

УДК 544.022.22:[546.3-14:546.3-161]

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ХАРАКТЕРИСТИК МЕМБРАННЫХ АМОРФНЫХ, НАНО- И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

© 2022 г. В. А. Полухин^{а, *}, Н. И. Сидоров^а, Е. Д. Курбанова^а, Р. М. Белякова^а

^аИнститут Металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: p.valery47@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.06.2021 г.

После доработки 19.07.2021 г.

Принята к публикации 11.09.2021 г.

К настоящему времени разработанные мембранные и аккумуляторные составы сплавов для водородной энергетики удовлетворяют предъявляемым требованиям в получении сверхчистого водорода (>99.999%). Однако актуальной проблемой остается их низкая термическая стабильность и недостаточная механическая прочность (пластичность, твердость). В представленном материале акцент сделан на изучении процессов формирования разных типов дисперсных фаз в матрицах при охлаждении расплавов, определяющих свойства мембран, в том числе и нежелательной охрупчиваемости (интерметаллидной и гидридной). Устранение проблем достигнуто формированием в мембранах дуплексных и тройных матричных структур, в которых возможно содержание одновременно аморфных, нано- и квази-кристаллических дисперсных фаз. Из элементов 5-й группы и переходных металлов (Cu, Ni, Fe, V, Nb, Ta + Zr, Ti, W, Mo с легирующими добавками Ti и Ta) изготовлены и исследованы различные составы мембранных сплавов. Некоторые из них показали отличную термостабильность, пластичность и диффузионную проницаемость водорода при эксплуатации мембран.

Ключевые слова: водород, аморфные и нанокристаллические сплавы, V, Ni, Ti, Zr, Nb, структуризация, селективность, растворимость, проницаемость, диффузия, гидриды, аккумуляция, термостабильность, хрупкость, кристаллизация, моделирование, икосаэдрические кластеры, нанофазы, дуплексная структура, фазы Лавеса

DOI: 10.31857/S0235010622010078

ВВЕДЕНИЕ

С применением специальных мембран активно развивается в последние годы отрасль водородной энергетики, связанная с получением и аккумуляцией сверхчистого водорода для использования его в качестве энергоносителя и электрогенерирующего элемента в водородных электрогенераторах и электродвигателях для транспорта. Решаются региональные и планетарные экологические проблемы, связанные с парниковым эффектом, а также активизируются фундаментальные научные исследования синергетики получения спин-поляризованных материалов [1]. Апробируются разнообразные технологии выделения (очистки) водорода и его хранения, в основном методом парогазового реформинга природных газов, содержащих примеси CO, CO₂, CH₄, включая и H₂O (газ) [2–4]. Мембранная технология получения сверхчистого водорода проводилась разработанными еще в 60-е годы мембранами на основе сплавов Pd–Ag, легированными Y, Au, Sc, In, Ru и др. [4, 5]. Однако Pd является дорогим металлом (около \$24000 за 1 кг). Стоимость автомобильного водородного электродвигателя средней мощностью 60 кВт согласно оценке, проведенной компанией Power and Ener-

гу (США), должна составлять не менее \$170000 [1, 2]. Кроме того, такие мембраны подвержены водородному охрупчиванию, что снижает их производительность [6–9].

Из исследуемых более дешевых мембран стоимостью не более \$50 за 1 кг на основе металлов 5-й группы и переходных металлов (Cu, Ni, V, Nb, Zr, Ti) некоторые аморфные и нанокристаллические мембраны демонстрируют приемлемые значения проницаемости, достаточно высокие прочностные характеристики и высокую селективность (>1000) [10–12]. Рабочие температурные диапазоны аморфных и кристаллических сплавов составляют 573–723 и 793–923 К соответственно. К недостаткам кристаллических мембран можно отнести охрупчивание, вызванное образованием интерметаллидных соединений и гидридов [8–10, 12].

Нежелательного охрупчивания из-за интерметаллизации и образования гидридов в кристаллических сплавах удалось избежать формированием специфической структуры мембран в бинарном сплаве $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{36}$ [8, 13], а также легированием Ti и других составов бинарных сплавах Cu–Zr и Ni–Zr, Nb–Zr [14]. Для этих сплавов достигнуты хорошие результаты по проницаемости ($\Phi \sim 10^{-9}$ моль/м \cdot с \cdot Па $^{0.5}$) и термостабильности вплоть до $T = 673$ К. Так что созданные тройные составы аморфных и нанокристаллических сплавов Zr–M–Ni (M = Ti, Hf, Nb) с легирующими элементами (Ta, Co, Ta, Sn, Si, Pd, Cu, Co и Al) и матричными структурами с объемно-центрированной кристаллической решеткой (ОЦК) [15–20] успешно применяются.

Однако перспективными представляются аморфные и нанокристаллические мембранные сплавы на основе металлов 5-й группы (V, Nb, Ta) [4–8, 11]. Надо учесть, что удаление с рабочих поверхностей оксидов (замедляющих абсорбцию молекул H_2 и десорбцию атомов H на выходе), и последующее напыление защитными пленками Ni и Al, или сплавами Pd [21–25], увеличивает интенсивность потока H_2 . В настоящее время уже используются аморфные мембраны на основе сплавов: Ni–Al, V–Al, V–Ni–Al, Nb–Mo, Nb–Pd, Nb–Ti–Ni, V–Ti, V–Co, Zr–Ti–Ni. А с развитием новых методов и теорий [26–31] были разработаны многокомпонентные аморфные и нанокристаллические мембраны с рабочими температурами 475–673 К [32–34].

Недостатком аморфных мембран всегда считалась их склонность к кристаллизации (при температурах эксплуатации свыше 673–723 К) и охрупчиванию, вызванным гидридными образованиями и интерметаллидами (ОЦК- α и ОЦТ- β (объемно-центрированная тетрагональная фаза)). При частичной кристаллизации [8], если размер растущих зерен не выходит за нанометровый диапазон (<100 нм), они улучшают такие характеристики как, проницаемость, диффузия, прочность, термостабильность а также сорбционные каталитические свойства [37, 38]. Так, аморфные и нанокристаллические мембраны обладают более высокими пределами упругой деформации, термопластичности, стойкости к износу и коррозии, поскольку в них отсутствуют дальнедействующая трансляционная симметрия и межкристаллитные дефекты, но все же при длительной эксплуатации происходит уплотнение кластерных конфигураций среднего упорядочения с сокращением каналов для диффузии и транспорта водорода [39]. Поэтому при разработке каждой новой композиции для мембран необходимо анализировать следующие характеристики: устойчивость к образованию гидридов, пластичность, способность к диффузии элементов в процессе структуризации матриц, проницаемость водорода и коррозионную стойкость.

Большая часть аморфных и нанокристаллических мембран получены в виде лент быстрой закалкой расплава (разработки И.В. Салли и И.С. Мирошниченко, СССР 1959 г; В. Клемент и П. Дювез, США 1961 г.), а также прокаткой прутковых объемных аморфных сплавов. Техника и методология получения объемных аморфных и нанокристаллических сплавов разработана Ю.К. Ковнеристым [40] и А. Иноуз [41] заливкой расплавов в медные кристаллизаторы. Для достижения наиболее важных параметров при формировании объемных аморфных мембран производится тщательный под-

бор состава элементов с соотношением размеров радиусов атомов не менее 12%, а также отрицательной теплотой смешения. Так были получены мембраны для сорбции и десорбции водорода из газовых смесей в рабочем диапазоне температур 475–673 К. Составы мембран включали триады Fe и других металлов – бинарных и тройных: Cu–Zr, Ni–Al, V–Al, V–Ni–Al, Nb–Mo, Nb–Pd, Nb–Ti–Ni, V–Ti, V–Co, V–Cr–Ti, Zr–Ti–Ni и других, легированных металлами: Mo, Hf, W и Ta [10, 11, 18, 32, 42–44]. Наилучшие характеристики разделения газов (сравнивали с модельным эталоном Cu–Zr) продемонстрировали сплавы Nb–Ni и V–Ni, а также и сплав V–Cr–Ti [27].

В нано- и кристаллических сплавах на основе V изменением параметров решеток соответствующим легированием достигнуто наиболее благоприятное расширение междоузлий для транспорта водорода в среде при давлении газа 0.7 МПа и температурах, в зависимости от состава, от 673 до 923 К [36, 38]. Параметры решеток металлов Nb и Ta одинаковы и при замене атомов Nb на атомы Ta их влияние на растворимость водорода, водородопроницаемость и механические свойства оказываются несущественными, поэтому в этих сплавах для уширения каналов в решетках необходимы другие легирующие элементы. Исследования в этом направлении продолжаются.

Разработаны и используются аморфные мембраны составов $Ni_{30}Nb_{40}Zr_{30}$, $Ni_{60}Nb_{30}Ti_{10}$ и $(Ni_{0.6}Nb_{0.4})_{1-x}Zr_x$ [16], обладающие высокими значениями термостабильности, прочности на излом, стойкости к гидридообразованию и водородной проницаемости H (10^{-8} моль/м · с · Па^{0.5}), которые превосходят таковые для сплавов $Ni_{64}Zr_{36}$ и $Pd_{73}Ag_{27}$ [2, 7]. Характеристики сплавов $Ta_{77}Nb_{23}$ [10] и $Ta_{94.9}W_{5.1}$ [38] значительно превысили характеристики сплава $Pd_{73}Ag_{27}$, а сплав $Ta_{94.9}W_{5.1}$ превысил пятикратно значение проницаемости традиционного $Pd_{73}Ag_{27}$ [25].

Повышение свойств бинарных сплавов Cu–Zr достигалось легированием (Ti, Ni, Zr), термической обработкой для получения нанокристаллической структуры с сегрегацией зернограничных поверхностей, а также для улучшения термической стабильности, пластичности и ударной вязкости [45–48].

В настоящей статье приведены результаты проведенных экспериментов и исследований методом молекулярной динамики (МД) процессов аморфизации и нанокристаллизации, включая частичную кристаллизацию в аморфных прекурсорах. Кроме термоотжига аморфно-нанокристаллические сплавы также были получены физическим осаждением из паровой фазы (PVD) и электроосаждением. Во избежание кристаллизации и охрупчивания мембранных сплавов при их использовании необходимо соблюдение специального температурного режима для достижения более высокой растворимости водорода. От этих факторов зависит кинетика водорода – диффузия и проницаемость.

МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРИДОВ В МЕМБРАННЫХ СПЛАВАХ

Процесс появления гидридов в аморфных сплавах зависит от наличия гибридных связей. Многовариантными исследованиями влияния водорода как поверхностно-активного элемента на сплавы металлов [48–51] установлено, что полная энергия силовых полей при межатомном взаимодействии ($Me \leftrightarrow H$) включает в себя энергию эффективного прямого кулоновского (+) и косвенного взаимодействия атомов H с ионами Me ($H \leftrightarrow e^- \leftrightarrow Me^{+-}$), до 30% – фононные флуктуации экситонных пар электронного газа в зонах $e^- - e^+$ ($m_H \ll m_{Me}$) и эффекты квантовых взаимодействий. Водород, обладая исключительной теплопроводностью, растворимостью (в объеме Pd до 850 объемов H_2) и его диффузией почти через все металлы и сплавы, активизирует межатомные взаимодействия всех элементов в металлических системах “открытого типа”. Стимулируются формирования разнообразных интерметаллидов и

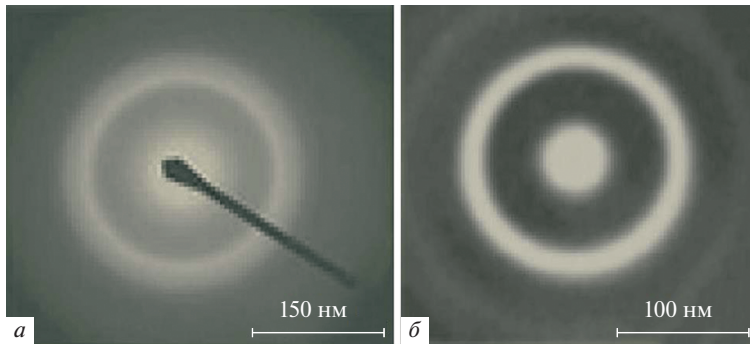


Рис. 1. Диффузионное гало аморфного кластера ($\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$) до (а) и после (б) гидрирования, иллюстрирующее появление четко выраженной светящейся окружности [8].

сложных фаз карбидов малоразмерных фазовых композиций, полиморфных перестроек в модификациях $\alpha \leftrightarrow \gamma \leftrightarrow \delta$. В материалах из молекулярных композиций слабая Ван-дер-Ваальсова связь между молекулами может быть усилена водородом на 2–3 порядка. При переходах из состояний твердое \leftrightarrow жидкое в сплавах фиксировались самые высокие диффузионные торможения электрон экранированных протонов (H^+) и образование водородсодержащей фазы.

Во взаимодействиях $\text{Me} \leftrightarrow \text{H}$ со слабыми энергиями силовых полей водород с частичной ионизацией переходит в возбужденное состояние – “увеличенного атомного радиуса со связью $\text{H}^+ - \text{Me}$ ” и внедряется в междоузлия, увеличивая параметры решеток сплава. С энергиями силовых полей, достаточными для ионизации водорода, с металлической связью при эндотермических (Fe, Ni и др.) и экзотермических (Ti, Zr, Pd) взаимодействиях $\text{Me} \leftrightarrow \text{H}$ в виде протонов водород может проникать в самые глубокие электронные оболочки металла или находиться с ним в соединениях гидридов. Так гидриды присутствуют в аморфных и в нанокристаллических сплавах, если в их составе содержатся металлоиды (например, в аморфном – $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$). Подобные формирования были выявлены экспериментальными исследованиями в кластерах $\text{Pd}-\text{Cu}-\text{P}$ и в гидрированных кластерах $\text{H}:\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ с появлением ярко выраженной светящейся линии окружности (рис. 1а) [8], свидетельствующей о формировании дальнего упорядочения сетью связей $\text{Si}-\text{H}$. После термообработки структура возвращалась в исходное аморфное состояние.

Компьютерными исследованиями МД-методом с включением квантовых расчетов потенциальных функций для кластеров ($\text{Pd}_{10,8}\text{Si}_{0,2}$, $\text{Fe}_{1-x}\text{P}_x$) при $T = 70$ К и $\text{Al}_{90}\text{Fe}_x\text{Ce}_{10-x}$ при $T = 300$ К построены представленные на рис. 2 функции радиального распределения (ФРР) и соответствующие им структурные факторы $S(k)$ [51]. Для формирования аморфно-кластерных конфигураций проводится специальная термическая обработка исходного сплава, включающая плавление, закалку расплава, аморфизацию, термоотжиг. В результате термоотжига происходит изменение кластерных состояний с приобретением ими избыточной энергии, вызывающей нестабильное состояние сплава. На построенных расчетных и экспериментальных кривых функций ФРР и $S(k)$ для кластеров в состояниях стекол $\text{Pd}_{10,8}\text{Si}_{0,2}$, $\text{Fe}_{1-x}\text{P}_x$ [51] и $\text{Al}_{90}\text{Fe}_x\text{Ce}_{10-x}$ [8] зафиксированы изменения, вызванные переохлаждением расплава.

Были определены параметры, отвечающие необходимым условиям стабилизации полученного состояния, тормозящего начало процесса спонтанной гомогенной нуклеации. Так на кривых $S(k)$ в жидкофазной коротковолновой (малоугловой) области

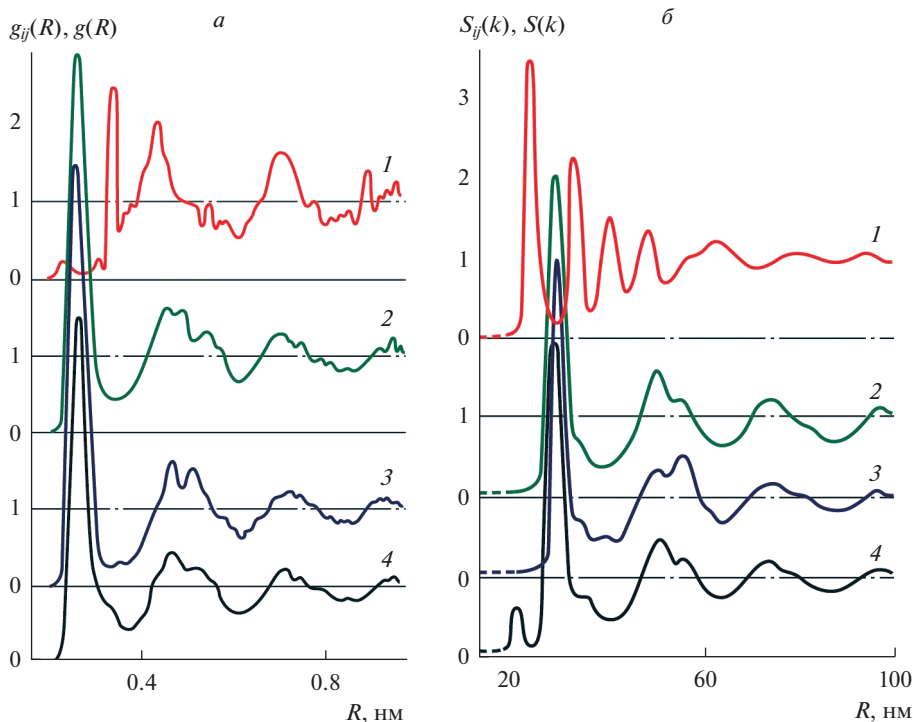


Рис. 2. Расчетные функции радиального распределения (ФРР) и структурные факторы $S(k)$ стекла $\text{Pd}_{10.8}\text{Si}_{0.2}$: (а) расчетные ФРР сплава $\text{Pd}_{10.8}\text{Si}_{0.2}$ при $T = 70$ К для атомов 1 – Si, 2 – Pd, 3 – равноценных, 4 – общая; (б) соответствующие им $S(k)$ [51].

при высокоскоростном затвердевании расплава фиксировались предпикки, а в интервалах нагрев \leftrightarrow плавление в той же области – гистерезис, сопутствующий кристаллизационной девитрификации в вышеуказанном цикле. На главном и последующих пиках функций (ФРР) и $S(k)$ появлялись субпики, иллюстрирующие скопления, образованные межузельными атомами с зонами вакансионных стоков. В зонах переходных состояний кристалл \leftrightarrow расплав фиксировались полиморфные фазовые перестройки плотно-упакованных структур ОЦК-модификации, а также формирования структурных конфигураций квазикристаллов [21, 26].

С развитием “зеленой” водородной энергетики активно используются именно аморфные и нанокристаллические мембраны, образованные комбинацией Ni с другими переходными металлами, благодаря их высокой производительности и специфической структуре, которые определяются многими параметрами при выборе составов и способов получения. Эти сплавы представляют особый интерес из-за их способности усиливать механизмы диффузии и устойчивости к повреждениям, благодаря наличию избыточных объемов между кластерными и нанокристаллическими конфигурациями, формирующимися непосредственно из расплавленного состояния при закалке расплава на поверхности быстро вращающегося барабана, либо заливкой в кокиль–холодильник. В работе [44] исследованы гидрированные мембраны на основе сплавов Fe и Ni с дуплексными аморфными и нанокристаллическими структурами. Особо важным аспектом в их изучении являлся механизм сочетания открытых аморфных и нанокристаллических ОЦК-структур. Исследованиями было выявлено, что при длительной

эксплуатации вследствие возникновения плотных кластерных конфигураций среднего упорядочения сокращались диффузионные каналы и снижался поток транспорта водорода через них. Для диффузии и проницаемости водорода чрезвычайно необходимы формирования в кластерах нанокристаллических высокоплотных икосаэдрических интерметаллидных фаз Лавеса и Фриауфа, в ячейках которых локализуются по данным [27] до 16 атомов водорода.

КИНЕТИКА ВОДОРОДА В МЕМБРАННЫХ СПЛАВАХ Fe–Ni

Для исследования кинетики диффузии водорода были проведены эксперименты следующими методами: закалка расплава на поверхности вращающегося барабана (диск-холодильник), заливка в кокиль, а также двухстадийная (частичная) нанокристаллизация [49–51]. В результате установлено, что структурирование в сплавах на основе Fe–Ni начинает формироваться непосредственно из расплава, а влияние на кинетику диффузии и проницаемости водорода оказывают образующиеся в них полиэдры и межатомные расстояния между ними. Понимание механизма структуризации матриц позволило нам создать МД-модели расплавов и аморфных чистых Fe и Ni, а также их сплавов [44, 51–53]. На основе межатомных потенциалов, рассчитанных квантово-механическими методами [54–56], в рамках этих моделей были определены не только структурные, но и кинетические характеристики – коэффициенты диффузии, оцененные по среднеквадратичным траекториям мигрирующих атомов, представленные таблицами, и функциональными температурными зависимостями Аррениуса: $D_{ат} = (D_0 = 0.5) \cdot 10^{-5} \exp((-40.5 \pm 1.5)/RT)$ (m^2/c) в интервале охлаждения от $1/3$ температуры плавления ($T_{пл}$) Fe до 300 К для моделируемых состояний. Экспериментально электролитическим гидрированием аморфных лент из легированных сплавов Fe–Ni дополнительно оценены и коэффициенты диффузии экранированных электронной плотностью протонов. Было установлено, что температурная зависимость коэффициентов диффузии водорода может быть описана формулой Аррениуса $D_H = D_0 \cdot 10^{-8} \exp((-30.5 \pm 3.5)/RT)$ (m^2/c) в аморфных металлах и их сплавах. Коэффициенты диффузии экранированных электронной плотностью протонов дополнительно оценены экспериментально электролитическим гидрированием аморфных лент из легированных сплавов Fe–Ni [44]. При сравнении значений с МД-моделями аморфных состояний (300–550 К) видно, что они незначительно отличаются от экспериментальных значений при электролитическом гидрировании, $D_m = 4.2 \cdot 10^{-8} \exp((-35.5 \pm 2.9)/RT)$ (m^2/c).

Проведенные исследования электрохимической проницаемости водорода, выполненные [57, 58] для аморфного сплава $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4V_{18}$ в диапазоне температур (313–353 К) с применением повышенного электрохимического потенциала зарядки катода ($U = -2.0$ В/SCE) и электролитом NaOH (0.1N), показали двойную сигмоидальную форму кривых проницаемости, что указывает на образование гидридов, поскольку концентрация водорода в сплаве увеличивалась в 100 раз по сравнению с растворимостью в исходной аморфной матрице. Обычно эффективность процессов газового разделения и транспорт водорода через аморфные мембранные сплавы, а также его проницаемость контролируются параметрами растворимости, диффузией. При этом в гидрированном сплаве эффективная диффузия (D_H) остается такой же, как и в матричной фазе (D_H) [59].

Несомненную ценность представляют также полученные нами данные с помощью рентгеновской дифракции и результатами МД-моделирования конфигурационного расположения атомов металлов для определения траекторий движения через междоузлия атомов водорода. Степень вероятности их зависания и оседлости (образования подвижных и захваченных водородом позиций–ловушек для водорода), включая фор-

мирования гидридов также оценивалась. В проводимых нами [49, 59] и другими авторами [60–63] экспериментах газового разделения эти параметры учитывались совместно с определением растворимости при относительно невысоких давлениях на входной мембранной поверхности (от 0.01 до 0.1 МПа) в температурных интервалах (473–1073 К), соответствующих формированию различных состояний – от аморфных до нано- и кристаллических [59]. В Fe, Ni и сплавах Fe–Ni фиксировались кинетические характеристики проницаемости (Φ) и диффузии (D_H). Наши результаты моделирования фактически повторили данные работы [63]. В сплавах Fe–Ni (Ni до 30 ат. %) с существенным повышением температуры происходит известная трансформация фаз мартенситного типа ГЦК (гранцентрированная кубическая структура) → ОЦК, вызванная разным ходом в них аррениусовских кривых с небольшим изменением значений энергий (больше для ГЦК фазы). Изменение диффузии симбатно коррелирует с температурными зависимостями проницаемости и параметров решеток. Исследованиями также показано, что в мембранные сплавы допустимо добавлять металлоиды (бор, фосфор, а в более сложные (типа FINEMET) и кремний), активизирующие процессы аморфизации, несущественно влияющие на температуру кристаллизации и термическую стабильность аморфных мембран. При аморфизации сплавов на основе железа активно формируются первичные центрирующие кластеры для последующего структурирования нанофаз с ОЦК-структурами. Атомы Nb, используются в качестве ингибиторов, тормозящих рост кристаллитов (принцип двухстадийной нанокристаллизации) [53]. В сплавах FINEMET атомы Nb (как наиболее крупные) стабилизируют наноструктуру матриц и препятствуют укрупнению нанокристаллов Fe. Для сравнительного анализа аморфных и нанокристаллических состояний, а также структурных изменений при гидрировании, как результат поглотительной способности водорода, его диффузии и проницаемости, нами проанализированы наиболее интересные аморфные сплавы на основе Fe, используемые в качестве прекурсоров для получения нанокристаллических состояний. Аморфные образцы лент шириной 25.4 мм и толщиной 25 мкм составов 2НСП ($\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{48}\text{Mo}_4\text{V}_{48}$ [58] и $\text{Fe}_{77.3}\text{Ni}_{1.1}\text{B}_{13.6}\text{C}_{0.2}\text{P}_{0.009}$ [59]) были получены быстрой закалкой расплавов. Затем проводились исследования методами дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) и рентгенографии (дифрактометр ДРОН, Cu K α излучение) – до и после их гидрирования. Перед применением процедуры выделения сверхчистого водорода при $T \sim 570$ К проводилась дегазация мембранных образцов [65–69]. При последующей изотермической обработке в инертной атмосфере при 698 К в течение 30 мин изначально аморфная структура сплавов трансформировалась в нано-кристаллическую структуру с зернистостью менее 200 нм. При более длительной термообработке (до 40 мин) размеры зерен увеличивались выше 1 мкм. При повышенной температуре и низком давления водорода (~ 1 МПа), видно, что все представленные кривые имеют сигмоидальную форму (рис. 3) без признаков гидридообразования. Процессы гидридообразования могут протекать в аморфных сплавах с определенным составом в температурном режиме, благоприятном для сорбции водорода. И только в отдельных случаях с повышением температуры фиксируется мгновенный переход твердого раствора в гидрид с ростом поглотительной способности водорода без выхода на плато давления [10]. При гидрировании же аморфных сплавов $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ идет формирование регулярной сетки связей дальнего упорядочения с образованием гидридов, обнаруживаемое появлением четкой светящейся окружности на фоне диффузного гало аморфной матрицы, исчезающей при подогреве, рис. 1.

Для аморфного сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{V}_{18}\text{Mo}_4$ на рис. 5 представлены дифрактограммы до (рис. 5а) и после гидрирования (рис. 5б), иллюстрирующие отсутствие гидридов. После гидрирования форма второго максимума существенно изменилась. Произошла инверсия наблюдаемого правого плеча второго максимума на левую сторону, как результат перераспределения – с увеличением межатомных расстояний в кластерных

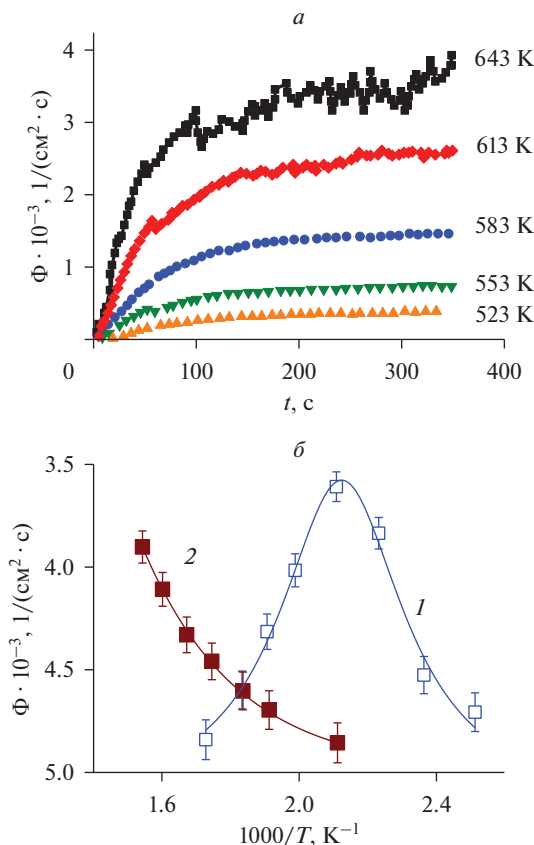


Рис. 3. (а) кинетическая зависимость водородной проницаемости (Φ) нанокристаллического сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{B}_{18}\text{Mo}_4$ ($P = 1$ Торр) при различных температурах [10]; (б) температурная зависимость Φ сплавов 2НСП ($\text{Fe}_{77.3}\text{Ni}_{1.1}\text{B}_{13.6}\text{C}_{0.2}\text{P}_{0.009}$ и $\text{Fe}_{77.3}\text{Ni}_{1.1}\text{B}_{13.6}\text{C}_{0.2}\text{P}_{0.009}$) ($P = 1$ МПа) в аморфном (кривая 1) и нанокристаллическом (кривая 2) состояниях [4].

конфигурациях и междоузлиях, составляющих диффузионные каналы для транспорта водорода.

Изменение формы второго пика ФРП вызвано образованием типичных дефектов при прохождении через треугольный потенциальный барьер (его “седловую” точку) атомов водорода (протонов, эффективно экранируемых зарядовой электронной плотностью) [8, 54]. Этот эффект подтверждается и МД-моделированием парциальных функций радиального распределения (ФРП) Fe до и после наводороживания сплавов FINEMET ($\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$) [44].

Экспериментальное исследование характера проницаемости атомарного водорода проводилось в температурном интервале 523–643 К с применением мембраны со специальной ячейкой, размещенной между двумя разделенными камерами. При напуске в камеру высокого давления водорода, сорбции и диффузии через мембрану в приемную камеру и мгновенным из нее удалением поддерживался необходимый перепад давлений, обеспечивающий поток водорода [57, 61, 70–77]. Для сплавов на основе Fe–Ni значения проницаемости при 643 К, составил 10^{-9} моль/м · с · Па^{0.5}. Эта вели-

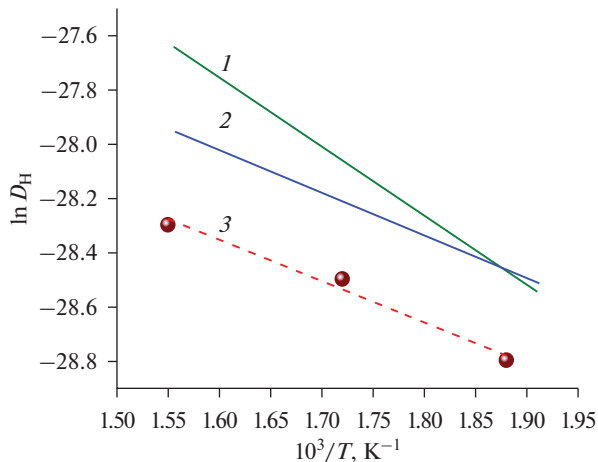


Рис. 4. Логарифмическая зависимость диффузии водорода от обратной температуры для сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{V}_{18}\text{Mo}_4$ в аморфном состоянии (кривая 1) и в нанокристаллическом состоянии (кривая 2) в условиях: давление $P = 1$ МПа и $T = 523\text{--}643$ К [58]. Кривая 3 – теоретический расчет МД-моделирования.

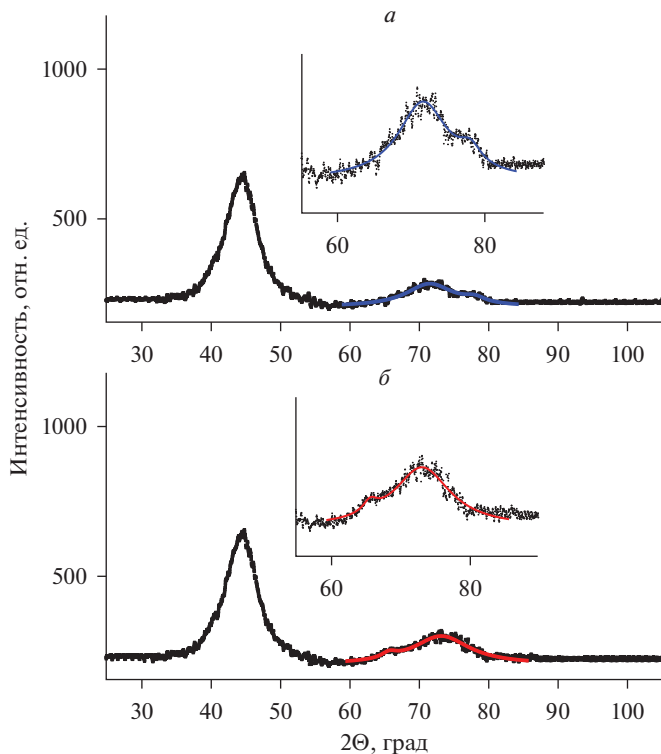


Рис. 5. Дифрактограммы лент гидрированного (а) и негидрированного (б) аморфного сплава состава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{V}_{18}\text{Mo}_4$ [49, 54]. На вставках показан укрупненный фрагмент дифрактограмм с выраженным плечом справа (а) и слева (б) от второго аморфного максимума.

чина сравнима с проницаемостью легированных (Ti или Zr) мембранных сплавов на основе Ni–Nb (например, состава $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{1-x}\text{Zr}_x$, $x \geq 0.1$) и др. [31]. Однако практика показывает, что водородная проницаемость аморфных мембран Fe–Ni, легированных Si, В или Р все же уступает проницаемости аморфных и нанокристаллических сплавов с преимущественными концентрациями металлов 5-й группы. Именно из-за наличия атомов металлоидов на рабочих поверхностях мембран, поскольку металлоиды затрудняют течение процессов адсорбции/десорбции водорода. Положительного эффекта можно достичь с помощью полировки и двухстороннего покрытия рабочих поверхностей защитных пленок металлов Pd, Ni и Al как при симметричном, так и при асимметричном нанесении. На входную поверхность наносится пленка Pd (или Ni), на выходную достаточно нанесения пленки Al.

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ПРОЦЕССЫ МАТРИЧНОГО СТРУКТУРИРОВАНИЯ В МЕМБРАННЫХ СПЛАВАХ

В настоящее время с применением вместо парных – многочастичных потенциалов, параметризованных в рамках EAM-метода (Embedded Atom Method) [65] значительно расширены возможности МД-моделирования [66]. Более точные комбинированные *ab initio* расчеты на основе МД-моделирования и теории функционала плотности (DFT – *Density Functional Theory*) с высокой точностью еще раз подтвердили универсальность икосаэдрического ближнего порядка для переохлажденных чистых металлов Fe, Ni, Cu, Zr, Ti и др. [67] и сплавов [68].

Исследованиями свойств диффузии и вязкости в предкристаллизационных состояниях на стадиях переохлаждения и стеклования расплавов выявлены специфические переходы, механизм которых определяется динамикой поперечных мод, классифицируемых как динамические кроссоверы (T_D), предшествующие температурным интервалам структурных кроссоверов (T_A), непосредственно связанных с мезомасштабными процессами конфигурационных изменений (*mediate ordering* – средний порядок с интервалом L_{Med} [69]), за которыми следуют температурные интервалы стеклования $T_g \sim T_A/2$. Эти переходы четко фиксируются для металлических систем с наличием ковалентных гибридизирующихся связей и ориентационного упорядочения при стекловании обычных стекол (к примеру, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$) и для аморфизирующихся металлических систем. Эти трансформации, условно характеризуемые как “конфигурационно-энергетические” перестройки, связаны с изменениями не только структурных, но и с существенным изменением частотных спектров – появлением в них кратко-живущих или виртуальных мод (сетки мезомасштабных волновых возбуждений $k < 2\pi/L_{\text{Med}}$ – экситонов, в отличие от фононов с модами масштаба кристаллитов).

Взамен дорогостоящего Pd и сплавов на его основе, зарекомендовавших себя как превосходные мембранные материалы [2–5] для получения сверхчистого водорода, предложены и хорошо исследованы эквивалентные бинарные сплавы $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$ и $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{55}$, и тройные $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{14}$, $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$, $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{35}\text{Ti}_{10}$ [67, 70, 71]. Из анализа следует, что при равновесном охлаждении рассматриваемых расплавов фазы формируются последовательно: вблизи $T = 1000$ К формируется фаза Cu_5Zr_8 , а при $T = 985$ К – фаза $\alpha\text{-CuZr}$. При форсированных скоростях охлаждения $\Delta T/\Delta t \sim 10^4\text{--}10^7$ К/с в интервале их переохлаждения с разницей температур кристаллизации T_g и начала стеклования T_x наблюдается конкуренция процессов структурирования $\Delta T_x = T_x - T_g$, а для интервалов с наиболее низкими значениями отношения температур проявляется наиболее высокая способность объемной аморфизации расплавов. При таких скоростях охлаждения по данным на рис. 6 кинетической диаграммы “ $T\text{--}T\text{--}t$ ” реализуется возможность обхода процессов кристаллических фазообразований [72, 73].

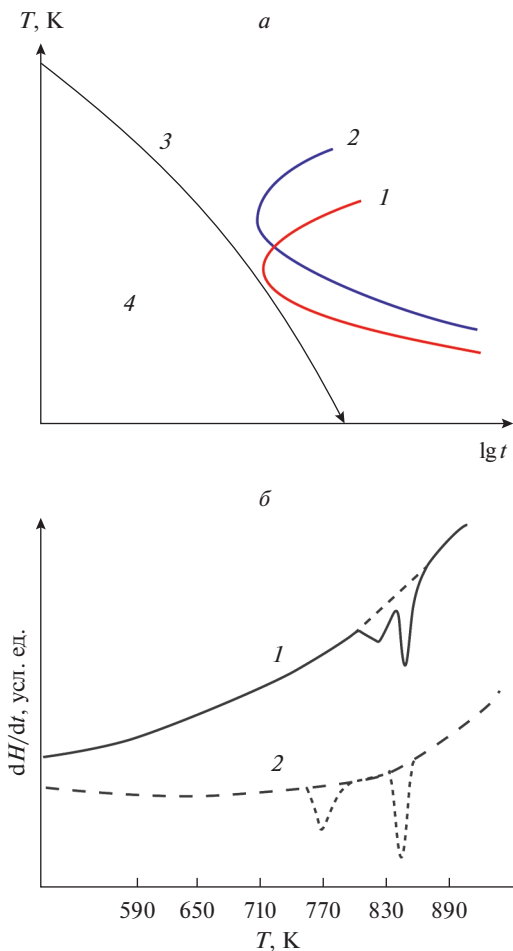


Рис. 6. Кинетическая диаграмма температурных и временных режимов (“ $T-t$ ”) быстрой закалки переохлаждения и аморфизации разливкой расплавов на быстровращающиеся диски-холодильники: (а) 1 – нуклеация-зародышеобразование; 2 – рост аморфной фазы; 3 – охлаждение; 4 – “режимом” закалки со скоростью 10^3 К/с; (б) формирование в аморфной фазе нанокристаллической структуры, при одно- (1) и двухстадийной (2) кристаллизации с образованием дуплексной матричной микроструктуры [43, 53].

Из сплавов $\text{Cu}_{59}\text{Zr}_{33}\text{Ti}_8$ и $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{25}\text{Ti}_{11}$ при сочетании в их составах элементов Ti и Zr эффективно стабилизируются аморфные состояния и получаются высокотехнологичные мембраны. Так, при спиннинговании с относительно умеренными скоростями охлаждения расплава концентрационными вариациями вводимого Ti (и, частично, Zr) при заливке расплава в кокиль были получены образцы лент с шириной 16–17 мм и толщиной 6 мм, обеспечивающие эффективную объемную диффузию [72–75]. Цикл исследований фазообразования и термостабильности стеклообразующих сплавов $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50-x}\text{Ti}_x$ ($0 \leq x \leq 10$) представлен в работе [76]. При исследовании определялись параметры стеклообразующих фаз с анализом термодинамических и калориметрических свойств. Так было выявлено, что легирование Ti сплавов Cu–Zr приводит к образованию метастабильных тройных фаз Лавеса Cu–Zr–Ti. При легировании Al подоб-

ные фазы не обнаруживались [74–78]. При этом в МД-моделях аморфных сплавов $\text{Cu}_{90.5}\text{Zr}_{7.5}\text{Ti}_2$ и $\text{Cu}_{90}\text{Zr}_8\text{Ti}_2$ на плоскостных срезах тройных диаграмм выявлены фазы Cu-Zr , соответствующие функциональным характеристикам “гипер-эвтектических составов” [74]. При заливке расплавов с высокими концентрациями Cu (до ~90%) фиксировались образования нано-кристаллических твердых фрагментов фаз Лавеса Cu-Zr , значительно снижающие активационную энергию для перехода в кристаллическое состояние. Присутствие Ti в сплавах стабилизирует не только аморфные фазы, но и существенно снижает рабочие температуры T_x , T_g и ΔT_x [75]. Следовательно, тщательным подбором состава для мембранных сплавов возможно целенаправленно управлять структурированием кластерных фрагментаций с получением устойчивых аморфных и нанокристаллических фаз в матрицах мембран.

В качестве эталонов для мембранной технологии рекомендованы базовые и близкие по составу бинарные сплавы ($\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$, $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{55}$) и тройные ($\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{14}$, $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$, $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{35}\text{Ti}_{10}$), полученные охлаждением расплавов с фиксацией первичных фаз – фазы Cu_5Zr_8 вблизи температуры 1000 К и фазы $\alpha\text{-CuZr}$ при 985 К. При скорости охлаждения $\Delta T/\Delta t \sim 10^4\text{--}10^7$ К/с в интервале переохлаждения ΔT_x ($T_x - T_g$) также наблюдается конкуренция процессов в районе ликвидуса (наиболее низких значений отношения температур кристаллизации и начала стеклования), определяющих высокую способность объемной аморфизации расплавов. По данным кинетической диаграммы “ $T-T-t$ ” при таких скоростях охлаждения реализуется возможность предотвращения образования кристаллических фаз. Так получены высокотехнологичные аморфные мембраны с присутствием в их составе Ti и Zr ($\text{Cu}_{59}\text{Zr}_{33}\text{Ti}_8$, $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{25}\text{Ti}_{11}$) [76, 77]. В упомянутых выше сплавах $\text{Cu}_{90.5}\text{Zr}_{7.5}\text{Ti}_2$ и $\text{Cu}_{90}\text{Zr}_8\text{Ti}_2$, соответствующих “гипер-эвтектическим составам” на плоскостных срезах в тройных диаграммах и фиксированного наличия фазы $\text{Cu}_{92.8}\text{Zr}_{7.2}$. Согласно анализу дифракционных данных [78] – именно присутствие Ti является важным фактором не только стабилизации аморфной фазы, но и существенного снижения рабочих температур T_x , T_g и ΔT . МД-моделированием потока водорода в рассматриваемых аморфных сплавах также были получены высокие показатели растворимости, диффузионной активности и проницаемости водорода [8, 79, 80].

Механизмы стеклования расплавов исследованы для бинарных и тройных сплавов ($\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$, $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$, $\text{Zr}_{55}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{35}$, $\text{Cu}_{55}\text{Ti}_{35}\text{Zr}_{10}$), а также в многокомпонентных составах ($\text{Zr}_{57}\text{Nb}_5\text{Al}_{10}\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}$, $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{10.0}\text{Ni}_{12.5}\text{Be}_{22.5}$). В коротковолновой (k) области слева от главных структурных факторов $S(k)$ выявлено наличие предпиков, как свидетельство структурирования упорядочений среднего порядка [75–78, 80]. В расплавах Cu-Zr-Ti удалось получить нанокристаллические кластерные фрагменты, упрочняющие твердые фазы Cu-Zr с высокими концентрациями Cu (вплоть до ~90%). Фазы Cu-Zr содействуют процессам растворимости, диффузионной активности, проницаемости и интегрального водородного потока. Помимо сложных DFT-МД расчетов порядка сотен атомов [66] применялись и параметризованные потенциальные функции [56]. Для моделирования систем из нескольких тысяч атомов на примере сплавов составов $\text{Cu}_{55}\text{Ti}_{35}\text{Zr}_{10}$ и $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}$ [78–81] учитываются как одноименные, так и разноименные взаимодействия. Для интегрирования уравнений движения Ньютона использовалась известная процедура Верле (Verlet) с шагом по времени 2 фс, а в процессе моделирования необходимая температура поддерживалась термостатом Нозе–Гувера [81]. Закалка расплава до $T = 300$ К проводилась со скоростью охлаждения 1 К/пс. Расчетами $S(k)$ и ФРП (общих и парциальных) с применением среднеквадратичных смещений изучались также структурные свойства и диффузии систем [82].

Исходя из анализа автокорреляционных функций Ван-Хова и кинетических характеристик – вязкости и диффузии моделирования стеклования глубоко переохлажден-

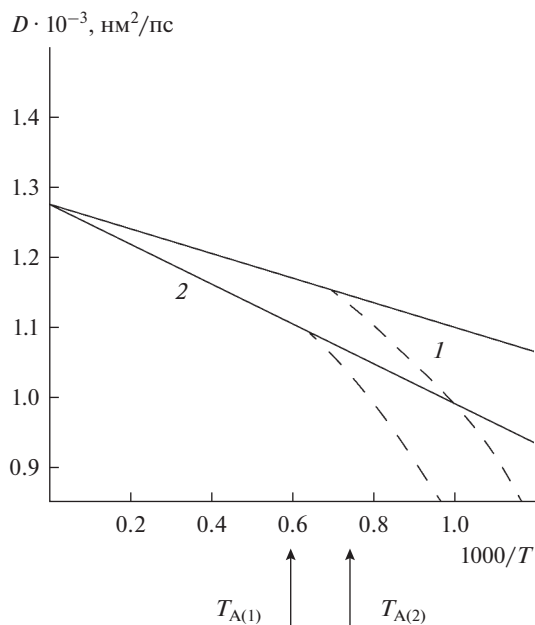


Рис. 7. Температурные зависимости коэффициента диффузии расплавов $T_{A(1)} - \text{Cu}_{55}\text{Ti}_{35}\text{Zr}_{10}$ (1) и $T_{A(2)} - \text{Cu}_{45}\text{Zr}_{55}$ (2), пунктирные линии – anomальное отклонение от аррениусовской зависимости в области anomального изменения диффузии; $T_{A(1)}$ и $T_{A(2)}$ – интервалы структурных кроссоверов для $T_{A(1)} - \text{Cu}_{55}\text{Ti}_{35}\text{Zr}_{10}$ и $T_{A(2)} - \text{Cu}_{45}\text{Zr}_{55}$ соответственно [79].

ных расплавов $T_{A(1)} - \text{Cu}_{55}\text{Ti}_{35}\text{Zr}_{10}$ и $T_{A(2)} - \text{Cu}_{55}\text{Zr}_{55}$ ($T_{A(1)}$ и $T_{A(2)}$ – соответствующие этим сплавам структурные кроссоверы) удалость четко выявить границы динамических (T_D) и структурных кроссоверов (T_A), определяющих изменение кинетических процессов [8]. Это связано с высокой плотностью локализованных атомов и преобладанием осцилляционных движений (обусловленных “кейдж-эффектами”) над кооперативными движениями, характерными для расплавов. Выявленный интервал соответствует структурно-динамическим кроссоверам ($T_D > T_A$) как некая альтернатива фазовым переходам с другими механизмами. Этим достигается мезомасштабная взаимная координация кластеров (структурирование “кластеров вокруг кластеров”), локализация атомной динамики (высокой плотности “кейдж-эффектов”) не аррениусовского замедления диффузионных процессов и резкий рост вязкости – вразрез с классическим соотношением Стокса–Эйнштейна ($D_T \sim \eta^{-1}$) при температурах $T < T_A$).

На рис. 7 проанализированы свойства, характерные для структурированных аморфных и нанокристаллических базовых бинарных Cu–Zr, тройных Zr–Cu–Ti и многокомпонентных сплавов Zr–Cu(Ni, Ti). Применение этих сплавов действительно повышают эффективность производственных процессов выделения и очистки водорода мембранных технологий [10, 83]. Исследуемые композиции материалов для мембранной сепарации представлены сплавами не только с составом $\text{Zr}_{45}\text{Cu}_{55}$ (и эквивалентным $\text{Zr}_{22}\text{Cu}_{64}\text{Ti}_{14}$), а также и другими составами, например, $\text{Zr}_{30}\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{10}$ и его аналог $\text{Zr}_{35}\text{Cu}_{55}\text{Ti}_{10}$ [84]. Как следует из анализа диаграмм бинарного Cu–Zr и тройного Zr–Cu–Ti [72] расплавов, температурные области нуклеаций и фазообразований при их

равновесном охлаждении находятся вблизи ~ 1190 К. В них при термообработке образуются соединения CuZr и $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$, что не противоречит экспериментальным данным [8].

Фазообразование Cu_5Zr_8 и CuZr_2 имеет место при охлаждении в интервале $\Delta T \sim \sim 1000\text{--}985$ К, при этом первой формируется фаза Cu_5Zr_8 , и лишь затем фаза $\alpha\text{-CuZr}_2$ (985 К). Эффективная объемная диффузия получена спиннингованием расплавов на образцах шириной 6 мм и толщиной (~ 16.9 мм) аморфных лент (с отсутствием в них нанокристаллической фракции). Стрелками и цифрами отмечены фазы, проявившиеся после операционного нагрева сплава от 450 до 530 К. Фазы: 1 – Zr, 2 – $\text{Zr}_{2.26}\text{Cu}_{1.74}$, 3 – $\text{ZrH}_{1.82}$, 4 – CuTi, 5 – ZrTi. При этом в Zr количество абсорбированного водорода растет от 160 до 240 см^3 и зависит от снижения температуры охлаждения с 1270 до 1050 К. Так как в гидрированном сплаве содержится Ti, естественно образуются гидриды, а при повышенных температурах происходит интенсивное поглощение водорода и гидридообразование усиливается [79, 80]. На диаграмме для Ti–H этому явлению соответствует область с последовательным образованием фаз гидридов: сначала – $\alpha(\text{H})$, затем $\alpha + \beta(\text{H})$, а выше температуры ликвидуса (573 К) образуются $\beta(\text{H})$ и $\beta + \delta(\text{H})$. В концентрационном интервале с наибольшим содержанием водорода ($\sim 50\%$) и в температурном интервале свыше 1100 К также образуются гидриды $+\delta(\text{H})$ и $-\delta(\text{H})$ [80]. В процессе разработки альтернативных составов предпочтение отдано исследованию аморфных сплавов на основе Nb с более высокой водородной проницаемостью [15, 77, 85, 86]. Техникой плавление–спиннингование были получены образцы из составов Nb–Ni–Zr [15], Nb–Ti–Co [85] и Pd/Nb₃₀Hf₃₅Co₃₅/Pd [77] с толщиной аморфных лент $\sim 30\text{--}70$ мкм и шириной ~ 30 мм. Для исследования термических свойств их рекристаллизация проведена в термогравиметрическом анализаторе Setaram Sensys (System Evolution 1200 TGA–Setaram Instrumentation, Caluire, Франция).

При закалке расплавов Nb–Zr–Ni с содержанием Nb ниже 45 ат. % нами также были получены аморфные пластичные ленты. Но при увеличении концентрации Nb > 45 ат. % аморфизация не реализовалась, а получаемые кристаллические ленты были хрупкие [77]. При закалке расплава эвтектического состава Nb–Ti–Co [85] ленты, хотя и были аморфные, но не соответствовали по ширине для изготовления из них мембранных пластин. В образцах состава Nb₄₀Ni₃₀Zr₃₀, нагретых до 1173 К, выявлены дуплексные структуры Nb и NiZr, состоящие из первичной фазы ОЦК–Nb, окруженной фазами из смеси Nb + NiZr. С увеличением температуры отжига фиксируется рост проницаемости водорода, достигая самого высоко значения при температуре 1123 К. В результате проницаемость водорода (Φ) оказалась в 3.9 раза выше данных, полученных в [15], а также выше, чем в сплаве Pd₇₇Ag₂₃ [7]. Однако при продолжительной эксплуатации мембран наблюдалось их постепенное разрушение под действием водорода с последующем распространением трансгранулярного и межзеренного растрескивания, причем в образцах с высоким содержанием Nb фиксировалось растрескивание между зернами структурируемых фаз [77].

АНАЛИЗ ПРИЧИН ВОДОРОДНОЙ ХРУПКОСТИ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ Nb–Ni

Из проведенного нами анализа следует, что аморфные сплавы обладают более высокими механическими и функциональными свойствами, чем их кристаллические аналоги. Аморфные сплавы различных составов по прочности и пластичности во многом близки нанокристаллическим сплавам. Аморфные образцы толщиной $\sim 30\text{--}70$ мкм и шириной ~ 30 мм, полученные из лент $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{70}\text{Zr}_{30}$, обладали более высокой водородной проницаемостью, благодаря присутствию Nb [77]. При снижении Nb с 45 до 20 ат. % фиксировались зерна нанокристаллических фаз NiZr + Nb. А при нагреве сплавов до 923 К формировались дуплексные структуры, представленные в виде

нанокристаллических зерен. Кристаллические фазы, представленные первичными ОЦК-фазами Nb, окружены смесью фаз Nb + NiZr.

Доланом с соавторами [15] также успешно были разработаны аморфные трехкомпонентные мембраны Ni–Nb–Zr с Ni (60 ат. %) с вариацией Nb и Zr: $Ni_{60}Nb_{40-x}Zr_x$ ($10 < x < 20$). Эти сплавы обладали хорошей проницаемостью и стабильностью до 673 К, но в процессе их длительной эксплуатации при повышенных температурах наблюдалось зарождение и рост кристаллических фаз интерметаллидов и появление хрупкости мембран, обусловленное уплотнением структуры со снижением объемов и сужением каналов для диффузии водорода на выходе. С помощью термоанализатора Setaram при нагреве сплавов Ni–Nb–Zr до 700°C в атмосфере чистого аргона (скорость потока 60 мл/мин) со скоростью температурного сканирования 10°C/мин была проведена рекристаллизация исследуемых сплавов [77, 85].

По результатам исследований методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) отожженного аморфного сплава было зафиксировано повышение плотности икосаэдрических межатомных упорядочений $10^{24}–10^{25} \text{ м}^{-3}$, центрированных Zr. При этом объемная доля нанокристаллов составила ~80%, а размер нанозерен ~10 нм [86–88]. Кластерные нанокристаллические конфигурации, обогащенные Nb, состояли из 7 икосаэдров размером ~3.9 нм, что существенно больше конфигураций, обогащенных Zr (3 икосаэдра в ~1.7 нм). МД-моделированием также было установлено, что размеры зерен формируются из кластерных скоплений (~8 икосаэдров в 2–5 нм), что обычно отражено и на пиках общих атомных радиальных функций сплавов. Тогда как центр плеча главного максимума, сформированный из расстояний между атомами Nb–Nb, находится на ~0.295 нм. На втором максимуме фиксируется плечо на расстоянии ~0.324 нм и его можно отнести к расстояниям между атомами Nb–Zr и Zr–Zr, а последующие пики сформированы из расстояний не только от вторых, но и третьих ближайших соседей. На рентгеновских дифракционных спектрах нанокристаллического сплава [77], были отмечены брэгговские пики, соответствующие фазе $Ni_{48}Zr_{52}$ и, возможно, фазе $Ni_{10}Zr_7$ [15, 37].

После длительных селективных испытаний по очистке водорода мембран из сплавов на основе Nb нами выявлено увеличение содержания водорода и появление трещин двух типов – трансгранулярных и межзеренных с последующим разрушением мембран. При этом тип разрушения зависел от элементного состава испытуемых образцов мембран с высокой концентрацией Nb, способствующей гидридообразованию и интерметаллизации. В сравнении с кристаллическими образцами преимуществом аморфных лент (содержащих в своем составе Nb) является относительно малая толщина в десятки микрон, и достаточной шириной (~25 мм). Из исследуемых аморфных мембранных сплавов с составами $Nb_{30}Ti_{35}Co_{35}$ и $Nb_{45}Ti_{25}Co_{30}$ именно сплав $Nb_{30}Ti_{35}Co_{35}$ отличался относительно низкой температурой плавления и легкой аморфизацией в сочетании с хорошей водородопроницаемостью и высокой механической устойчивостью. Однако при длительной эксплуатации лент предпочтение отдано все же сплаву $Nb_{45}Ti_{25}Co_{30}$ [85].

Следовало также понять – почему аморфный сплав $Nb_{30}Ti_{35}Co_{35}$ в сравнении со сплавом $Nb_{20}Ti_{40}Ni_{40}$ демонстрирует более высокую температуру кристаллизации. Тогда как рентгеновский дифракционный анализ (РДА) свидетельствует, что при спиннинговании обоих составов сравнительно легко получается гомогенная аморфная фаза [19, 88, 89]. Анализ результатов испытания мембранных нанокристаллических сплавов на основе Nb (на водопроницаемость, растворимость и диффузию) показал, что в целом их кинетика сопоставима с кинетикой аморфных сплавов [89, 90].

В работах [15, 89, 91–93] приведены результаты применения нанокристаллических водородоселективных мембран на основе менее плотных ОЦК-структур (сплавов Co, V, Cr, Ta, Nb), обеспечивающих водородопроницаемость мембран. Однако и у них в

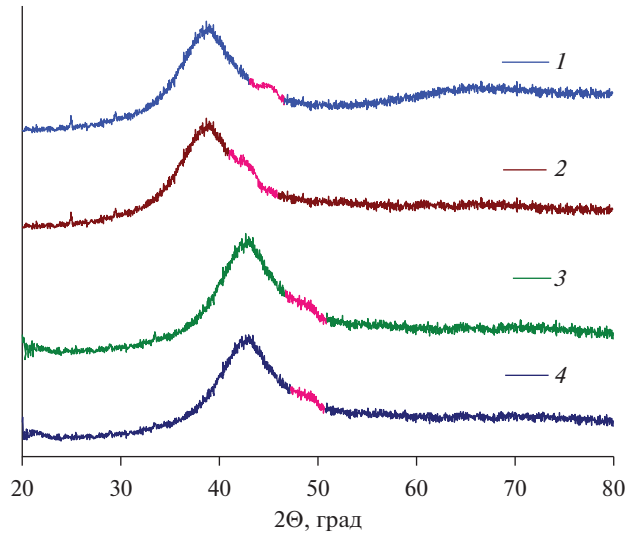


Рис. 8. Дифрактограммы различных сплавов на основе бинарных сплавов Nb–Ni; 1, 2, 3, 4 – сплавы с различной концентрацией водорода [86, 91].

процессе сорбции и чрезмерного насыщения водородом наблюдается охрупчиваемость. Проведенными исследованиями установлено, что проблема образования гидридов в мембранах при их длительной эксплуатации для получения очищенного водорода может быть решена только правильным подбором элементов и дозированным использованием легирующих добавок Zr, Cu, Ti и других востребованных металлов.

В разрабатываемых нами составах мембранных сплавов на основе Ni–Nb с применением Ti важнейшим фактором являлось наличие свободного объема для накапливаемого в процессе эксплуатации мембран водорода (без образования охрупчивания и потерей целостности) без понижения диффузии и проницаемости водорода [30, 91]. Дифрактограммы бинарных аморфных сплавов Nb–Ni, рис. 8, соответствуют различному содержанию водорода в интервале концентраций $C_H \sim 1.8\text{--}2.3$ мас. % или ~ 6.5 ат. %. Анализом установлено, что Ni обладает более низким сродством к водороду – величина энтальпии смешения с водородом $\Delta H_{Ni} = -9$ кДж/моль, а для металлов Zr, Ti, Nb и Ta сродство более высокое ($\Delta H_{Zr} = -164$, $\Delta H_{Ti} = -136$, $\Delta H_{Nb} = -60$, $\Delta H_{Ta} = -76$) [10, 17, 31, 91]. Для бинарных мембранных сплавов Ni–Zr исследованиями установлено [92, 93], что концентрация водорода в них растет с увеличением содержания Zr до максимального значения $C_H \sim 1.6$ для состава $Ni_{35}Zr_{65}$. Результаты исследований бинарных сплавов Nb_x-Ni_{1-x} [94] сопоставлены с тройными легированными Ta сплавами $Ni_{60}Nb_{40-x}Zr_x$ ($10 < x < 20$) авторов [31]. Сравнения показали, что получены убедительные результаты высокой поглотительной способности сплавов, быстрой кинетики диффузии и проницаемости водорода. Высокие характеристики разработанных аморфных сплавов достигнуты сродством энтальпии смешения к водороду у выбираемых для легирования металлов, качеством поверхностей мембран без оксидного слоя, обеспечивающих сорбцию и проницаемость поглощаемого водорода и наличием свободного объема, т.е. степени плотности структуры при упаковке атомов. Поверхности мембран (входа и выхода), с асимметрично покрытые Pd и Ni, отвечают качеству протекания безактивационных комбинированных процессов адсорбции/диссоциации/сорбции [95, 96]. При этом за исходную энергетическую точку отсчета принима-

лась энергия ($E = 0$ кДж/моль), характеризующая потенциальную энергию водорода, как функцию от расстояния не находящегося еще в контакте H_2 с поверхностью мембраны.

Надо отметить, что система Nb–Ni–Zr способствует усилению прочности на излом, снижению склонности к водородному охрупчиванию, повышению термостабильности со снижением температур начала кристаллизации [93]. Предлагаемые нами сплавы системы Nb–Ni–Zr, безусловно перспективны для мембран при получении особо чистого водорода. Так, аморфные сплавы, содержащие Ni и Zr ($(Nb_{0,4}Ni_{0,6})_{100-x}Zr_x$ (например, $Nb_{40}Ni_{30}Zr_{30}$ и $Ni_{60}Nb_{30}Ti_{10}$) [97]), обладают высокой проницаемостью H_2 (порядка 10^{-8} моль/м · с · Па^{0.5}), что существенно выше бинарных $Ni_{100-x}Zr_x$ и тем более из Pd и его сплавов [98, 99]. По результатам ПЭМ, после отжига аморфного сплава с Zr зафиксирована высокая плотность икосаэдрических конфигураций $10^{24}–10^{25}$ м⁻³. Объемная доля нанокристаллов составила ~80%, а размер нанозерен ~10 нм, а кластерные конфигурации, обогащенные Nb, состояли из 7 икосаэдров размером ~3.9 нм, что существенно больше конфигураций, обогащенных Zr (3 икосаэдра в ~1.7 нм).

КОНЦЕПЦИЯ РАЗВИТИЯ СТРУКТУРНОЙ КЛАСТЕРИЗАЦИИ ФАЗ В МЕМБРАННЫХ СПЛАВАХ

За последние десятилетия было апробировано несколько технологий получения мембранных сплавов. Наиболее разработанными, как уже упоминалось выше, являются заливка в кокиль с получением стержня в аморфном состоянии, а также с последующей прокаткой до аморфной ленты для получения двух стадийной частичной или полной нанокристаллизации. Применяются и технологии обычного отжига в печи или мгновенного (джоулев и микроволновый нагревы), облучение электронами, ионами или импульсным лазером, ультразвуковой вибрацией, интенсивной пластической деформацией, прессованием, кручением, холодной прокаткой, методы порошковой металлургии – размол в барабанных и планетарных шаровых мельницах, а также дробеструйной обработкой с последующим спеканием нанопорошков [101–106].

При формировании структур очень важным является зарождение и рост кластерных конфигураций икосаэдрически-координированных атомных упаковок, фиксируемых в расплаве при охлаждении как экспериментально, так и МД-моделированием [53, 55, 68, 82, 107]. МД-методом нами исследована специфика кластеризации фаз в моделях рассматриваемых бинарных и тройных сплавов [8, 14]. В результате выявлены зоны с малой подвижностью водорода связанных гибридизацией атомов (0.2–0.3 нм) и зоны с более высокой подвижностью, не связанные гибридизацией (0.5–1.0 нм), а также диффундирующие атомы водорода, в зависимости от конфигурационного рельефа структуры матриц. Аморфные и нанокристаллические мембраны на основе Nb и V с ОЦК-структурой обладают меньшей плотностью, более высокой растворимостью, диффузией и проницаемостью водорода в сравнении с повышенной плотностью из металлов с ГЦК-структурой [108–110]. Однако даже для аморфных мембран необходима зачистка рабочих поверхностей от образующихся на них нитридов и оксидов с последующим нанесением защитных покрытий пленками толщиной ~100 нм дорогостоящим Pd (приемлемыми также являются Al, Cu, Co), чтобы обеспечить адсорбцию и поступление водорода в объем мембран.

Важно для улучшения прочностных характеристик мембран легировать составы Ti, W, Ta, Co с более низкой энтальпией гидридообразования. К примеру, кристаллические сплавы V–Ni [108] и Nb–Ni [109] при легировании Ti и с появлением в кластерах компоненты с ОЦК-структурой приобретают, как и легированные кристаллические бинарные сплавы на основе $Pd_{77}Ag_{23}$, такую же высокую проницаемость водорода [111]. В тройных составах с ростом количества вводимого Ti (Nb–Ti–Ni и V–Ti–Ni)

выявлены еще несколько междендритных соединений с ОЦК-компонентами (эффект многофазности) и повышенной склонностью к аморфизации в отличие от сплавов V–Al–Ni и Nb–Al–Ni [110]. Сплавы тройного состава (например, $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0-40$)) также исследованы на термоустойчивость, стеклообразующую способность и механические свойства. В результате анализа установлено, что повышенная склонность их к аморфизуемости обусловлена торможением нуклеационных процессов при формировании в расплаве устойчивых кластерных конфигураций при глубоком переохлаждении. Зафиксирована разница температур кристаллизации и стеклования $\Delta T_x = T_x - T_g$ (T_x и T_g , соответственно) и высокие соотношения температур стеклования T_g и ликвидуса T_l (T_g/T_l), а также разница в размерах атомов элементов ($\text{Nb} > \text{Ti} > \text{Ni}$), что сказало на значениях отрицательной энтальпий смешения ($\text{Ni-Nb} - 30$ кДж/моль и $\text{Ni-Ti} - 35$ кДж/моль). По мере увеличения содержания Ti в составах сокращалась область переохлажденной жидкости ($\Delta T_x = T_x - T_g$), при этом увеличивалось значение соотношения T_g/T_l и при $\text{Ti} = 22.5\%$ температура начала кристаллизации T_x снизилась максимально на 54 К. А отношение T_g/T_l достигло значения ~ 0.622 [41], как и в работах [43, 109].

Следовательно, для ускорения процесса аморфизации необходимо сверхскоростное охлаждение расплава до получения глубоко переохлажденного состояния к началу кристаллизации, как и наличие разницы в размерах радиусов атомов и сродства их химических связей, способствующих уплотнению формируемых кластерных конфигураций. При наличии Ti или Zr аморфизация протекает естественно с опережающим формированием специфических нанокластерных конфигураций на основе ближнего икосаэдрического упорядочения, не совместимого с топологией трансляционной симметрии трехмерного пространства [112–114]. Естественно, икосаэдрические упорядочения не могут являться центрами гетерогенного зарождения первичных кристаллов с кубической симметрией, но из них достаточно легко формируется аморфная фаза, а при некоторых условиях более масштабной икосаэдрической кластеризации и среднего упорядочения с квази-кристаллической симметрией 5-го порядка. Возможны и альтернативные типы кластеризации при затвердевании расплавов с формированием первичных нанокристаллов в окружении икосаэдрических межатомных упорядочений (реализуется эффект своеобразного “пининга”) [115]. Данные соответствуют слабо коррелированным небольшим областям кластерных скоплений (порядка сотни атомов), рис. 9, как и в экспериментально наблюдаемых срезах аморфных структур, полученных атомно-зондовой томографией (Atom Probe Tomography, АРТ) [112, 117]).

Кинетические процессы аморфизации управляются легированием элементами–аморфизаторами для снижения скоростей до 10^2-10^3 К/с с охлаждением в обход зарождения кристаллитов и образования монокристаллических структур – аморфных и нанокристаллических структур с точной фиксацией размеров нанозерен. Эти процессы исследованы с применением дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) [117, 118] и выявлено, что разрабатываемые составы объемных сплавов $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$ и $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{55}$, легированных Ti, также перспективны к применению.

Для мембранных сплавов испытаны составы $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{14}$, $\text{Fe}_{79.62}\text{Cu}_{0.38}\text{Si}_6\text{B}_{14}$, Nb–Ni–Zr, Nb–Ti–Co с плакированными поверхностями Pd/Nb₃₀Ti₃₅Co₃₅/Pd и более сложные хорошо аморфизуемые составы $\text{Zr}_{58.5}\text{Cu}_{15.6}\text{Ni}_{12.8}\text{Al}_{10.3}\text{Nb}$ и $\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ [114, 119, 120]. Разрабатываются составы для получения нанокристаллических фаз с применением контролируемого отжига аморфных прекурсоров с их частичной или полной двухстадийной кристаллизацией. Такие нанокристаллические сплавы приобретают механическую прочность и повышенную термостабильность (на 100–150 К) и они также испытываются на мембранную селективность [116, 118]. Для улучшения мембранных характеристик исследуемые образцы сначала подвергаются травлению в радиочастотной плазме с последующей их полировкой, ликвидируя шероховатость

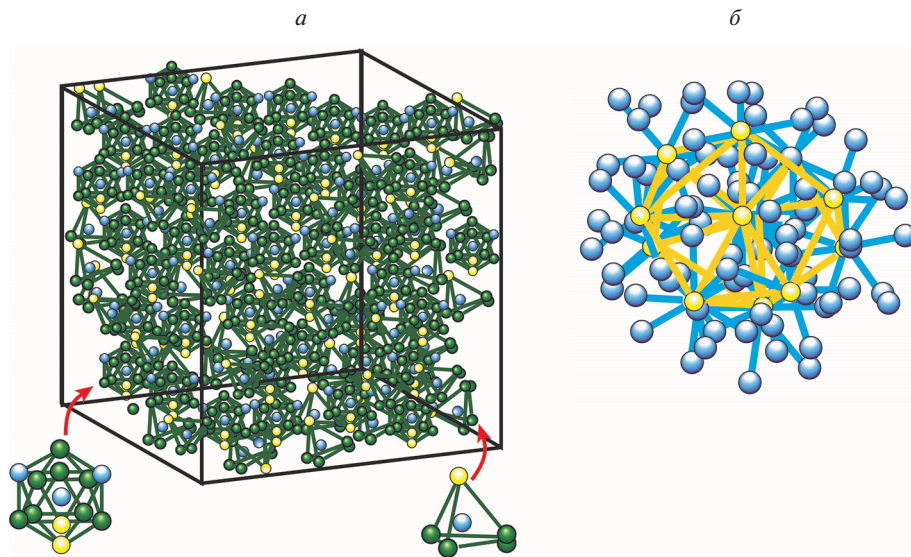


Рис. 9. МД-моделирование формирования икосаэдрической структуры в аморфных сплавах $\text{Nb}_{0.65}\text{Ni}_{1-x}\text{Ti}_x$ ($x = 15$), полученной аморфизацией со скоростью охлаждения $\sim 10^{13}$ К/с – от 2900 до 70 К. Атомы Nb – зеленые, Ni – желтые, Ti – голубые сферы [110, 112, 113].

поверхностей и слои нитридов. Подготовленные таким образом мембраны покрывают слоями Pd (чистоты –99.99%) толщиной около 150 нм, или слоями Ni, Al (вместо дорого Pd) толщиной ~ 150 нм.

Примером для многофазных сплавов на основе Nb является композиция $\text{Nb}_{45}\text{Hf}_{27.5}\text{Co}_{27.5}$, позволяющая получить при 673 К самую высокую проницаемость H_2 $5.32 \cdot 10^{-8}$ моль/м · с · Па^{0.5}). Граница устойчивой пластичности, при концентрации накопленного водорода, переводящего сплав Nb–Hf–Co при лавинообразном формировании гидридов в охрупчиваемый, определена интервалом 0.72–0.82 Н/м [30]. В зависимости от состава в расплавах формируются многофазные ОЦК-микроструктуры первичных (Nb, Hf) кластеров и эвтектических фазообразований с ОЦК-структурой Nb, Hf+HfCo с высокой долей свободного объема в междоузлиях, обеспечивающих проникновение водорода и интенсивную диффузию в матрице. Такая кинетика и определяет высокую селективность и устойчивость к водородному охрупчиванию благодаря легированию Hf и определенному соотношению концентраций Hf/Co. Для получения наиболее оптимальной структуры сплавов первоначальным шагом являлся расчет композиционных интервалов в рамках известной методики “CALPHAD” на примере сплавов Nb–Ti–Ni с построением равновесных фазовых диаграмм концентрационных “овальных окон” [72] – зарождение в расплаве твердых первичных и эвтектических фаз с их количественной корреляцией элементов Nb и Ti в ОЦК-фазах. На рис. 10 данные фазовых кросс-диаграмм ранее апробированных литературных составов сопоставлены с тройной фазовой диаграммой Ti–Ni–Nb и двумерной (TiNb, NiNb, TiNi), где граница составов окна-овала связана с водородопроницаемостью сплавов.

Как видно на рис. 10, рассмотренные литературные данные образуют окно составов с наиболее высокой проницаемостью. Это хорошо согласуется с неперменной высокой концентрацией Nb в разработанной тройной системе Ti–Ni–Nb. Так что в оваль-

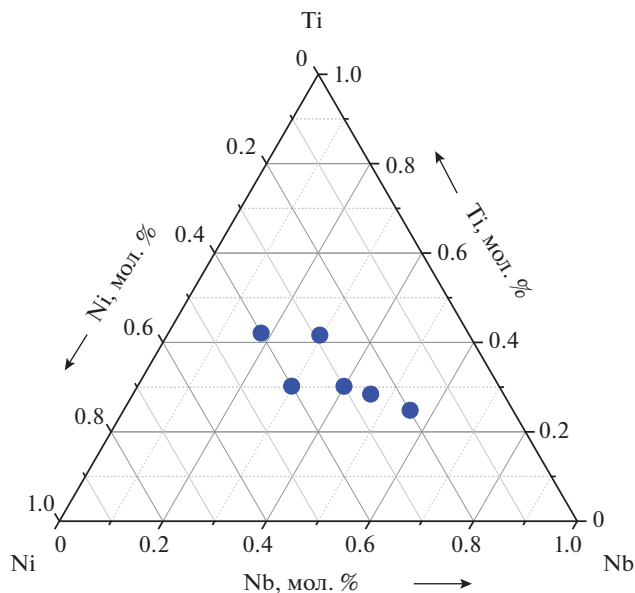


Рис. 10. Тройная фазовая диаграмма системы Ti–Ni–Nb; синие метки отвечают составам, приведенным в литературе (TiNb, NiNb, TiNi – кросс-составы) [10, 88, 99–102].

ном окне составов реализуется высокая водородная проницаемость благодаря оптимальным соотношениям концентраций Ti/Nb, Ni/Nb [19, 70, 102, 109, 112]. Показано, что такие значения проницаемости в этих системах зависят не только от отношений Ti/Nb и Ni/Nb, но и от наличия в подобных сплавах пары Zr–Ti. Так что, при определенных концентрациях Zr и Ti в рассматриваемом сплаве аморфизация протекает с опережающим формированием специфических нанокластерных конфигураций на основе ближнего икосаэдрического упорядочения, не совместимого с топологией трансляционной симметрии трехмерного пространства. Поскольку не образуется зарождевшие кристаллитов идет активное формирование аморфной структуры из икосаэдрических кластеров, образуя конфигурации с симметрией 5-го порядка, а при некоторых условиях выстраивается и квази-кристаллическая фаза. Возможны и альтернативные типы затвердевания с формированием первичных кластеров, состоящих из икосаэдрических нанокристаллов в окружении таких же икосаэдрических нанокристаллов вплоть до образования группировок среднего упорядочения – “кластер-вокруг кластера” [103].

Нами также проведен анализ экспериментальных характеристик водопроницаемости, растворимости и диффузии для мембранных образцов с химически идентичными сплавами на основе Nb в конденсированных аморфном, нанокристаллическом и кристаллическом состояниях [15, 30, 85]. Так, для нанокристаллического образца $Nb_{20}Ni_{40}Zr_{40}$ водородная проницаемость оказалась примерно в два раза выше аморфного аналога, и на порядок выше кристаллического того же состава. При этом нанокристаллические и аморфные мембраны, хотя и обладали более высокими значениями проницаемости водорода, но его диффузия в этих сплавах и растворимость – все же разные. При этом, нанокристаллические образцы помимо лучшей проницаемости, имеют высокие показатели по диффузии и растворимости водорода. Не менее важны и прочностные характеристики мембран. Испытания нагрузкой мембранных аморфных лент (compressive fracture strength) показали высокую прочность образцов Ni–Nb–

Ti–Zr (~2770 МПа). Для объемных аморфных сплавов Pd–Cu–Zr и Pd–Zr–Cu–Hf прочность оказалась существенно ниже (соответственно, 1700–1900 и 2000–2500 МПа) [102, 118]. В исследуемых бинарных сплавах Nb–Ni и тройных сплавах Nb–Ti–Ni, Ni–Nb–Co и Ni–Nb–Ta, доминирующим фактором для получения качественной структуры является плотность упаковки в них атомов [109–112]. В конечном итоге именно она определяет свободный объем и уровень энергии в междоузлиях, заполняемых водородом, кинетику образования гидридов и динамику каналирования водорода с учетом еще и сродства элементов, находящихся в составе сплава, к водороду. При охлаждении расплавов $Ni_{60}Nb_{40-x}Ti_x$ ($x = 0–40$) также всесторонне исследованы [16, 119] свойства их термической стабильности, стеклообразующей способности (GFA) и механической устойчивости в процессе испытаний.

Для сплавов на основе Zr ($Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}V_{22.5}$, Vit1) [14], аморфизируемых разливкой в кокиль и последующим отжиге доступно формирование, как двухфазных (с аморфными и нано-кристаллическими структурами), так и однофазных структур – с нанокристаллической из топологически несовместимых с кубической симметрией. Но в некоторых случаях именно присутствие икосаэдрических кластеров способствует нанокристаллизации из-за уже упомянутого эффекта “пиннинга” по типу спиновального фазового разделения, но в объеме аморфных структур. Фазовое разделение было подтверждено экспериментально дифракцией с малоугловым рассеянием, а также трехмерной атомно-зондовой томографией (3D-APT) при анализе разных по составу икосаэдрических координаций, зафиксированных в поверхностном слое образцов металлического стекла сплавов на основе Zr [100, 116].

Кристаллические мембраны представляют собой твердые растворы с несколькими фазами в виде матричной микроструктуры, сформированной в процессе сплавления металлов (чистотой 99.95%) методом многократной дуговой плавки (arc melting) в атмосфере аргона до полной их гомогенизации и последующей прокатки до формы дисков 10–12 мм и толщиной ~0.6–0.7 мм с завершающей термообработкой. Мембранные заготовки тестировались на проницаемость и интенсивность диффузии по количеству выделенного водорода с дальнейшими исследованиями (методом РДА) фазовых и структурных изменений их матриц под влиянием водорода [108, 109]. Согласно диаграмме тройных сплавов Nb–Ti–Ni, полученные твердые растворы представлены фазами В2 (TiNi) и ОЦК (Nb,Ti), рис. 10. В гидрированных обогащенных Nb твердых растворах сплава $Nb_{39}Ti_{31}Ni_{30}$ идентифицированы эвтектическая фаза Nb,Ti + TiNi и первичная фаза Nb,Ti, соответственно с концентрациями $Nb_{20.5}Ti_{38.5}Ni_{41}$. Однако в некоторых сплавах системы Nb–Ti–Ni при определенной концентрации металлов гидриды не образуются. По данным, полученным методом РДА in-situ при гидрировании (0.5 МПа H_2) образца $Nb_{68}Ti_{17}Ni_{15}$, обогащенного Nb, были зафиксированы структурные изменения – присутствие 26 об. % эвтектической фазы $Nb_{20.5}Ti_{38.5}Ni_{41}$ и 74 об. % первичных фаз $Nb_{40}Ti_{30}Ni_{30}$ и $Nb_{83}Ti_{13}Ni_4$, соответственно, со структурами ОЦК-Nb, Ti + TiNi и Nb, Ti без гидридообразований. Такой результат достигнут благодаря формированию в сплавах эвтектических фаз с заранее выверенным составом элементов и их концентраций.

Так что, с такой матрицей сплава, представленной твердыми растворами эвтектических фаз (ОЦК – Nb, Ti + TiNi) и первичных (Nb, Ti), при селективных испытаниях рассмотренных сплавов при $T = 673$ К достигнуты максимальные значения проницаемости сплава $Nb_{39}Ti_{31}Ni_{30}$ с фазами В2-TiNi и ОЦК-(Nb, Ti) ($\Phi \sim 2.0 \cdot 10^{-8}$ моль $H_2/м \cdot с \cdot Па^{0.5}$) [109], что выше чем у сплавов Pd. И для обогащенного Nb сплава $Nb_{68}Ti_{17}Ni_{15}$ также были обнаружены 26 об. % эвтектических фаз и 74 об. % первичных фаз $Nb_{40}Ti_{30}Ni_{30}$ и $Nb_{83}Ti_{13}Ni_4$ [19]. А измеренная интенсивность проницаемости водорода (Φ) составила самое высокое значение $\sim 4.91 \cdot 10^{-8}$ моль $H_2/м \cdot с \cdot Па^{0.5}$ с превышением 2.5 раза значения проницаемости литого сплава $Nb_{40}Ti_{30}Ni_{30}$ и несколько выше чем у сплавов Pd при таких же температурах. Проницаемость мембранного сплава $Nb_{60}Ti_{21}Co_{19}$ немного ниже: ($\Phi \sim 3.99 \cdot 10^{-8}$ моль $H_2/м \cdot с \cdot Па^{0.5}$) при 673 К [85]. Частичная замена Nb с 5 ат. % в этих сплавах на другие элементы, к примеру, Mo [24] или Hf [30], слегка сни-

жет проницаемость ($\Phi \sim 3.13 \cdot 10^{-8}$ моль H_2 моль/м \cdot с \cdot Па $^{0.5}$), но усиливает стойкость сплавов к водородному охрупчиванию, что опять выше почти в 2 раза в сравнении с чистым Pd при тех же $T = 673$ К. А в тройных сплавах с Mo или Hf без существенного изменения дуплексной микроструктуры достигается баланс предотвращения водородной охрупчиваемости интерметаллидами без снижения показателей активной диффузии с высоким потоком выделяемого водорода. При жестком контроле концентрации водорода (не выше 2.0 Н/М) всего лишь небольшими концентрациями легирующего Ti (5%) для сплавов на основах V и Nb достигаются высокие показатели диффузионной проницаемости ($\sim 0.65-0.70 \cdot 10^{-8}$ моль H_2 /м \cdot с \cdot Па $^{0.5}$) и эффективный поток выделяемого водорода. Более того, при частичном замещении Ni на Ti формируются дуплексные а также многофазные микроструктуры составов $Nb_{85-x}Ti_xNi_{15}$ и $V_{85-x}Ti_xNi_{15}$ (ат. %) с четырехкратным ростом значений водородопроницаемости при 673 К в сравнении с их бинарными сплавами. Выявлено также, что для предотвращения водородного охрупчивания эффективно не только микроструктурирование с формированием дуплексных структур, но и дополнительное легирование Mo, W, Hf [24, 30].

Помимо рассмотренных мембранных аморфных и нанокристаллических сплавов обратим внимание на составы легких нанокристаллических сплавов, вполне приемлемых для аккумулярования водорода, как емкостей его хранения водорода [114–117]. Эти нано-фазные сплавы могут быть получены механическим легированием – смешиванием компонентов в расплаве с последующим двухстадийным процессом – быстрое затвердевание и последующая термообработка аморфных прекурсоров [117–121]. Эти сплавы, полученные с применением механического синтеза, включая этап закалки расплавов, оказались вполне эффективными аккумуляторами водорода. Входящая в состав сплава легкая матрица Mg обеспечивает большое количество диффузионных каналов и междоузлий, как для миграции, так и сорбционной реактивности поглощения водорода присутствием Ni – в виде сети нанокластеров Ni. Сеть этих нанокластеров фактически выполняет роль катализатора сверхбыстрых реакций – гидрирования и дегидрирования [122]. Интересен также способ создания двухфазных аморфно-нанокристаллических сплавов для хранения водорода, полученных простым формовочным внедрением нанокристаллов Mg (Ni, Y) в аморфную матрицу. С применением таких сплавов достигнуты гравиметрические плотности водорода до 5.3 мас. % со скоростью гидрирования и дегидрирования до ~ 1 мас. % Н/мин даже при $T = 250^\circ\text{C}$. Также отмечен создание [121–123] аморфно-нанокристаллического композита путем нанокристаллизации аморфного сплава Mg–Ce–Ni. Данные составы обладают превосходной емкостью для хранения водорода (до 5.3 мас. %) и более быстрой кинетикой гидрирования/дегидрирования, чем исходный аморфный сплав благодаря низкой энергией активации сорбции/десорбции $Mg \leftrightarrow H_2$. Добавление легирующих элементов для образования ОЦК-структур в формируемых твердых растворах способствует более эффективному выделению водорода с гарантированно хорошим каналированием сквозь фазы с ОЦК-структурами [25].

МД-моделированием [124, 125] как рассмотренных мембранных, так и аккумулярующих сплавов проведены расчеты и анализ кинетики водорода (диффузии и проницаемости) и поглощения водорода, а также установлены причины специфической водородной охрупчиваемости. При этом непременно учитывалась роль высокой концентрации во внутренних структурах плотноупакованных кластеров фаз Лавеса (с закреплением до 12 сателлитных атомов H вокруг Ti) такой же, как и в вышеупомянутых, дуплексных фазах транспорта водорода по каналам “открытых” ОЦК-структур [123] в кристаллических сплавах $Ti_{35}V_{40-x}Cr_x$ (с ОЦК-структурой Cr и V). Коэффициент упаковки ОЦК-структуры составляет 0.68, тогда как у плотноупакованных кластеров с гексагональной структурой фазы Лавеса – 0.74 с присутствием в ней легирующих атомов Ti, вокруг которого может быть распределено до 18 сателлитных атомов водорода, как на орбитах [123].

Особо следует рассмотреть специфику термодинамики селективных процессов с применением мембранных сплавов Ta–W [10] и Nb–W [127–129]. Эти сплавы помимо термостабильности до 923 К и устойчивости к водородной хрупкости обладают также

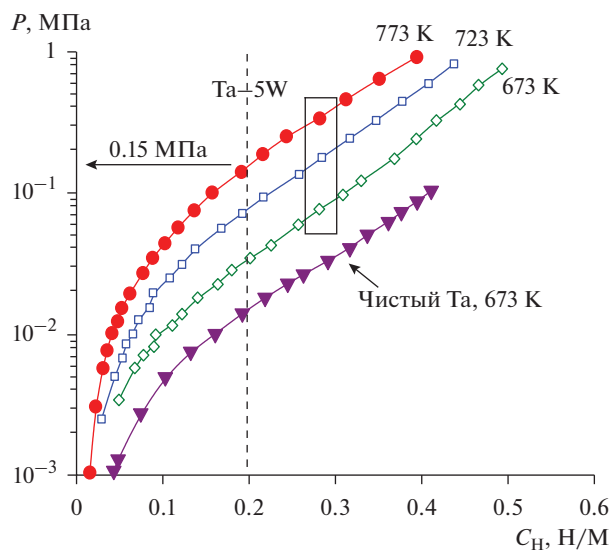


Рис. 11. Кривые $P-C_H-T$ для сплава $Ta_{94.9}W_{5.1}$, полученные для интервала температур 673–773 К и концентрациях Н ниже ~ 0.6 [127]. Для сравнения приведена кривая и для Ta при 673 К [128].

хорошей водородопроницаемостью в ОЦК-фазах. Частичная замена Nb на Mo не приводит к изменению микроструктуры сплава, хотя и инициирует изменение морфологии образующихся ОЦК-Nb-дендритов. Следует принять во внимание и уменьшение объемной доли ОЦК-Nb в эвтектике и постепенное увеличение доли $B2-TiNi$, а также изменение структур в фазах эвтектики от типичной пластинчатой через стадию “пластинчатой/вырожденной” — до полностью вырожденной. Переход пластичного состояния в хрупкое происходит резко при достижении концентрации Н ~ 0.25 для чистого Nb и для V до ~ 0.22 в интервале температур 573–773 К. Этот факт говорит о том, что устойчивость к водородному охрупчиванию металлов V группы может быть улучшена путем поддержания концентрации Н ниже ~ 0.2 [127, 128].

В [10] исследованы механические характеристики металлов V группы и их сплавов методом скачкообразной подачи давления водорода на входную сторону мембраны при высокой температуре. Исследованиями показано, что в целях предотвращения охрупчивания, концентрация водорода C_H должна быть ниже критической области пороговых температурных состояний с интерметаллидными переходами и развитием хрупкости.

Влияние легирующих элементов на свойства Ta-содержащих сплавов при гидрировании исследовано измерением зависимости давления P от состава сплава с построением диаграмм $P-C_H-T$ [127]. Так, бинарный сплав $Ta_{94.9}W_{5.1}$ при затвердевании образует непрерывный ряд твердых растворов с простой ОЦК кристаллической решеткой, благоприятной для диффузного каналирования водорода через ее менее плотные междоузлия в сравнении с ГЦК-структурой Pd. В отличие от Ta и Nb легирующий W имеет меньшее сродство к водороду, так что растворимость водорода в сплаве $Ta_{94.9}W_{5.1}$ снижена за счет W в сравнении с сплавом $Ta_{77}Nb_{23}$. Степень влияния W на процессы наводороживания сплава $Ta_{94.9}W_{5.1}$ в работе [127] оценивалась с помощью построения графиков диаграммы $P-C_H-T$. На рис. 11 кривая проницаемости для чистого Ta, характеризующая процессы гидрирования, сравнена с таковой сплава $Ta_{94.9}W_{5.1}$, где W блокирует гидридообразование [128].

Из анализа кривых $P-C_H-T$ видно, что кривые сплава $Ta_{94.9}W_{5.1}$ явно смещаются с ростом температуры (от 673 до 773 К) в область левого верхнего угла именно благодаря легированию W и этот эффект достигается при тех же термодинамических условиях (P и T). Так что, при соответствующей модуляции двухфазной структуры, действительно можно достичь превосходного баланса между устойчивостью сплава к водородному охрупчиванию и проницаемостью водорода пятикратно превосходящей проницаемость Pd-сплавов [130].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В анализе рассмотрены и оценены разнообразные многофазные, аморфные, нанокристаллические и кристаллические сплавы, представляющие интерес в качестве мембранных сплавов. Исследованы наиболее важные фундаментальные свойства мембранных сплавов: кинетика – скорость проницаемости водорода сквозь матрицу мембраны, а также степень его поглощения с определением коэффициентов растворимости и диффузии, а также охрупчивания – интерметаллической и водородной. По результатам анализа измерений, представленных в литературе, (включающих высокотемпературные) как нестационарной, так и стационарной водородопроницаемости в интервалах температур 673–873 К и давлений 4.5–13.5 кПа найдены новые составы на основе элементов 5 группы с тщательно подобранными легирующими добавками Ni, Co, Ti, Mo, Hf, существенно повышающих характеристики мембран.

Из проведенного анализа структур следует, что в отличие от аморфных и нанокристаллических мембран в них отсутствует гидрообразование, тогда как для кристаллических мембран необходимо формирование дуплексных структур, предотвращающих образование гидридов. В некоторых случаях проблема водородного охрупчивания мембран решается подбором составов и легирующих добавок и формированием твердых растворов с матричными дуплексными структурами. Такая многофазная структура с неравномерным распределением элементов, как между фазами, так и внутри твердого раствора ОЦК-фаз с различными концентрациями в них водорода может вызывать расширяющее или сжимающее воздействие на соседние микрообъемы сплава. Так на примере выплавки сплава $Nb_{68}Ti_{17}Ni_{15}$ с последовательным образованием фаз – эвтектической, затем первичной фазы твердых растворов с ОЦК-структурой (Ti, Nb) селективность водорода протекает без гидридных образований. Доля эвтектической фазы $Nb_{20.5}Ti_{38.5}Ni_{41}$ составила 26 об. %, а остальная часть – 74 об. % представлена первичными фазами $Nb_{40}Ti_{30}Ni_{30}$ и $Nb_{83}Ti_{13}Ni_4$.

Следуя проведенному анализу характеристик мембранных сплавов, можно сделать вывод, что для технологии важен поток очищенного водорода, достигаемый не только быстрой кинетикой (скорость диффузии, проницаемость водорода), а также степенью его поглощения – коэффициентов растворимости. Поэтому к выбору элементов при формировании составов предъявлялись необходимые при эксплуатации мембран в условиях повышенных температур требования технологичности в производстве, сочетание хорошей растворимости и диффузионной проницаемости водорода D_H в пределах 10^{-4} см²/с, низкая склонность к образованию гидридов, равно как и химическая и термическая стабильность, высокие прочностные характеристики формируемых из этих элементов сплавов.

Показано, что вариацией условий проведения гидрирования – прилагаемым давлением на входе, интенсивности поглощения водорода структурами матриц – возможно контролировать диффузию, растворимость водорода и протекание адсорбционно-десорбционных процессов, происходящих на поверхности, обеспечивающих результативность потока молекулярного водорода на выходе. На объемном экспериментальном и теоретическом материале проведен анализ измерений равновесной растворимости водорода и получена серия изотерм, форма которых должна быть с

характерным наклоном для температур выше критической (рис. 11). Определена зависимость равновесной растворимости от температуры по линейным участкам изотерм при низких давлениях водорода, а также произведена оценка приемлемых рабочих диапазонов температур и давлений для исследуемого сплава. В частности, для сплава состава $\text{Nb}_{56}\text{Ni}_{21}\text{Ti}_{23}$ с 70% с поверхностной долей твердого раствора эвтектических фаз (ОЦК – Nb, Ti + TiNi), а также первичных нанофаз с ОЦК-структурой (Nb–Ti) сказалось на проницаемости водорода, повысив значение $\Phi \sim 7.48 \cdot 10^{-8}$ моль/м · с · Па^{0.5} при 723 К. Это было установлено при сравнении с другими сплавами ($\text{Nb}_{40}\text{Ti}_{30}\text{Ni}_{30}$ и $\text{Nb}_{83}\text{Ti}_{13}\text{Ni}_4$, отмеченными на диаграмме, рис. 10). Так что характер проницаемости водорода действительно зависит от поглотительной способности состава сплава, обусловленной концентрацией растворенного водорода и диффузионной подвижностью в матрице.

Анализ аррениусовских зависимостей водородопроницаемости в сплавах $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{100-x}\text{Zr}_x$ и $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{45}\text{Zr}_{50}\text{Co}_5$ показал, что повышение концентрации Zr увеличивает проницаемость водорода, но при этом сплавы становятся хрупкими и это вызывает сомнение в долговременной функциональности этих мембран. Добавки Co, Mo, Hf стабилизируют аморфное состояние сплавов [129] и подавляют свойство водородной хрупкости, но при температурах выше 573 К падает водородопроницаемость мембран (замер проведен при температурах 573, 623 и 673 К и давлении водорода 0.5 МПа). Выявлено, что в сплавах тройных составов $\text{Zr}_{33}\text{Cu}_{59}\text{Ti}_8$ и $\text{Zr}_{25}\text{Cu}_{64}\text{Ti}_{11}$ регулированием содержания Ti возможно стабилизировать аморфное состояние. Легирование Ti сплавов состава Zr–Cu–Ni–Nb повышает растворимость и проницаемость водорода [20–24]. При этом улучшение характеристик, рассмотренных мембранных нанокристаллических сплавов связано с формированием нанозернистых конфигураций и зернограничных стыков по типу фаз Франка–Каспера с образованием дополнительных позиций для проникновения и диффузии водорода. Проведен также анализ результатов компьютерных исследований МД-методами с моделированием процессов гидрирования Ti и его влияния на структуру, водородную кинетику и прочностные характеристики мембранных аморфных и нанокристаллических сплавов на основе элементов 5-ой группы Nb–Ti–Ni и V–Ti–Ni, как и влияния легирования Ti на характеристики бинарного сплава Cu–Zr.

В МД-моделях детально изучена специфика диффузии с достаточно хорошей релаксацией исследуемых сплавов с установлением зон, как с малой подвижностью (в пределах смещения 0.2–0.3 нм), в основном из гибридизованных атомов, так и с более высокой подвижностью не связанных гибридизацией атомов (в пределах 0.5–1.0 нм). Нами также проведена классификация диффундирующих атомов водорода в зависимости от характера и типа окружающих их высокоупорядоченных конфигураций (Фриауфа или Бергмана), доля атомов H в них не превысила 25%. Отслежена наиболее медленная диффузионная подвижность атомов водорода через плотноупакованные кластерные группы сплавов со спиральными траекториями вблизи центраирующих атомов Ti и Zr, состоящих из икосаэдров по типу кластерных конфигураций Фриауфа и Франка–Каспера. Отмечено, что в мембранных аморфных и нанокристаллических сплавах, с постепенным ростом подвижности от центра к периферии кластерных оболочек между стыками плотных кластерных группировок существенно возрастает подвижность атомов водорода.

Выявлено, что на интенсивность диффузии водорода в мембранных сплавах также влияет не только их плотность, но и масштабность конфигураций и особенности структуры с содержанием большего свободного объема в аморфных сплавах, а в нанокристаллических – ОЦК фаз и контактов зернограничных поверхностей нанокристаллов. Именно из встроенных цепочек более рыхлых композиций формируются каналы, обеспечивающие наиболее высокую подвижность атомов водорода в мембран-

ных сплавах. Исследованные нами аморфные, нано- и кристаллические бинарные, трех и многокомпонентные сплавы на основе металлов 5-ой группы с ОЦК-структурами Nb–Ni и V–Ni, а также Zr–Cu представляют несомненный интерес для мембранных технологий при получении высокочистого водорода вместо дорогостоящих кристаллических сплавов с ГЦК-структурами Pd₇₇Ag₂₃ и аморфных Pd–Cu–(Si, P). Таким образом, аморфные и нанокристаллические бинарные сплавы на основе Ni–Zr, как и тройные составы на основе Nb, V и Ta, легированные Ni, и Ti могут быть отличной альтернативой в мембранной водородной технологии с высокой селективностью и в диапазоне более низких рабочих температур от 570 до 870 К в сравнении с кристаллическими сплавами Pd (>1270 К).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dawood F., Anda M., Shafiullah G.M. Hydrogen production for energy: An overview // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2020. **45**. P. 3847–3869.
2. Fontana, A.D., Sirini N., Cornaglia L. M., Tarditi A.M. Hydrogen permeation and surface properties of PdAu and PdAgAu membranes in the presence of CO, CO₂ and H₂S // *J. Membr. Sci.* 2018. **563**. P. 351–359.
3. Бурханов Г.С. Сплавы палладия для водородной энергетики // *Журн. рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*. 2006. № 4. С. 36–40.
4. Гольцов В.А. Перспективы водородной мембранной технологии: технические и рыночные аспекты // *Материалы четвертой международной конференции “Платиновые металлы в современной индустрии, водородной энергетике и в сферах жизнеобеспечения будущего “Берлин – ПМ’2010”*. М.: Асми, 2010.
5. Гольцов В.А., Тимофеев Н.И. и др. Новый сплав В-2 на основе палладия для диффузионных фильтров водорода // *Изв. Вузов. Цветная металлургия*. 1977. № 4. С. 117–120.
6. Dolan M.D., Viano D.M., Langley M.J., Lamb K.E. Tubular vanadium membranes for hydrogen purification // *J. Membr. Sci.* 2018. **549**. P. 306–311.
7. Mejdell A.L., Jøndahl M., Peters T.A., Bredesen R., Venvik H.J. Effects of CO and CO₂ on hydrogen permeation through a ~3 mm Pd/Ag 23 wt. % membrane employed in a microchannel membrane configuration // *Sep. Purif. Technol.* 2009. **68**. P. 178–184.
8. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Vatolin N.A. Presolidification changes in the structural–dynamic characteristics of glass-forming metallic melts during deep cooling, vitrification, and hydrogenation // *Russian metallurgy*. 2019. № 8. P. 758–780.
9. Ishikawa K., Tokui S., Aoki K. Hydrogen permeation in anisotropic Nb–TiNi two phase alloys formed by forging and rolling // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2017. **42**. P. 11411–11421.
10. Kozhakhmetov S., Sidorov N., Piven V., Sipatov I., Gabis I., Arinov B. Alloys based on Group 5 metals for hydrogen purification membranes // *J. Alloys and Compounds*. 2015. **645**. P. S36–S40.
11. Baraban A., Gabis I., Kozhakhmetov S. et al. Structure and hydrogen permeability of V–15Ni alloy // *International J. Hydrogen Energy*. 2019. **44**. № 50. P. 27492–27498.
12. Буснюк А.О., Ноткин М.Е., Григориади И.П. и др. Термическая деградация палладиевого покрытия водородопроницаемых мембран из ниобия // *ЖТФ*. 2010. **80**. С. 117–124.
13. Williams E., Lavery N. Laser processing of bulk metallic glass: a review // *J. Mater. Process. Technol.* 2017. **247**. P. 73–91.
14. Полухин В.А., Курбанова Э.Д., Беякова Р.М., Ригмант Л.К. Влияние гидрирования на процессы структурирования и стеклования переохлажденных расплавов // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: Межвузовский сборник. науч. Тр. Тверь*. 2018. № 10. С. 535–541.
15. Sarker S., Chandra D., Hirscher M. et al. Developments in the Ni–Nb–Zr Amorphous Alloy Membranes // *Appl. Phys. A* 2016. **122**. № 168. P. 1–9.
16. Fukuhara M., Umemori Y. Effect of hydrogen and cluster morphology on the electronic behavior of Ni–Nb–Zr–H glassy alloys with subnanometer-sized icosahedral Zr₅Ni₅Nb₃ clusters // *The European Physical J.* 2013. **67**. P. 40–49.
17. Palumbo O., Trequattrini F., Pal N. et al. Hydrogen absorption properties of amorphous (Ni_{0.6}Nb_{0.4–y}Ta_y)_{100–x}Zr_x membranes // *Prog. Nat. Sci.* 2017. **27**. P. 126–131.

18. Nayebossadri S., Greenwood C.J., Speight J.D. Thermal and structural stability of Zr-based amorphous thin films for potential application in hydrogen purification // *Sep. Purif. Technol.* 2017. **187**. P. 173–183.
19. Luo W.M., Ishikawa K., Aoki K. Highly hydrogen permeable Nb–Ti–Co hypereutectic alloys containing much primary BCC-(Nb, Ti) phase // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2012. **37**. P. 12793–12797.
20. Hara S., Hatakeyma N., Itoh N., Kimura H.M., Inoue A. Hydrogen permeation through palladium-coated amorphous Zr–M–Ni (M = Ti, Hf) alloy membranes // *Desalination.* 2002. **144**. P. 115–120.
21. Hatano Y., Watanabe K., Livshits A., Busnyuk A., Alimov V., Nakamura Y., Hashizume K. Effects of bulk impurity concentration on the reactivity of metal surface: sticking of hydrogen molecules and atoms to polycrystalline Nb containing oxygen // *J. Chem. Phys.* 2007. **127**. P. 204707(1–13).
22. Yang J.Y., Nishimura C., Komaki M. Hydrogen permeation of Pd₆₀Cu₄₀ alloy covered V–15Ni composite membrane in mixed gases containing H₂S // *J. Membr. Sci.* 2008. **309**. P. 246–250.
23. Barca G.M.J., Bertoni C., Carrington L. Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system. // *J. Chem. Phys.* 2020. **152**. P. 154102(1–26).
24. Liu D.M., Li X.Z., Geng H.Y. et al. Development of Nb₃₅Mo₅Ti₃₀Ni₃₀ alloy membrane for hydrogen separation applications. // *J. Membr. Sci.* **553**. P. 171–179.
25. Suzuki A., Yukawa H., Ijiri S. et al. Effects on Hydrogen Solubility and Hydrogen Permeability for V-Based Alloy Membranes. // *Materials Transaction.* 2015. **56**. № 10. P. 1688–1692.
26. Belyakova R.M., Polukhin V.A., Rigmant L.K. Effect of Hydrogen on the Interatomic Interactions of Elements in Metal Alloys and the Physicochemical Properties of the Related Articles // *Russian Metallurgy.* 2020. № 8. P. 859–869.
27. Galashev A.E., Polukhin V.A. Computer-assisted study of silver absorption by porous silicon dioxide nanoparticles // *Colloid J.* **73**. I. № 6. P. 761–767.
28. Полухин В.А., Белякова Р.М. Специфика формирования кластерных структур Фриауфа, 2D – упаковок кагоме и фаз Лавеса при гидрировании сплавов титана. Кинетика водорода // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов.* Тверь. 2019. № 11. С. 345–355.
29. Williams E, Lavery N. Laser processing of bulk metallic glass: a review // *J. Mater. Process. Technol.* 2017. **247**. P. 73–91.
30. Yan E.H., Huang H.R., Min R.N. et al. Effect of Pd overlayer and mixed gases on hydrogen permeation of Pd/Nb₃₀Hf₃₅Co₃₅/Pd composite membranes // *Int. J. Hydrog. Energy* 2018. **43**. № 31. P. 14466–14477.
31. Paglieri S.N., Pal N.K., Dolan M.D. et al. Hydrogen permeability, thermal stability and hydrogen embrittlement of Ni–Nb–Zr and Ni–Nb–Ta–Zr amorphous alloy membranes // *J. Membr. Sci.* 2011. **378**. № 1–2. P. 42–50.
32. Jiang P., Sun B., Wang H. et al. Effect of partial Ni substitution in V₈₅Ni₁₅ by Ti on microstructure, mechanical properties and hydrogen permeability of V-based BCC alloy membranes // *Mater. Res. Express.* 2020. **7**. P.066505(1–11).
33. Belyakova R.M., Polukhin V.A. Hydrogen permeability through tantalum alloys allowed with Nb and W. Physical and chemical aspects of the study of clusters nanostructures and nanomaterials. 2020. **I. 12**. P.356–369.
34. Xing W., Kalidindi A.R., Schuh C.A. Preferred nanocrystalline configurations in ternary and multicomponent alloys // *Scripta Materialia.* 2017. **127**. P. 136–140.
35. Robina A., Bechthold P., Juan A. et al. Hydrogen storage in Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.5-x}V_x)₂ laves phase, with x = 0.0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5. A theoretical approach // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018. **43**. P. 16085–16091.
36. Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y. 13-Design of group 5 metal-based alloy membranes with high hydrogen permeability and strong resistance to hydrogen embrittlement // *Adv. Hydrog. Prod. Storage Distrib.* 2014. P. 341–367.
37. Белякова Р.М., Пивень В.А., Сидоров Н.И., Полухин В.А. Влияние гидридов на межатомные взаимодействия и характеристики легированных мембранных сплавов на основе Ti–H, Ti–V–Ni // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов.* Тверь. Межвуз. Сб. науч. тр. № **11**. 2019. С. 74–85
38. Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y. Ta–W Alloy for hydrogen permeable membranes // *Materials Transactions.* 2011. **52**. № 4. P. 610–613.
39. Gebert A, Gostin P.F., Schultz L. Effect of surface finishing of a Zr-based bulk metallic glass on its corrosion behavior // *Corrosion Science.* 2010. **52**. № 5. P. 1711–1720.

40. Kovneristy Yu.K. Bulk amorphous metallic alloys. Published "Nauka". 1999.
41. Suryanarayana C., Inoue A. Bulk Metallic Glasses. Technology & Engineering. Second Edition. CRC Press. Taylor&Francis. 2017.
42. Yin H., Lind M.L. The hydrogen permeability of Cu–Zr binary amorphous metallic membranes and the importance of thermal stability // *J. Membrane Science* 2015. **489**. № 9. P. 264–269.
43. Стародубцев Ю.Н., Белозеров В.Я. Магнитные свойства аморфных и нанокристаллических сплавов. Екатеринбург. Изд-во Урал. Гос. Тех. Университета, 2002.
44. Полухин В.А., Сидоров Н. И., Белякова Р.М. Водородопроницаемость аморфных, нано- и кристаллических сплавов на основе железа и никеля // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. Тверь. 2020. № 12. С. 457–473.
45. Xing W., Kube W.S., Kalidindi A.R. et al. Stability of ternary nanocrystalline alloys in the Pt–Pd–Au systems // *Scripta Materialia*. 2019. **8**. P. 100449(1–24).
46. Pan Z., Rupert T.J. Formation of ordered and disordered interfacial films in immiscible metal alloys // *Scripta Materialia*. 2017. **130**. P. 91–95.
47. Zhang K., Dice B., Liu Y. et al. On the origin of multi-component bulk metallic glasses: Atomic size mismatches and de-mixing // *J. Chemical Physics*. 2015. **143**. № 5. P. 054501(1–11).
48. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование аморфных металлов. М.: Наука, 1985.
49. Belyakova R.M., Polukhin V.A., Sidorov N.I. Formation of the Structure and the Properties of multicomponent iron-based alloys as a function of hydrogenated melt solidification conditions // *Russian metallurgy*. 2019. № 2. P. 108–115.
50. Belyakova, R.M., Polukhin V.A., Rigmant L.K. Effect of hydrogen on the interatomic interactions of elements in metal alloys and the physicochemical properties of the related articles // *Russian Metallurgy*. 2020. № 8. P. 859–869.
51. Polukhin V.A., Pastukhov E.A., Sidorov N.I. Structure of alloys $Pd_{11-x}Si_x, Fe_{1-x}P_x$ in liquid and amorphous states // *Physics of Metals and Metallography*. 1984. **57**. № 3. P. 176–179.
52. Pastukhov E.A., Sidorov N.I., Polukhin V.A., Chentsov V.P. Short order and transport in amorphous palladium materials // *Defect and Diffusion Forum*. 2009. **283–286**. P. 149–154.
53. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаз. Изд-во УрО РАН. Екатеринбург, 2011.
54. Vatin N.A., Polukhin V.A., Belyakova R.M., Pastukhov E.A. Simulation of the influence of hydrogen on the structural properties of amorphous iron // *Materials Science and Engineering*. 1988. **99**. I. № 1–2. P. 551–554.
55. Ватолин Н.А., Ухов В.Ф., Гельчинский Б.Р. и др. Межчастичные взаимодействия в жидких металлах. М.: Наука.
56. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // *Phys. Rev.* 1993. **B 48**. № 7. P. 22–33.
57. Fagundes L.G.S., Torres L.F.L., Dos Santos D.S. Hydrogen diffusivity and solubility in a Fe-based amorphous metallic alloys // *J. Alloys and Compounds*. 2009. **483**. № 1–2. P. 540–543.
58. Ribeiro M., Lemus L.F., Dos Santos D.S. Hydrogen gas permeation through amorphous and partially crystallized $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$ // *Mat. Res.* 2012. **15**. № 5. P. 818–820.
59. Evard E.A., Sidorov N.I., Gabis I.E. Hydrogen permeability of amorphous and recrystallized iron alloys // *Technical Physics*. 2000. **45**. № 3. P. 377–379.
60. Chiang W., Yeh W., Wu J. Hydrogen permeation in $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$ and $Fe_{81}B_{13.5}Si_{3.5}C_2$ amorphous alloys // *Materials Letters*. 2005. **59**. P. 19–20.
61. Shariq A., Al-Kassab T., Kirchheim R. Studying nearest neighbor correlations by atom probe tomography (APT) in metallic glasses as exemplified for the $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ glassy ribbons // *Journal of Alloys and Compounds*. 2012. **512**. № 1. P. 270–277.
62. Du S.W., Ramanujan R.V. Crystallization and magnetic properties of $Fe_{40}Ni_{38}B_{18}Mo_4$ amorphous alloy // *J. Non-Crystalline Solids*. 2005. **351**. № 37–39. P. 3105–3113.
63. Robertson I.M., Sofnis P., Nagao A. et al. Hydrogen embrittlement under stress // *Metall. Mater. Trans.* 2015. **B46**. № 3. P. 1085–1103.
64. Polukhin V., Belyakova R.M., Rigmant L.K. Spatial arrangement of the fragmented phases in nanostructured 3d metal alloys during a change in the melt composition and cooling conditions // *Russian Metallurgy*. 2010. **2010**. № 8. P. 681–698.
65. Barca G.M.J., Bertoni C., Carrington L. Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system // *J. Chem. Phys.* 2020. **152**. P. 154102(1–26).

66. Yu H.-B., Richert Yu.R., Samwer K. Structural rearrangements governing Johari-Goldstein relaxations in metallic glasses // *Sci. Adv.* 2017. **3**. № 11. P. 1701577(1–6).
67. Shimono M., Onodera H. Dynamics and Geometry of Icosahedral Order in Liquid and Glassy Phases of Metallic Glasses // *Metals*. 2015. № 5. P. 1163–1187.
68. Mendeleev M.I., Kramer M.J. Reliability of methods of computer simulation of structure of amorphous alloys // *J. Appl. Phys.* 2010. **107**. № 7. P. 073505(1–5).
69. Fan Y., Ivashita T. Crossover from Localized to Cascade Relaxations in Metallic Glasses // *Phys. Rev. Lett.* 2016. **115**. № 4. P. 045501(1–5).
70. Schmitt Z., Nicola T., Gallino I. et al. High temperature melt viscosity and fragile to strong transition in Zr–Cu–Ni–Al–Nb(Ti) and Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈ bulk metallic glasses // *Acta. Mater.* 2012. № 60. P. 4712–4719.
71. Stolpe M., Jonas I., Wei S. et al. Structural changes during a liquid-liquid transition in the deeply under-cooled Zr_{58.5}Cu_{15.6}Ni_{12.8}Al_{10.3}Nb_{2.8} bulk metallic glass forming melt // *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 2016. № 93. P. 014201(1–7).
72. Turchanin M.A., Agrava P.G., Abdulov A.R. Thermodynamic assessment of the Cu–Ti–Zr system. II. Cu Zr and Ti Zr systems // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2008. № 47. P. 7–8.
73. Sarker S., Isheim D., King G. et al. Icosahedra clustering and short range order in Ni–Nb–Zr amorphous membranes // *Scientific Report*. 2018. **8**. № 4. P. 6084(1–13).
74. Ding Q., Cheng Y., Ma E. Full icosahedra dominate local order in Cu₆₄Zr₃₄ metallic glass and supercooled liquid // *Acta Mater.* 2014. № 69. P. 343–354.
75. Shen Y.T., Kim T.H., Gangopadhy A.K., Kelton K.F. Icosahedral order, frustration, and the glass transition: Evidence from time dependent nucleation and supercooled liquid structure studies // *Phys. Rev. Lett.* 2009. № 102. P. 057801(1–5).
76. Pauly S., Das J., Mattern N., Kim D.H., Eckert J. Phase formation and thermal stability in Cu–Zr–Ti (Al) metallic glasses // *Intermetallics* 2009. **17**. № 6. P. 453–462.
77. Kim S., Chandra D., Pal N.K. et al. Hydrogen permeability and crystallization kinetics in amorphous Ni–Nb–Zr alloys // *International J. Hydrogen Energy*. 2012. **37**. № 4. P. 3904–3913.
78. Bendert J.C., Blodgett M.E., Gangopadhyay A.K., Kelto K.F. Measurements of volume, thermal expansion, and specific heat in Zr₅₇Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al₁₀Nb₅ and Zr_{58.5}Cu_{15.6}Ni_{12.8}Al_{10.3}Nb_{2.8} liquids and glasses // *Applied Physics Letters*. 2013. **102**. № 21. P. 211913(1–5).
79. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Belyakova R.M., Rigmant L.K. The effect of hydrogenation on the processes of structuring and vitrification of supercooled melts // *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*. 2018. **I**. № 9. P. 345–355.
80. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Belyakova R.M. Hydrogenation of deeply cooled melts as an effective method for amorphization and control of the structure of alloys based on *d*-melts // *Metal science and heat treatment*. 2021. **63**. № 1–2. P. 3–10.
81. Polukhin V.A., Dzugutov M.M. Statistical analysis of the structure geometry of the dynamic molecular model of amorphous and liquid hydrogen // *Physics of Metals and Metallography* 1981. **51**. P. 50–54.
82. Полухин В.А. Моделирование наноструктуры и прекуросных состояний. Екатеринбург: УрО РАН. 2004.
83. Park K.-W., Ahn J.-P., Seok H.-K., Kim Y.-C. Relationship between activation energy for hydrogen permeation and hydrogen permeation properties of amorphous Cu₅₀Zr₅₀ and Cu₆₅Zr₃₅ membranes // *Intermetallics*. 2011. **19**. № 12. P. 1887–1890.
84. Ge L., Hui X., Wang E.R. et al. Prediction of the glass forming ability in Cu–Zr binary and Cu–Zr–Ti ternary alloys // *Intermetallics*. 2008. **16**. № 1. P. 27–33.
85. Yan E.N., Huang H.R., Sun S. et al. Development of Nb–Ti–Co for high performance hydrogen separating membrane // *J. Membrane Science*. 2018. **565**. P. 411–424.
86. Jayalakshmi S., Choi Y.G., Kim Y.C. et al. Hydrogenation properties of Ni–Nb–Zr–Ta amorphous ribbons // *Intermetallics* 2010. **18**. I. № 10. P. 1988–1993.
87. Sahu B.P., Sarangi C.K., Mitra R. Effect of Zr content on structure property relations of Ni–Zr alloy thin films with mixed nanocrystalline and amorphous structure // *Thin Solid Films*. 2018. **660**. № 8. P. 31–45.
88. Ishikawa K., Seki Y., Kita K. et al. Hydrogen permeation in rapidly quenched amorphous and crystallized Nb₂₀Ti₄₀Ni₄₀ alloy ribbons // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2011. **36**. P. 1784–1792.
89. Li F.C., Liu T., Zhang J.Y. Amorphous-nanocrystalline alloys: fabrication, properties, and applications // *Materials Today Advances*. 2019. **4**. P. 100027(1–20).

90. Nayebossadri S., Greenwood C.J., Speight J.D. Thermal and structural stability of Zr-based amorphous thin films for potential application in hydrogen purification // *Sep. Purif. Technol.* 2017. **187**. P. 173–183.
91. Yamaura S., Inoue A. Effect of surface coating element on hydrogen permeability of melt-spun $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_5\text{Zr}_{30}\text{Co}_5$ amorphous alloy // *J. Membr. Sci.* 2010. **349**. P. 138–144.
92. Hara S., Hatakeyama N., Itoh N. et al. Hydrogen permeation through amorphous- $\text{Zr}_{36-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{64}$ -alloy // *J. Membr. Sci.* 2003. **211**. I. № 2. P. 149–156.
93. Jayalakshmi S., Vasantha V.S., Fleury E., Gupta M. Characteristics of Ni–Nb-based metallic amorphous alloys for hydrogen-related energy applications // *Applied Energy*. 2012. **90**. I. № 1. P. 94–99.
94. Черняева Т.П., Остапов А.В. Водород в цирконии // *ВАНТ*. 2013. **5**. № 87. С. 16–32.
95. Lennard-Jones J.E. Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces // *Transactions of the Faraday Society*. 1932. **28**. P. 333–359.
96. Pundt A., Kirheim R. Hydrogen in metals: microstructural aspects // *Annu. Rev. Matter. Res.* 2006. **36**. № 1. P. 555–608.
97. Yamaura S., Shimpo Y., Okouchi H. et al. Hydrogen Permeation Characteristics of Melt-Spun Ni–Nb–Zr. *Materials Transactions// The Japan Institute of Metals*. 2003. **44**. 9. 2003. P. 1885–1890.
98. Alimov V.N., Busnyuk A.O., Notkin M.E. et al. Hydrogen transport through V–Pd alloy membranes: hydrogen solution, permeation and diffusion // *J. Membr. Sci.* 2015. **481**. P. 54–62.
99. She Y., Emerson S.C., Magdefrau N.J. et al. Hydrogen permeability of sulfur tolerant Pd–Cu alloy membranes // *J. Membr. Sci.* 2014. **452**. P. 203–211.
100. Ishikawa K., Watanabe S., Aoki K. Microstructure and hydrogen permeability in Nb–Ti–Fe alloys // *J. Alloy. Compd.* 2013. **566**. P. 68–72
101. Suzuki A., Yukawa H. A Review for Consistent Analysis of Hydrogen Permeability through Dense Metallic Membranes // *J. Membr. Sci.* 2020. **10**. № 6. P. E120(1–22).
102. Liang X., Li X., Nagaumi H. et al. Degradation of Pd/Nb₃₀Ti₃₅Co₃₅/Pd hydrogen permeable membrane: A numerical description // *J. Membrane Science*. 2020. **601**. P. 117922(1–9).
103. Wang Q., Yang Y., Jiang H., Liu C., Ruan H., Lu J. Superior tensile ductility in bulk metallic glass with gradient amorphous structure // *Sci. Rep.* 2014. **4**. P. 47–57.
104. Ichitsubo T., Matsubara E. Structural instability of metallic glasses under radio-frequency-ultrasonic perturbation and its correlation with glass-to-crystal transition of less-stable metallic glasses // *J. Chem. Phys.* 2006. **125**. P. 154502(1–11).
105. Boucharat N., Hebert R., Rosner H., Valiev R. Nanocrystallization of amorphous Al₈₈Y₇Fe₅ alloy induced by plastic deformation // *Scr. Mater.* 2005. **53**. P. 823–828.
106. He Y., Shiflet G., Poon S. Ball milling-induced nanocrystal formation in aluminum-based metallic glasses // *Acta Metall. Mater.* 1995. **43**. P. 83–91.
107. Alimov V.N., Busnyuk A.O., Notkin M.E., Livshits A.I. Pd–V–Pd composite membranes: Hydrogen transport in a widepressure range and mechanical stability // *J. Membrane Science*. 2014. **457**. P. 103–112.
108. Song G., Dolan M.D., Kellam M.E. et al. V–Ni–Ti multi-phase alloy membranes for hydrogen purification // *J. Alloys and Compounds*. 2011. **509**. I. № 38. P. 9322–9328.
109. Ding H.Y., Zhang W., Yamaura S.I., Yao K.F. Hydrogen Permeable Nb-Based Amorphous Alloys with High Thermal Stability // *Materials Transactions*. 2013. **54**. № 8. P. 1330–1334.
110. Ozaki T., Zhang Y., Komaki M., Nishimura C. Hydrogen permeation characteristics of V–Ni–Al alloys // *International J. Hydrogen Energy*. 2003. **28**. I. № 11. P. 1229–1235.
111. Tosti S. Overview of Pd based membranes for producing pure hydrogen and state of art at ENEA laboratories // *International J. Hydrogen Energy*. 2010. **35**. I. № 22. P. 12650–12659.
112. Dai X.D., Li J.H., Guo H.B., Liu B.X. Glass-forming region of the Ni–Nb–Ta ternary metal system determined directly from *n*-body potential through molecular dynamics simulations // *J. Materials Research*. 2009. **24**. I. № 5. P. 1815–1819.
113. Fan J., Chen A., Fu M. et al. A novel structural gradient metallic glass composite with enhanced mechanical properties // *Scr. Mater.* 2009. **61**. P. 608–611.
114. Wei S., Yang F., Bednarcik J. et al. Liquid-liquid transition in a strong bulk metallic glass-forming liquid // *Nature Communications*. 2013. **4**. № 2083. P. 10–12.
115. Lin L., Ouyang H., Wang D. et al. Hydrogen storage properties of Mg–Ce–Ni nanocomposite induced from amorphous precursor with the highest Mg content // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. **37**. P. 14329–14345.

116. Wang X.-L., Almer J., Liu C. et al. In situ synchrotron study of phase transformation behaviors in bulk metallic glass by simultaneous diffraction and small angle scattering // *Phys. Rev. Lett.* 2003. **91**. P. 265501(1–9).
117. Dolan M.D., Hara S., Dave N.C. et al. Ni based amorphous materials have great potential as hydrogen purification membranes // *Sep. Purif. Technol.* 2009. **65**. P. 298–304.
118. Hono K., Ping D., Ohnuma M., Onodera H. Cu clustering and Si partitioning in the early crystallization stage of a $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ amorphous alloy // *Acta Mater.* 1999. **47**. P. 997–1006.
119. Magnone E., Jeona S., Parka J.H., Fleury E. Relationship between microstructure and hydrogen permeation properties in the multiphase $\text{Ni}_{21}\text{Ti}_{23}\text{Nb}_{56}$ alloy membranes // *J. Membr. Sci.* 2011. **384**. P. 136–141.
120. Wang Z., Ketov S., Chen C. et al. Nucleation and thermal stability of an icosahedralnanophase during the early crystallization stage in Zr–Co–Cu–Al metallic glasses // *Acta Mater.* 2017. **132**. P. 298–306.
121. Crivello J.-C., Dam B., Denys R. et al. Review of magnesium hydride-based materials: development and optimization // *Appl. Phys. A*. 2016. **122**. № 2. P. 97(1–20).
122. Kalinichenka S., Rontzsch L., Kieback B. Structural and hydrogen storage properties of melt-spun Mg–Ni–Y alloys // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. **34**. P. 7749–7755.
123. Polukhin V.A. Belyakova R.M. The specifics of the formation of Friauf cluster structures, 2D-packaging of the kagome and Laves phases during the hydrogenation of titanium alloys. Kinetics of hydrogen // *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*. 2019. **I**. № 11. P. 345–355.
124. Kissinger H.E. Reaction kinetics on differential thermal analysis // *Anal. Chem.* 1957. **29**. P. 1702–1706.
125. Belyakova R.M., Polukhin V.A. Hydrogen permeability through Nb and W alloying tantalum alloys // *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*. 2020. **I**. № 12. P. 356–369.
126. Lu Y.L., Gou M., Bai R. et al. First-principles study of hydrogen behavior in Vanadium-based binary alloy membranes for hydrogen separation // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. **42**. № 36. P. 22925–22932.
127. Polukhin V.A., Belyakova R.M., Vatolin N.A. Influence of the diffusion motion of hydrogen on the structure of iron in the crystalline, liquid, and amorphous states // *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 1987. **296**. № 3. P. 591–595.
128. Veleckis E., Edwards R.K.J. Thermodynamic properties in the systems vanadium-hydrogen, niobium-hydrogen, and tantalum-hydrogen // *Phys. Chem.* 1969. **73**. № 3. P. 683–692.
129. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Vatolin N.A. Formation of an Intermediate Order in Metallic Glasses and a Long Order in Nanocrystalline Alloys with Allowance for the Character of Binding and the Transformation of the Short Order in a Melt // *Russian Metallurgy*. 2018. **I**. № 2. P. 95–109.
130. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Galashev A.E. Classification *d*-Metal/Graphene Interfaces According to a Sorption Mechanism and the Resistance to Thermoactivated and Melting. MD Simulation // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2014. **2014**. № 8. P. 633–646.

COMPARATIVE ANALYSIS OF CHARACTERISTICS OF MEMBRANE AMORPHOUS, NANO- AND CRYSTALLINE ALLOYS

V. A. Polukhin¹, N. I. Sidorov¹, E. D. Kurbanova¹, R. M. Belyakova¹

¹*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

To date, the developed membrane and battery compositions of alloys for hydrogen power engineering meet the requirements for obtaining ultrapure hydrogen >99.999%. However, their low thermal stability and insufficient mechanical strength (plasticity, hardness) remain an urgent problem. In the presented material, the emphasis is placed on the study of the formation processes of different types of dispersed phases in matrices during cooling of melts, which determine the properties of membranes, including undesirable embrittlement – intermetallic and hydride. The elimination of problems was achieved by the formation of duplex and ternary matrix structures in the membranes, in which the content of simultaneously amorphous, nano- and quasi-crystalline dispersed phases is possible. From the elements of

the 5th group and transition metals (Cu, Ni, Fe, V, Nb, Ta + Zr, Ti, W, Mo with alloying additions Ti and Ta), various alloy compositions have been made and studied and some have shown excellent thermal stability, ductility and diffusion permeability of hydrogen during the operation of membranes.

Keywords: amorphous and nanocrystalline alloys, V, Ni, Ti, Zr, Nb, structuring, membrane gas separation, hydrogen purification, solubility, hydrogen permeability, accumulation, thermal stability, fragility, crystallization, modeling, icosahedral clusters, diffusion, nanophases, duplex structure, Laves phases

REFERENCES

1. Dawood F., Anda M., Shafiullah G.M. Hydrogen production for energy: An overview // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2020. **45**. P. 3847–3869.
2. Fontana, A.D., Sirini N., Cornaglia L.M., Tarditi A.M. Hydrogen permeation and surface properties of PdAu and PdAgAu membranes in the presence of CO, CO₂ and H₂S // *J. Membr. Sci.* 2018. **563**. P. 351–359.
3. Burkhanov G.S. Splyv palladiya dlya vodorodnoy energetiki [Palladium alloys for hydrogen power engineering] // *Zh. ros. khim. ob-va im. D.I. Mendeleeva*. 2006. № 4. P. 36–40. [In Russian].
4. Goltsov V.A. Perspektivy vodorodnoy membrannoy tekhnologii: tekhnicheskiye i rynochnyye aspekty [Prospects for hydrogen membrane technology: technical and market aspects] // *Materialy chetvortoy mezhdunarodnoy konferentsii “Platinovyie metally v sovremennoy industrii, vodorodnoy energetike i v sferakh zhizneobespecheniya budushchego “Berlin – PM’2010”*. M.: Asmi. 2010. [In Russian].
5. Goltsov V.A., Timofeev N.I. et al. Novyy splyv V-2 na osnove palladiya dlya diffuzionnykh fil'trov vodoroda [New palladium-based alloy V-2 for hydrogen diffusion filters] // *Izv. Universities. Non-ferrous metallurgy*. 1977. № 4. P. 117–120. [In Russian].
6. Dolan M.D., Viano D.M., Langley M.J., Lamb K.E. Tubular vanadium membranes for hydrogen purification // *J. Membr. Sci.* 2018. **549**. P. 306–311.
7. Mejdell A.L., Jøndahl M., Peters T.A., Bredesen R., Venvik H.J. Effects of CO and CO₂ on hydrogen permeation through a ~3 mm Pd/Ag 23 wt % membrane employed in a microchannel membrane configuration // *Sep. Purif. Technol.* 2009. **68**. P. 178–184.
8. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Vatolin N.A. Presolidification changes in the structural–dynamic characteristics of glass-forming metallic melts during deep cooling, vitrification, and hydrogenation // *Russian metallurgy*. 2019. № 8. P. 758–780.
9. Ishikawa K., Tokui S., Aoki K. Hydrogen permeation in anisotropic Nb–TiNi two phase alloys formed by forging and rolling // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2017. **42**. P. 11411–11421.
10. Kozhakhmetov S., Sidorov N., Piven V., Sipatov I., Gabis I., Arinov B. Alloys based on Group 5 metals for hydrogen purification membranes // *J. Alloys and Compounds*. 2015. **645**. P. S36–S40.
11. Baraban A., Gabis I., Kozhakhmetov S. et al. Structure and hydrogen permeability of V–15Ni alloy // *International J. Hydrogen Energy*. 2019. **44**. № 50. P. 27492–27498.
12. Busnyuk A.O. Notkin M.E., Grigoriadi I.P., et al. Termicheskaya degradatsiya palladiyevogo pokrytiya vodorodopronitsayemykh membran iz niobiya [Thermal degradation of the palladium coating of hydrogen permeable niobium membranes] // *ZHTF*. 2010. **80**. P. 117–124. [In Russian].
13. Williams E., Lavery N. Laser processing of bulk metallic glass: a review // *J. Mater. Process. Technol.* 2017. **247**. P. 73–91.
14. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Belyakova R.M., Rigmant L.K. Vliyaniye gidrirovaniya na protsessy strukturirovaniya i steklovaniya pereokhlazhdonnykh rasplavov [Effect of hydrogenation on the processes of structuring and glass transition of supercooled melts] // *Fiziko-khimicheskiye aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov: Mezhevuzovskiy sbornik. nauch. Tr. Tver’* 2018. № 10. P. 535–541. [In Russian].
15. Sarker S., Chandra D., Hirscher M. et al. Developments in the Ni–Nb–Zr Amorphous Alloy Membranes // *Appl. Phys. A* 2016. **122**. № 168. P. 1–9.
16. Fukuhara M., Umemori Y. Effect of hydrogen and cluster morphology on the electronic behavior of Ni–Nb–Zr–H glassy alloys with subnanometer-sized icosahedral Zr₅Ni₅Nb₃ clusters // *The European Physical J.* 2013. **67**. P. 40–49.
17. Palumbo O., Trequattrini F., Pal N. et al. Hydrogen absorption properties of amorphous (Ni_{0.6}Nb_{0.4–y}Ta_y)_{100–x}Zr_x membranes // *Prog. Nat. Sci.* 2017. **27**. P. 126–131.

18. Nayebossadri S., Greenwood C.J., Speight J.D. Thermal and structural stability of Zr-based amorphous thin films for potential application in hydrogen purification // *Sep. Purif. Technol.* 2017. **187**. P. 173–183.
19. Luo W.M., Ishikawa K., Aoki K. Highly hydrogen permeable Nb–Ti–Co hypereutectic alloys containing much primary BCC-(Nb, Ti) phase // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2012. **37**. P. 12793–12797.
20. Hara S., Hatakeyma N., Itoh N., Kimura H.M., Inoue A. Hydrogen permeation through palladium-coated amorphous Zr–M–Ni (M = Ti, Hf) alloy membranes // *Desalination.* 2002. **144**. P. 115–120.
21. Hatano Y., Watanabe K., Livshits A., Busnyuk A., Alimov V., Nakamura Y., Hashizume K. Effects of bulk impurity concentration on the reactivity of metal surface: sticking of hydrogen molecules and atoms to polycrystalline Nb containing oxygen // *J. Chem. Phys.* 2007. **127**. P. 204707(1–13).
22. Yang J.Y., Nishimura C., Komaki M. Hydrogen permeation of Pd₆₀Cu₄₀ alloy covered V–15Ni composite membrane in mixed gases containing H₂S // *J. Membr. Sci.* 2008. **309**. P. 246–250.
23. Barca G.M.J., Bertoni C., Carrington L. Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system. // *J. Chem. Phys.* 2020. **152**. P. 154102(1–26).
24. Liu D.M., Li X.Z., Geng H.Y. et al. Development of Nb₃₅Mo₅Ti₃₀Ni₃₀ alloy membrane for hydrogen separation applications. // *J. Membr. Sci.* **553**. P. 171–179.
25. Suzuki A., Yukawa H., Ijiri S. et al. Effects on Hydrogen Solubility and Hydrogen Permeability for V-Based Alloy Membranes. // *Materials Transaction.* 2015. **56**. № 10. P. 1688–1692.
26. Belyakova R.M., Polukhin V.A., Rigmant L.K. Effect of Hydrogen on the Interatomic Interactions of Elements in Metal Alloys and the Physicochemical Properties of the Related Articles // *Russian Metallurgy.* 2020. № 8. P. 859–869.
27. Galashev, A.E., Polukhin, V.A. Computer-assisted study of silver absorption by porous silicon dioxide nanoparticles // *Colloid Journal.* **73**. I. № 6. P. 761–767.
28. Polukhin V.A., Belyakov R.M. Spetsifika formirovaniya klasternykh struktur Friaufa, 2D–upakovok kagome i faz Lavesa pri gidrirovanii splavov titana. Kinetika vodoroda [The specificity of the formation of Friauf cluster structures, 2D-packings of kagome and Laves phases during the hydrogenation of titanium alloys. Hydrogen kinetics] // *Fiziko-khimicheskiye aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov. Tver'.* 2019. № 11. P. 345–355. [In Russian].
29. Williams E., Lavery N. Laser processing of bulk metallic glass: a review // *J. Mater. Process. Technol.* 2017. **247**. P. 73–91.
30. Yan E.H., Huang H.R., Min R.N. et al. Effect of Pd overlayer and mixed gases on hydrogen permeation of Pd/Nb₃₀Hf₃₅Co₃₅/Pd composite membranes // *Int. J. Hydrog. Energy* 2018. **43**. № 31. P. 14466–14477.
31. Paglieri S.N., Pal N.K., Dolan M.D. et al. Hydrogen permeability, thermal stability and hydrogen embrittlement of Ni–Nb–Zr and Ni–Nb–Ta–Zr amorphous alloy membranes // *J. Membr. Sci.* 2011. **378**. № 1–2. P. 42–50.
32. Jiang P., Sun B., Wang H. et al. Effect of partial Ni substitution in V₈₅Ni₁₅ by Ti on microstructure, mechanical properties and hydrogen permeability of V-based BCC alloy membranes // *Mater. Res. Express.* 2020. **7**. P.066505(1–11).
33. Belyakova R.M., Polukhin V.A.. Hydrogen permeability through tantalum alloys allowed with Nb and W. Physical and chemical aspects of the study of clusters nanostructures and nanomaterials. 2020. **I. 12**. P.356–369.
34. Xing W., Kalidindi A.R., Schuh C.A. Preferred nanocrystalline configurations in ternary and multicomponent alloys // *Scripta Materialia.* 2017. **127**. P. 136–140.
35. Robina A., Bechthold P., Juan A. et al. Hydrogen storage in Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.5-x}V_x)₂ laves phase, with x = 0.0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5. A theoretical approach // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018. **43**. P. 16085–16091.
36. Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y. 13-Design of group 5 metal-based alloy membranes with high hydrogen permeability and strong resistance to hydrogen embrittlement // *Adv. Hydrog. Prod. Storage Distrib.* 2014. P. 341–367.
37. Belyakova R.M., Piven' V.A., Cidorov N.I., Polukhin V.A. Vliyaniye gidridov na mezhatomnyye vzaimodeystviya i kharakteristiki legirovannykh membrannykh splavov na osnove Ti–H, Ti–V–Ni [Influence of hydrides on interatomic interactions and characteristics of alloyed membrane alloys based on Ti–H, Ti–V–Ni] // *Fiziko-khimicheskiye aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov. Tver'. Mezhvuz. Sb. nauch. tr.* 2019. № **11**. P. 74–85. [In Russian].
38. Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y. Ta–W Alloy for hydrogen permeable membranes // *Materials Transactions.* 2011. **52**. № 4. P. 610–613.

39. Gebert A, Gostin P.F., Schultz L. Effect of surface finishing of a Zr-based bulk metallic glass on its corrosion behavior // *Corrosion Science*. 2010. **52**. № 5. P. 1711–1720.
40. Kovneristy Yu.K. Bulk amorphous metallic alloys. Published “Nauka”. 1999.
41. Suryanarayana C., Inoue A. Bulk Metallic Glasses. Technology & Engineering. Second Edition. CRC Press. Taylor&Francis. 2017.
42. Yin H., Lind M.L. The hydrogen permeability of Cu–Zr binary amorphous metallic membranes and the importance of thermal stability // *J. Membrane Science* 2015. **489**. № 9. P. 264–269.
43. Starodubtsev Yu.N., Belozherov V.Ya. Magnitnyye svoystva amorfnykh i nanokristallicheskih splavov [Magnetic properties of amorphous and nanocrystalline alloys]. Yekaterinburg. Publishing house Ural. State Technical University, 2002. [In Russian].
44. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Belyakova R.M. Vodorodopronitsayemost’ amorfnykh, nano- i kristallicheskih splavov na osnove zheleza i nikelya [Hydrogen permeability of amorphous, nano- and crystalline alloys based on iron and nickel] // *Fiziko-khimicheskiye aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov. Tver’*. 2020. № 12. P. 457–473. [In Russian].
45. Xing W., Kube W.S., Kalidindi A.R. et al. Stability of ternary nanocrystalline alloys in the Pt–Pd–Au systems // *Scripta Materialia*. 2019. **8**. P.100449(1–24).
46. Pan Z., Rupert T.J. Formation of ordered and disordered interfacial films in immiscible metal alloys // *Scripta Materialia*. 2017. **130**. P. 91–95.
47. Zhang K., Dice B., Liu Y. et al. On the origin of multi-component bulk metallic glasses: Atomic size mismatches and de-mixing // *J. Chemical Physics*. 2015. **143**. № 5. P. 054501(1–11).
48. Polukhin V.A., Vatolin N.A. Modelirovaniye amorfnykh metallov [Modeling amorphous metals]. M.: Nauka. 1985. [In Russian].
49. Belyakova R.M., Polukhin V.A., Sidorov N.I. Formation of the Structure and the Properties of multicomponent iron-based alloys as a function of hydrogenated melt solidification conditions // *Russian metallurgy*. 2019. № 2. P. 108–115.
50. Belyakova, R.M., Polukhin V.A., Rigmant L.K. Effect of hydrogen on the interatomic interactions of elements in metal alloys and the physicochemical properties of the related articles // *Russian Metallurgy*. 2020. № 8. P. 859–869.
51. Polukhin V.A., Pastukhov E.A., Sidorov N.I. Structure of alloys $Pd_{11-x}Si_x$, $Fe_{1-x}P_x$ in liquid and amorphous states // *Physics of Metals and Metallography*. 1984. **57**. № 3.P. 176–179.
52. Pastukhov E.A., Sidorov N.I., Polukhin V.A., Chentsov V.P. Short order and transport in amorphous palladium materials // *Deffect and Diffusium Forum*. 2009. **283–286**. P. 149–154.
53. Polukhin V.A., Vatolin N.A. Modelirovaniye razuporyadochennykh i nanostrukturirovannykh faz [Simulation of disordered and nanostructured phases]. Izd-vo UrO RAN. Yekaterinburg, 2011. [In Russian].
54. Vatolin N.A., Polukhin V.A., Belyakova R.M., Pastukhov E.A. Simulation of the influence of hydrogen on the structural properties of amorphous iron // *Materials Science and Engineering*. 1988. **99**. I. № 1–2. P. 551–554.
55. Vatolin N.A., Ukhov V.F., Gelchinsky B.R. et al. Mezhchastichnyye vzaimodeystviya v zhidkikh metallakh [Interparticle interactions in liquid metals]. M.: Nauka. [In Russian].
56. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // *Phys. Rev.* 1993. **B 48**. № 7. P. 22–33.
57. Fagundes L.G.S., Torres L.F.L., Dos Santos D.S. Hydrogen diffusivity and solubility in a Fe-based amorphous metallic alloys // *J. Alloys and Compounds*. 2009. **483**. № 1–2. P. 540–543.
58. Ribeiro M., Lemus L.F., Dos Santos D.S. Hydrogen gas permeation through amorphous and partially crystallized $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$ // *Mat. Res.* 2012. **15**. № 5. P. 818–820.
59. Evard E.A., Sidorov N.I., Gabis I.E. Hydrogen permeability of amorphous and recrystallized iron alloys // *Technical Physics*. 2000. **45**. № 3. P. 377–379.
60. Chiang W., Yeh W., Wu J. Hydrogen permeation in $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$ and $Fe_{81}B_{13.5}Si_{3.5}C_2$ amorphous alloys // *Materials Letters*. 2005. **59**. P. 19–20.
61. Shariq A., Al-Kassab T., Kirchheim R. Studying nearest neighbor correlations by atom probe tomography (APT) in metallic glasses as exemplified for the $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ glassy ribbons // *J. Alloys and Compounds*. 2012. **512**. № 1. P. 270–277.
62. Du S.W., Ramanujan R.V. Crystallization and magnetic properties of $Fe_{40}Ni_{38}B_{18}Mo_4$ amorphous alloy // *J. Non-Crystalline Solids*. 2005. **351**. № 37–39. P. 3105–3113.
63. Robertson I.M., Sofnis P., Nagao A. et al. Hydrogen embrittlement under stress // *Metall. Mater. Trans.* 2015. **B46**. № 3. P. 1085–1103.

64. Polukhin V., Belyakova R.M., Rigmant L.K. Spatial arrangement of the fragmented phases in nanostructured 3d metal alloys during a change in the melt composition and cooling conditions // Russian Metallurgy. 2010. **2010**. № 8. P. 681–698.
65. Barca G.M.J., Bertoni C., Carrington L. Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system // J. Chem. Phys. 2020. **152**. P. 154102(1–26).
66. Yu H.-B., Richert Yu. R., Samwer K. Structural rearrangements governing Johari-Goldstein relaxations in metallic glasses // Sci. Adv. 2017. **3**. № 11. P. 1701577(1–6).
67. Shimono M., Onodera H. Dynamics and Geometry of Icosahedral Order in Liquid and Glassy Phases of Metallic Glasses // Metals. 2015. № 5. P. 1163–1187.
68. Mendeleev M.I., Kramer M.J. Reliability of methods of computer simulation of structure of amorphous alloys // J. Appl. Phys. 2010. **107**. № 7. P. 073505(1–5).
69. Fan Y., Ivashita T. Crossover from Localized to Cascade Relaxations in Metallic Glasses // Phys. Rev. Lett. 2016. **115**. № 4. P. 045501(1–5).
70. Schmitt Z., Nicola T., Gallino I. et al. High temperature melt viscosity and fragile to strong transition in Zr–Cu–Ni–Al–Nb(Ti) and Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈ bulk metallic glasses // Acta. Mater. 2012. № 60. P. 4712–4719.
71. Stolpe M., Jonas I., Wei S. et al. Structural changes during a liquid-liquid transition in the deeply under-cooled Zr_{58.5}Cu_{15.6}Ni_{12.8}Al_{10.3}Nb_{2.8} bulk metallic glass forming melt // Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. 2016. № 93. P. 014201(1–7).
72. Turchanin M.A., Agrava P.G., Abdulov A.R. Thermodynamic assessment of the Cu–Ti–Zr system. II. Cu Zr and Ti Zr systems // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2008. № 47. P. 7–8.
73. Sarker S., Isheim D., King G. et al. Icosahedra clustering and short range order in Ni–Nb–Zr amorphous membranes // Scientific Report. 2018. **8**. № 4. P. 6084(1–13).
74. Ding Q., Cheng Y., Ma E. Full icosahedra dominate local order in Cu₆₄Zr₃₄ metallic glass and supercooled liquid // Acta Mater. 2014. № 69. P. 343–354.
75. Shen Y.T., Kim T.H., Gangopadhy A.K., Kelton K.F. Icosahedral order, frustration, and the glass transition: Evidence from time dependent nucleation and supercooled liquid structure studies // Phys. Rev. Lett. 2009. № 102. P. 057801(1–5).
76. Pauly S., Das J., Mattern N., Kim D.H., Eckert J. Phase formation and thermal stability in Cu–Zr–Ti (Al) metallic glasses // Intermetallics 2009. **17**. № 6. P. 453–462.
77. Kim S., Chandra D., Pal N.K. et al. Hydrogen permeability and crystallization kinetics in amorphous Ni–Nb–Zr alloys // International J. Hydrogen Energy. 2012. **37**. № 4. P. 3904–3913.
78. Bendert J.C., Blodgett M.E., Gangopadhyay A.K., Kelto K.F. Measurements of volume, thermal expansion, and specific heat in Zr₅₇Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al₁₀Nb₅ and Zr_{58.5}Cu_{15.6}Ni_{12.8}Al_{10.3}Nb_{2.8} liquids and glasses // Applied Physics Letters. 2013. **102**. № 21. P. 211913(1–5).
79. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Belyakova R.M., Rigmant L.K. The effect of hydrogenation on the processes of structuring and vitrification of supercooled melts // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. 2018. **I**. № 9. P. 345–355.
80. Polukhin V.A., Kurbanova E. D., Belyakova R.M. Hydrogenation of deeply cooled melts as an effective method for amorphization and control of the structure of alloys based on *d*-melts // Metal science and heat treatment. 2021. **63**. № 1–2. P. 3–10.
81. Polukhin V.A., Dzugutov M.M. Statistical analysis of the structure geometry of the dynamic molecular model of amorphous and liquid hydrogen // Physics of Metals and Metallography 1981. **51**. P. 50–54.
82. Polukhin V.A. Modelirovaniye nanostrukturny i prekusornykh sostoyaniy [Modeling of nanostructure and tasteful states]. Yekateringburg: Ural Branch of the RAS. 2004. [In Russian].
83. Park K.-W., Ahn J.-P., Seok H.-K., Kim Y.-C. Relationship between activation energy for hydrogen permeation and hydrogen permeation properties of amorphous Cu₅₀Zr₅₀ and Cu₆₅Zr₃₅ membranes // Intermetallics. 2011. **19**. № 12. P. 1887–1890.
84. Ge L., Hui X., Wang E.R. et al. Prediction of the glass forming ability in Cu–Zr binary and Cu–Zr–Ti ternary alloys // Intermetallics. 2008. **16**. № 1. P. 27–33.
85. Yan E.N., Huang H.R., Sun S. et al. Development of Nb–Ti–Co for high performance hydrogen separating membrane // J. Membrane Science. 2018. **565**. P. 411–424.
86. Jayalakshmi S., Choi Y.G., Kim Y.C. et al. Hydrogenation properties of Ni–Nb–Zr–Ta amorphous ribbons // Intermetallics 2010. **18**. I. № 10. P. 1988–1993.
87. Sahu B.P., Sarangi C.K., Mitra R. Effect of Zr content on structure property relations of Ni–Zr alloy thin films with mixed nanocrystalline and amorphous structure // Thin Solid Films. 2018. **660**. № 8. P. 31–45.

88. Ishikawa K., Seki Y., Kita K. et al. Hydrogen permeation in rapidly quenched amorphous and crystallized Nb₂₀Ti₄₀Ni₄₀ alloy ribbons // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2011. **36**. P. 1784–1792.
89. Li F.C., Liu T., Zhang J.Y. Amorphous-nanocrystalline alloys: fabrication, properties, and applications // *Materials Today Advances*. 2019. **4**. P. 100027(1–20).
90. Nayeboassadri S., Greenwood C.J., Speight J.D. Thermal and structural stability of Zr-based amorphous thin films for potential application in hydrogen purification // *Sep. Purif. Technol.* 2017. **187**. P. 173–183.
91. Yamaura S., Inoue A. Effect of surface coating element on hydrogen permeability of melt-spun Ni₄₀Nb₂₀Ta₅Zr₃₀Co₅ amorphous alloy // *J. Membr. Sci.* 2010. **349**. P. 138–144.
92. Hara S., Hatakeyama N., Itoh N. et al. Hydrogen permeation through amorphous-Zr_{36-x}Hf_xNi₆₄-alloy // *J. Membr. Sci.* 2003. **211**. I. № 2. P. 149–156.
93. Jayalakshmi S., Vasantha V.S., Fleury E., Gupta M. Characteristics of Ni–Nb-based metallic amorphous alloys for hydrogen-related energy applications // *Applied Energy*. 2012. **90**. I. № 1. P. 94–99.
94. Chernyayeva T.P., Ostapov A.V. Vodorod v tsirkonii [Hydrogen in zirconium] // *VANT*. 2013. **5**. № 87. P. 16–32. [In Russian].
95. Lennard-Jones J.E. Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces // *Transactions of the Faraday Society*. 1932. **28**. P. 333–359.
96. Pundt A., Kirheim R. Hydrogen in metals: microstructural aspects // *Annu. Rev. Matter. Res.* 2006. **36**. № 1. P. 555–608.
97. Yamaura S., Shimpo Y., Okouchi H. et al. Hydrogen Permeation Characteristics of Melt-Spun Ni–Nb–Zr. *Materials Transactions// The Japan Institute of Metals*. 2003. **44**. 9. 2003. P. 1885–1890.
98. Alimov V.N., Busnyuk A.O., Notkin M.E. et al. Hydrogen transport through V–Pd alloy membranes: hydrogen solution, permeation and diffusion // *J. Membr. Sci.* 2015. **481**. P. 54–62.
99. She Y., Emerson S.C., Magdefrau N.J. et al. Hydrogen permeability of sulfur tolerant Pd–Cu alloy membranes // *J. Membr. Sci.* 2014. **452**. P. 203–211.
100. Ishikawa K., Watanabe S., Aoki K. Microstructure and hydrogen permeability in Nb–Ti–Fe alloys // *J. Alloy. Compd.* 2013. **566**. P. 68–72.
101. Suzuki A., Yukawa H. A Review for Consistent Analysis of Hydrogen Permeability through Dense Metallic Membranes // *J. Membr. Sci.* 2020. **10**. № 6. P. E120(1–22).
102. Liang X., Li X., Nagaumi H. et al. Degradation of Pd/Nb₃₀Ti₃₅Co₃₅/Pd hydrogen permeable membrane: A numerical description // *J. Membrane Science*. 2020. **601**. P. 117922(1–9).
103. Wang Q., Yang Y., Jiang H., Liu C., Ruan H., Lu J. Superior tensile ductility in bulk metallic glass with gradient amorphous structure // *Sci. Rep.* 2014. **4**. P. 47–57.
104. Ichitsubo T., Matsubara E. Structural instability of metallic glasses under radio-frequency-ultrasonic perturbation and its correlation with glass-to-crystal transition of less-stable metallic glasses // *J. Chem. Phys.* 2006. **125**. P. 154502(1–11).
105. Boucharat N., Hebert R., Rosner H., Valiev R. Nanocrystallization of amorphous Al₈₈Y₇Fe₅ alloy induced by plastic deformation // *Scr. Mater.* 2005. **53**. P. 823–828.
106. He Y., Shiflet G., Poon S. Ball milling-induced nanocrystal formation in aluminum-based metallic glasses // *Acta Metall. Mater.* 1995. **43**. P. 83–91.
107. Alimov V.N., Busnyuk A.O., Notkin M.E., Livshits A.I. Pd–V–Pd composite membranes: Hydrogen transport in a widepressure range and mechanical stability // *J. Membrane Science*. 2014. **457**. P. 103–112.
108. Song G., Dolan M.D., Kellam M.E. et al. V–Ni–Ti multi-phase alloy membranes for hydrogen purification // *J. Alloys and Compounds*. 2011. **509**. I. № 38. P. 9322–9328.
109. Ding H.Y., Zhang W., Yamaura S.I., Yao K.F. Hydrogen Permeable Nb-Based Amorphous Alloys with High Thermal Stability // *Materials Transactions*. 2013. **54**. № 8. P. 1330–1334.
110. Ozaki T., Zhang Y., Komaki M., Nishimura C. Hydrogen permeation characteristics of V–Ni–Al alloys // *International J. Hydrogen Energy*. 2003. **28**. I. № 11. P. 1229–1235.
111. Tosti S. Overview of Pd based membranes for producing pure hydrogen and state of art at ENEA laboratories // *International J. Hydrogen Energy*. 2010. **35**. I. № 22. P. 12650–12659.
112. Dai X.D., Li J.H., Guo H.B., Liu B.X. Glass-forming region of the Ni–Nb–Ta ternary metal system determined directly from *n*-body potential through molecular dynamics simulations // *J. Materials Research*. 2009. **24**. I. № 5. P. 1815–1819.
113. Fan J., Chen A., Fu M. et al. A novel structural gradient metallic glass composite with enhanced mechanical properties // *Scr. Mater.* 2009. **61**. P. 608–611.

114. Wei S., Yang F., Bednarcik J. et al. Liquid-liquid transition in a strong bulk metallic glass-forming liquid // *Nature Communications*. 2013. **4**. № 2083. P. 10–12.
115. Lin L., Ouyang H., Wang D. et al. Hydrogen storage properties of Mg–Ce–Ni nanocomposite induced from amorphous precursor with the highest Mg content // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. **37**. P. 14329–14345.
116. Wang X.-L., Almer J., Liu C. et al. In situ synchrotron study of phase transformation behaviors in bulk metallic glass by simultaneous diffraction and small angle scattering // *Phys. Rev. Lett.* 2003. **91**. P. 265501(1–9).
117. Dolan M.D., Hara S., Dave N.C. et al. Ni based amorphous materials have great potential as hydrogen purification membranes // *Sep. Purif. Technol.* 2009. **65**. P. 298–304.
118. Hono K., Ping D., Ohnuma M., Onodera H. Cu clustering and Si partitioning in the early crystallization stage of a Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Nb₃Cu₁ amorphous alloy // *Acta Mater.* 1999. **47**. P. 997–1006.
119. Magnone E., Jeona S., Parka J.H., Fleury E. Relationship between microstructure and hydrogen permeation properties in the multiphase Ni₂₁Ti₂₃Nb₅₆ alloy membranes // *J. Membr. Sci.* 2011. **384**. P. 136–141.
120. Wang Z., Ketov S., Chen C. et al. Nucleation and thermal stability of an icosahedralnanophase during the early crystallization stage in Zr–Co–Cu–Al metallic glasses // *Acta Mater.* 2017. **132**. P. 298–306.
121. Crivello J.-C., Dam B., Denys R. et al. Review of magnesium hydride-based materials: development and optimization // *Appl. Phys. A*. 2016. **122**. № 2. P. 97(1–20).
122. Kalinichenka S., Rontzsch L., Kieback B. Structural and hydrogen storage properties of melt-spun Mg–Ni–Y alloys // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. **34**. P. 7749–7755.
123. Polukhin V.A. Belyakova R.M. The specifics of the formation of Friauf cluster structures, 2D-packaging of the kagome and Laves phases during the hydrogenation of titanium alloys. Kinetics of hydrogen // *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*. 2019. **I**. № 11. P. 345–355.
124. Kissinger H.E. Reaction kinetics on differential thermal analysis // *Anal. Chem.* 1957. **29**. P. 1702–1706.
125. Belyakova R.M., Polukhin V.A. Hydrogen permeability through Nb and W alloying tantalum alloys // *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*. 2020. **I**. № 12. P. 356–369.
126. Lu Y.L., Gou M., Bai R. et al. First-principles study of hydrogen behavior in Vanadium-based binary alloy membranes for hydrogen separation // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. **42**. № 36. P. 22925–22932.
127. Polukhin V.A., Belyakova R.M., Vatolin N.A. Influence of the diffusion motion of hydrogen on the structure of iron in the crystalline, liquid, and amorphous states // *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 1987. **296**. № 3. P. 591–595.
128. Veleckis E., Edwards R.K.J. Thermodynamic properties in the systems vanadium-hydrogen, niobium-hydrogen, and tantalum-hydrogen // *Phys. Chem.* 1969. **73**. № 3. P. 683–692.
129. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Vatolin N.A. Formation of an Intermediate Order in Metallic Glasses and a Long Order in Nanocrystalline Alloys with Allowance for the Character of Binding and the Transformation of the Short Order in a Melt // *Russian Metallurgy*. 2018. **I**. № 2. P. 95–109.
130. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Galashev A.E. Classification *d*-Metal/Graphene Interfaces According to a Sorption Mechanism and the Resistance to Thermoactivated and Melting. MD Simulation // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2014. **2014**. 8. P. 633646.