

УДК 544.022.22:[546.3-14:546.3-161]

МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ Nb–Ni И V–Ni ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХЧИСТОГО ВОДОРОДА

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

^аИнститут Металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: kurbelya@mail.ru

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

Поступила в редакцию 03.11.2021 г.

После доработки 15.11.2021 г.

Принята к публикации 22.11.2021 г.

Мембранное выделение сверхчистого водорода сейчас считается одной из наиболее эффективных технологий, во многом благодаря альтернативной замене дорогих мембранных сплавов Pd–Ag более дешевыми на основе ОЦК-металлов 5 группы (VB: V, Nb, Ta и др.) с аморфной, нанокристаллической структурой с проницаемостью, превосходящей таковую сплавов палладия с ГЦК-структурой. Однако водородоселективные мембранные сплавы из ОЦК-металлов Co, V, Cr, Ta, Nb, хотя и демонстрируют очень высокую водородопроницаемость, но подвержены хрупкому разрушению из-за чрезмерного поглощения водорода. Проведен сравнительный анализ кинетики водорода в легированных титаном мембранных бинарных сплавах Nb–Ni и V–Ni, по таким критериям, как прочностные характеристики, термостабильность и устойчивость к водородному охрупчиванию. Растворение Ni и Ti в фазах ниобия и ванадия повышает критическую температуру образования β-гидридов от 473 до 673 К. Кроме того, соединения Ni–Ti и NiTi₂ стабилизируют матричную структуру мембранных сплавов и предотвращают гидридообразование.

Ключевые слова: мембранные сплавы, легирование, ниобий–титан–никель, ванадий–титан–никель, матричная микроструктура, гидрирование, абсорбция, диффузия, водородопроницаемость, фазообразования, гидриды Me–H, охрупчивание, дуплексная структура

DOI: 10.31857/S0235010622020025

ВВЕДЕНИЕ

Водородная технология – бурно развивающаяся отрасль, которая включает применение специальных сплавов как для мембранной очистки водорода, так и сплавов его хранения с последующей химической электрогенерацией. Использование водорода, как энергоносителя и электрогенерирующего элемента, позволяет решить также и планетарную проблему парникового эффекта, и региональные экологические проблемы. Получение сверхчистого водорода также важно для развития высокотехнологичных научных направлений – синергетики, спин-поляризованных материалов, помимо разработки водородных электрогенераторов и электродвигателей для транспорта. Наиболее эффективными из них являются мембранные сплавы на основе палладия (Pd–Ag, легированные Y, Au, Sc, In, Ru и др.), разработанные еще в 60-е г. [1]. Однако развитие “зеленой” водородной энергетики требует разработки и более дешевых мембранных сплавов. К тому же, как оказалось, в зависимости от условий применения мембран на основе Pd они также подвержены водородному охрупчиванию, что снижа-

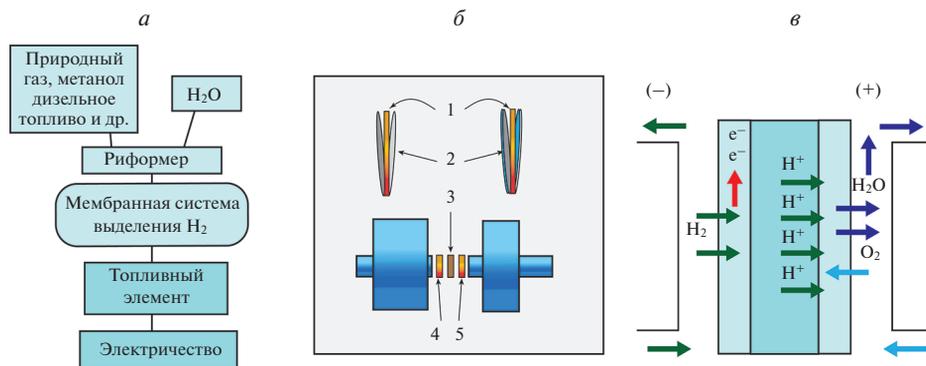


Рис. 1. Реформинг природных газов и других источников углеводородных видов топлива (а); модуль мембранной очистки (б); принцип действия водородного электрогенератора и реакция окисления водорода: $2\text{H}_2 \rightarrow (4\text{H}^+ + 4\text{e}^-) + \text{H}_2\text{O} (2\text{H}^+ + 2\text{e}^-)$ (в).

ет их производительность. Поэтому в последние годы были предприняты большие усилия в исследовании сплавов для разделения газов и получения сверхчистого водорода [2–8], альтернативных палладию. Это прежде всего сплавы на основе металлов 5 группы и переходных металлов с приемлемыми кинетическими, прочностными характеристиками и высокой селективностью. Так что некоторые альтернативные сплавы (на основе: Cu, Ni, V, Nb, Zr и Ti) действительно демонстрируют проницаемость, сравнимую и даже превышающую проницаемость, которую показывают материалы на основе Pd [1, 9–11].

Формирование фазово-структурных композиций мембранных сплавов

Мембранное выделение сверхчистого водорода в настоящее время рассматривается как наиболее эффективная технология (рис. 1) с применением и других альтернативных бинарных и тройных сплавов той же группы металлов (V, Nb, Ta и др.) с аморфной, нанокристаллической и кристаллической открытой структурой ОЦК (коэффициент упаковки $\eta = 0.68$), имеющих проницаемость, превосходящую таковую в палладиевых сплавах с ГЦК-структурой ($\eta = 0.74$). Так, добавление 15 ат. % никеля к ниобию и ванадию ($\text{Nb}_{85}\text{Ni}_{15}$ и $\text{V}_{85}\text{Ni}_{15}$ (ат. %) [7–10]) увеличивает сопротивление охрупчиванию этого сплава и поддерживает более высокую проницаемость, чем дорогостоящие мембраны из сплава Pd–Ag [1]. Во избежание водородного и интерметаллидного охрупчивания эффективным является микроструктурирование с формированием дуплексных структур и легирование элементами Ti, Mo, W, Hf, Ni [5, 9].

Элементы 5 группы Nb, V и Ta обладают высокой проницаемостью водорода по сравнению с палладием и его сплавами. Однако они подвержены водородному охрупчиванию, приводящему к быстрому разрушению и растрескиванию мембран. Поэтому предпринимаются усилия по созданию на их основе комплексных легированных сплавов в разных конденсированных состояниях в зависимости от их химического состава. С применением компьютерного моделирования нами проведены исследования влияния водорода на термодинамику и кинетику формирования структурных фазовых фрагментов при плавлении и кристаллизации легированных титаном бинарных сплавов Nb–Ni и V–Ni. Моделирование включало отслеживание формирования кластерообразований и фазовых композиций с изменяющимся содержанием в них водорода, его проницаемости и выделения.

Сплавы Nb–Ni и V–Ni в аморфных состояниях более устойчивы к водородному охрупчиванию, в сравнении с их кристаллическими аналогами со структурами ОЦК- α и ОЦТ- β из-за гидридообразования при достижении некоторой высокой концентрации водорода. Однако при легировании таких кристаллических сплавов элементами Ti, W и Mo в определенных концентрациях возможно не только интерметаллидное охрупчивание, но и ингибирование гидридообразования при условии формирования определенных фаз, к примеру, формирования при кристаллизации эвтектических фаз в системах Nb–Ti–Ni и V–Ti–Ni, элементы в которых взяты в определенном соотношении [8–10]. Поэтому аморфные тройные сплавы, как и их нано- и кристаллические аналоги представляются перспективными для применения в качестве водородоселективных мембран. Так в кристаллических и нанокристаллических сплавах формируются высокопроницаемые водородом твердые растворы ниобия и ванадия с присутствием междоузельных соединений Ni–Ti. Предполагается, что именно соединения NiTi и NiTi₂ действительно стабилизируют нано- и кристаллические сплавы от хрупкого разрушения при гидрировании кристаллических сплавов Nb₃₉Ti₃₁Ni₃₀ [9] и V₇₀Ti₁₅Ni₁₅, как ранее было выявлено с применением рентгенографии, а также механическими испытаниями [10]. В этих исследованиях в тройных сплавах с заданными концентрациями растворенного водорода фиксировалось вызванное гидрированием тепловое расширение, идентифицировались разные типы основных фаз, наблюдались фазовые переходы и даже возможное образование гидридов (ОЦК, ОЦК + ОЦТ, ОЦТ + ОЦТ) при неконтролируемом охлаждении сплавов от 400 до 30 К. Растворение Ni и Ti в фазах ниобия и ванадия и повышает критическую температуру образования β -гидридов с 200 до 400 К. Кроме того, образуемые соединения NiTi и NiTi₂ стабилизируют структуру мембранных сплавов с блокированием как гидридообразования, так и нежелательных интерметаллидных изменений матричной микроструктуры.

1. АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕМБРАННЫХ СПЛАВОВ. МОДЕЛИРОВАНИЕ

Постановка эксперимента, и атомистическое моделирование с контролем термодинамических условий растворимости водорода, его процентного содержания, кинетической интенсивности диффузии D_H и проницаемости Φ определяет интегральную результативность выделения водорода – его потока J_H . Так что поток в единицу времени представлен произведением диффузии D_H на проницаемость Φ : $J_H = D_H \cdot \Phi$. Для понимания происходящих процессов при фазово-структурных переформированиях (в том числе и аморфных) в изменяющихся состояниях металлических систем необходимы дальнейшие углубленные исследования. Сплавы на основе элементов 5 группы с матричными структурами, включающими ОЦК фазы, наиболее приемлемы для изготовления высокоэффективных мембран, среди которых перспективными являются сплавы Nb–Ni–Ti и V–Ni–Ti, последовательно изучаемые нами [9, 10]. Исследована кинетика водорода в легированных титаном мембранных бинарных сплавов Nb–Ni и V–Ni, а также прочностные характеристики, термостабильность и устойчивость к водородному охрупчиванию. Оба эти сплава отличают высокие коэффициенты диффузии и высокая проницаемость для водорода, которая имеет более высокие значения, чем у сплавов Pd. Проведен также теоретический анализ характеристик водородопроницаемости, растворимости и диффузии для мембранных сплавов, химически идентичных сплавам на основе Nb в разных конденсированных состояниях – аморфном, нанокристаллическом и кристаллическом. Сам механизм проникновения водорода сквозь мембранный сплав представлен схематически на рис. 2.

Так водородоселективные мембраны, полученные из объемно-центрированных кубических сплавов, хотя и обладают высокой водородопроницаемостью, однако под-

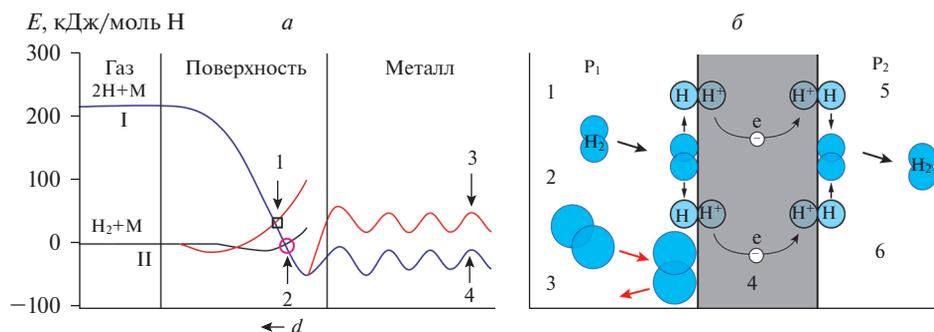


Рис. 2. Схематическое представление изменения потенциальной энергии (E) в зависимости от расстояния d H_2 в процессе атомизации молекулы и проникновения в мембранный сплав – эндотермической реакции (а) [27], а также химический процесс адсорбции, диссоциации $H_2 \rightarrow H + H$, частичной коллективизации электронной плотности атомов водорода с приобретением положительности заряда “раздетости” атома $H \rightarrow H^{-\delta}$, $\delta < 1e^{-1}$; десорбции и образования молекул $H + H \rightarrow H_2$ (б).

вержены растрескиванию из-за гидридного охрупчивания в связи с чрезмерным поглощением водорода. Решение этой проблемы состоит в подборе легирующих элементов для этих сплавов. Первое место среди наиболее подходящих элементов занимают металлы Ti, W, Mo и Zr. Таким образом, проблема использования дорогих сплавов на основе Pd успешно решается разработкой альтернативных сплавов на основе Nb и V [9, 10].

В настоящее время все же наиболее перспективными сплавами являются легируемые титаном бинарные сплавы на основе 5 группы Nb–Ti–Ni [9], Nb–Ti–Co [11], V–Ti–Ni [10], обладающие высокой устойчивостью к водородному охрупчиванию в интервале температур 523–673 К при обязательном контроле охлаждения. Для этих сплавов характерна дуальная микроструктура, представленная первичными фазами ОЦК-Nb/V/Ta и очень важными вторичными эвтектическими фазами B2-TiNi/TiCo, удачно блокирующими гидридообразование. Концентрации элементов тщательно выверены с особенностями для каждого отдельного сплава таким образом, чтобы соблюсти баланс: отличной проницаемости и блокирования, интерметаллидной хрупкости сплавов и гидридообразования, также вызывающего охрупчивание и разрушение мембран во время селективного процесса водородной очистки. Во всех случаях мембранного разделения со снижением температуры даже на 50–90 К во время процесса существенно снижается и поток водорода [3–5].

Влияние водорода на фазово-структурные переформирования металлических систем в расплавах с аморфной и кристаллической структурами исследовано экспериментально и молекулярно-динамическим методом со статистико-геометрическим анализом модельных структур и построением многогранников Вороного и Делоне [4, 12, 13]. Расчеты многочастичных потенциалов проводились на основе методик [4, 14] с учетом прямых и перекрестных взаимодействий атомов бинарных и тройных систем, а также влияния электронной плотности. Для тройных систем определены шесть групп потенциальных параметров сплавов Nb–Ni–Ti и V–Ni–Ti: прямых взаимодействий Nb–Ni, V–V, Ni–Ni, Ti–Ti и перекрестных Ti–Ni, Ti–Nb, Nb–Ni, а также Ti–V и V–Ni. Для учета ковалентных гибридных связей разработана методика их оценки на основе предложенных Менделевым методов [14] с подгонкой межатомных взаимодействий, исходя из первопринципных данных о плотности аморфизируемых расплавов и энтальпии смешения, как и ранее рассчитанных сплавов на основе би-

нарной системы Cu–Zr [9, 15]. Нами изучены протекающие процессы формирования фазово-структурных композиций (Cu–Zr, Pd–Si и VNi₁₅) на основе построенных структурных факторов (S_K), функций радиального распределения (ФРР) и статистических распределений многогранников [4].

Исследовалась также геометрия упорядочения элементов, форма образующихся структурно-фазовых композиций и полостей между ними, величины потенциальных барьеров для диффузий элементов при их переходах с образованием новых конфигураций. По количеству водорода, накапливаемого в полостях, “зависания” в седловидных барьерах в междоузлиях его атомов, оценивался вклад времен (экранированных протонов) их “оседлой” жизни. Моделируемые состояния рассматриваемых сплавов Nb_{85-x}Ti_xNi₁₅ и V_{85-x}Ti_xNi₁₅ также сильно неравновесны из-за ограничений, допустимых в компьютерных моделях, времен релаксации и очень быстрых скоростей охлаждения порядка 10^{10–13} К/с, с невозможной полной релаксацией [4]. Однако, достижения кластеризация с формированием как икосаэдрического ближнего порядка из полиэдров Фриауфа, так и среднего упорядочения Бергмана [16], где важны перколяционные процессы при стыковке граней в виде спиралей-струн, звезд и сфероидов.

Нами исследована методом МД специфика диффузии в достаточно хорошо отрелаксированных моделях, рассматриваемых бинарных и тройных сплавов с установлением зон, как с малой (в пределах 0.2–0.3 нм), в основном из гибризованных атомов, так и с более высокой подвижностью не связанных гибридоваций (0.5–1.0 нм) и диффундирующих атомов водорода в зависимости от конфигурационного рельефа. Мембранные сплавы (на основе Nb и V) с ОЦК и аморфными структурами обладают меньшей плотностью и потому с более высокими показателями водородной растворимости, диффузии и проницаемости [17] в сравнении с высокоплотными ГЦК сплавами. Однако даже для аморфных мембран, в большинстве случаев не подверженных водородной хрупкости, необходимо обеспечить адсорбцию и поступление водорода в объем металла с подготовкой рабочих поверхностей: механической очисткой образующихся на их поверхности нитридов и оксидов [18], с последующим нанесением защитных покрытий мембран пленками (~100 нм) не только из дорогого Pd, но и Al, Cu, Co. Важно также, во избежание водородной охрупчиваемости и улучшения прочностных характеристик для мембранных сплавов, введение легирующих элементов –Ti, W, Ta, а также Ni, Co, с более низкой энтальпией образования гидридов; как пример, кристаллические сплавы Nb–Ni и V–Ni, легируемые Ti [8, 17]. Они, благодаря наличию в них существенной компоненты ОЦК-фазы, обладают такой же высокой водородопроницаемостью, как и хорошо известные легированные кристаллические бинарные сплавы на основе Pd–Ag [19]. В этих тройных сплавах Nb–Ti–Ni и V–Ti–Ni, (в отличие от сплавов V–Al и Ti–V–Al [20]) помимо исходной ОЦК-структуры образуются еще несколько междендритных соединений, т.е. формируется многофазность.

Термическая стабильность, стеклообразующая способность и механические свойства аморфных сплавов Ni₆₀Nb_{40-x}Ti_x (x = 0–40) были исследованы в [21, 22]. Выявлено, что расплавы состава Ni₆₀Nb_{40-x}Ti_x (x = 0–40) относительно легко аморфизуются благодаря глубокому переохлаждению, $\Delta T_x = T_x - T_g$ (T_x и T_g соответственно, температуры кристаллизации и стеклования) и торможению нуклеационных процессов из-за образования устойчивых кластерных конфигураций (рис. 3), что проявилось и в высоком соотношении температур стеклования и ликвидуса $T_l (T_g/T_l)$ [21–25].

Также существенно влияет разница в размерах атомов (Nb > Ti > Ni), что сказалось и в отрицательности энтальпий смешения Ni–Nb: –30 кДж/моль и для Ni–Ti: и –35 кДж/моль. По мере увеличения содержания Ti область существования переохлажденной жидкости ($\Delta T_x = T_x - T_g$) понижается, а соотношение температур T_g/T_l увеличивается. Максимальное значение T_x увеличилось на 54 К, а соотношение T_g/T_l достигло 0.622 при концентрации Ti 22.5%. Так что основными факторами аморфизации

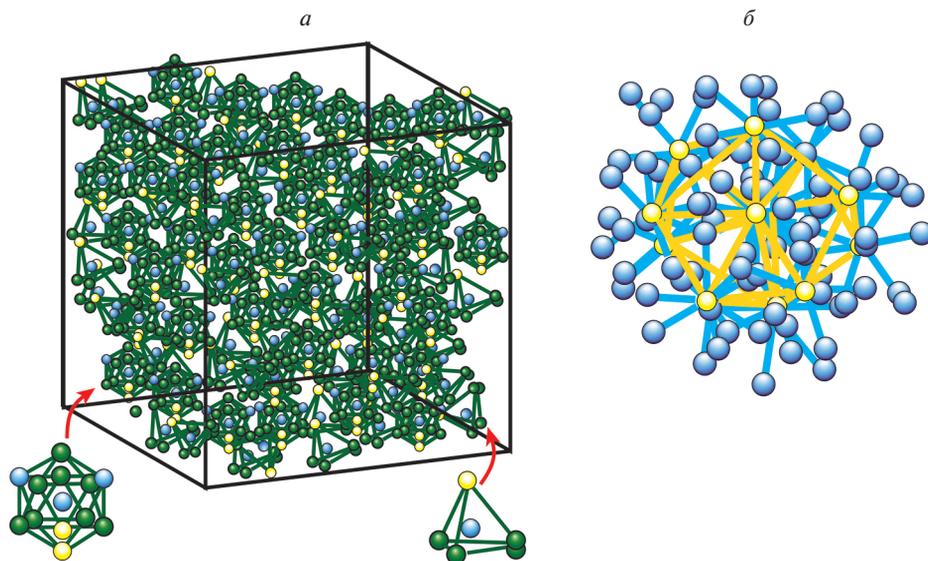


Рис. 3. МД-моделирование формирования икосаэдрической структуры в аморфных сплавах $\text{Nb}_{0.65x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ti}_x$ ($x = 15$), полученной аморфизацией от 2900 К со скоростью охлаждения $\sim 10^{13-14}$ К/с. Атомы Nb – зеленые, Ni – желтые, Ti – голубые сферы.

является глубокое переохлаждение расплавов и стабилизирующее влияние разницы в размерах атомов, сродство химических связей, способствующих уплотнению кластерных конфигураций, затрудняющих формирование элементов дальней упорядоченности и начала кристаллизации [24, 25]. Именно при наличии в подобных сплавах Ti с дозированными его концентрациями проводится аморфизация с опережающим формированием специфических нанокластерных конфигураций на основе ближнего икосаэдрического упорядочения несовместимого с топологией трансляционной симметрии трехмерного пространства. Конечно эти икосаэдрические координации не могут являться центрами гетерогенного зарождения первичных кристаллов с кубической симметрией, но из них формируется аморфная фаза, а при некоторых условиях – квазикристаллическая с симметрией 5 порядка. Однако могут быть и альтернативные типы затвердевания с формированием первичных нанокристаллов с окружением икосаэдрическими кластерами, реализуя эффект своеобразного “пининга”. При достижении определенной плотности икосаэдрических кластеров $10^{24}–10^{25} \text{ м}^{-3}$ объемная доля нанокристаллов при отжиге аморфного сплава с цирконием близка к 80% с размером зерен в 10 нм согласно результатам просвечивающей микроскопии – светопольного ПЭМ [17].

2. СПЕЦИФИКА СТРУКТУРНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕМБРАННЫХ СПЛАВОВ

Нанокристаллические образцы обычно получают термообработкой с частичным или полным контролем нуклеации в одну или две стадии [3, 26]. Так, на примере нанокристаллического образца с дополнительным легированием цирконием [8] водородная проницаемость была примерно в два раза выше, чем у аморфного аналога, и на порядок выше, чем у кристаллического того же состава. При этом нанокристалличе-

ские и аморфные мембраны, хотя и обладают более высокими значениями проницаемости водорода, однако другие параметры — диффузия и особенно растворимость водорода — существенно различаются. Нанокристаллические образцы, как оказалось, помимо лучшей проницаемости, имеют высокие показатели диффузии и растворимости водорода. Не менее важны и прочностные характеристики мембран, такие как прочность на излом при сжатии (*compressive fracture strength*) аморфно-кристаллического сплава. Так для образца состава с дополнительным легированием цирконием Ni–Nb–Ti–Zr модуль Юнга составил ~2770 МПа, что существенно выше, чем у объемных аморфных сплавов на основе Pd–Cu–Zr (в пределах 1700–1900 МПа) и для Pd–Zr–Cu–Hf (2000–2500 МПа) [3].

Кристаллические сплавы ниобия и ванадия (например, Nb₈₅Ni₁₅, Nb₈₅Ni₁₀Ti₅, V₈₅Ni₁₅, V₈₅Ni₁₀Ti₁₅), готовят сплавлением металлов высокой чистоты (99.95%) в определенном соотношении дуговой плавкой в атмосфере аргона с последующими переплавами до полной их гомогенизации. Образцы в виде дисков подвергаются прокатке и термообработке. Их размеры после прокатки составляют: диаметр 10–12 мм, толщина ~0.6–0.7 мм. В завершении образцы механически полируются (пудрой Al₂O₃) с обеих сторон с доведением их толщины до ~0.5 мм, а затем на обе стороны наносят двухсторонние покрытия магнетронным напылением Pd при температуре ~573 К для защиты от окисления [22, 23]. Так что после полировки поверхностей с двухсторонним покрытием и дополнительной обработкой их толщина составляет ~200 нм. Помимо нанесения пленок чистых металлов Pd и Ni в настоящее время все же предпочтительны несимметричные защитные покрытия (от окисления) — на входе сплав Pd₇₇Ag₂₇, и на выходе — Ni или Al. В сплавах тройных составов Ni₆₀Nb_{40-x}Ti_x (x = 0–40) установлены образования ОЦК фаз, в которых фиксируются междендритные соединения гидридов [20–22].

Подготовленные же образцы толщиной около 0.5 ± 0.01 мм подвергались термообработке в течение 3.6 с при 1223 К в условиях вакуума [26, 27]. Затем готовые мембраны тестировались на проницаемость и интенсивность диффузии с оценкой выделенного водорода, с последующими рентгеновским дифракционным анализом (РДА). При этом тройные сплавы Nb–Ti–Ni представляют собой твердые растворы с фазами B2–TiNi и ОЦК (Nb, Ti). В гидрированных обогащенных Nb твердых растворах состава Nb₃₉Ti₃₁Ni₃₀ идентифицированы эвтектическая фаза {(Nb, Ti) + TiNi} и первичная фаза (Nb, Ti), соответственно с концентрациями Nb_{20.5}Ti_{38.5}Ni₄₁. По данным, полученным методом *in situ* РДА, в обогащенном ниобием сплаве Nb₆₈Ti₁₇Ni₁₅, при гидрировании зафиксированы фазово-структурные композиции [28]: 26 об. % эвтектической фазы Nb_{20.5}Ti_{38.5}Ni₄₁ и 74 об. % первичных фаз Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀ и Nb₈₃Ti₁₃Ni₄ (соответственно — {ОЦК-(Nb, Ti) + TiNi} + (Nb, Ti)). Гидридообразование отсутствовало благодаря наличию эвтектической фазы Nb₃₉Ti₃₁Ni₃₀, как результат удачно выбранных концентраций элементов. Так, сплав Nb₃₉Ti₃₁Ni₃₀ был представлен эвтектическими фазами {(Nb, Ti) + TiNi} и первичной фазой (Nb, Ti). И максимальное значение проницаемости этого сплава (с фазами B2–TiNi и ОЦК-(Nb, Ti)) составило $\Phi \approx 2.0 \cdot 10^{-8}$ (моль H₂/м · с · Па^{0.5}) при температуре 673 К [9, 10], что сравнительно выше чем у сплавов на основе Pd.

Для сплава Nb₆₈Ti₁₇Ni₁₅ измеренная интенсивность проницаемости водорода составила самое высокое значение среди испытываемых образцов $\Phi \approx 4.91 \cdot 10^{-8}$ (моль H₂/м · с · Па^{0.5}), что превысило в 2.5 раза значение проницаемости литого сплава Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀ и оказалось несколько выше чем у палладиевых сплавов при таких же температурах. Для сравнения проницаемость мембранного сплава Nb₆₀Ti₂₁Co₁₉ несколько ниже: $\Phi \approx 3.99 \cdot 10^{-8}$ (моль H₂/м · с · Па^{0.5}) при 673 К [11]. Частичная замена 5 об. % Nb в этих

Таблица 1. Структурные характеристики сплавов, твердых растворов $V_{85}Ni_{15}$, $V_{90}Co_{10}$ и β -фазы $V_{90}Ti_{10}$

Состав	Параметры решетки, нм	Зернистость, мкм
$V_{85}Ni_{15}$, твердый раствор	$\sim 0.30747\text{--}0.29935$	От 150 до 300
$V_{90}Co_{10}$, твердый раствор	$\sim 0.30747\text{--}0.30086$	$> 10^3$
$V_{90}Ti_{10}$, β -фаза	$\sim 0.30747\text{--}0.30747$	От 60 до 200

сплавах на другие элементы, к примеру Mo или Hf, усиливает стойкость сплавов к водородному охрупчиванию, слегка снижая проницаемость до $\Phi \approx 3.13 \cdot 10^{-8}$ (моль $H_2/m \cdot c \cdot Pa^{0.5}$) [29], что опять таки выше почти в 2 раза в сравнении с чистым Pd при одних и тех же рабочих температурах около 673 К. А при дополнительном легировании Mo или Hf тройных сплавов без существенного изменения дуплексной микроструктуры достигается эффективный баланс – предотвращение интерметаллидной хрупкости и водородной охрупчиваемости без снижения проницаемости при активной диффузии и получения достаточно высокого потока выделенного водорода. В результате МД-моделирования сплава $Nb_{85}Ni_{10}Ti_5$ при температуре 523 К характеристики растворимости, диффузии и проницаемости составили: $\Phi \approx 3.5 \cdot 10^{-8}$ моль $H_2/m \cdot c \cdot Pa^{0.5}$ (для Pd $\Phi \approx 3.3\text{--}4.3 \cdot 10^{-10}\text{--}7.0 \cdot 10^{-9}$), $D_H \approx 2.0 \cdot 10^{-4}$ cm^2/c (для Pd $\Phi \approx 1.2 \cdot 10^{-4}$). В табл. 1 представлены сравнительные параметры структурных характеристик сплавов V [9, 10].

На основе фазового анализа при гидрировании исследуемого нами сплава с составом $V_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ образуются хорошо определяемые гидриды V–H (фазы VSS-твердый раствор: *Vanadium-based solid solution*) в соответствии с фазовой диаграммой [30]. На рис. 4а показаны результаты измерений водородопроницаемости для сплава $V_{85}Ni_{15}$ в зависимости от температуры в интервале от 600 до 900 К; рис. 4б представляет зависимость водородопроницаемости от концентрации легирующего Ti (C_H) для $V_{85-x}Ti_xNi_{15}$ вблизи 680 К [30, 31].

В сравнении с моделируемыми результатами для сплавов при 623 К расчетное значение Φ составило $\sim 2.5 \cdot 10^{-8}$ для $V_{85}Ni_{15}$ и $\Phi \sim 9.2 \cdot 10^{-8}$ моль $H_2/m \cdot c \cdot Pa^{0.5}$ для $V_{85}Ni_{10}Ti_5$ (ат. %). Проведено также сравнение изотерм поглощения H для объемных сплавов $V_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ и V с фазами NiTi и NiTi₂. Именно присутствие Ni действительно стабилизирует и упрочняет сплав, но уменьшает поглощение H в $V_{85}Ni_{15}$ [17, 20, 31], а легирующий Ti обеспечивает не только термостабильность, но и увеличивает поглощение водорода в этом объемном сплаве в сравнении с чистым V. Так, анализ изотерм сплава $V_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ при 300 К и при более высоких температурах выявил не только характерное плато между фазами ОЦТ- β и ГЦК- γ , но и смещение этого плато при более высоких давлениях [12, 17, 32].

Так что при анализе полученных данных выявлено монотонное увеличение проницаемости с ростом содержания легирующего Ti в исходном бинарном сплаве $V_{85}Ni_{15}$ и повышение проницаемости от $\Phi \approx 1.0\text{--}3.7 \cdot 10^{-9}$ для легированного сплава $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ [10] до максимального значения $\Phi \approx 8.0 \cdot 10^{-8}$ (моль $H_2/m \cdot c \cdot Pa^{0.5}$). Эти результаты близки к значениям Φ для сплава $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ в работе авторов [32] при такой же температуре 650 К. Как известно, для чистого ванадия проницаемость $\Phi \approx 2.0 \cdot 10^{-7}$ (моль $H_2/m \cdot c \cdot Pa^{0.5}$) [33]. При этом движущая сила транспорта водорода также обеспечивает и его поглощение, изменяющееся нелинейно, как при изменении содержания Ti, так и объемной доли фазы ОЦК, а также от соотношения в твердых растворах Ti–Ni с ОЦК структурой

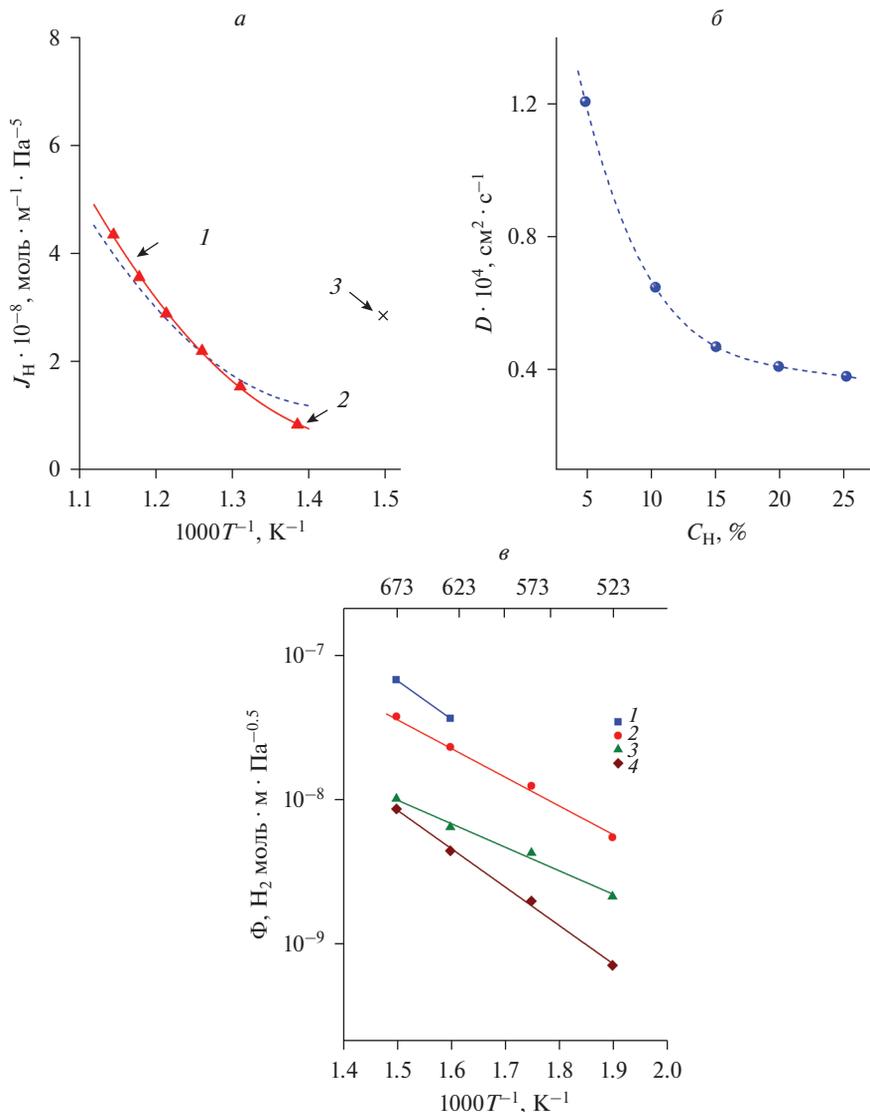


Рис. 4. Температурные зависимости водородной проницаемости J_H (а), D_H (б) и Φ для образцов мембранных сплавов составов: 1 – $V_{85}Ni_{15}$, 2 – модельный расчет (МД), 3 – с двухсторонним покрытием палладием, Pd/ $V_{85}Ni_{15}$ /Pd [18]; (б) и (е), соответственно, зависимости коэффициента диффузии водорода D_H в сплавах Nb от его концентрации C_H ; представлены также для сравнения проницаемости сплавов Nb–Ti–Ni разного состава, так и чистого Pd [28].

[32, 33]. Сплав $V_{85}Ni_{15}$ образует однофазную микроструктуру, а с постепенным замещением ванадия никелем, естественно, приводит к появлению нескольких второстепенных фаз – фазы NiTi (образуется при $x \geq 5$) и NiTi $_2$ (образуется при $x \geq 10$). Они образуют защитные барьеры для реализации активной диффузии водорода в междоузлиях ОЦК-структур. Важно отметить, что механическая стабильность этих сплавов

также повышается благодаря многофазной микроструктуре, так что и эти сплавы технологичны и перспективны в прикладном плане.

Мембранные сплавы, полученные методом дуговой плавки и электроэрозионной резки (*arc melting and electrical-discharge wire cutting*), с варьируемой концентрацией Ti в пределах от 0 до 30 ат. % с последующим двухсторонним покрытием в каталитических целях палладием ($\text{Pd}/\text{V}_{85-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{15}/\text{Pd}$), представляют особый интерес. В проведенных испытаниях с напуском водорода действительно была получена высокая проницаемость $8.0 \cdot 10^{-8}$ (моль $\text{H}_2/\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}^{0.5}$) в сплаве с тщательно подобранным составом $\text{V}_{55}\text{Ti}_{30}\text{Ni}_{15}$ при рабочей температуре 673 К и активирующим влиянием на сорбцию H_2 каталитических обкладок Pd. Активация кинетики в экспериментах мембранного выделения водорода связана как с увеличением содержания легирующего титана до 30 ат. %, так и с существенной заменой ванадия. А высокая проницаемость была обеспечена формированием в бинарном сплаве $\text{V}_{85}\text{Ni}_{15}$, легированном титаном дуплексной структуры. Начиная с концентрации Ti > 10 ат. % появляется вторая фаза NiTi_2 , как и в других рассматриваемых нами мембранных сплавах Nb–Ti–Ni [13] и Nb–Ti–Co [11] со стабильными структурами и повышенной проницаемостью. Так что появление в матрице тройных сплавов этих примесных фаз значительно стабилизирует формируемую таким образом микроструктуру и повышает прочностные характеристики.

3. ПРОЧНОСТЬ, ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ. ВОДОРОДНОЕ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОЕ ОХРУПЧИВАНИЕ

Известно, что взаимодействие водорода с металлами приводит к ухудшению их механических свойств в связи с образованием гидридов и последующего развития водородной хрупкости мембранных сплавов [29]. Охрупчивание также возникает в результате реакции между водородом и некоторыми примесными фазами или легирующей добавкой в сплаве, а также, адсорбцией или поглощением водорода в микротрещинах и пустотах. Следствием последнего является растрескивание при вспучивании из-за повышения давления водорода в микротрещинах. Для элементов 5 группы характерны высокие характеристики растворимости, коэффициента диффузии и проницаемости водорода, что определяет востребованность этих сплавов. Однако элементы 5 группы в чистом виде теряют свою пластичность из-за охрупчивания при повышенных концентрациях водорода вблизи $\text{H}/\text{M} = 0.25$ не только при пониженных температурах, но и в рабочем интервале 573–773 К [34, 35]. При всех их достоинствах приходится решать проблему водородного охрупчивания, создавая не только двойные сплавы, но и тройные с легированием такими элементами, как Ti, Zr, W, Mo и Mo и соответствующим подбором их концентраций, обеспечивающих устойчивость к водородному охрупчиванию [28, 29]. При избыточном поглощении водорода аморфными мембранами возникают изменения в объеме материала, также приводящие к разрушению сплава. Для мембранных сплавов ведутся металловедческие исследования прочностных характеристик, изучаются с применением РДА причины изменения структуры, проявления растрескивания образцов под влиянием водорода, образования гидридов [4–9, 29]. Получают и исследуют литые сплавы составов Nb–Ti–Ni и V–Ti–Ni как на интерметаллидную хрупкость, так и водородное охрупчивание. Так, при испытаниях сплавов $\text{Nb}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Ti}_5$, $\text{Nb}_{42}\text{Ti}_{20}\text{Ni}_{38}$ и $\text{Nb}_{43}\text{Ti}_{34}\text{Ni}_{23}$ было выявлено, что образцы составов $\text{Nb}_{42}\text{Ti}_{20}\text{Ni}_{38}$ и $\text{Nb}_{43}\text{Ti}_{34}\text{Ni}_{23}$ оказались, непригодны, поскольку в первом из них была зафиксирована интерметаллидная охрупчиваемость, а второй был непригоден при тестировании уже с напуском водорода из-за образования гидридов и проявления гидридного охрупчивания [28].

Исследование водородной проницаемости, специфики диффузионного транспорта, анализ концентрации растворенного водорода рассматриваемых мембранных

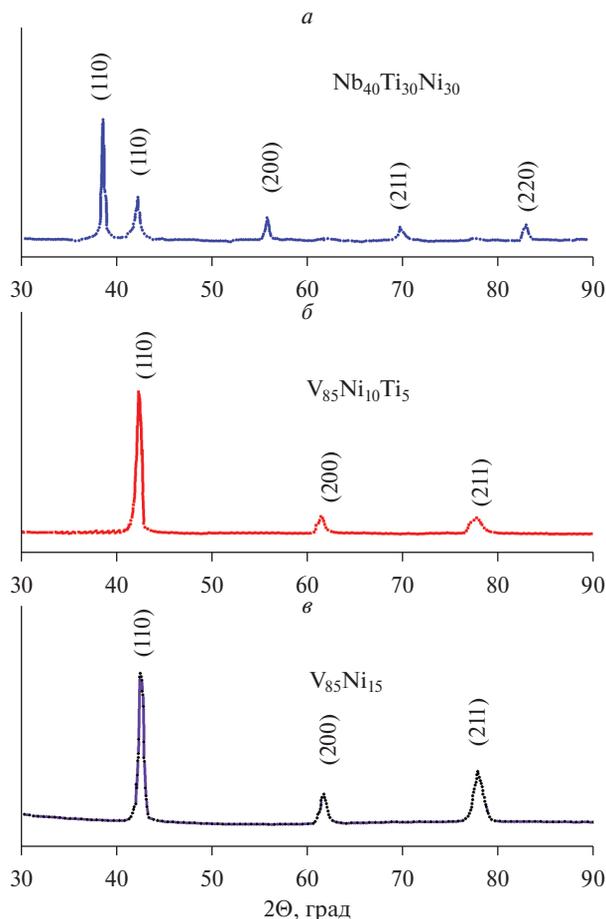


Рис. 5. Дифрактограммы образцов мембранных сплавов на основе ниобия: Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀ (a) и ванадия: V₈₅Ni₁₀Ti₅, V₈₅Ni₁₅ (б).

сплавов выполнены нами с помощью оригинальной установки [31, 37]. Рентгенографически зафиксированы структурные превращения, идентифицированы гидриды с их количественной оценкой в объеме и определено увеличение объема мембран, вызванное присутствием гидридов. Термографически оценены тепловые эффекты гидрирования, фактически определяющие термостабильность в режиме функциональности материала при задаваемых диапазонах температуры и давления [3, 34]. Так согласно полученным данным с применением SEM-эксперимента (обратно рассеянных вторичных электронов) и анализа микрофотографий сплава V–Ti–Ni следует, что он обладает микроструктурой аналогичной сплаву Nb–Ti–Ni с такой же первичной фазой, окруженной междендритной эвтектической структурой, рис. 5 [9, 31–34].

В результате гидрирования сплава Ti–V–Ni в нем формируются гидридные фазы: высокотемпературная β-ОЦТ (параметр $a = 0.427$ нм); ГПУ-фазы с варьированием водорода V_{H0.40}–V_{H0.80} (параметры $a = 0.301$ нм, $c = 0.3295$ нм); ГЦК-фазы в варьируемом содержании водорода V_{H0.90}–V_{H2.00} с параметром $a = 0.427$ нм, а также упорядоченная фаза V₃H₂ в низкотемпературной области β-фазы (ниже 224 К) [16]. При

этом суперструктурная VH-фаза образуется заполнением вакантных междоузлий ϵ -фазы [35]. Структуры $VH_{0.40}$ – $VH_{0.80}$ сформированы по типу β -фазы, но с более высокой степенью упорядочения [21, 36]. На основе фазы $NiTi_2$ не только формируется протяженная ГЦК структура, но и еще четыре типа различных гидридных фаз $E9_3$: $NiTi_2H_{0.5}$, $NiTi_2H$, $NiTi_2H_2$, $NiTi_2H_{2.5}$ [21, 36, 37]. В проведенных исследованиях также особое внимание уделено образованию фазы $NiTi$, как интерметаллического соединения с простой кубической структурой типа CsCl вследствие легирования титаном. При этом фаза $NiTi$ при наводороживании образует гидрид $TiNiH$ и обладает не только сверхэластичностью, но и специфической “памятью формы” благодаря возможному фазовому переходу “аустенит–мартенсит” при умеренных нагревах, т.е. превращением высокосимметричной кубической структуры (B2) в низкосимметричную моноклинную [37].

В обогащенных Nb и V сплавах Nb–Ti–Ni и V–Ti–Ni водород, проникая сквозь ОЦК-фазы, окруженные матричной структурой, естественно, ограничен в своем накоплении. Такое “механическое” ограничение накопления водорода и роста его концентрации в обогащенной Nb фазе уменьшает вероятность образования гидридов и разрушение мембраны из-за водородной хрупкости. Это позволяет повысить давление водорода благодаря специфической дуплексной микроструктуре мембранных сплавов Nb–Ti–Ni и V–Ti–Ni с приобретением их стойкости к водородному охрупчиванию не только в аморфном и нанокристаллическом, но и в кристаллическом состоянии.

Легированием ванадия никелем получен бинарный сплав $V_{85}Ni_{15}$ с формированием в V-матрице высокопересыщенного твердого раствора $V_{85}Ni_{15}$ с дендритными сегрегациями никеля. А при частичной (5%) замене атомов Ni атомами титана в трехкомпонентном сплаве формируются микроскопические интердендритные фазы $NiTi$ и $NiTi_2$ наряду с основным твердым раствором V–Ni [30, 32]. Такой сплав приобретает чрезвычайно высокие механические характеристики и сверхпрочность благодаря такой многофазной и компактной микроструктуре. Для достижения высокой диффузии и проницаемости образцы обоих сплавов подвергались прокатке с получением очень тонких мембран в виде фольг с толщиной 0.5 мм. Результаты теоретических первопринципных расчетов также подтвердили высокие кинетические характеристики диффузии и растворимости именно легированных Ni образцов благодаря микроструктуре и высокой подвижности водорода через каналы, сформированные междоузлиями [12, 37–40].

Таким образом, добавление никеля к ванадию (состав $V_{85}Ni_{15}$) не только увеличивает сопротивление охрупчиванию этого бинарного сплава, но и обеспечивает существенный рост проницаемости в сравнении с менее эффективными мембранными сплавами Pd–Au/Ag/Cu. Более того, при частичном замещении Ni на Ti формируются, как сказано выше, дуплексные и многофазные микроструктуры на примере состава $V_{85}Ni_{10}Ti_5$ (ат. %) с четырехкратным ростом водородопроницаемости при 673 К в сравнении с бинарным сплавом $V_{85}Ni_{15}$ [31]. В процессе выплавки этого тройного сплава $V_{85}Ni_{10}Ti_5$ (ат. %) формируется структура из обогащенного V первичного твердого раствора с ОЦК структурой, с небольшим количеством частиц вторичной фазы. Образование именно таких структур было установлено наблюдениями с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) [9]. Таким образом, именно при соответствующей модуляции двухфазной микроструктуры сплавов на основе Nb–Ni и V–Ni возможен превосходный баланс между высокой проницаемостью для водорода (пятикратно превосходящей проницаемость в сплавах Pd–Au/Ag/Cu) [18, 41]) и устойчивостью сплава к охрупчиванию. Желаемым эффектом является и снижение растворимости водорода ($H/M < 0.22$) с увеличением диффузии, проницаемости водорода и стойкости мембран к водородному охрупчиванию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, мембранное выделение сверхчистого водорода сейчас считается одной из наиболее эффективных технологий во многом благодаря альтернативной замене дорогих мембранных сплавов Pd–Au/Ag/Cu более дешевыми сплавами на основе металлов 5 группы VB: V, Nb, Ta и др. с аморфной, нанокристаллической и структурой ОЦК, с проницаемостью, превосходящей таковую для палладиевых сплавов с ГЦК-структурой [3–9, 41–44].

Проведен тщательный анализ результатов расчетов и экспериментальных измерений для гидрированных и легированных титаном мембранных сплавов на основе бинарных композиций $Nb_{85}Ni_{15}$, $V_{85}Ni_{15}$ как альтернативных по отношению к известным на основе $Pd_{1-x}Ag_x$. Установлено также, что интенсивное образование гидридов в этих альтернативных мембранных сплавах при довольно жестких термических условиях эксплуатации (для V – 443; Nb – 444; Ta – 283 K) [44–47] все же блокируется более эффективно, чем в традиционных сплавах на основе Pd (при 571 K) и для $Pd_{77}Ag_{23}$ (при 298 K) [19, 42].

Показано, что с легированием металлов Ni, Nb и V образуются высокопересыщенные твердые растворы $Nb_{85}Ni_{15}$ и $V_{85}Ni_{15}$ в виде дендритных сегрегаций никеля, существенно упрочняющих мембранные сплавы, а при частичной (5%) замене атомов Ni атомами титана в трехкомпонентном сплаве формируются микроскопические интердендритные фазы NiTi и NiTi₂ наряду с их основным твердым раствором. Хотя соединение NiTi₂ также формируется и в гидрированных Ti–V–Ni сплавах, но со значительно меньшей долей (не более 5 ат. %) в сравнении с более объемными пропорциями TiNi (в долях как 1 к 2), но наличие фазы NiTi₂ усиливает эффект упрочнения мембранных сплавов. Такой сплав приобретает чрезвычайно высокие механические характеристики и сверхпрочность, благодаря такой многофазной и компактной микроструктуре.

Для выделения водорода важны характеристики мембранного сплава – растворимость, диффузия и проницаемость водорода. Однако избыточность растворенного водорода приводит к гидридообразованию, водородной хрупкости и деградации прочностных характеристик сплава [48–49]. Поэтому жесткий контроль концентрации водорода (не выше 2.0 Н/М) и высокая интенсивность, как диффузии ($\sim 0.65\text{--}0.7 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$), так и проницаемости обеспечивает эффективный поток выделяемого водорода. Это вполне достижимо всего лишь с небольшими концентрациями легирующего Ti (5%) для сплавов на основе как V, так и Nb.

Именно при наибольшем обогащении сплавов ниобием и ванадием, таких как составами $Nb_{68}Ti_{17}Ni_{15}$ и $V_{85}Ni_{10}Ti_5$, формируются эвтектические фазы $\{(Nb(V), Ti) + TiNi\}$ и первичные ОЦК фазы (Nb(V), Ti), а также не менее важные вторичные фазы: NiTi, NiTi₂. Это как раз и способствует достижению максимального значения проницаемости для тройных сплавов: $Nb_{85}Ni_{10}Ti_5$: $\Phi \sim 5.0 \cdot 10^{-8}$ и $V_{85}Ni_{10}M_5 - \sim 2.6 \cdot 10^{-8}$ моль $H_2/\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}^{0.5}$ при 673 K [36]. 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. %), которые обеспечивают четырехкратный рост водородопроницаемости при 673 K в сравнении с их бинарными сплавами [43].

Так что, водородоселективные мембраны из сплавов, сформированных объемноцентрированными кубическими структурами, хотя и обладают высокой водородопроницаемостью, однако подвержены растрескиванию из-за гидридного охрупчивания в связи с чрезмерным поглощением водорода. Решением этой проблемы является подбор легирующих элементов – Ti, W, Mo, Hf и Zr [29, 36, 37].

Результаты исследований по этой статье докладывались на международной конференции “MELTS”, сентябрь 12–18, 2021 г. в ИМЕТ Уро РАН, г. Екатеринбург.

Работа выполнена по государственному заданию ИМЕТ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fontana A.D., Sirini N., Cornaglia Laura M., Tarditi A.M. // *J. Membr. Sci.* 2018. **563**. P. 351–359.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.06.001>
2. 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 // *Matter. Science Eng.* 1988. **99**. № 2. P. 551–554.
3. Li F.C., Liu T., Zhang J.Y., Shuang S. et al. // *Materials Today Advances.* 2019. **4**. P. 100027(1–20).
<https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100027>
4. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Vatolin N.A. // *Russian metallurgy.* 2019. № 8. P. 758–780.
<https://doi.org/10.1134/S0036029519080123>
5. Li X.Z., Liang X., Liu D. et al. // *Scientific Reports.* 2017. **7**. P. 209(1–11).
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-00335-0>
6. 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.
7. Suzuki A., Yukawa H.A. // *J. Memb. Sci.* 2020. **10**. № 6. P. E120(1–22).
<https://doi.org/10.3390/membranes10060120>
8. Sarker S., Isheim D., King G. et al. // *Scientific Report.* 2018. № 8. P. 6084(1–13).
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-24433-9>
9. Li X.Z., Liu D., Chen R. et al. Changes in microstructure, ductility and hydrogen permeability of Nb-(Ti, Hf)Ni alloy membranes by the substitution of Ti by Hf // *J. Membr. Sci.* 2015. **484**. P. 47–56.
10. Jiang P., Sun B., Wang H. et al. // *Mater. Res. Express.* 2020. **7**. P. 066505(1–11).
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab98ca>
11. Yan E., Huang H., Sun S. et al. // *Membrane. J. Membrane Science.* 2018. **565**. P. 411–424.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.08.060>
12. Lu Y., Gou M., Bai R. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. **42**. P. 22925–22932.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.056>
13. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Belyakova R.M. // *Metal science and heat treatment.* 2021. **63**. № 1–2. P. 3–10.
<https://doi.org/10.1007/s11041-021-00639-z>
14. Mendeleev M.I., Kramer M.J., Ott R.T., Sordelet D.J. // *Philosophical Magazine A.* 2009. **89**. I. 2. P. 109–126.
<https://doi.org/10.1080/14786430802570648>
15. Polukhin V.A., Gafner Y.Y., Chepkasov I.V., Kurbanova E.D. // *Russian Metallurgy.* 2014. № 2. P. 112–125.
<https://doi.org/10.1134/S0036029514020128>
16. Polukhin V.A., Vatolin N.A. // *Russian Chemical Reviews.* 2015. **84**. № 5. P. 498–539.
<https://doi.org/10.1070/RCR4411>
17. Wang X.-L., Almer J., Liu C. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2003. **9**. P. 265501(1–9).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.265501>
18. Galashev A.E., Polukhin V.A. // *Colloid J.* 2011. **73**. № 6. P. 761–767.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X11050036>
19. Hara S., Ishitsuka M., Suda H. et al. // *Advanced Materials Research.* 2010. **117**. P. 81–85.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.117.81>
20. Ozaki T., Zhang Y., Komaki M., Nishimura C. // *International J. Hydrogen Energy.* 2003. **28**. I. № 11. P. 1229–1235.
[https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00251-3](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00251-3)
21. Palumbo O., Trequattrini F., Sarker S. et al. // *Challenges.* 2017. **8**. № 4. P. 1–12.
<https://doi.org/10.3390/challe8010004>
22. Polukhin V.A., Dzugutov M.M., Evseev M.M. et al. Short range order and character of atom motion in liquid metals // *Doklady Akadeii Nauk SSSR.* 1975. **223**. № 3. P. 650–652.
23. Suryanarayana C., Inoue. *Bulk metallic glasses. Technology & Engineering.* Second Edition. CRC Press. Taylor&Francis. 2017.
24. Dolan M.D., Hara S., Dave N.C. et al. // *Sep. Purif. Technol.* 2009. **65**. P. 298–304.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.10.051>
25. Ding H.Y., Zhang W., Yamaura S.I., Yao K.F. // *Materials Transactions.* 2013. **54**. № 8. P. 1330–1334.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.mf201310>

26. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаз. Изд-во УрО РАН. Екатеринбург. 2011.
27. Черняева Т.П., Остапов А.В. Водород в цирконии // ВАХТ. 2013. 5. № 87. С. 16–32.
28. Luo W., Ishikawa K., Aoki K. Hydrogen Permeability in Nb–Ti–Ni alloys containing much primary (Nb,Ti) phase // Materials Transactions. 2005. 46. № 10. P. 2253–2259.
29. Liu D.M., Li X.Z., Geng H.Y. et al. // J. Membr. Sci. 2018. 553. P. 171–179.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.02.052>
30. Belyakova R.M., Piven V.A., Sidorov N. I., Polukhin V.A. // Physical and chemical aspects of the study of clusters nanostructures and nanomaterials. 2019. № 11. P. 74–85.
<https://doi.org/10.26456/pcascnn/2019.11.074>
31. Voyt A., Sidorov N., Sipatov I. et al. // International J. Hydrogen Energy. 2016. 42. I. № 5. P. 3058–3061.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.10.033>
32. Song G., Dolan M.D., Kellam M.E. et al. // J. Alloys Compd. 2011. 509. I. № 38. P. 9322–9328.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.07.020>
33. Wang Q., Yang Y., Jiang H. et al. Superior tensile ductility in bulk metallic glass with gradient amorphous structure // Sci. Rep. 2014. 4. P. 4757(1–9).
34. Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y. // Mater. Trans. 2011. 52. № 4. P. 610–613.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.MA201007>
35. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование аморфных металлов. М.: Наука, 1985.
36. Luo W., Ishikawa K., Aoki K. // J. Alloys Compd. 2008. 460. P. 353–356.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.061>
37. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Belyakova R.M. // Physical and chemical aspects of the study of clusters nanostructures and nanomaterials. 2020. I. № 12. P. 457–473.
<https://doi.org/10.26456/pcascnn/2020.12.457>
38. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Mitrofanova N.S. // Russian Metallurgy. 2017. № 2. P. 116–126.
<https://doi.org/10.1134/S0036029517020112>
39. 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. 2014. № 8. P. 633–646.
40. Tosti S. // International J. Hydrogen Energy. 2010. 35. № 22. P. 12650–12659.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.116>
41. Polukhin V.A., Belyakova R.M., Rigmant L.K. // Russian Metallurgy. 2010. № 8. P. 681–698.
<https://doi.org/10.1134/S0036029510080045>
42. Braun F., Miller J.B., Gellman A.J. et al. // Int. J. Hydrog. Energy. 2012. 37. P. 18547–18555.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.040>
43. Polukhin V.A., Pastukhov E.A., Sidorov N.I. Structure of alloys $Pd_{1-x}Si_x$, $Fe_{1-x}P_x$ in liquid and amorphous states // Physics of Metals and Metallography. 1984. 57. № 3. P. 176–179.
44. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Vatoлин N.A. // Russian Metallurgy. 2018. № 2. P. 95–109.
<https://doi.org/10.1134/S0036029518020167>
45. Pastukhov E.A., Sidorov N.I., Polukhin V.A., Chentsov V.P. Short order and hydrogen transport in amorphous palladium materials // Defect and Diffusion Forum. 2009. 283–286. № 1. P. 149–154.
46. Galashev A.E., Polukhin V.A. Comparative of a copper film on graphene by argon-beam bombardment // Journal of Surface Investigation. 2014. 8. № 5. P. 1082–1088.
47. Belyakova R.M., Polukhin V.A., Kurbanova E.D. Effect of admixtures of surface active elements in Fe–C–Si alloys under rapid solidification of melt on the quality of structural // Metal science and heat treatment. 2016. 58. № 3–4. P. 187–191.
48. Ватолин Н.А., Белякова Р.М., Полухин В.А. и др. Способ получения аморфной ленты (H_2 барбогаж расплава перед разливкой, охрупчивающее гидрирование аморфных лент перед разломом), патент № 1551, 1993.

MEMBRANES BASED ON Nb–Ni AND V–Ni FOR PRODUCTION OF SUPER-PURE HYDROGEN

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

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

Membrane evolution of ultrapure hydrogen is now considered one of the most effective technologies largely due to the alternative replacement of expensive Pd–Ag membrane alloys with cheaper ones based on bcc metals of the VB group (V, Nb, Ta, etc.) with an amorphous, nanocrystalline structure with a permeability exceeding that of palladium alloys with an fcc structure. However, hydrogen-selective membrane alloys of bcc metals Co, V, Cr, Ta, Nb,

although they demonstrate very high hydrogen permeability, are subject to brittle destruction due to excessive absorption of hydrogen. A comparative analysis of the kinetics of hydrogen in titanium-doped membrane binary alloys Nb–Ni and V–Ni, according to such criteria as strength characteristics, thermal stability and resistance to hydrogen embrittlement. The dissolution of Ni and Ti in the niobium and vanadium phases increases the critical temperature of β -hydride formation from 200 to 400°C. In addition, Ni–Ti and NiTi₂ compounds stabilize the matrix structure of membrane alloys and prevent hydride formation.

Keywords: membrane alloys, alloying, niobium–titanium–nickel, vanadium–titanium–nickel, matrix microstructure, hydrogenation, absorption, diffusion, hydrogen permeability, phase formation, Me–H hydrides, embrittlement, duplex structure

REFERENCES

1. Fontana A.D., Sirini N., Cornaglia Laura M., Tarditi A.M. // *J. Membr. Sci.* 2018. **563**. P. 351–359.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.06.001>
2. 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 // *Mater. Science Eng.* 1988. **99**. № 2. P. 551–554.
3. Li F.C., Liu T., Zhang J.Y., Shuang S. et al. // *Materials Today Advances*. 2019. **4**. P. 100027(1–20).
<https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100027>
4. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Vatolin N.A. // *Russian metallurgy*. 2019. № 8. P. 758–780.
<https://doi.org/10.1134/S0036029519080123>
5. Li X.Z., Liang X., Liu D. et al. // *Scientific Reports*. 2017. **7**. P. 209(1–11).
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-00335-0>
6. 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.
7. Suzuki A., Yukawa H.A. // *J. Memb. Sci.* 2020. **10**. № 6. P. E120(1–22).
<https://doi.org/10.3390/membranes10060120>
8. Sarker S., Isheim D., King G. et al. // *Scientific Report*. 2018. № 8. P. 6084(1–13).
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-24433-9>
9. Li X.Z., Liu D., Chen R. et al. Changes in microstructure, ductility and hydrogen permeability of Nb–(Ti, Hf)Ni alloy membranes by the substitution of Ti by Hf // *J. Membr. Sci.* 2015. **484**. P. 47–56.
10. Jiang P., Sun B., Wang H. et al. // *Mater. Res. Express*. 2020. **7**. P. 066505(1–11).
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-1591-ab98ca>
11. Yan E., Huang H., Sun S. et al. // *Membrane. J. Membrane Science*. 2018. **565**. P. 411–424.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.08.060>
12. Lu Y., Gou M., Bai R. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. **42**. P. 22925–22932.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.056>
13. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Belyakova R.M. // *Metal science and heat treatment*. 2021. **63**. № 1–2. P. 3–10.
<https://doi.org/10.1007/s11041-021-00639-z>
14. Mendeleev M.I., Kramer M.J., Ott R.T., Sordelet D.J. // *Philosophical Magazine A*. 2009. **89**. I. 2. P. 109–126.
<https://doi.org/10.1080/14786430802570648>
15. Polukhin V.A., Gafner Y.Y., Chepkasov I.V., Kurbanova E.D. // *Russian Metallurgy*. 2014. № 2. P. 112–125.
<https://doi.org/10.1134/S0036029514020128>
16. Polukhin V.A., Vatolin N.A. // *Russian Chemical Reviews*. 2015. **84**. № 5. P. 498–539.
<https://doi.org/10.1070/RCR4411>
17. Wang X.-L., Almer J., Liu C. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2003. **9**. P. 265501(1–9).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.265501>
18. Galashev A.E., Polukhin V.A. // *Colloid J.* 2011. **73**. № 6. P. 761–767.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X11050036>
19. Hara S., Ishitsuka M., Suda H. et al. // *Advanced Materials Research*. 2010. **117**. P. 81–85.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.117.81>
20. Ozaki T., Zhang Y., Komaki M., Nishimura C. // *International J. Hydrogen Energy*. 2003. **28**. I. № 11. P. 1229–1235.
[https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00251-3](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00251-3)
21. Palumbo O., Trequatrini F., Sarker S. et al. // *Challenges*. 2017. **8**. № 4. P. 1–12.
<https://doi.org/10.3390/challe8010004>

22. Polukhin V.A., Dzugutov M.M., Evseev M.M. et al. Short range order and character of atom motion in liquid metals // *Doklady Akadeii Nauk SSSR*. 1975. **223**. № 3. P. 650–652.
23. Suryanarayana C., Inoue. Bulk metallic glasses. Technology & Engineering. Second Edition. CRC Press. Taylor & Francis. 2017.
24. Dolan M.D., Hara S., Dave N.C. et al. // *Sep. Purif. Technol.* 2009. **65**. P. 298–304.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.10.051>
25. Ding H.Y., Zhang W., Yamaura S.I., Yao K.F. // *Materials Transactions*. 2013. **54**. № 8. P. 1330–1334.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.mf201310>
26. 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].
27. Chernyayeva T.P., Ostapov A.V. Vodorod v tsirkonii [Hydrogen in zirconium]// *VANT*. 2013. **5**. № 87. P. 16–32. [In Russian].
28. Luo W., Ishikawa K., Aoki K. Hydrogen Permeability in Nb–Ti–Ni alloys containing much primary (Nb,Ti) phase // *Materials Transactions*. 2005. **46**. № 10. P. 2253–2259.
29. Liu D.M., Li X.Z., Geng H.Y. et al. // *J. Membr. Sci.* 2018. **553**. P. 171–179.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.02.052>
30. Belyakova R.M., Piven V.A., Sidorov N.I., Polukhin V.A. // Physical and chemical aspects of the study of clusters nanostructures and nanomaterials. 2019. № 11. P. 74–85.
<https://doi.org/10.26456/pcascnn/2019.11.074>
31. Voyt A., Sidorov N., Sipatov I. et al. // *International J. Hydrogen Energy*. 2016. **42**. I. № 5. P. 3058–3061.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.10.033>
32. Song G., Dolan M.D., Kellam M.E. et al. // *J. Alloys Compd.* 2011. **509**. I. № 38. P. 9322–9328.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.07.020>
33. Wang Q., Yang Y., Jiang H. et al. Superior tensile ductility in bulk metallic glass with gradient amorphous structure // *Sci. Rep.* 2014. **4**. P. 4757(1–9).
34. Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y. // *Mater. Trans.* 2011. **52**. № 4. P. 610–613.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.MA201007>
35. Polukhin V.A., Vatolin N.A. Modelirovaniye amorfnykh metallov [Modeling amorphous metals]. M.: Nauka. 1985. [In Russian].
36. Luo W., Ishikawa K., Aoki K. // *J. Alloys Compd.* 2008. **460**. P. 353–356.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.061>
37. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Belyakova R.M. // Physical and chemical aspects of the study of clusters nanostructures and nanomaterials. 2020. I. № 12. P. 457–473.
<https://doi.org/10.26456/pcascnn/2020.12.457>
38. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Mitrofanova N.S. // *Russian Metallurgy*. 2017. № 2. P. 116–126.
<https://doi.org/10.1134/S0036029517020112>
39. 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*. 2014. № 8. P. 633–646.
40. Tosti S. // *International J. Hydrogen Energy*. 2010. **35**. № 22. P. 12650–12659.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.116>
41. Polukhin V.A., Belyakova R.M., Rigmant L.K. // *Russian Metallurgy*. 2010. № 8. P. 681–698.
<https://doi.org/10.1134/S0036029510080045>
42. Braun F., Miller J.B., Gellman A.J. et al. // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2012. **37**. P. 18547–18555.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.040>
43. Polukhin V.A., Pastukhov E.A., Sidorov N.I. Structure of alloys $Pd_{1-x}Si_xFe_{1-x}P_x$ in liquid and amorphous states // *Physics of Metals and Metallography*. 1984. **57**. № 3. P. 176–179.
44. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Vatolin N.A. // *Russian Metallurgy*. 2018. № 2. P. 95–109.
<https://doi.org/10.1134/S0036029518020167>
45. Pastukhov E.A., Sidorov N.I., Polukhin V.A., Chentsov V.P. Short order and hydrogen transport in amorphous palladium materials // *Deffect and Diffusium Forum*. 2009. **283–286**. № 1. P. 149–154.
46. Galashev A.E., Polukhin V.A. // Comparative of a copper film on grapheme by argon-beam bombardement. *Journal of Surface Investigation*. 2014. **8**. № 5. P. 1082–1088.
47. Belyakova R.M., Polukhin V.A., Kurbanova E.D. Effect of admixtures of surface active elements in Fe–C–Si alloys under rapid solidification of melt on the quality of structural // *Metal science and heat treatment*. 2016. **58**. № 3–4. P. 187–191.
48. Vatolin N.A., Belyakova R.M., Polukhin V.A. and etc. Sposob polucheniya amorfnoy lenty (H2 barbotazh rasplava pered razlivkoy, okhrupchivayushcheye gidrirovaniye amorfnykh lent pered razmolom) [A method of obtaining an amorphous strip (H₂ bubbling of the melt before pouring, embrittling hydrogenation of amorphous strips before grinding)], patent № 1551, 1993. [In Russian].