

На правах рукописи



СИПАТОВ Иван Сергеевич

**СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМЫХ СПЛАВОВ ВАНАДИЯ С НИКЕЛЕМ,
КОБАЛЬТОМ И ТИТАНОМ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель

кандидат химических наук
Сидоров Николай Иванович

Официальные оппоненты:

Шевченко Владимир Георгиевич,
доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией физикохимии дисперсных систем, г. Екатеринбург

Расковалов Антон Александрович,
кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, старший научный сотрудник лаборатории электрохимического материаловедения, г. Екатеринбург

Ведущая организация

ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», г. Челябинск

Защита состоится «20» ноября 2020 г. в 13:00 на заседании диссертационного совета Д 004.001.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук <http://www.imet-uran.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Дмитриев Андрей Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Потребность в особо чистом водороде (ОЧВ) в наукоемких технологиях ежегодно возрастает. Распространенным способом его получения является фильтрация водорода с использованием палладиевых мембран. Высокая стоимость палладиевых мембранных сплавов, их недостаточная химическая стойкость вынуждает вести поиск более экономичных и высокопроизводительных мембран для получения ОЧВ. Известно, что у ванадия проницаемость водорода сквозь кристаллическую решётку существенно выше по сравнению с палладием. Однако, чистый ванадий не используют в качестве мембран из-за пассивации поверхности и избыточной растворимости в нем водорода, которая уменьшается при повышении температуры и давления ($\sim 10^5$ Па). Традиционно первую проблему решают путем нанесения защитно-каталитического покрытия, обычно палладиевого, что ограничивает (до 673 К) температуру применимости этих композитных материалов. Хотя наиболее отработанные и рентабельные процессы получения ОЧВ проходят при более высоких температурах ~ 773 К [1]. Для решения второй проблемы ведут поиск составов сплавов, обладающих приемлемыми физико-химическими параметрами: коэффициентами проницаемости, диффузии и растворимости водорода. По сплавам ванадия имеется недостаток данных об этих свойствах при температурах выше 673 К. Кроме того, при повышенных температурах возрастает необходимость контроля стабильности структуры мембранных сплавов, так как изменения могут быть обусловлены воздействием как температуры, так и водорода. Можно заключить, что сплавы на основе ванадия изучены далеко не полностью, и задача проведения комплекса работ по изучению их физико-химических свойств и стабильности структуры при температурах выше 673 К является актуальной.

Степень разработанности темы исследования. Научные публикации Лившица А.И., Nishimura С., Yukawa Н., Dolan М.Д. и других научных групп за последнее десятилетие показывают, что выбор ванадия в качестве основы мембранных сплавов обусловлен его привлекательными физико-химическими

свойствами и тем, что со многими легирующими добавками он образует ОЦК твердые растворы.

Знание физико-химических свойств сплавов – коэффициентов проницаемости (Φ), диффузии (D) и растворимости водорода (K) при различных температурах и давлениях водорода необходимо для оценки возможности их применения в качестве мембран. Например, для сплавов $V_{90}Ti_{10}$, $V_{90}Co_{10}$, $V_{90}Ni_{10}$ и $V_{85}Ni_{15}$ с палладиевым покрытием имеются данные о высоких значениях Φ лишь до ~ 673 К [1]. Другим важным параметром для мембранных сплавов является стабильность их структуры при насыщении водородом. Известно, что у кобальта и никеля растворимость водорода ниже, чем в ванадии, а у титана – выше, при этом сплавы системы V-Ti сохраняют пластичность при высоких содержаниях водорода даже вблизи комнатной температуры. Для ванадия переход из пластичного в хрупкое состояние происходит при содержании водорода $\sim 0,2$ Н/М (Н/М – количество атомов водорода, приходящихся на один атом металла), которое соответствует давлению водорода ~ 40 кПа при 673 К [2]. Изучению стабильности структуры ванадиевых сплавов при термоциклировании и многократном изменении концентрации водорода в них уделено мало внимания. При этом стабильность структуры сплавов важна, т.к. обеспечивает постоянство их свойств.

Цель диссертационной работы – изучить структуру и физико-химические свойства сплавов на основе ванадия – $V_{90}Ti_{10}$, $V_{90}Co_{10}$, $V_{90}Ni_{10}$ и $V_{85}Ni_{15}$ и определить возможность их использования в качестве водородопроницаемых мембран при повышенных температурах.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

- отработать режимы выплавки сплавов на основе ванадия и подготовки образцов мембран для исследований водородопроницаемости;
- определить коэффициенты водородопроницаемости, диффузии и растворимости водорода в сплавах $V_{90}Ti_{10}$, $V_{90}Co_{10}$, $V_{90}Ni_{10}$, $V_{85}Ni_{15}$ в интервале температур от 673 до 873 К;
- определить предельные давления водорода для интервала температур 673-873 К, в которых выполняется условие $H/M < 0,2$ для изучаемых сплавов;

– выявить изменения в структуре сплавов $V_{90}Ti_{10}$, $V_{90}Co_{10}$, $V_{90}Ni_{10}$ и $V_{85}Ni_{15}$ после исследования их водородопроницаемости.

Научная новизна

– экспериментально получены новые температурные зависимости коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости водорода в сплавах $V_{90}Ti_{10}$, $V_{90}Co_{10}$, $V_{90}Ni_{10}$, $V_{85}Ni_{15}$ для интервала температур от 673 до 873 К;

– методом Сивертса определена равновесная растворимость водорода в сплаве $V_{85}Ni_{15}$ в диапазоне температур от 373 до 773 К и давлений от 0,013 до 133 кПа;

– с применением методов РФА, СЭМ и РФЭС получены новые данные о структуре и составе сплавов ванадия $V_{90}Ti_{10}$, $V_{90}Co_{10}$, $V_{90}Ni_{10}$, $V_{85}Ni_{15}$.

Теоретическая и практическая значимость работы

Установлены закономерности изменения водородопроницаемости, коэффициентов диффузии и растворимости ванадиевых сплавов в зависимости от состава и температуры. Полученные в работе результаты будут полезны при разработке мембранных сплавов на основе ванадия с водородопроницаемостью сопоставимой с палладием и позволят определить их допустимые режимы работы с учетом температуры и давления водорода.

В фундаментальном плане результаты будут способствовать развитию представлений о структуре поверхности ванадиевых сплавов и стабильности их объемной структуры при температурно-водородном воздействии. Полученные данные об изменении плотности сплавов $V_{90}Ti_{10}$, $V_{90}Co_{10}$, $V_{90}Ni_{10}$, $V_{85}Ni_{15}$ в интервале температур от 300 до 900 К могут быть использованы для моделирования диффузии и растворимости водорода в них.

Методология и методы исследования. Для определения проницаемости, коэффициентов диффузии и растворимости водорода в сплавах использовали высокотемпературные методы нестационарной, стационарной проницаемости и метод Сивертса. Для определения структуры и элементного состава сплавов использовали: рентгеновские дифрактометры Shimadzu XRD 7000C, Bruker D8 Advance и фотоэлектронные спектрометры (РФЭС) Multiprob Omicron, K-alpha+ Thermo Fisher Scientific), сканирующие электронные микроскопы Carl Zeiss Evo

40, Phenom XL, сканирующий конфокальный и оптический микроскопы Carl Zeiss Axio CSM 700 и Olympus GX51, газоанализаторы ELTRA-ONH и Leco-CS. Для определения свойств сплавов использовали микротвердомер Micromet-5103 Buehler, дилатометр DIL 402 CD Netzsch, аналитические весы HTR-120CE. Для обработки результатов использовали пакеты программ: LibreOffice, Netzsch Proteus 4.0, XPSPeak 4.1, DIFFRACplus и SIAMS 700.

Положения, выносимые на защиту

- экспериментальные результаты определения температурных зависимостей коэффициентов проницаемости водорода для сплавов $V_{90}Ti_{10}$, $V_{90}Co_{10}$, $V_{90}Ni_{10}$ и $V_{85}Ni_{15}$, полученные в диапазоне температур от 673 до 873 К с применением модифицированного метода водородопроницаемости;
- данные о структуре сплавов $V_{90}Ti_{10}$, $V_{90}Co_{10}$, $V_{90}Ni_{10}$, $V_{85}Ni_{15}$ и ее изменении после температурно-водородного воздействия;
- результаты определения энергий связи катионов металлов – ванадия, титана, никеля и кобальта на поверхности изучаемых сплавов.

Достоверность экспериментальных результатов работы обеспечивается корректностью примененных методик измерений и расчетов, согласованностью экспериментальных данных, полученных различными методами, использованием аттестованного современного оборудования, согласием полученных результатов с литературными данными.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены: VII Международной научной конференции «Современные методы теоретической и экспериментальной электрохимии» (Плес, 2015); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); III, IV, V Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации» ФТИ-2016, ФТИ-2017, ФТИ-2018 (г. Екатеринбург, 2016-2018); XIV Российской конференции «Строение и свойства металлических расплавов» МИШР-14 (Екатеринбург, 2015); 6-ой Международной конференции имени А.А. Курдюмова, «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами: эксперимент и

математическое моделирование» (Протвино, 2017); Международной конференции «High Temperature Materials Chemistry XVI» (Екатеринбург, 2018).

Личный вклад автора. Все результаты, представленные в работе, получены автором лично либо при его непосредственном участии. Цели и задачи работы сформулированы совместно с научным руководителем. Автором проведена обработка и анализ данных о структуре и свойствах сплавов, сформулированы основные выводы и положения, выносимые на защиту.

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 16 работах, в том числе 8 статей опубликовано в изданиях из перечня ВАК, 8 – в сборниках докладов конференций.

Связь диссертации с планами НИР. Исследование выполнено в соответствии с планами научно-исследовательской работы ИМЕТ УрО РАН по государственному заданию (№ АААА-А19-119021390028-6). Часть работ выполнена в рамках проекта РФФИ № 16-38-00759 мол_а.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 02.00.04 – Физическая химия п.1 «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры вещества», п. 6 «Неравновесные процессы, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах».

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения. Работа содержит 115 страниц текста, 19 таблиц, 45 рисунков, 2 приложения и список литературы из 117 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, определены цель и задачи работы, указаны её новизна и выносимые на защиту положения.

В первой главе приведен обзор работ, посвященных экспериментальным исследованиям водородопроницаемости металлов и сплавов на основе ванадия, даны основные определения и понятия, используемые в работе. Рассмотрены

методы получения мембранных сплавов, взаимосвязь их структуры и свойств. Проведенный анализ литературы позволил определить составы перспективных сплавов для изучения – $V_{90}Ti_{10}$, $V_{90}Co_{10}$, $V_{90}Ni_{10}$, $V_{85}Ni_{15}$, но данные об их структуре и свойствах при температурах выше 673 К в литературе ограничены.

Во второй главе приведено описание оборудования и методов для подготовки опытных сплавов и мембран из них. Для изготовления сплавов применяли металлы Ti, V, Co, Ni (чистотой не менее 99,93 вес. %). Слитки сплавов $V_{90}Ti_{10}$, $V_{90}Co_{10}$, $V_{90}Ni_{10}$, $V_{85}Ni_{15}$ получали при силе постоянного тока 250-275 А в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом, водоохлаждаемым медным подом в атмосфере аргона. Приведено описание стандартного оборудования и методов исследования структуры и свойств сплавов.

Коэффициенты диффузии и проницаемости водорода (D и Φ) сплавов определяли на экспериментальном стенде [3], схема которого представлена на рисунке 1. Стенд функционально состоит из блоков/систем: предварительной откачки, чистовой откачки, напуска газа, управления и диффузионной ячейки. Все блоки стенда и их элементы внутри соединены между собой вакуумпроводами из стали 12Х18Н10Т и фланцами СФ с медными прокладками. Измерения величин D и Φ производили в интервале температур $T = 673-873$ К при давлении водорода от 4,5 до 13,5 кПа. Выбор интервала давлений обусловлен конструктивными особенностями установки. Стенд позволяет проводить эксперименты по водородопроницаемости в стационарном и нестационарном режимах.

После монтажа образца в диффузионную ячейку и её размещения в экспериментальном стенде, систему вакуумировали, затем напуском гелия на одну из сторон образца с контролем утечки с помощью масс-анализатора проводили проверку на герметичность. Перед экспериментами образец подвергали дегазации в вакууме при температуре на 50 К большей, чем температура предстоящего эксперимента. Измерения начинали при остаточном давлении $\sim 0,5 \cdot 10^{-5}$ Па.

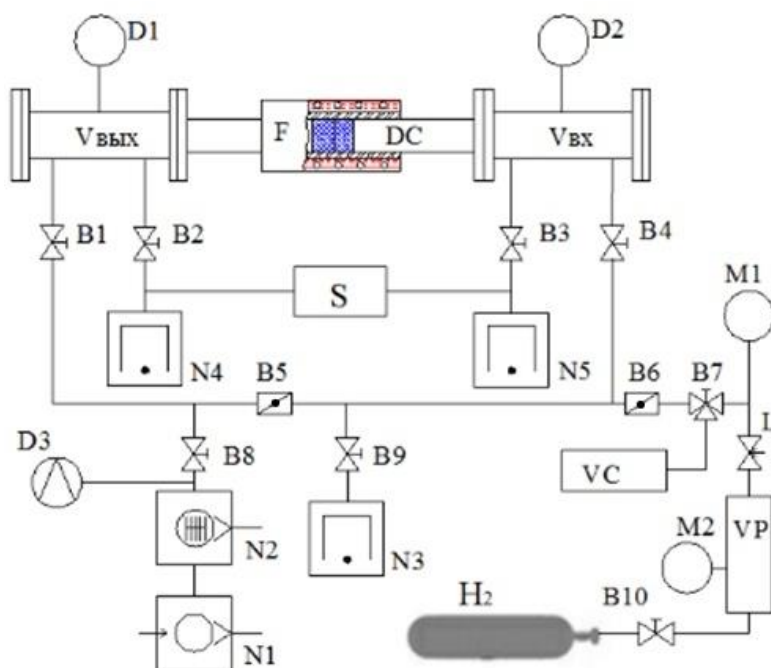


Рисунок 1 – Экспериментальный стенд:

B1-10 – клапаны, L – натекатель, V_{вх}, V_{вых} – камеры высокого и низкого давления H₂, VC – калибровочный объем, VP – предварительный объем, S – масс-спектрометр, N1 – мембранный насос, N2 – турбомолекулярный насос, N3 - N5 – магнито-разрядные насосы, D1 - D3 – датчики давления, M1 - M2 – манометры, F – печь, DC – диффузионная ячейка

Нестационарный режим. Сущность метода заключается в регистрации изменения давления в сообщающихся сосудах (камерах с высоким и низким давлением водорода), разделенных водородопроницаемой мембраной (рисунок 2, а). Расчеты по методу проницаемости в этом режиме основаны на:

– уравнении баланса газа (1), связывающего его поток через мембрану с давлением газа в камере с объёмом $V(\text{м}^3)$, которое имеет вид:

$$J = \frac{V}{R \cdot T \cdot S} \frac{dp}{dt}, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К; S – площадь образца, м²; dp/dt – скорость изменения давления в камере с объёмом V , Па/с;

– и допущении о том, что после начала каждого эксперимента поток быстро становится квазистационарным, т.е. его плотность должна удовлетворять уравнению (2), известному как выражение Ричардсона для стационарного потока водорода в области высоких, но не сверхвысоких давлений:

$$J_R = \frac{K \cdot D}{l} (\sqrt{p_{in}} - \sqrt{p_{out}}), \quad (2)$$

где K – коэффициент растворимости водорода в металле, моль·м⁻³·Па^{-0,5}; D – коэффициент диффузии водорода, м²·с⁻¹; l – толщина мембраны, м; p_{in} и p_{out} – давления по разные стороны мембраны, Па.

Потоки J_{out} и J_{in} должны совпадать, если накопление водорода в мембране мало, что и наблюдали в опытах (рисунок 2, б). Анализ квазистационарных потоков (J_{in} и J_{out}) показал, что накопления водорода в опытных сплавах не происходит. Из рисунка 2, б видно, что величина потока J_{out} , отнесённого к разнице корней давления на выходе и входе из мембраны, постоянна во времени. Такая зависимость характерна для случая, когда выполняется закон Сивертса и перенос водорода через исследуемый материал лимитирован его диффузией сквозь объем.

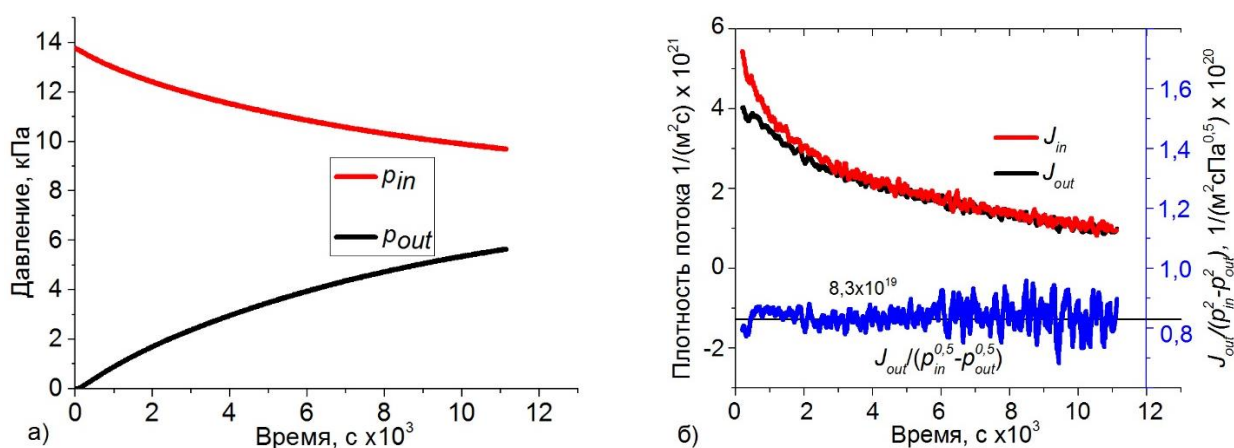


Рисунок 2 – Временные зависимости для сплава V₉₀Ti₁₀ при 873 К: давления H₂ на входе и выходе мембраны (а), потоков J_{in} и J_{out} и отношение последнего к разности корней давления (б)

Стационарный метод. Сущность метода заключается в регистрации на выходе из мембраны потока водорода, который с течением времени выходит на некоторое стационарное значение, при этом давление водорода с входной стороны мембраны поддерживают постоянным. Для определения коэффициентов диффузии использовали известный метод функционального масштаба [4].

В третьей главе приведены результаты металлографического и рентгеноструктурного анализа опытных образцов сплавов, а также данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Исследования приповерхностного слоя (~10 нм) сплавов $V_{90}Ti_{10}$, $V_{90}Co_{10}$, $V_{90}Ni_{10}$ и $V_{85}Ni_{15}$ производили после механической и электрохимической полировки. По данным анализа РФЭС спектров высокого разрешения катионов металлов с поверхности изучаемых сплавов (рисунок 3) получены новые данные об энергии связи катионов металлов (таблица 1).

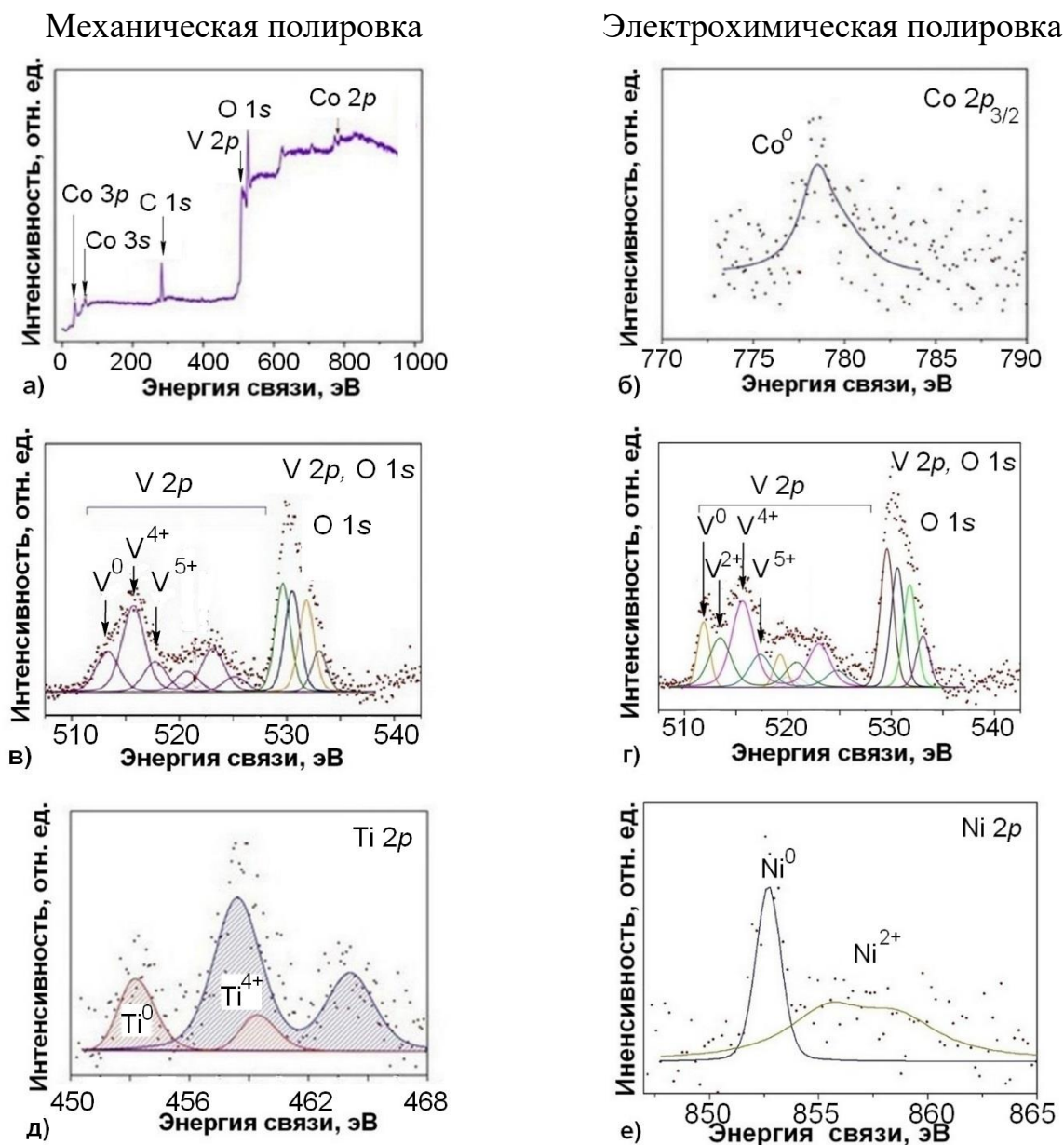


Рисунок 3 – РФЭС спектры: сплав $V_{90}Co_{10}$ (а), кобальта (б), ванадия (в, г) в сплаве $V_{90}Ti_{10}$, титана (д) в сплаве $V_{90}Ti_{10}$, никеля (е) в сплаве $V_{85}Ni_{15}$

Сделан вывод о том, что приповерхностный слой сплавов имеет сложный состав, включающий чистые металлы и их оксиды V_2O_5 , VO_2 , VO , NiO , TiO_2 . Анализ данных РФЭС показал, что доля катионов ванадия V^{4+} , V^{5+} , обладающих каталитической активностью по отношению к водороду, в приповерхностных слоях сплавов $V_{90}Ti_{10}$, $V_{90}Co_{10}$, $V_{90}Ni_{10}$, $V_{85}Ni_{15}$ в зависимости от способа подготовки поверхности равна, либо преобладает над долей катионов ванадия (V^0 , V^{2+}). По данным РФЭС также установлено, что в сплаве $V_{85}Ni_{15}$ по сравнению с другими сплавами наиболее выражены отклонения от номинального состава.

Таблица 1 – Значения энергий связи катионов металлов

Катионы металлов	V^0	V^{2+}	V^{4+}	V^{5+}	Ni^0	Ni^{2+}	Ti^0	Ti^{4+}	Co^0
$E_{св}$, эВ	512,2	513,1	515,8	517,4	852,7	853,2	453,6	458,5	778,2

Для определения структуры и состава образцов сплавов проводили их металлографический анализ. Микрофотографии литых образцов опытных сплавов $V_{90}Ti_{10}$, $V_{90}Co_{10}$, $V_{90}Ni_{10}$ и $V_{85}Ni_{15}$ после травления на зерно и результаты рентгеновского анализа приведены соответственно на рисунке 4 и в таблице 2.

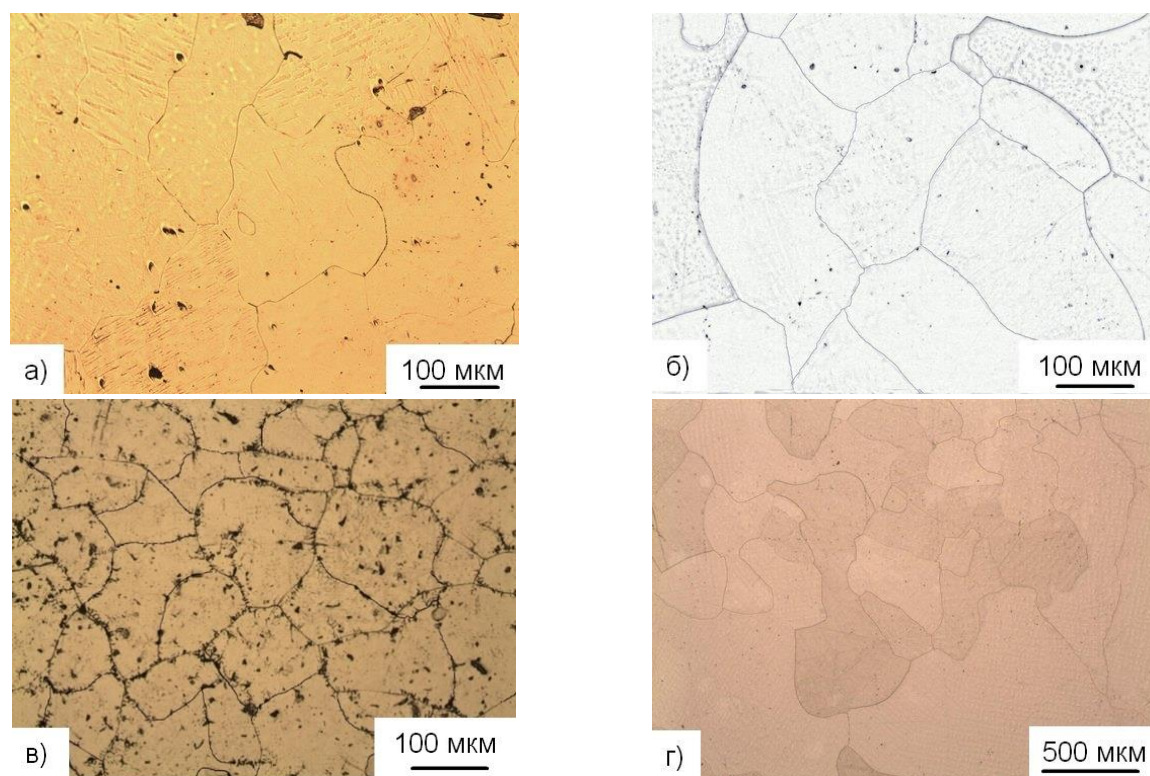


Рисунок 4 – Микрофотографии сплавов $V_{85}Ni_{15}$ (а), $V_{90}Ni_{10}$ (б), $V_{90}Ti_{10}$ (в), $V_{90}Co_{10}$ (г)

Таблица 2 – Характеристики ванадия и сплавов $V_{90}Ti_{10}$, $V_{90}Co_{10}$, $V_{90}Ni_{10}$ и $V_{85}Ni_{15}$

Образец	Пр. гр.	Параметр решетки, нм	Размер зерна, мкм	ρ_1 ρ_2 , г/см ³
V	Im-3m	0,3029	300	6,079 6,045
$V_{90}Ti_{10}$	Im-3m	0,3075	140	5,802 5,778
$V_{90}Co_{10}$	Im-3m	0,3009	800	6,301 6,275
$V_{90}Ni_{10}$	Im-3m	0,3004	400	6,328 6,307
$V_{85}Ni_{15}$	Im-3m	0,2994	300	6,442 6,390

Анализ микрофотографий позволил определить влияние легирующих добавок на изменение зернистости ванадия, а также установить, что размер зерна сплавов сопоставим с толщиной мембран для исследований (200-300 мкм).

Для оценки стабильности структуры опытных сплавов проводили измерения термического расширения при скорости нагрева 4 К/мин в инертной атмосфере, предварительно определив значения их плотности ρ_1 и ρ_2 соответственно по результатам гидростатического взвешивания и рентгеновской дифракции. Для сплавов $V_{90}Ni_{10}$, $V_{90}Co_{10}$, $V_{85}Ni_{15}$ получены линейные зависимости плотности от температуры (рисунок 5), что свидетельствует о стабильности их структуры в данных условиях (300-923 К). По-видимому, структура сплава $V_{90}Ti_{10}$ претерпевает изменения при температуре около 800 К, т.к. наклон прямой плотность-температура изменяется. От стабильности структуры сплавов зависят параметры взаимодействия сплавов с водородом, поэтому структуру сплавов исследовали более детально.

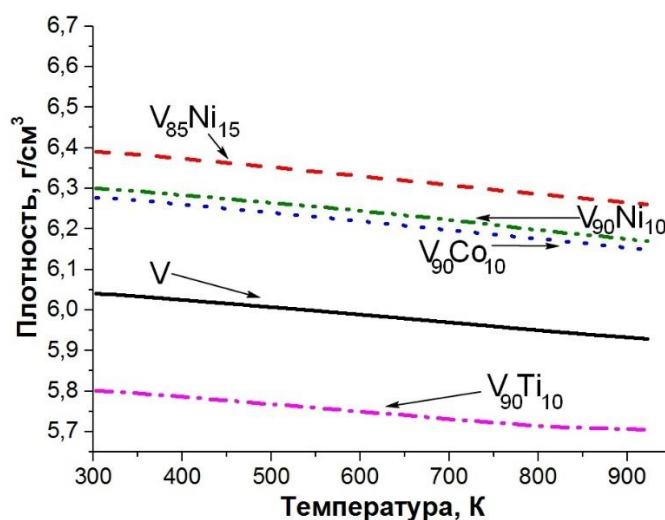


Рисунок 5 – Температурная зависимость плотности ванадия и его сплавов с Ti, Co, Ni

В рентгеновских спектрах от образцов литых сплавов $V_{90}Ti_{10}$, $V_{90}Co_{10}$, $V_{90}Ni_{10}$ присутствовали отражения только ОЦК твердого раствора ванадия (рисунок 6, а). Результаты МРСА сплавов после испытаний по водородопроницаемости показали отсутствие появления новых фаз (рисунок 6, б-г). Данный результат подтвердил анализ данных по микротвердости сплавов до и после испытаний (таблица 3). Отсутствие примесных фаз с высокой твердостью, в составе сплавов $V_{90}Ni_{10}$, $V_{90}Co_{10}$ и $V_{90}Ti_{10}$ обеспечивает возможность получения из них вакуум плотной фольги прокаткой.

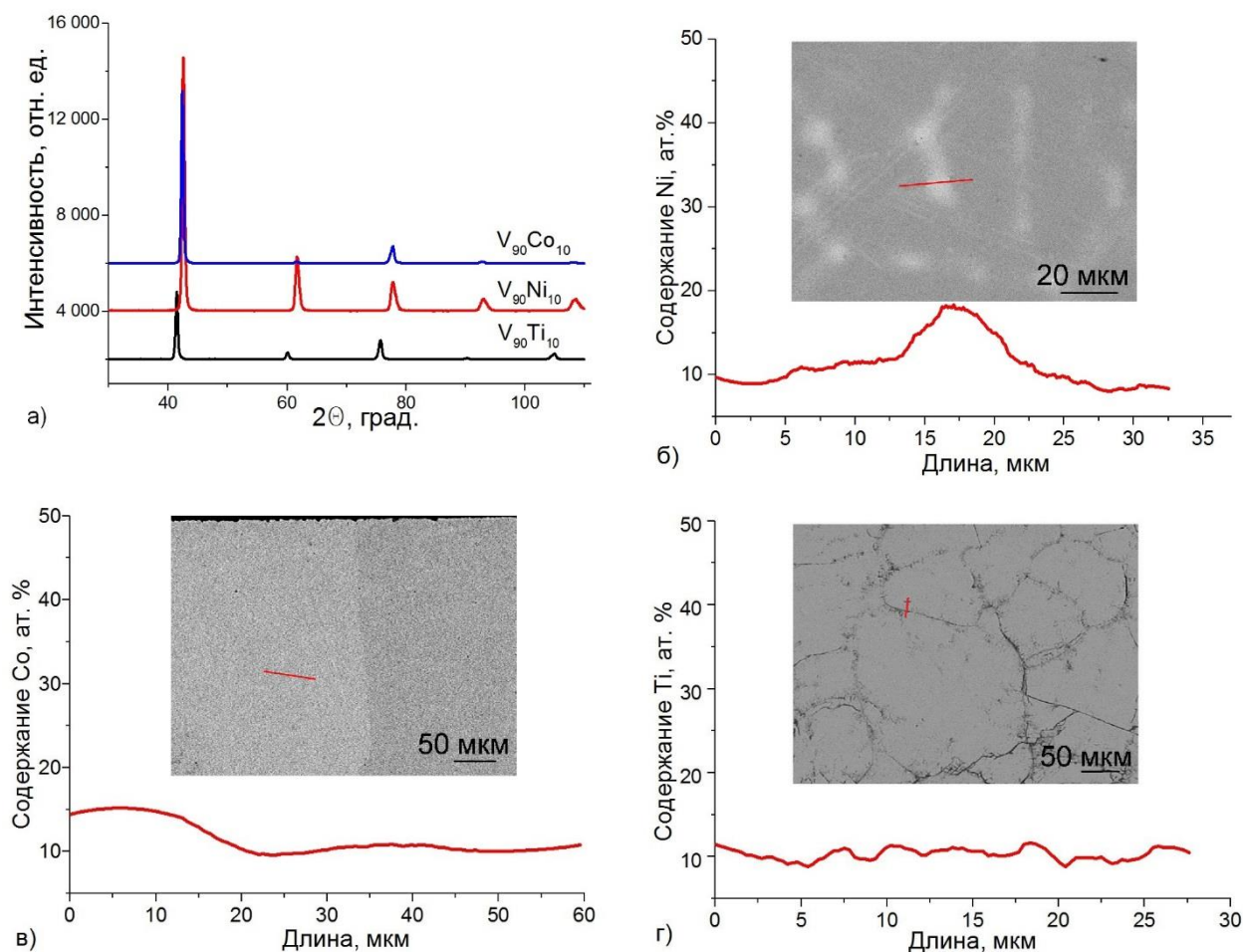


Рисунок 6 – Рентгенограммы литых сплавов $V_{90}Ti_{10}$, $V_{90}Co_{10}$, $V_{90}Ni_{10}$ (а), микрофотографии и химический состав вдоль линии после эксперимента для сплавов: $V_{90}Ni_{10}$ (б), $V_{90}Co_{10}$ (в), $V_{90}Ti_{10}$ (г)

Таблица 3 – Данные по микротвердости (HV) сплавов при нагрузке 50 г

Твердый раствор ванадия	Литые образцы	После эксперимента
$V_{90}Ti_{10}$	$265,0 \pm 3,2$	$249,0 \pm 18,0$
$V_{90}Co_{10}$	$360,0 \pm 3,2$	$355,0 \pm 13,8$
$V_{90}Ni_{10}$	$311,0 \pm 16,2$	$327,0 \pm 32,0$
$V_{85}Ni_{15}$	$446,0 \pm 21,8$	$451,0 \pm 50,3$

В рентгеновских спектрах литого сплава $V_{85}Ni_{15}$ (рисунок 7) присутствовали отражения твердого раствора ванадия и примесные фазы NiV_3 (пр.гр. $Rm-3n$, $a = 0,468$ нм) и σ -фазы (пр.гр. $R4_2/mnm$, $a = b = 0,906$ нм, $c = 0,468$ нм, микротвердость $833,0 \pm 45,7$ НВ). Доля твердого раствора $V_{85}Ni_{15}$ составляла не менее 90 об. %. Для получения сплава $V_{85}Ni_{15}$ с более однородным составом производили плавку, увеличивая его перегрев и скорость охлаждения пода, либо вакуумный гомогенизирующий отжиг при 1373 К с закалкой в воду. Отжиг приводил к росту зерна, а перегрев позволял получить сплав $V_{85}Ni_{15}$ с долей твердого раствора ванадия близкой к 100 об. % по данным РФА. В экспериментах по водородопроницаемости использовали образец сплава $V_{85}Ni_{15}$, микрофотографии которого представлены на рисунках 7, б-г.

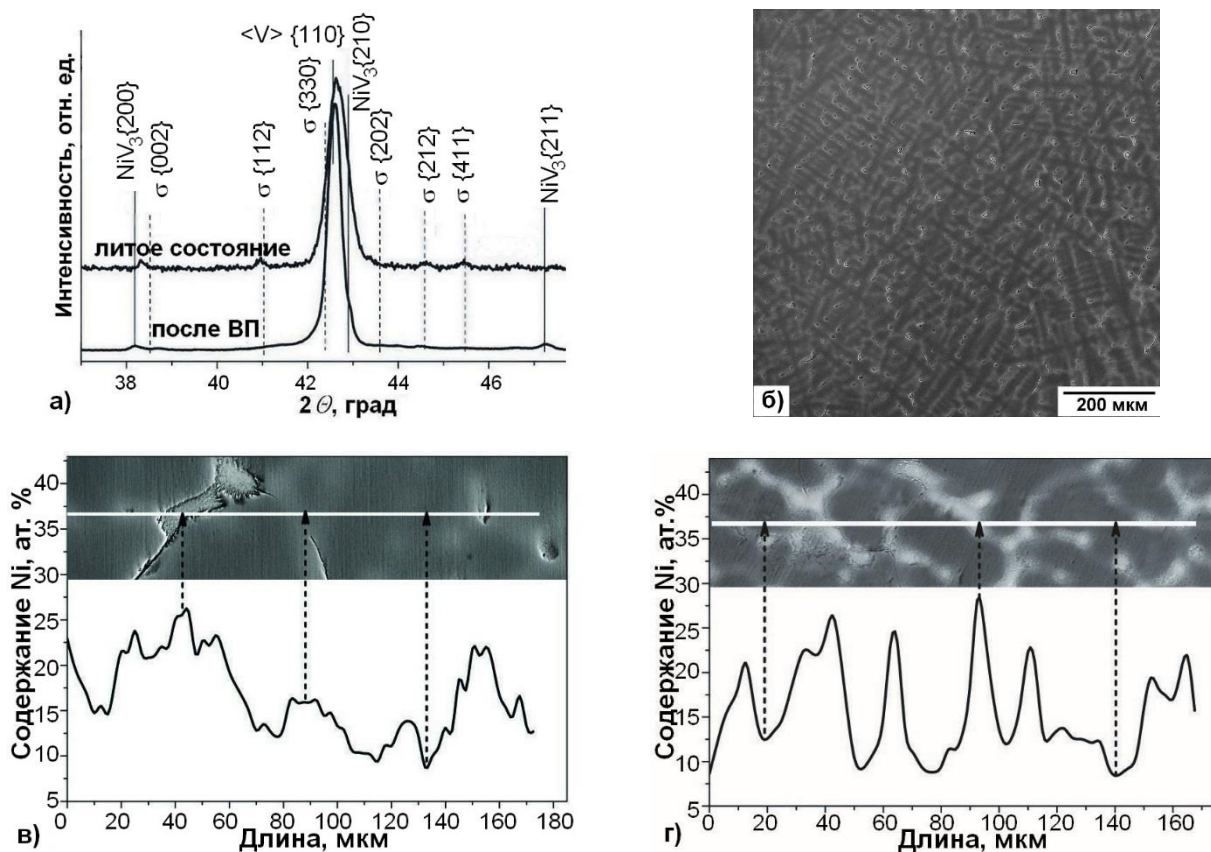


Рисунок 7 – Данные по сплаву $V_{85}Ni_{15}$: фрагменты рентгенограмм мультифазного сплава до и после эксперимента (а), микрофотография литого сплава (б), химический состав вдоль линии до и после эксперимента (в, г)

Из данных рентгеновской дифракции и МРСА следует, что во время проведения экспериментов в сплаве $V_{85}Ni_{15}$ протекали структурные изменения:

уменьшалась доля σ -фазы, выделялись дисперсные частицы фазы (NiV_3) и снижалось содержание никеля в растворе ванадия. Вероятно, эти процессы активно происходили при предварительном вакуумном отжиге мембраны при 873-923 К, но нельзя исключать развития структурных изменений в этом сплаве и при более низких температурах в атмосфере водорода. В исходном образце фаза (NiV_3) могла образоваться в результате перитектоидного превращения ($\sigma + \text{Ni} \sim 26 \text{ ат.}\% \rightarrow \text{NiV}_3 + \text{твердый раствор ванадия с содержанием никеля } \sim 10 \text{ ат.}\%$) в ходе охлаждения слитка, при температуре слитка 1173–1073 К. При эксперименте в атмосфере водорода фаза (NiV_3) могла выделяться из пересыщенного по никелю твёрдого раствора, что приводит к уменьшению содержания никеля в растворе до 3-5 ат. % согласно фазовой диаграмме, ванадий-никель. Данные фазы совместно существуют в сплаве $\text{V}_{85}\text{Ni}_{15}$ в интервале температур 623-823 К, которые представляют интерес для практического использования мембран.

В четвертой главе представлены результаты определения величин коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости в сплавах $\text{V}_{90}\text{Ni}_{10}$, $\text{V}_{90}\text{Co}_{10}$, $\text{V}_{90}\text{Ti}_{10}$, $\text{V}_{85}\text{Ni}_{15}$ и равновесной растворимости водорода в сплаве $\text{V}_{85}\text{Ni}_{15}$. Данные о коэффициентах диффузии водорода для опытных сплавов представлены на рисунке 8. Установлено, что добавки кобальта и титана снижают величину коэффициента диффузии (D) в ванадии, а никель не оказывает такого влияния.

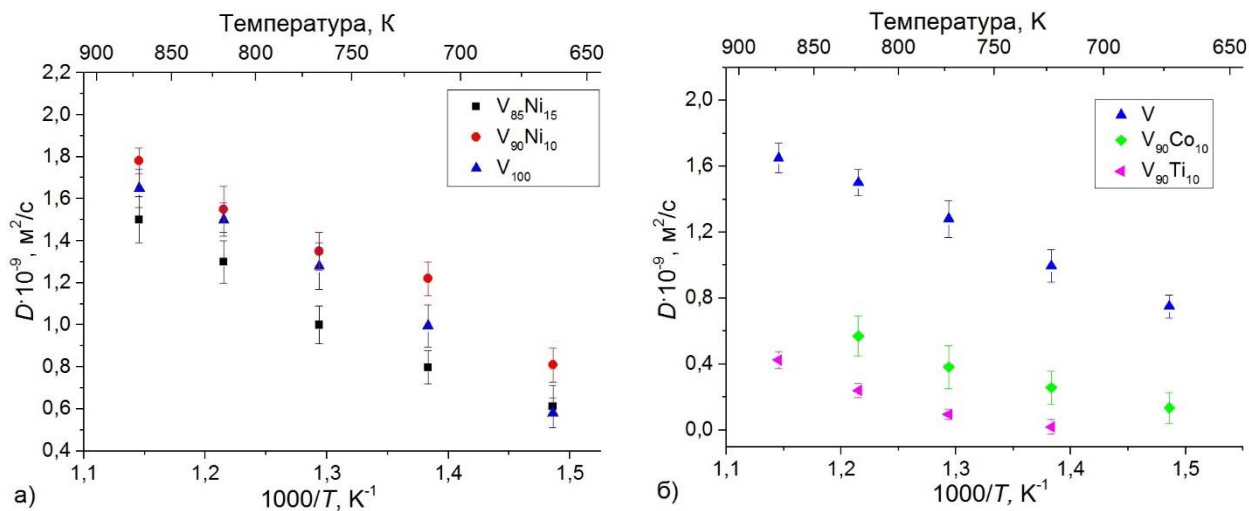


Рисунок 8 – Температурные зависимости коэффициентов диффузии водорода для ванадия и сплавов $\text{V}_{85}\text{Ni}_{15}$ и $\text{V}_{90}\text{Ni}_{10}$ (а), $\text{V}_{90}\text{Co}_{10}$ и $\text{V}_{90}\text{Ti}_{10}$ (б)

Результаты определения величин водородопроницаемости опытных сплавов представлены на рисунке 9. В заданных условиях все сплавы показали увеличение водородопроницаемости с ростом температуры, а по абсолютной величине Φ они сопоставимы с палладиевой мембраной [5]. По данным о коэффициентах диффузии и проницаемости водорода произвели расчет соответствующих величин энергий активации (таблица 4). Полученные результаты сопоставимы с данными для ванадия $E_{\Phi} = 24 \div 39$ кДж·моль⁻¹[2].

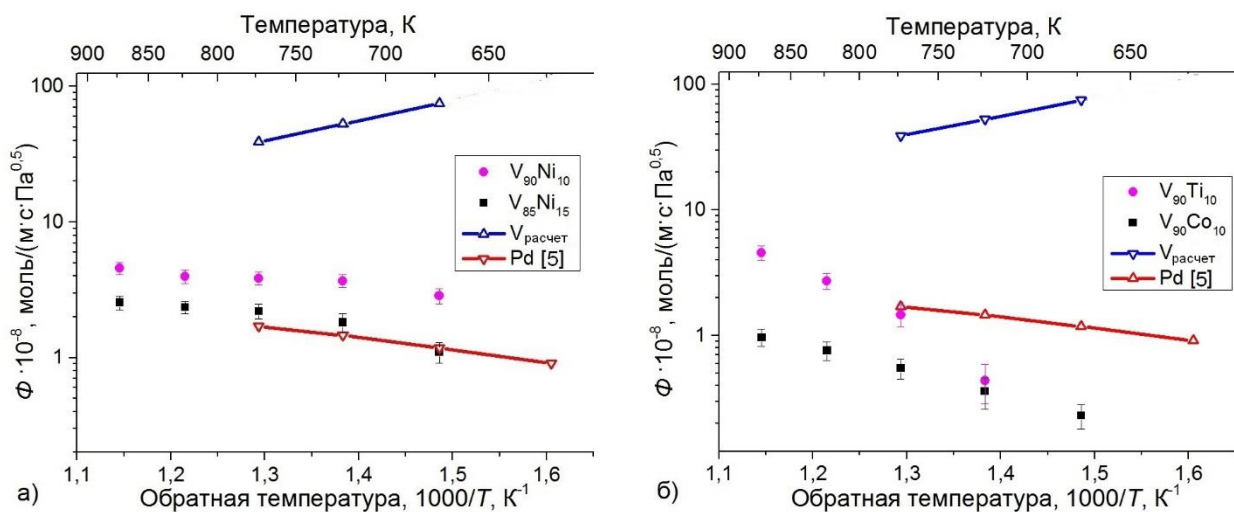


Рисунок 9 – Температурные зависимости величин водородопроницаемости сплавов: $V_{85}Ni_{15}$ и $V_{90}Ni_{10}$ (а), $V_{90}Ti_{10}$, $V_{90}Co_{10}$ (б)

Таблица 4 – Величины энергий активации водородопроницаемости (E_{Φ}), диффузии (E_D) и соответствующие предэкспоненциальные множители (Φ_0 и D_0)

Образец	E_{Φ} , кДж·моль ⁻¹	Φ_0 , моль·м ⁻¹ ·с ⁻¹ ·Па ^{-0,5}	E_D , кДж·моль ⁻¹	D_0 , м ² ·с ⁻¹
$V_{90}Ni_{10}$	$19,6 \pm 6,8$	$3,37 \cdot 10^{-7}$	$28,9 \pm 6,6$	$4,57 \cdot 10^{-8}$
$V_{85}Ni_{15}$	$33,6 \pm 5,1$	$7,02 \cdot 10^{-6}$	$38,6 \pm 5,7$	$8,88 \cdot 10^{-7}$
$V_{90}Co_{10}$	$36,2 \pm 1,6$	$1,65 \cdot 10^{-6}$	$50,2 \pm 6,1$	$8,01 \cdot 10^{-7}$
$V_{90}Ti_{10}$	$77,1 \pm 12,8$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$100,1 \pm 11,6$	$3,12 \cdot 10^{-7}$

По данным о величинах D и Φ произведен расчет коэффициентов растворимости водорода в опытных сплавах (рисунок 10) и установлено, что сплавы $V_{90}Co_{10}$ и $V_{85}Ni_{15}$ имеют меньшие значения K по сравнению с другими сплавами и ванадием (в работе [4] $K \approx 50$ моль·м⁻³·Па^{-0,5} при 673 К). Из рисунка 10 видно, что в сплаве $V_{90}Ti_{10}$ значение K имеет максимальное значение при 773 К.

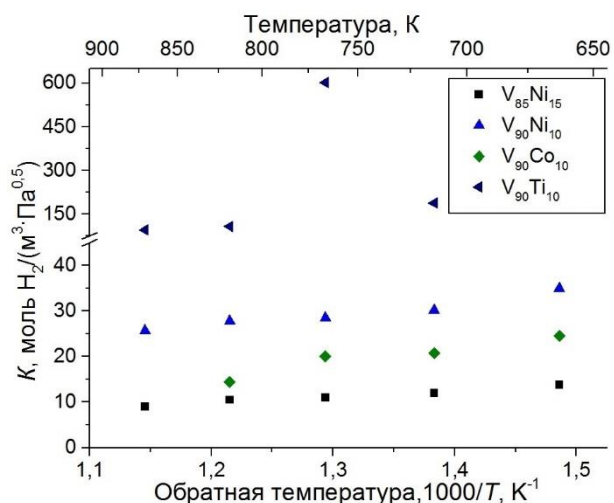


Рисунок 10 – Температурные зависимости коэффициентов растворимости водорода в сплавах: $V_{85}Ni_{15}$, $V_{90}Ni_{10}$, $V_{90}Ti_{10}$, $V_{90}Co_{10}$

По данным о коэффициентах растворимости водорода и плотности сплавов произведена оценка условий, при которых концентрация водорода достигает предельного значения 0,2 Н/М. Расчет производили в соответствии с законом Сиверца и принимали, что он выполняется для опытных сплавов в диапазоне температур 673-873 К и до достижения концентрации $\sim 0,2-0,4$ Н/М (рисунок 11). На основе анализа данных о содержании водорода в сплавах в заданных условиях ($p=1 \cdot 10^{-3} \div 2$ МПа, $T=673 \div 873$ К) и величинах коэффициентов проницаемости, диффузии водорода сделан вывод о том, что сплав $V_{85}Ni_{15}$ представляет наибольший интерес для дальнейших исследований.

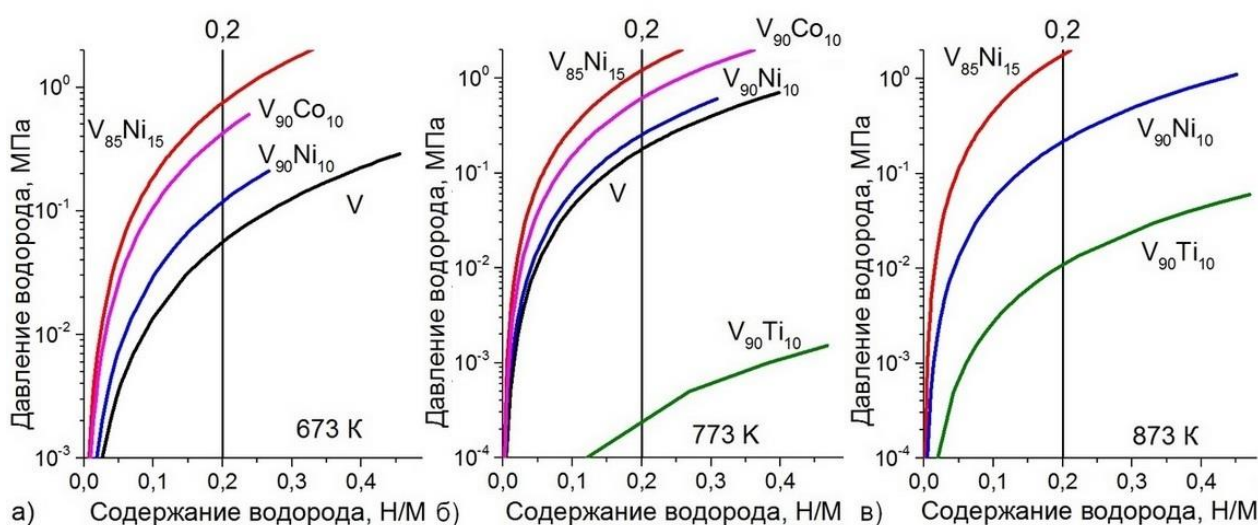


Рисунок 11 – Содержание водорода в ванадии и его сплавах в зависимости от давления при температуре: 673 К (а), 773 К (б), 873 К (в)

На рисунке 12 представлен график Аррениуса для равновесной растворимости водорода в сплаве $V_{85}Ni_{15}$, полученный в результате серии экспериментов в интервалах температур и давлений от 473 до 773 К и от $13,3$ до $13,3 \cdot 10^5$ Па.

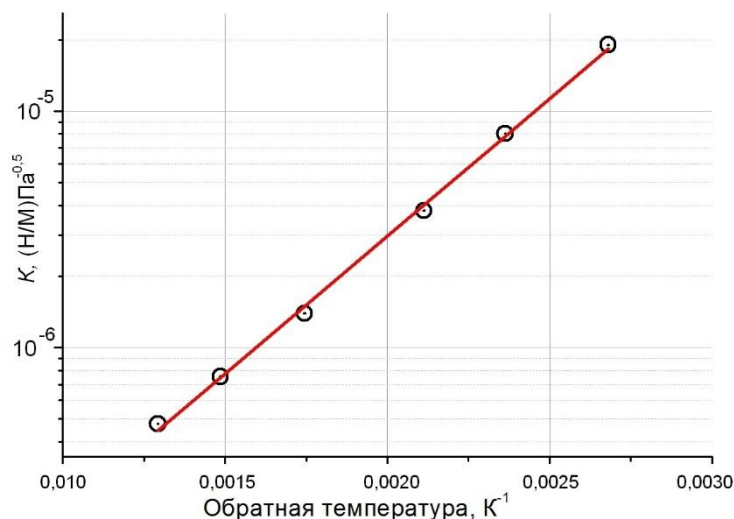


Рисунок 12 – График Аррениуса для равновесной растворимости водорода в сплаве $V_{85}Ni_{15}$

Все экспериментальные точки на графике Аррениуса укладываются на прямую линию. Это означает, что при низких содержаниях водорода (когда выполняется закон Сивертса), концентрацию водорода (c , Н/М) при заданных давлении (p , Па) и температуре (T , К) можно определить по формуле (3):

$$c(p, T) = 2,039 \cdot 10^{-6} \cdot \sqrt{p} \cdot \exp\left(\frac{2503,1}{T}\right) \quad (3).$$

Выражение 3 позволяет производить оценку верхнего лимита давлений, при котором возможно практическое применение сплава $V_{85}Ni_{15}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе сделаны следующие выводы:

– методом нестационарной проницаемости определены величины водородопроницаемости сплавов $V_{90}Ti_{10}$, $V_{90}Co_{10}$, $V_{90}Ni_{10}$ и $V_{85}Ni_{15}$ в диапазоне температур от 673 до 873 К. Показано, что по величине водородопроницаемости эти сплавы сопоставимы с палладием;

– определены зависимости коэффициентов диффузии и растворимости водорода от состава сплавов для интервала температур 673-873 К. Показано, что кобальт и титан снижают величину коэффициента диффузии водорода в ванадии, а никель не оказывает такого влияния. Установлено, что значения коэффициентов растворимости водорода в сплавах $V_{90}Co_{10}$, $V_{90}Ni_{10}$ и $V_{85}Ni_{15}$ монотонно уменьшаются при повышении температуры от 673 до 873 К, а у сплава $V_{90}Ti_{10}$ наблюдали максимум растворимости при ~ 773 К;

– на основании новых данных о коэффициентах растворимости водорода сплавов $V_{90}Ti_{10}$, $V_{90}Co_{10}$, $V_{90}Ni_{10}$ и $V_{85}Ni_{15}$ и их плотности в зависимости от температуры рассчитаны предельные давления для их безопасного использования в интервале температур 673-873 К. Показано, что сплав $V_{85}Ni_{15}$ имеет наиболее высокие предельные давления водорода (до 0,8 и 1,6 МПа соответственно при 673 и 873 К), при которых содержание водорода не превышает величину 0,2 Н/М;

– получены новые зависимости равновесной растворимости водорода в сплаве $V_{85}Ni_{15}$ от температуры (373-773 К) и давления (0,013-133 кПа), по этим данным рассчитаны предельные условия для его использования;

– исследования стабильности структуры сплавов показали, что сплав $V_{90}Ti_{10}$ претерпевает изменение структуры при температуре ~ 773 К, сказывающееся на его свойствах. В образцах сплава $V_{85}Ni_{15}$ происходят структурные изменения при повышенных температурах до 923 К. Сплавы $V_{90}Ni_{10}$ и $V_{90}Co_{10}$ имеют равновесную стабильную структуру и демонстрируют приемлемые параметры водородопроницаемости для практического применения при температурах 673-873 К.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Изученные сплавы по водородопроницаемости близки к палладию, однако, для поддержания ими стабильных структуры и физико-химических свойств необходимо дополнительное легирование данных составов либо ограничение температуры и давления их использования. Кроме того, представляет интерес проведение испытаний данных мембранных материалов по селективности и химической устойчивости в водородсодержащих газовых смесях.

Цитируемая литература

1. Phair, J.W. Developments and design of novel (non-palladium-based) metal membranes for hydrogen separation / J.W. Phair, R. Donelson // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2006. – V. 45. – P. 5657-5674.
2. Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y. V-W alloy membranes for hydrogen purification / H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – № 2 – V. 509. – P. S881-S884.
3. Пивень, В.А. Экспериментальная автоматизированная установка для исследования водородопроницаемости металлов, сплавов и неупорядоченных систем / В.А. Пивень, Н.И. Сидоров, В.К. Руденко, Э.А. Пастухов, И.Е. Габис // *Физическая химия и технология в металлургии. Труды конференции, посвящённой 50-летию Института металлургии УрО РАН*. – Екатеринбург: ИМЕТ УрО РАН, 2005. – С. 60-66.
4. Nishimura, C. Hydrogen permeation characteristics of Vanadium-Nickel alloys / C. Nishimura, M. Komaki, M. Amano // *Materials Transactions*. – 1991. – V. 5. – № 32. – P. 501-507.
5. Hara, S. Application of Extended Permeability to a Thick Palladium Membrane / S. Hara, M. Ishitsuka, H. Suda, M. Mukaida, K. Haraya // *Advanced Materials Research*. – 2010. – V.117. – P. 81-85.

Основное содержание диссертации изложено в следующих печатных работах:

В научных изданиях, рекомендуемых ВАК РФ:

1. Baraban, A. Structure and hydrogen permeability of V-15Ni alloy / A. Baraban, I. Gabis, S. Kozhakhmetov, M. Murzinova, V. Piven, N. Sidorov, I. Sipatov, A. Voyt // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44. – № 50. – P. 27492-27498.
2. Сипатов, И.С. Изменение микроструктуры поверхности мембранного сплава $V_{85}Ni_{15}$ в зависимости от способов обработки / И.С. Сипатов, Н.И. Сидоров, С.А. Петрова, А.Б. Шубин, Э.А. Пастухов, А.В. Фетисов, А.А. Есин, А.А. Востряков // *Неорганические материалы*. – 2018. – Т. 54. – № 7. – С. 1-7.
3. Sipatov, I. Structure and properties of $V_{90}Co_{10}$ membrane alloy / I. Sipatov, E. Pastukhov, A. Fetisov, S. Zvonarev, S. Melchakov // *AIP Conference Proceedings*. – 2017. – V.1886. – P. 20020-1-6.
4. Сипатов, И.С. Водородопроницаемость и структура ванадиевых мембранных сплавов / И.С. Сипатов, Н.И. Сидоров, Э.А. Пастухов, И.Е. Габис, В.А. Пивень, А.А. Есин, С.В. Пряничников, А.А. Востряков // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2017. – Т. 7. – №3. – С. 148-154.

5. Voyt, A. Hydrogen solubility in $V_{85}Ni_{15}$ alloy / A. Voyt, N. Sidorov, I. Sipatov, M. Dobrotvorskii, V. Piven, I. Gabis // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – V. 42. – № 5. – P. 3058-3063.

6. Sipatov, I.S. Structure and properties of V-based membrane alloys for ultra-high purity hydrogen production / I.S. Sipatov, N.I. Sidorov, S.V. Pryanichnikov, E.A. Pastukhov // AIP Conference Proceedings. – 2016. – V. 1767. – P. 020031-1-6.

7. Kojakhmetov, S. Alloys Based on 5 Group Metals for Hydrogen Purification Membranes / S. Kojakhmetov, N. Sidorov, V. Piven, I. Sipatov, I. Gabis, B. Arinov // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 645. – P. S36-S40.

8. Сидоров, Н.И. Экспериментальная установка для исследования нестационарного проникновения водорода сквозь мембраны из металлов и сплавов / Н.И. Сидоров, В.А. Пивень, И.Е. Габис, С.К. Кожахметов, И.С. Сипатов, Э.А. Пастухов // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т. 39. – № 8. – С. 139-142.

В других изданиях:

1. Сипатов, И.С. Перспективные технологии и материалы для получения особо чистого водорода / И.С. Сипатов, Н.И. Сидоров, Э.А. Пастухов, А.А. Востряков // Сетевое периодическое научное издание «Проблемы недропользования». – 2015. – № 3. – С. 86-93.

2. Сидоров, Н.И. Диффузионные фильтры для получения особо чистого водорода / Н.И. Сидоров, Э.А. Пастухов, И.С. Сипатов, А.А. Востряков // Физическая химия и технология в металлургии: Сборник трудов Института металлургии УрО РАН. – Челябинск: Южно-Уральское книжное издательство. – 2015. – С. 72-82.

3. Сипатов, И.С. Исследование структуры и микротвердости мембранных сплавов V-M (M = Ti, Co) для получения особо чистого водорода / И.С. Сипатов, Н.И. Сидоров, С.В. Пряничников, Э.А. Пастухов // Тезисы докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук. – 2016. – Т. 3. – С. 384.

4. Сипатов, И.С. Микроструктура и микротвердость проницаемого по водороду сплава на основе ванадия / И.С. Сипатов, Н.И. Сидоров, В.А. Пивень,

И.Е. Габис // Материалы VII Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». – Иваново: Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН. – 2015. – С. 221.

5. Sipatov, I. High temperature vanadium-based membrane alloys free from palladium / I. Sipatov, N. Sidorov, E. Pastukhov, A. Vostryakov // Book of abstracts of the 16th IUPAC High Temperature Material Chemistry Conference. – 2018. – P. 264.

6. Сипатов, И.С. Микроструктура и свойства мембранных сплавов системы V-Ti-Ni / И.С. Сипатов, Н.И. Сидоров, Э.А. Пастухов // Тезисы докладов V Международной молодежной научной конференции ФТИ-2018. – Екатеринбург: УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. – 2018. – С. 30.

7. Сипатов, И.С. Структура и свойства мембранного сплава V₉₀Co₁₀ / И.С. Сипатов, Н.И. Сидоров, Э.А. Пастухов, В.А. Пивень, А.В. Фетисов, С.В. Звонарев, А.А. Востряков, И.Е. Габис // Тезисы IV Международной молодежной научной конференции ФТИ-2017. – Екатеринбург: УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина. – 2017. – С. 250-251.

8. Sipatov, I. Structure and properties study of V-based membrane alloys for ultra-high purity hydrogen production / I. Sipatov, N. Sidorov, S. Pryanichnikov, E. Pastukhov, A. Vostryakov // Тезисы IV Международной молодежной научной конференции ФТИ-2016. – Екатеринбург: УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина. – 2016. – С. 353-354.

