $C_{\text{in}} - C_{\text{out}}$ в соответствии с уравнением (15).

Причина этого феномена, как мы полагаем, лежит в следующем. В случае неидеальных растворов плотность диффундирующего потока j уже не

¹ В ряде работ (например, [37, 38]) законом Фика называют также соотношение, подобное (14), но в котором D является функцией C ($j = -D(C)dC/dx$). Такое расширенное понимание закона Фика не кажется удачным, поскольку содержанием первого закона Фика является утверждение, что j пропорционален dC/dx , а если D зависит от C , то j непропорционален dC/dx , значит, закон Фика нарушен.

описывается уравнением Фика (14), решением которого являются уравнения (1) и (4). В этом случае, согласно представлениям неравновесной термодинамики, j может быть выражен как [37, 44]

$$j = -\frac{C}{RT} D(C) \frac{d\mu}{dx}, \quad (16)$$

где μ – химический потенциал растворенного водорода в металлах.

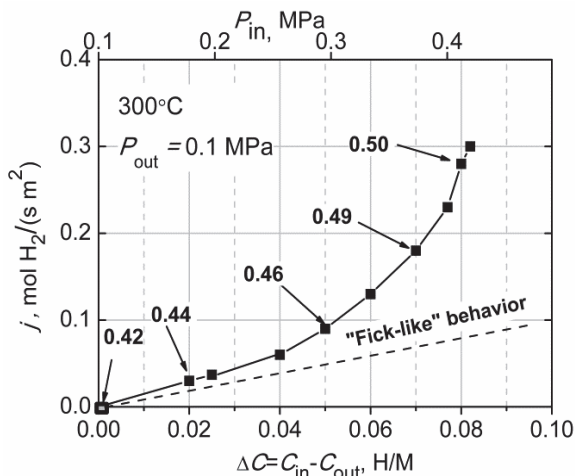


Рис. 8. Зависимость плотности проникающего потока j через мембрану Pd-(V-3,5Fe)-Pd от разности концентраций ΔC растворенного водорода на входной и выходной сторонах мембраны при 300 °С. C_{in} (так как P_{in}) меняется, в то время как $C_{out} = \text{const}$ (поскольку $P_{out} = \text{const} = 0,1$ МПа)

Коэффициент диффузии D может зависеть от C . Химический потенциал растворенного водорода равен [37, 44]

$$\mu = RT \ln P^{0,5} + \text{const}, \quad (17)$$

где P – равновесное давление водорода, соответствующее заданной концентрации растворенного водорода. В однородном материале (металле или сплаве) в изотермических условиях μ может зависеть только от концентрации C растворенного водорода, следовательно, $\frac{d\mu}{dx} = \frac{d\mu}{dC} \frac{dC}{dx}$. Учитывая это и используя (17), уравнение (16) можно преобразовать к виду

$$j = -D[C(x)]f[C(x)]\frac{dC(x)}{dx}, \quad (18)$$

где f – «термодинамический фактор» [37, 44]:

$$f = \frac{d \ln P^{0.5}}{d \ln C(x)}, \quad (19)$$

(см. уравнение (7)). При выполнении закона Сивертса ($C_{\infty} P^{0.5}$) $f = 1$ и уравнение (18) сокращается до вида (14), однако отличается от (14) тем, что в области неразбавленных растворов D может зависеть от C (и, соответственно, от x).

В случае, когда зависимость C от P становится слабее, чем $C_{\infty} P^{0.5}$, т. е. в рассматриваемом случае перехода к насыщению (см. рис. 7, 9), f становится больше 1, и это превышение тем больше, чем круче идет график P от C , приближаясь к максимальному значению C (см. рис. 7, 9). Таким образом, рост термодинамического фактора, обусловленный отступлением от закона Сивертса, приводит к тому, что j растет с ростом $\Delta C = C_{in} - C_{out}$ быстрее, чем по закону Фика (см. рис. 7). Следовательно, такого рода «нефикоподобное» поведение отнюдь не является специфическим свойством сплава. Напротив, в случае чистого ванадия этот эффект должен быть выражен еще сильнее [45], поскольку здесь более выражено отступление от закона Сивертса (см. рис. 9).

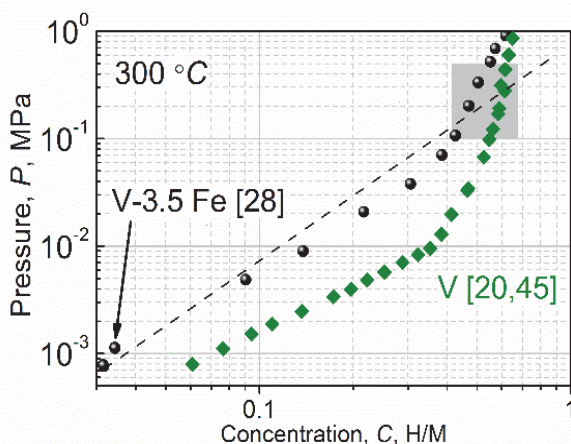


Рис. 9. P - C -изотермы для сплава V-3,5Fe, и для чистого ванадия при $T = 300$ °C

Несмотря на приведенное выше объяснение, остается неясным, почему график $j \sim (P_{in}^{0.5} - P_{out}^{0.5})$ остается неизменным в области нарушения зависимости $C \sim P^{0.5}$ (см. рис. 2). Другими словами, остается вопрос, почему j «не замечает» изменения поведения $\Delta C = C_{in} - C_{out}$ при росте P_{in} , продолжая расти пропорционально $(P_{in}^{0.5} - P_{out}^{0.5})$ даже в области насыщения, где ΔC много меньше, чем в области выполнения закона Сивертса. Остается неясным физический механизм, отвечающий за компенсацию замедления $\Delta C = C_{in} - C_{out}$ при росте P . Как следует из литературных данных, такая особенность поведения $j \sim (P_{in}^{0.5} - P_{out}^{0.5})$ в области высоких концентраций C_{in} , несмотря на значитель-

ное отступление от закона Сивертса, имеет место и для других сплавов (например, для V–Cr–Cu [46]), но особенно выражена для чистого V, где отступление от закона Сивертса заметнее лучше, чем в сплавах [20, 34].

«Несивертсовый» коэффициент диффузии. Уравнение (18) может быть представлено в фикоподобной форме [37, 38, 45]

$$j = -D_{nS} [C(x)] \frac{dC(x)}{dx}, \quad (20)$$

где D_{nS} – зависящий от C коэффициент диффузии:

$$D_{nS} [C(x)] = D [C(x)] f [C(x)]. \quad (21)$$

Если закон Сивертса справедлив, то $f = 1$ и, соответственно, $D_{nS} [C(x)] = D [C(x)]$. Этот случай наблюдается для образцов из высоколегированных сплавов V–kFe, для которых, в отличие от сплава V–3,5Fe, закон Сивертса распространяется далеко за область разбавленных растворов, где D может зависеть от C , но по причинам, не связанным с законом Сивертса [37, 38, 45].

С учетом того, что в рассматриваемых условиях стационарный поток j является постоянным по координате x , можно каждый из двух сомножителей в уравнении (20) заменить на их усредненные по x значения: $\frac{dC(x)}{dx}$ на $\frac{C_{in} - C_{out}}{L}$ и $D_{nS} [C(x)]$ на $\overline{D_{nS}}$ – значение D_{nS} при некоей средней концентрации \overline{C} : $C_{in} > \overline{C} > C_{out}$. В результате получим выражение, аналогичное уравнению (15):

$$j = \overline{D_{nS}} \frac{C_{in} - C_{out}}{L}. \quad (22)$$

Далее усредненное значение $\overline{D_{nS}}$ может быть найдено с использованием уравнения (22) из экспериментальных значений плотности проникающего потока j , а также из значений равновесных концентраций C_{in} и C_{out} на входной и выходной стороне мембраны, определяемых из PCT-данных (см. рис. 9) В частности, из данных $j(T)$, представленных на рис. 6, зависимость $\overline{D_{nS}}(T)$ может быть найдена при фиксированных давлениях на входе и на выходе мембраны (0,4 и 0,1 МПа соответственно):

$$\overline{D_{nS}}(T) = j(T) \frac{L}{C_{in}(T) - C_{out}(T)}, \quad (23)$$

где $C_{in}(T)$ и $C_{out}(T)$ считаются равновесными концентрациями при соответствующих давлениях 0,4 и 0,1 МПа. Определить значения концентраций при данных давлениях возможно из *PCT*-данных, представленных на рис. 9.

Найденная таким путем зависимость $\overline{D_{nS}}(T)$ представлена на рис. 10. Как можно видеть, $\overline{D_{nS}}(T)$ резко возрастает при снижении T и становится значительно больше, чем, например, коэффициент диффузии H в чистом ванадии в случае разбавленных растворов. Пунктирной линией на рис. 10 представлена температурная зависимость коэффициента диффузии, но в предположении, что закон Сивертса продолжает выполняться.

Независимые от C значения D были получены из значений $\overline{D_{nS}}$ с помощью уравнения (21) при $f = 1$. На рис. 4 представлена зависимость $D_{V-3,5Fe}$ от T для сравнения с другими ОЦК-сплавами V–Fe, а также с $D_V(T)$ для чистого ванадия. Как можно видеть (см. рис. 4, 10), значения $D_{V-3,5Fe}$ и температурная зависимость $D_{V-3,5Fe}(T)$, найденные таким образом, ожидаемо близки к тем же параметрам для чистого ванадия в температурном диапазоне 300–450 °С.

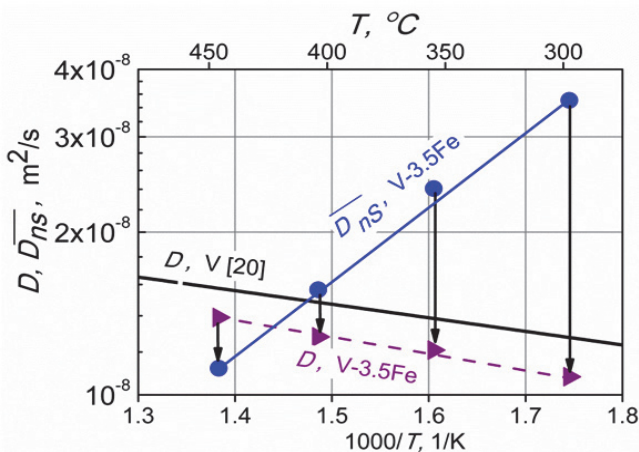


Рис. 10. Температурная зависимость коэффициента диффузии водорода в ОЦК-сплаве V–3,5Fe при постоянных давлениях на входной и выходной стороне мембраны ($P_{in} = 0,4$ МПа, $P_{out} = 0,1$ МПа)

На рис. 9 ● – усредненные значения коэффициентов диффузии водорода $\overline{D_{nS}}$, для V–3,5Fe в случае концентрированных растворов, найденные из экспериментальных значений плотностей проникающего потока j (см. рис. 8) и *PCT*-данных (см. рис. 9) с помощью уравнения (23); ► – ожидаемые значения коэффициентов диффузии водорода в ОЦК-сплаве V–3,5Fe в случае выполнения закона Сивертса, найденные с использованием уравнения (21). Сплошная линия – температурная зависимость коэффициента диффузии в чистом вана-

дии, полученная из литературных данных [20]. Концентрации C_{in} и C_{out} были найдены из значений давления на входной и выходной стороне мембраны 0,4 и 0,1 МПа (пунктирная линия на рис. 8).

Роль процессов на поверхности каталитического покрытия. Как показано в табл. 5, j_s в несколько раз превышает экспериментальные значения j даже при самой низкой температуре (300 °С), поэтому мы не учитывали роль процессов на поверхности для упрощения расчетов. Соответственно, C_{in} и C_{out} рассматривались как концентрации, находящиеся в равновесии с газовой фазой при давлениях P_{in} и P_{out} , благодаря чему C_{in} и C_{out} можно было найти по данным *PCT* (как это было сделано для построения графиков на рис. 8, 10).

Тем не менее процессами на поверхности можно пренебречь в случае, когда выполнимо неравенство (10), в то время, как следует из данных табл. 5, особенно при $T = 300$ °С, неравенство $j_s \gg j$ не является верным. Возникает вопрос: какую же роль поверхностные эффекты играют в случаях неидеальных растворов систем *металл – водород*? На самом деле наблюдаемое «нефикоподобное» поведение несколько искажено влиянием процессов на поверхности, и если бы влияние стадий диссоциативной адсорбции и ассоциативной десорбции на процесс переноса было бы ничтожно малым, эффекты неидеального раствора проявлялись даже сильнее, чем, например, показано на рис. 10. Действительно, в случае выполнения неравенства (10) экспериментально измеренный поток проникновения был бы больше для каждого значения ΔC , и в результате график $j(\Delta C)$ был бы выше и круче, чем показанный на рис. 8. По тем же причинам увеличение D_{ns} с уменьшением T (см. рис. 10) было бы еще более выраженным, если бы поверхностные процессы не влияли на проникновение водорода через мембрану из сплава V–3,5Fe.

Обобщение экспериментальных результатов и дальнейшее обсуждение. На рис. 4. представлены температурные зависимости коэффициентов диффузии водорода $D_{V-kFe}(T)$ в исследованных ОЦК-сплавах в температурном диапазоне 300–450 °С, а также для сравнения представлена температурная зависимость $D_V(T)$ в чистом ванадии. На рис. 11 в том же температурном диапазоне представлены температурные зависимости констант проницаемости $(KD)_{V-kFe}$ для исследованных сплавов и для сравнения приведены температурные зависимости $(KD)_V$ и $(KD)_{Pd}$ для чистого ванадия и палладия, взятые из литературных данных [20, 21].

Прежде всего видно (см. рис. 4), что диффузия H в ОЦК-сплавах V–kFe не слишком сильно снижается по сравнению с таковой в чистом V (при том, что значение D_V – рекордное среди всех металлов в температурном диапазоне 300–450 °С). Это снижение тем больше, чем ниже температура T (см. рис. 4) и выше уровень легирования k, но даже при минимальной $T = 300$ °С и максимальном k = 13,1 ат. % отношение $D_{V-13,1Fe}/D_V$ составляет не менее 0,3. Таким

образом, значительное снижение константы транскристаллического переноса (см. рис. 11) происходит главным образом за счет эффективного снижения растворимости водорода, что является целью легирования.

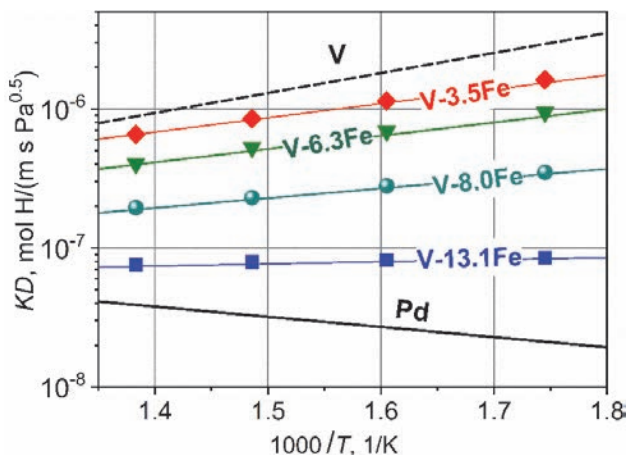


Рис. 11. Температурная зависимость константы транскристаллического переноса H в ОЦК-сплавах V–кFe, $(KD)_{V-kFe}$ и в чистых ванадии и палладии $(KD)_V$ и $(KD)_{Pd}$ [20]

Рассмотрим полученные значения для D_{V-kFe} (см. рис. 4) с точки зрения их корректности. Как обсуждалось выше, некоторые факторы усложняют определение значений $D_{V-kFe}(T)$ из экспериментальных значений измеренного потока водорода $j(T)$ через исследуемые мембраны и могут повлиять на их надежность. Однако в случае мембраны Pd–(V–13,1Fe)–Pd было продемонстрировано, что роль всех этих факторов незначительна, поэтому данные по $D_{V-13,1Fe}(T)$ представляются вполне надежными.

С другой стороны, коэффициенты диффузии в сплаве V–13,1Fe и в чистом V [20] образуют довольно узкий коридор на аррениусовском графике (см. рис. 4). Ожидалось, что значения коэффициента диффузии для сплавов V–кFe с $0 < k < 13,1$ ат. % будут находиться в пределах этого коридора, и тот факт, что они фактически попадают в него, дает дополнительный аргумент в пользу надежности их вычислений из экспериментальных данных.

Еще одним аргументом в пользу «разумности» полученных данных является то, что они образуют правильную последовательность. А именно, согласно экспериментальным данным (уравнения (11)–(13), прямые на рис. 4), полученные коэффициенты диффузии могут быть выражены уравнением

$$D_{V-xFe} = D_{V-xFe}^* \exp\left(-\frac{(E_D)_{V-xFe}}{RT}\right), \quad (24)$$

в котором чем выше уровень легирования k , тем больше предэкспоненциальный коэффициент D_{V-xFe}^* и тем выше барьер диффузии $(E_D)_{V-xFe}$ (значения D_{V-xFe}^* и $(E_D)_{V-xFe}$ даны в табл. 2–4).

В работе [29] сообщалось о необычайно высоких значениях коэффициентов диффузии (или подвижности) в ОЦК-сплавах V–7,5Fe и V–10Fe в температурном диапазоне 300–400 °С и даже выше, чем в чистом ванадии(!). Авторы работ сравнивали значения подвижности атомов водорода в ОЦК-сплавах V–7,5Fe и V–10Fe с температурной зависимостью $D_V(T)$, найденной с использованием мембран из чистого ванадия в том же температурном диапазоне 300–400 °С. Возникли определенные сомнения, поскольку показатель экспоненты (высота барьера диффузии) был в несколько раз больше, чем в литературных данных [20, 21].

Следовало бы ожидать обратный эффект, что легирование ванадия железом наоборот снижает коэффициент диффузии. Наши результаты как раз демонстрируют монотонное снижение, а не рост диффузии H с увеличением содержания Fe в V (рис. 4), аналогичное тому, что было обнаружено при легировании V другими элементами (например, Pd [24, 34], Ni [40], Al [30] и Cr [30, 41]). Особенно примечательно то, что, как показано на рис. 12, легирующий эффект Fe на диффузионную способность H в сплавах V очень близок к таковому у Pd, несмотря на большую разницу в атомных и металлических свойствах этих элементов. Обратите внимание, что легирующие эффекты Fe и Pd на растворимость водорода в ОЦК-сплавах V также очень близки [28, 30].

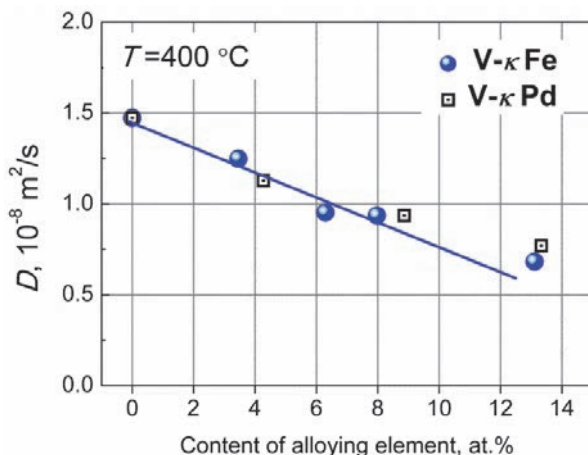


Рис. 12. Зависимость коэффициента диффузии D от содержания легирующего элемента k , для ОЦК-сплавов V– k Fe и V– k Pd [34] при 400 °С

На рис. 11 в аррениусовских координатах представлены $(KD)_{V-kFe}$, которые имеют обратные температурные зависимости, и чем меньше содержание легирующего элемента, тем больше эта зависимость (самая выраженная – у чистого ванадия). Особое внимание стоит обратить на тот факт, что проникающий поток j через все исследованные мембраны практически не зависит от T (см. рис. 3, 5, 6), в то время как константа транскристаллического переноса

$(KD)_{V-kFe}$ имеет обратную зависимость от температуры (см. рис. 11). Независимость j от T вытекает из учета влияния диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности палладиевого покрытия, а также диффузии атомов Н через слои палладиевого покрытия на входной и выходной сторонах мембраны (согласно уравнению (1)). Температурную зависимость константы транскристаллического переноса можно выразить в виде

$$(KD)_{V-kFe} \propto \exp\left(-\frac{(\Delta H + E_D)_{V-kFe}}{RT}\right), \quad (25)$$

где ΔH – энтальпия растворения водорода в ОЦК-сплаве V–Fe. В соответствии с (24) и (25) значения ΔH_{V-kFe} и $(E_D)_{V-kFe}$ были найдены из данных, представленных на рис. 4 и 11. В итоге была построена энергетическая диаграмма системы H_2 –V–kFe, приведенная на рис. 13. Очевиден рост энтальпии растворимости ΔH_{V-kFe} и барьера диффузии $(E_D)_{V-kFe}$ с увеличением содержания легирующего элемента в ванадии. Соответственно возрастает и энергия активации транскристаллического переноса атомов Н через ОЦК-сплавы V–kFe, $(\Delta H + E_D)_{V-kFe}$ (см. рис. 12). Однако даже в случае сплава с максимальным содержанием Fe (13,1 ат. %) уровень $(\Delta H + E_D)_{V-kFe}$ остается ниже 0 и существенно ниже, чем в случае чистого палладия, т. е. $(\Delta H + E_D)_{Pd}$.

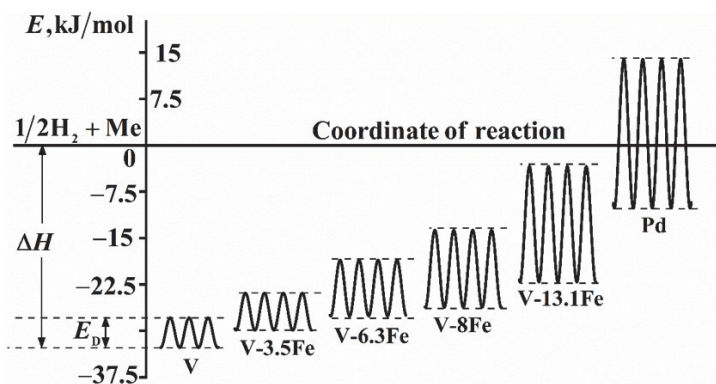


Рис. 13. Потенциальная диаграмма для систем водород – сплавы H_2 –(V–kFe), а также систем H_2 –V и H_2 –Pd [20]. За нулевой уровень энергии принята энергия атома в молекуле H_2 . Энтальпия растворимости ΔH и барьер диффузии E_D для чистого V показаны для сравнения

Выводы

1. Экспериментальным путем был систематически исследован транспорт водорода в ОЦК-сплавах V-кFe мембранным методом при $\kappa = 3,5; 6,3; 8,0$ и 13,1 ат. % в диапазоне температур 300–450 °С и давлений 0,1–0,8 МПа.

2. Было установлено, что проникающий поток водорода через мембраны Pd-(V-кFe)-Pd в исследуемом диапазоне температур значительно превышает поток водорода через палладиевую мембрану аналогичной толщины: проникающий поток H_2 через мембрану Pd-(V-13,1 ат. % Fe)-Pd в разы выше, проникающий поток H_2 через мембрану Pd-(V-3,5 ат. % Fe)-Pd выше более чем на порядок.

3. Найдено, что легирование ванадия железом снижает скорость транскристаллического переноса водорода преимущественно за счет роста энтальпии растворимости ΔH_{V-kFe} и в меньшей степени – за счет уменьшения коэффициента диффузии D_{V-kFe} в ОЦК-сплавах V-кFe по сравнению со значениями ΔH_V и D_V в чистом ванадии в диапазоне температур 300–450 °С.

4. Найден температурные зависимости коэффициентов диффузии водорода $D(T)$ в ОЦК-сплавах V-кFe при $\kappa = 3,5; 6,3; 8,0$ и 13,1 ат. % в диапазоне температур 300–450 °С.

5. Для мембраны, выполненной из самого малолегированного сплава V-3,5 ат. % Fe, наблюдался специфический феномен: проникающий поток H_2 рос в соответствии с ростом $(P_{in}^{0,5} - P_{out}^{0,5})$, его поведение не менялось во всем исследуемом диапазоне давлений и температур, даже в тех диапазонах концентраций, в которых не выполняется закон Сиверкса и значения концентраций близки к насыщению. Проникающий поток рос в соответствии с $(P_{in}^{0,5} - P_{out}^{0,5})$, несмотря на резкое уменьшение градиента концентраций растворенного водорода по толщине мембраны при дальнейшем росте давления. Такое выраженное «нефикоподобное» поведение проникающего потока было вызвано значительным ростом коэффициента диффузии, зависящим уже от C , который компенсировал существенное снижение градиента концентрации C по толщине мембраны. Ранее подобный феномен наблюдался для мембраны Pd-V-Pd в работе [34].

6. Было установлено, что в исследуемых диапазонах давлений и температур стадией, определяющей процесс переноса водорода через мембраны Pd-(V-кFe)-Pd, является стадия диффузии H через материал мембраны, даже для случая переноса водорода через малолегированный сплав V-3,5 ат. % Fe. Однако экспериментально наблюдалась независимость j от T для всех исследуемых мембран Pd-(V-кFe)-Pd ($\kappa = 3,5; 6,3; 8,0$ и 13,1 ат. %) вопреки обратной температурной зависимости для констант транскристаллического переноса $(KD)_{V-kFe}$ исследуемых сплавов, представленной на рис. 11. Наблюдаемая независимость j от T объясняется влиянием диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности палладиевого покрытия, а также диффузией атомов H через слои

палладиевого покрытия на входной и выходной сторонах мембраны, поскольку $(KD)_{Pd}$ для палладия имеет прямую температурную зависимость.

7. Данные по растворимости водорода в сплавах V–Fe (*PCT*-зависимости и константа Сивертса $K(T)$) дополнены экспериментальными данными по коэффициентам диффузии $D(T)$ в сплавах V–Fe. Таким образом, получена вся совокупность данных, необходимых для расчета и оптимизации мембран Pd–(V–Fe)–Pd.

Список литературы

1. Shirasaki Y., Tsuneki T., Ota Y., Yasuda I., Tashibana D., Nakajima H. Development of membrane reformer system for highly efficient hydrogen production from natural gas // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. Vol. 34. P. 4482–4487 [<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.08.056>].

2. Zhemin D., Congmin L., Junxiang Z., Xiuying G., Yalin X., Wei S., Guangli H. Review of Hydrogen Purification Technologies for Fuel Cell Vehicles // *Catalysts*. 2021. Vol. 11. P. 393 [<https://doi.org/10.3390/catal11030393>].

3. Hydrogen purification for semiconductor industry. 2018. A Durable Gas Purification Technology for High-Flow Hydrogen in LED, Power Device and Photovoltaic Fabrication [Electronic resource]. – http://www.saespuregas.com/Documents/Technical_Papers/H2_Purification_for_LED_Power_PV.html (accessed 20 September 2022).

4. Sholl D. S., Ma Y. H. Dense Metal Membranes for the Production of High-Purity Hydrogen // *MRS Bulletin*. 2006. Vol. 31. P. 770–773 [<https://doi.org/10.1557/mrs2006.191>].

5. Lu G., da Costa J. C. D., Duke M., Giessler S., Socolow R., Williams R., Kreutz T. Inorganic membranes for hydrogen production and purification: a critical review and perspective // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. Vol. 314. P. 589–603.

6. Kuraoka K., Zhao H., Yazawa T. Pore-filled palladium-glass composite membranes for hydrogen separation by novel electroless plating technique // *J. Mat. Sci.* 2004. Vol. 39(5). P. 1879–1881 [<https://doi.org/10.1023/B:JMISC.0000016209.53649.da>].

7. Itoh N., Akiha T., Sato T. Preparation of thin palladium composite membrane tube by a CVD technique and its hydrogen permselectivity // *Catalysis Today*. 2005. Vol. 104(2–4). P. 231–237 [<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.048>].

8. Burggraaf A. J. Important Characteristics of Inorganic Membranes. – Amsterdam: Elsevier, 1996. P. 21–34.

9. US Patent, 5652020, 1997-07-29. Hydrogen selective membrane / Collins J. P., Way J. D.

10. Yan H., Maeda, Kusakabe K., Morooka S. Thin palladium membrane formed in support pores by metal-organic chemical vapor deposition method and application to hydrogen separation // *Industrial & Engin. Chem. Res.* 1994. Vol. 33(3). P. 616–622 [<https://doi.org/10.1021/ie00027a019>].

11. Yun S., Ko J., Oyama H. Ultrathin palladium membranes prepared by a novel electric field assisted activation // *J. Membr. Sci.* 2011. Vol. 369(1–2). P. 482–489 [<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.12.015>].

12. Tong J., Shirai R., Kashima Y., Matsumura Y. Preparation of a pinhole-free PdAg membrane on a porous metal support for pure hydrogen separation // *J. Membr. Sci.* 2005. Vol. 260(1–2). P. 84–89 [<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.05.036>].
13. Shi Z., Wu S., Szpunar A., Roshd M. An observation of palladium membrane formation on a porous stainless steel substrate by electroless deposition // *J. Membr. Sci.* 2006. Vol. 280(1-2). P. 705–711.
14. 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 [<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.016>].
15. 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 [<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.053>].
16. Moss T. S., Peachey N. M., Show R. C., Dye R. C. Multilayer metal membranes for hydrogen separation // *Int. J. Hydrog. Energy.* 1998. Vol. 23. P. 99–106.
17. Fuerst T., Humrickhouse P., Taylor C., Shimada M. Surface Effects on Deuterium Permeation through Vanadium Membranes // *J. Membr. Sci.* 2021. Vol. 620. P. 118949 [<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118949>].
18. Fuerst T. 2018. Catalytic coating for vanadium-based hydrogen membranes. A thesis submitted to the Faculty and the Board of Trustees of the Colorado School of Mines in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy (Chemical Engineering).
19. Cooney D. A., Way J. D., Wolden C. A. A Comparison of the Performance and Stability of Pd/BCC Metal Composite Membranes for Hydrogen Purification // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2014. Vol. 39(33). P. 19009–19017.
20. Gase und Kohlenstoff in Metallen / Eds. E. Fromm, E. Gebhardt. – Berlin: Springer, 1976.
21. Schober T. Vanadium-, niobium- and tantalum-hydrogen, *Solid State Phenom.* 1996. Vol. 49–50. P. 357–422.
22. Alimov V. N., Busnyuk A. O., Notkin M. E., Livshits A. I. Hydrogen transport through V-Pd alloy membranes: hydrogen solution, permeation and diffusion // *J. Membr. Sci.* 2015. Vol. 481. P. 54–62 [<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.01.058>].
23. Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y. V-W alloy membranes for hydrogen purification // *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509. P. 881–884 [<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.161>].
24. 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 Materials.* 2008. Vol. 3. P. 169–176 [<https://doi.org/10.1179/174892409X427931>].
25. Luo W., Ishikawa K., Aoki K. High hydrogen permeability in the Nb-rich Nb-Ti-Ni alloy // *J. Alloys Compd.* 2006. Vol. 407. P. 115–117 [<https://doi.org/10.1002/chin.200613012>].
26. Dolan M., Song G., McLennan K., Kellam M., Liang D. The effect of Ti on the microstructure, hydrogen absorption and diffusivity of V-Ni alloy membranes // *J. Membr. Sci.* 2012. Vol. 415. P. 320–327 [<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.05.012>].

27. 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. Hydrog. Energy* 2018. Vol. 29. P. 13318–13327 [<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.121>].

28. Alimov V. N., Busnyuk A. O., Kuzenov S. R., Peredistov E. Yu., Livshits A. I. Bcc V-Fe alloys for the hydrogen separation membranes: Hydrogen solubility and global character of alloying effect // *J. Membr. Sci.* 2022. Vol. 644. P. 120159 [<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.120159>].

29. 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 // *Materials Transactions*. 2016. Vol. 57(10). P. 1823–1831 [<https://doi.org/10.2320/matertrans.MAW201604>].

30. 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 [<https://doi.org/10.3390/membranes11010067>].

31. Doroshin A. Yu., Livshits A. I., Samartsev A. A. A remarkable feature in hydrogen atoms interaction with palladium surface passivated by sulphur // *Phys. Chem. Mech. Surf.* 1987. Vol. 4. P. 2321–2326 (translated from journal «Poverkhnost: Fizika, Khimiya, Mekhanika». Print. in Russian in 1985).

32. Doroshin A. Yu., Livshits A. I., Samartsev A. A. Effects of carbon overlayers on the interactions of hydrogen molecules and atoms with a surface of palladium and on the permeation of hydrogen through palladium membranes // *Sov. J. Chem. Phys.* 1987. Vol. 4. P. 1824–1831 (Transl. J. «KhimicheskayaFizika», Print. Russian in 1985).

33. Livshits A. I., Samartsev A. A. Effects of carbon layers upon the interaction of palladium with atomic and molecular hydrogen // *Poverkhnost: Fiz. Khim. Mekh.* («The Surface: Physics, Chemistry and Mechanics», in Russian). 1987. Vol. 4. P. 37–43.

34. Alimov V. N., Bobylev I. V., Busnyuk A. O., Notkin M. E., Peredistov E. Yu., Livshits A. I. Hydrogen transport through the tubular membranes of V-Pd alloys: Permeation, diffusion, surface processes and WGS mixture test of membrane assembly // *J. Membr. Sci.* 2018. Vol. 549. P. 428–437 [<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.12.017>].

35. Livshits A. I., Notkin M. E., Pustovoit Yu. M., Samartsev A. A. Superpermeability of solid membranes and gas evacuation. Part II: Permeation of hydrogen through a palladium membrane under different gas and membrane boundary conditions // *Vacuum*. 1979. Vol. 29. P. 113–124.

36. Peterson D. T., Nelson S. O. Isopiestic solubility of hydrogen in vanadium alloys at low temperatures // *Metal Trans.* 1985. Vol. 16A. P. 367–374.

37. Flanagan T. The Role of the Thermodynamic Factor in Hydrogen Diffusion in Metal and Alloy Membranes // *Defect and Diffusion Forum*. 2014. Vol. 349. P. 1–23 [<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.349.1>].

38. Hara S., Ishitsuka M., Suda H., Mukaida M., Haraya K. Pressure-Dependent Hydrogen Permeability Extended for Metal Membranes Not Obeying the Square-Root Law // *J. Phys. Chem. B*. 2009. Vol. 113. P. 9795–9801 [<https://doi.org/10.1021/jp9026767>].

39. Smith J. F. The Fe-V (Iron-Vanadium) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 19847. Vol. 5. P. 184 [<https://doi.org/10.1007/BF02868958>].

40. Nishimura C., Komaki M., Amano M. Hydrogen permeation characteristics of vanadium-nickel alloys // *Mater. Trans.* 1991. Vol. 32(5). P. 501–507 [<https://doi.org/10.2320/matertrans1989.32.501>].
41. 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.
42. Hara S., Ishitsuka M., Suda H., Mukaida M., Haraya K. Application of Extended Permeability to a Thick Palladium Membrane // *Advan. Mater. Res.* 2010. Vol. 117. P. 81–8. [<https://doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.117.81>].
43. 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. Hydrog. Energy.* 2014. Vol. 39. P. 19682–19690 [<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.122>].
44. Völkl J., Alefeld G // *Nuovo Cimento.* 1976. Vol. 33B.
45. Dolan M., Viano D., J. Matthew J., Langley J., Lamb K. Tubular vanadium membranes for hydrogen purification // *J. Membr. Sci.* 2018. Vol. 549. P. 306–311 [<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.12.031>].
46. Li X., Huang F., Liu D., Liang X., Chen R., Rettenmayr M., Su Y., Guo J., Fu H. V-Cr-Cu dual-phase alloy membranes for hydrogen separation: an excellent combination of ductility, hydrogen permeability and embrittlement resistance // *J. Membr. Sci.* 2017. Vol. 524. P. 354–361 [<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.020>].