

УДК 541.1285;44.022.22:[546.3-14:546.3-161]

ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАННЫХ АМОРФНЫХ, НАНО- И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

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

^аИнститут Металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

**e-mail: kurbellya@mail.ru

Поступила в редакцию 15.11.2021 г.

После доработки 29.11.2021 г.

Принята к публикации 05.12.2021 г.

Проведен анализ сплавов и методов их синтеза для мембранных технологий получения сверхчистого водорода. Рассмотрены как традиционные сплавы на основе Pd, так и сплавы на основе более дешевых металлов V и VIII группы на примере бинарных Nb–Ni, V–Ni, Ta–Nb, легированных Ti, Zr, Mo, Hf и W. Рассмотрены достижения кинетических, прочностных характеристик, термостабильности, износостойкости и устойчивой функциональности мембранных аморфных и нанокристаллических сплавов с альтернативными составами на основе элементов V группы. Рассмотрены проблемы интерметаллидного водородного охрупчивания при длительных процессах водородной селективности. Предложено решение этих проблем с помощью разработки новых сплавов на основе металлов V и VIII группы, легированных элементами Ti, Mo, Hf, W; ограничение температурного диапазона от 473 до 673 К; ограничение предельно допустимых концентраций водорода Н/М – менее 0.22. Проанализированы также мембранные сплавы твердых растворов составов Nb(V, Ta)–Ti–Ni с дулексной матричной структурой – эвтектических фаз и первичных фаз соответственно {ОЦК-(Nb, Ti) + TiNi} + {Nb(V, Ta), Ti} и соединений NiTi и NiTi₂, стабилизирующих и предохраняющих матричную структуру от хрупкого разрушения. Рассматриваемые альтернативные сплавы действительно позволяют получить газообразный водород высокой чистоты с применением новых составов взамен дорогостоящих мембран на основе сплавов Pd–Au/Ag/Cu.

Ключевые слова: аморфные и нанокристаллические сплавы, никель, титан, цирконий, ниобий, структуризация, мембранное разделение газов, очистка водорода, растворимость, проницаемость водорода, аккумуляция, термостабильность, хрупкость, кристаллизация, моделирование, диффузия, нанофазы, гидриды Me–H, охрупчивание, дулексная матричная микроструктура

DOI: 10.31857/S0235010622020050

ВВЕДЕНИЕ

Мембранное разделение в настоящее время признано во всем мире как наиболее перспективный метод получения сверхчистого водорода, а сплавы на основе палладия, такие как Pd–Au/Ag/Cu, все еще являются наиболее часто используемыми мембранными материалами, несмотря на их дороговизну. Водородные технологии особенно важны в автомобильной промышленности для выпуска экологичных двигателей, где самым большим препятствием, мешающим массовому рынку водородных автомобилей, является отсутствие инфраструктуры, обеспечивающей широкие поставки водорода, а также высокая стоимость производства водорода высокой чистоты [1, 2]. Одна из важнейших программ – это получение сверхчистого водорода с разви-

тием технологии на основе “парового реформинга” природного газа. Использование получаемого сверхчистого водорода нацелено на разработку экологичных водородных технологий с генерированием электроэнергии в специальных твердотельных электролитических батареях. Одними из первых альтернативных сплавов были аморфные бинарные сплавы Cu–Zr, $V_{85}Ni_{15}$, тройные – Cu–Ti–Zr, V–Ni–Ti и сплавы на основе ниобия и ванадия Nb(V)–Ni–M (M = Ti или Zr), которые обладали хорошими мембранными характеристиками: кинетика водорода (диффузия и водородопроницаемость), термическая стабильность и механическая прочность [3–6]. Однако, для альтернативных сплавов в отличие от палладиевых, необходима полировка рабочих поверхностей мембран (входа и выхода) и нанесения покрытий во избежание естественного образования на них оксидов. Наилучшими покрытиями являются слои Pd (чистоты – 99.99% с толщиной около 150 нм), выполненные магнетронным напылением. Палладиевые покрытия заменяются на покрытия на основе Ni и Al с такой же толщиной ~150 нм. Однако, срок таких покрытий ограничен, что требует их регулярной шлифовки и восстановления. Анализ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показал, что состав поверхности мембран существенно менялся после термической обработки. Так что имеется необходимость в разработке особых видов полировки поверхностей мембран, включая дополнительное нанесение тонких (~10–15 нм) защитных покрытий сплавами $Pd_{77}Ag_{23}$ [7–10].

АМОРФНЫЕ, НАНО- И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МЕМБРАННЫЕ СПЛАВЫ

Большая часть аморфных и нанокристаллических сплавов получены в виде лент быстрой закалкой (разработанной Салли и Мирошниченко в СССР 1959 г., Клементи и Дювезом в США 1961 г.) (рис. 1).

Мембраны также получают прокаткой из прутковых объемных аморфных сплавов. Техника и методология получения таких объемных аморфных и нанокристаллических сплавов разработана Ю.К. Ковнеристым [11] и А. Иноуэ с соавторами [12]. Ими определены наиболее важные параметры для формирования аморфных сплавов с тщательно подобранными составами. В подбираемых составах необходимо присутствие компонентов с разницей размеров атомных радиусов не менее 12% и отрицательной теплотой смешения. Кроме того, при подборе компонентов необходимо учитывать и термодинамические факторы. Сплавы на основе 5 группы с соответствующим легированием Ti или Zr достаточно хорошо аморфизуются. Так что, при определенных концентрациях Zr и Ti в рассматриваемом сплаве аморфизация протекает с опережающим формированием специфических нанокластерных конфигураций на основе ближнего икосаэдрического упорядочения, несовместимого с топологией трансляционной симметрии трехмерного пространства. Поскольку в аморфных сплавах отсутствует дальнедействующая трансляционная симметрия и кристаллические дефекты, это благоприятствует достижению большого предела упругой деформации, высокой прочности, термопластической формуемости, стойкости к износу и коррозии [13].

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 – “кластеров-вокруг кластеров”. В этом случае в отсутствие центров гетерогенного зарождения первичных кристаллов с кубической симметрией – идет активное формирование аморфной структуры из икосаэдрических кластеров с образованием конфигураций с симметрией 5-го порядка. При некоторых условиях выстраивается и квазикристаллическая и нанокристаллическая фаза, со случайными и регулярными типами зернограницных поверхностей. Возможные конфигурации морфологии микроструктуры и их последовательное формирование показано на рис. 2.

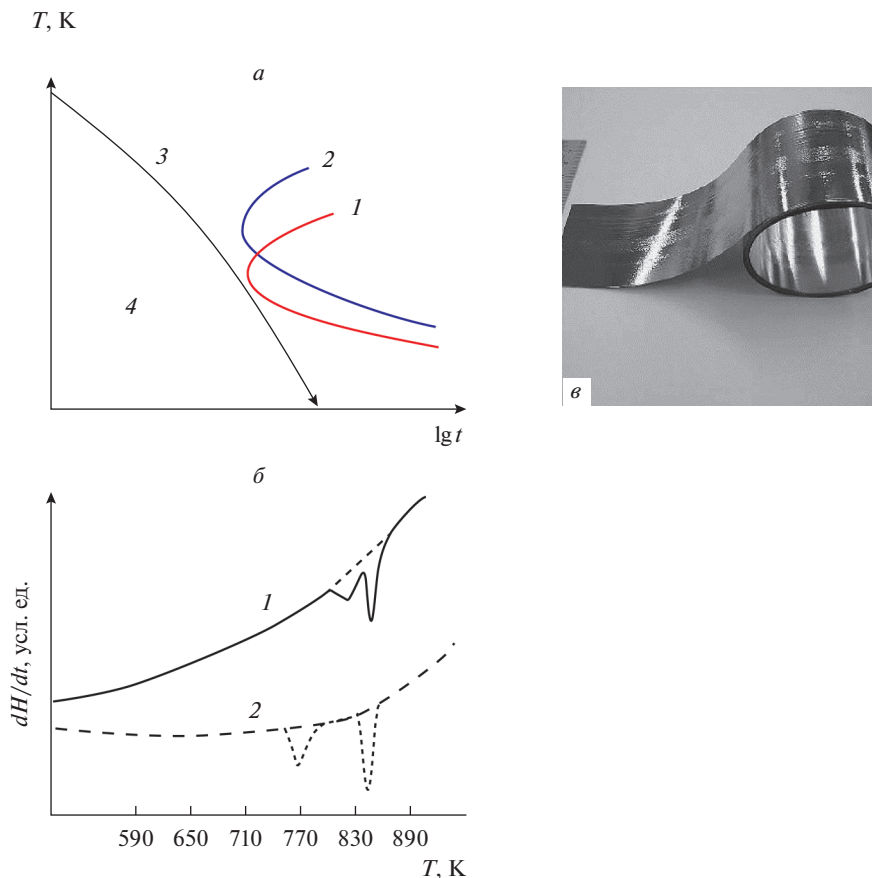


Рис. 1. Кинетические диаграммы температурных и временных режимов (“ $T-T-t$ ”) при быстрой закалке расплавов на быстро вращающийся диск-холодильник (а) с последующей изотермической обработкой при 698 К в течение 30 мин в инертной атмосфере для перевода изначально аморфных сплавов в нанокристаллические двухстадийной кристаллизацией [10] (б); (в) типичный образец аморфной ленты, полученный быстрой закалкой расплавов на быстро вращающийся диск.

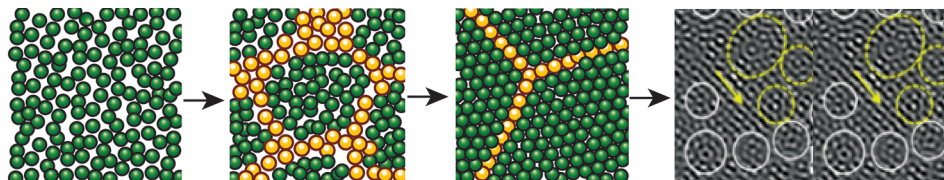


Рис. 2. Последовательное развитие механизма формирования аморфных и частично-накристаллизованных сплавов [6, 14–17].

Нанокристаллические сплавы, размер зерен которых находится в нанометровом диапазоне (<100 нм), также демонстрируют уникальное сочетание улучшенных механических, химических и физических свойств – прочности, катализа и аномального распределения тепла [18–20]. С развитием новых экспериментальных методов [21–27]

и теорий [28–35] были созданы многокомпонентные аморфные [36–38] и нанокристаллические сплавы [39–41].

Недостатком аморфных мембран является их склонность к кристаллизации и гидриднему охрупчиванию. Это может происходить, когда превышены эксплуатационные температуры интервала 673–723 К [40, 41]. Повышенная температура способствует образованию гидридов и формированию нежелательных интерметаллидов (ОЦК- α и ОЦТ- β). Однако, при частичной кристаллизации, если размер растущих зерен не выходит за нанометровый диапазон (<100 нм), это улучшает характеристики проницаемости, диффузии, прочности и термостабильности. Аморфные и нанокристаллические мембраны обладают более высокими пределами упругой деформации, термопластичности, стойкости к износу и коррозии, поскольку в них отсутствуют дальнедействующая трансляционная симметрия и межкуристаллитные дефекты. При создании каждой новой мембранной композиции необходимо контролировать устойчивость к образованию гидридов, пластичность, способность к диффузии элементов в процессе структуризации матриц, проницаемость водорода и коррозионную стойкость [39–42].

Сплавы с дуплексной аморфно-нанокристаллической структурой были получены не только термическим отжигом, сегрегацией и аморфизацией зернограницных поверхностей, но также и физическим осаждением из паровой фазы (PVD) и электроосаждением [6, 14]. Рассмотрены механико-прочностные и функциональные свойства аморфно-нанокристаллических сплавов; проанализирован механизм приобретения ими уникальных фазообразований, повышающих характеристики твердости, прочности, износостойкости и пластичности, а также высокой сдвиговой и ударной вязкости, антикоррозийной стойкости. Недопустимо, однако, применение этих мембранных сплавов с превышением установленных для них температурных диапазонов во избежание кристаллизации и развития охрупчивания. В то же время, при эффективных параметрах – интенсивных диффузии и проницаемости, определяющих результативность селективности потока водорода, – растворимость водорода, тем не менее, не должна быть высокой ($H/M < 0.22$). Так что, некристаллические сплавы востребованы в различных областях, в том числе и в технологии получения возобновляемых источников энергии, к которой относится мембранная очистка водорода. Аккумуляция и хранение, как и водородная электрогенерация создает экологически чистую энергию с созданием водородных электродвигателей взамен двигателей внутреннего сгорания. Другие способы возобновляемых источников энергии, такие как электрогенераторные установки, использующие прилив/отлив или энергию ветра, несравненно дороже из-за использования очень громоздких конструкций и технического обслуживания.

МЕХАНИЗМЫ РЕСТРУКТУРИЗАЦИИ И ПРОЦЕССЫ НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ

Палладиевые сплавы, несмотря на дороговизну, обладают очень активной поверхностью для поглощения и десорбции водорода, но переходные металлы Ni, Fe, Co, как и вышеупомянутые металлы V группы (Ta, Ni с легирующими добавками переходных металлов – триады железа и W, Mo и Ru), также проявляют большую проницаемость для водорода, но процессы сорбции блокируются образованием оксидов альтернативных металлов. Поэтому, несмотря на дороговизну, палладий и его сплавы Pd₇₇Ag₂₃ (Pd/Pd₇₇Ag₂₃) [2] используются, как для легирования в очень малых концентрациях альтернативных сплавов, так и в качестве пленочных покрытий рабочих поверхностей на входе и выходе вышеуказанных альтернативных сплавов.

Что касается гидридообразования в аморфных сплавах, то появление гидридов зависит от наличия гибридных связей. При определенных концентрациях Zr и Ti в рассматриваемом сплаве аморфизация протекает с опережающим формированием специфических нанокластерных конфигураций на основе ближнего икосаэдрическо-

го упорядочения, не совместимого с топологией трансляционной симметрии трехмерного пространства [42–45]. 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 – “кластеров-вокруг кластеров”. По мере того, как возрастает количество кристаллитов за счет сокращающейся аморфной фазы, формируются их новые границы и достигается плотность икосаэдрических кластеров 10^{24} – $10^{25}/\text{м}^3$. Так что объемная доля нанокристаллов, полученных отжигом аморфного сплава на основе Zr, может достигать 80%, при этом размер зерна составляет около 10 нм, согласно полученным данным синхротронного излучения [28].

Наиболее перспективными сплавами представляются легированные титаном бинарные сплавы Nb–Ti–Ni, V–Ti–Ni, Ta–Ti–Ni, устойчивые к водородному охрупчиванию в интервале температур от 523 до 673 К [4–6]. Для этих сплавов помимо аморфно-кристаллической характерна и дуальная микроструктура, представленная первичными фазами ОЦК-Nb/V/Ta с очень важными вторичными эвтектичными фазами B2-TiNi/TiCo, удачно блокирующими гидридообразование. Концентрации элементов тщательно выверены в соответствии с особенностями каждого отдельного сплава для достижения наилучшего баланса – отличной проницаемости и блокирования, как интерметаллидной хрупкости так и гидридообразования, вызывающих охрупчивание и разрушение мембран во время селективного процесса водородной очистки [13–16].

Моделируемые состояния рассматриваемых сплавов $\text{Nb}_{85-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{15}$ и $\text{V}_{85-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{15}$ все же неравновесны из-за недостижимости в компьютерных моделях времен полной релаксации из-за скоростей порядка 10^{10-13} К/с. Только со скоростью около $\sim 2 \cdot 10^8$ К/с на практике достигается кластеризации с формированием как икосаэдрического ближнего порядка из полиэдров Фриауфа, так и среднего упорядочения Бергмана [29] в зависимости от состава и метода синтеза. На стадиях отжига и релаксации реализуются перколяционные процессы стыковки структурных элементов (в виде спиралей-струн, звезд и сфероидов), установление межатомных связей, сочленения граней и вершин икосаэдров [14–16]. При этом все факторы, влияющие на формирование аморфного, нано- и кристаллических состояний мембранных металлических сплавов, можно условно разделить на термодинамические, кинетические и физико-химические [10, 30–32]. Термодинамические параметры: температура плавления (как и границы температур ликвидуса), теплота испарения, свободные энергии расплава и всех формируемых фаз (стабильных и метастабильных), фактически и потенциально участвующих в процессе затвердевания. К кинетическим параметрам относятся: вязкость расплава, температура стеклования T_g , скорость гомогенного зарождения нанокристаллов и развитие нанокристаллических конфигураций и фазообразований. Конечно, все эти параметры связаны с энергетическими характеристиками системы, такими как силы связи, их направленности и т.д. Технологическими параметрами, полностью или частично контролируемые в процессе эксперимента, являются скорость охлаждения, зависящая от метода получения сплавов (например, разливка на вращающийся диск с получением тонкой ленты 20 мкм; заливка в кокиль с получением прутка с диаметром 2–3 мм), степени переохлаждения $\Delta T = T_{\text{пл}} - T$, а также скорости аморфизации и гетерогенного зарождения, зависящими от чистоты расплава и качества контактирующей поверхности холодильника [10–12]. Формирование аморфного состояния с отрицательной теплотой смешения, как раз и способствует формированию как аморфных фаз, так и сложных интерметаллических фаз: Франка–Каспера, σ -, μ -, χ -фазы и фазы Лавеса с направленными гибридными (металлическими и ковалентными) межэлементными связями. Основу структуры кластерных композиций в пределах 60% формирует доминирующая металлическая межэлементная связь с разветвленными

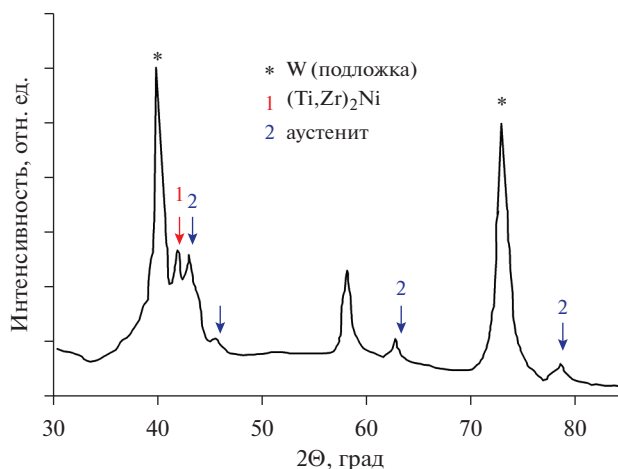


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма сплава $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{30}$ [30].

некристаллическими фрактальными каркасами взаимопроникающих и контактирующих между собой полиэдрических группировок. Нанокластерные композиции структурируются под влиянием преобладающей металлической связи, объединяющей атомы, как через скомпенсированные орбиты s -электронов, так и через нескомпенсированные d - и f -электроны, которые формируют ковалентный тип химической связи.

Четко выделяются области с последовательным образованием α -фазы, затем гидридов $\text{H}^{\alpha+\beta}$, а с повышением температуры (существенно выше температуры ликвидуса) не только H^{β} , но и формируются дополнительно гидриды $\text{H}^{\beta+\delta}$, $\text{H}^{+\delta}$ и $\text{H}^{-\delta}$ и дальнейшее фазообразование с наибольшим содержанием водорода при температурах выше 1100 К.

Из трехкомпонентного сплава Ni–Ti–Zr в связи с его достаточно легкой аморфизацией получают тонкие ленты, используемые в дальнейшем как функциональные материалы в электронике, мембранной очистке водорода, а также изделий с памятью формы [31, 32]. Для рассматриваемых сплавов температура стеклования обычно определяется первым значительным эндотермическим отклонением калориметрической кривой со смещением процесса затвердевания при повышенных температурах и формированием некристаллических координаций, преимущественно икосаэдрических, и равна $T_g \sim 467 \pm 26^\circ\text{C}$. При термообработке процесс кристаллизации приводит к различному фазовому составу в зависимости от химического состава образцов. С относительно небыстрой закалкой и при невысокой концентрации Ni в составе сплава $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{30}$ образуются и аустенит, и мартенсит $\text{Ni}(\text{Ti},\text{Zr})$, а с увеличением содержания Ni образуется дополнительная фаза $\text{Ni}_{10}(\text{Zr},\text{Ti})_7$ со структурой на основе $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ [32–34]. Так в сплаве с концентрацией $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{30}$ были выделены фазы $(\text{Ti},\text{Zr})_2\text{Ni}$ и аустенит (рис. 3).

В работах [34, 35] были успешно разработаны аморфные трехкомпонентные мембраны на основе элементов Ni–Nb–Zr, для Ni (60 ат. %), и с вариацией Nb и Zr: $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40-x}\text{Zr}_x$ ($10 < x < 20$). Эти мембраны также обладали хорошей проницаемостью и стабильностью до 673 К. Однако в процессе их длительной эксплуатации при повышенных температурах наблюдалось зарождение и рост кристаллических фаз интерметаллидов с последующим охрупчиванием, обусловленным уплотнением структуры со снижением свободного объема. Это вело не только к сужению каналов для диффузии,

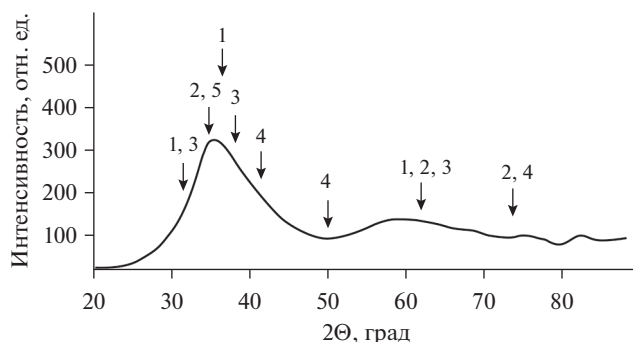


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма гидрированного мембранного аморфного сплава $Zr_{55}Cu_{35}Ti_{10}$.

проницаемости водорода сквозь сплав, но и к растрескиванию и разрушению мембран. С помощью термогравиметрического аппарата Setaram при нагреве сплавов Ni–Nb–Zr до 973 К в чистой атмосфере аргона (60 мл/мин) со скоростью нагрева 10 К/мин также была проведена и рекристаллизация исследуемых сплавов [36–38]. А по результатам исследований методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) отожженных аморфных сплавов с Zr [35–37] установлена атомная плотность икосаэдрических межатомных упорядочений $10^{24}–10^{25}/\text{м}^3$, а совокупная объемная доля нанокристаллов составила $\sim 80\%$ со средним размером зерен ~ 10 нм. Кластерные нанокристаллические конфигурации, обогащенные Nb, состояли из 7 икосаэдров размером ~ 3.9 нм, кластерные конфигурации, обогащенные Zr, состояли примерно из 3 икосаэдров размером ~ 1.7 нм. На рентгеновской дифрактограмме нанокристаллических сплавов [39] (рис. 4) стрелками и цифрами отмечены также проявившиеся фазы при послеоперационном нагреве сплава от 450 до 530 К. Концентрации фаз, соответственно: 1 – Zr, 2 – $Zr_{2.26}Cu_{1.74}$, 3 – $ZrH_{1.82}$, 4 – CuTi, 5 – ZrTi [9, 24, 40, 41].

Так что для тройной композиции $Zr_{55}Cu_{35}Ti_{10}$ мембранного состава [42, 43], благодаря присутствию Ti, как следует из анализа дифракционных данных, была достигнута стабилизация полученных аморфных состояний со снижением рабочих температур кристаллизации и стеклования. Помимо тройной композиции $Zr_{55}Cu_{35}Ti_{10}$ был также проведен анализ [39–41] кристаллической структуры высокотехнологичных аморфных мембран, содержащих Ti и Zr ($Cu_{59}Zr_{33}Ti_8$, $Cu_{64}Zr_{25}Ti_{11}$). Отметим, что при отжиге (450 К) в рассматриваемом аморфном сплаве $Zr_{55}Cu_{35}Ti_{10}$ (рис. 4) отмечено активное дегидрирование [44–47]. Но так, что большая часть атомов водорода не покидала сплав, а формировала свои связи с Ti, образуя гидриды. При этом в обогащенных цирконием кластерообразованиях количество абсорбированного водорода повышалось от 160 до 240 см^3 со снижением температуры от 1270 до 1050 К.

Анализ реструктуризации был проведен также и для аморфных сплавов с другими составами $Ni_{60}Nb_{40-x}Ti_x$ ($x = 0–40$) [48, 49]. Выявлено, что при нагреве образцов в объеме аморфных фаз формируются первичные эвтектические ОЦК фазы, а при последующем структурировании возникают уже вторичные более плотные конфигурации (окружающие первичные фазы) с междендритными соединениями [49, 50]. В подобных составах аморфное состояние достигается именно дозированными концентрациями Ti, тормозящего процесс икосаэдрического межатомного упорядочения специфических нанокластерных конфигураций, несовместимых с топологией трансляционной симметрии трехмерного пространства [47, 51–53]. При легировании Ti или Mo аморфных мембран достигнуты высокие показатели диффузии проницаемости

водорода, износоустойчивости и термостабильности, превышающих традиционные сплавы Pd [2].

После длительных селективных испытаний очистки водорода в мембранном сплаве на основе Nb выявлено увеличение содержания водорода и появление трещин двух типов (трансгранулярных и межзеренных) с последующим разрушением мембран. При этом тип разрушения зависел от элементного состава испытываемых мембранных образцов. В исследуемых мембранных аморфных сплавах с высоким содержанием Nb–Nb₃₀Ti₃₅Co₃₅ и Nb₄₅Ti₂₅Co₃₀ – только сплав состава Nb₃₀Ti₃₅Co₃₅ отличался относительно низкой температурой плавления и легкой аморфизацией. Его мембраны при испытаниях показали не только высокую проницаемость водорода, но и механическую устойчивость к пограничным межзеренным растрескиваниям. К тому же эти аморфные мембраны обладали рядом преимуществ перед кристаллическими мембранами: относительно малой толщиной (составляет десятки мкм), и оптимальной шириной ~25 мм.

Согласно рентгеновскому дифракционному анализу (РДА) после термообработки аморфных сплавов Ni₆₀Nb_{40-x}Ti_x и последующей их нанокристаллизации выявлено образование в них дуплексных структур в аморфной фазе [49–52]. Этому способствовала существенная разница в размерах атомов (Nb > Ti > Ni) и значении отрицательности энтальпий смешения: Ni–Nb 30 кДж/моль и Ni–Ti 35 кДж/моль. Подготовленные образцы трехкомпонентных мембран исследовались рентгенографически для установления возможных изменений матричной структуры, вызванных влиянием селективного процесса с диффузией через сплав атомов водорода [49, 53]. Для сплавов Nb_{20,5}Ti_{38,5}Ni₄₁ также были изучены структуры эвтектических фаз – с идентификацией первичных фаз NbTi и фаз (NbTi + NiTi), а также после гидрирования [49]. Согласно анализу полученной диаграммы тройные сплавы (Nb–Ti–Ni) представляют собой твердые растворы гидридов с фазами В2–TiNi и структурами ОЦК (Nb, Ti). Образование гидридов фиксировалось не во всех сплавах состава Nb–Ti–Ni. Так по данным [28] синхротронного исследования при гидрировании (0.5 МПа H₂) в сплаве Nb₆₈Ti₁₇Ni₁₅ (обогащенном Nb) не зафиксировано образование гидридов. При этом в матрице эвтектическая фаза (Nb_{20,5}Ti_{38,5}Ni₄₁) составляла 26 об. %, а первичных фаз – 74 об. % (Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀ и Nb₈₃Ti₁₃Ni₄) соответственно, {ОЦК-(Nb, Ti) + TiNi} + (Nb, Ti).

В кристаллических аналогах проблема образования гидридов (ОЦК-α и ОЦТ-β) была решена при повышении концентраций Ti с формированием эвтектических фаз в тройных составах сплавов на основе как Nb, так и V (Nb_{85-x}Ti_xNi₁₅ и V_{85-x}Ti_xNi₁₅) [49, 53–56]. Накапливаемый в матрицах мембран водород формирует вплоть до фазовых переходов специфические полиэдрические эвтектические плотноупакованные гидриды при охлаждении от 673 до 303 К, тогда как в условиях тепловых расширений с повышением от 473 до 673 К помимо появления β-гидридов формируются фазы – ОЦК, ОЦК + ОЦТ, ОЦТ + ОЦТ с образованием соединений NiTi и NiTi₂, стабилизирующих и предохраняющих нано- и кристаллические мембраны от хрупкого разрушения. В целом, проведенными исследованиями доказано, что легированные Ti бинарные (Nb–Ni, V–Ni, Zr–Ni) аморфные, нано- и кристаллические мембраны вполне перспективны для получения сверхчистого водорода.

АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ВОДОРОДПРОНИЦАЕМОСТИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И СОСТАВА МЕМБРАН

Нами исследована методом МД специфика диффузии водорода 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 гибридован-

ных атомов, так и с более высокой подвижностью водорода, не связанных гибридизацией (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 более высокими показателями водородной растворимости, диффузии и проницаемости в сравнении с высокоплотными ГЦК сплавами [2, 57]. 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: удаление механической чисткой образующихся на их поверхности нитридов и оксидов [58] и последующее нанесение защитных пленок (~100 нм) не только из дорого Pd [59], но и Al, Cu, Co [60–65]. Важно также во избежание водородной охрупчиваемости и улучшения прочностных характеристик введение в мембранные сплавы легирующих элементов – Ti, W, Ta, Ni, Co, с более низкой энтальпией образования гидридов. В качестве примера можно привести кристаллические сплавы Nb–Ni и V–Ni, легируемые Ti [53, 54].

Они, обладая существенной долей компоненты ОЦК, достигают такого же высоко-го уровня проницаемости водорода, как и хорошо известные легированные кристаллические бинарные сплавы на основе Pd–Ag [2]. В этих тройных сплавах Nb–Ti–Ni и V–Ti–Ni (в отличие от сплавов V–Al и Ti–V–Al [66–68]) помимо исходной объемно-центрированной кубической фазы образуются еще несколько междендритных соединений, т.е. с формированием многофазности. Так, для образца состава 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), а также на основе Pd–Zr–Cu–Hf (2000–2500 МПа) [69–71]. В этой работе выявлено, что разница в размерах атомов (Nb > Ti > Ni) очень сказывается на структурировании сплавов, а также на значении энтальпии смешения для Ni–Nb $\Delta H_{\text{mix}} = -30$ кДж/моль, а для Ni–Ti $\Delta H_{\text{mix}} = -35$ кДж/моль. По мере увеличения содержания Ti область переохлажденной жидкости $\Delta T_x = (T_x - T_g)$ понижается, а соотношение температур (T_g/T_1) увеличивается (T_x – температура кристаллизации, T_1 – температура ликвидуса, T_g – температура стеклования). Максимальное значение T_x увеличилось на 54 К, а отношение T_g/T_1 достигло 0.622 при концентрации 22.5% Ti. Так что основные факторы аморфизации – это глубокое переохлаждение расплавов, стабилизирующее влияние разницы в размерах атомов, сродство химических связей, способствующих уплотнению кластерных конфигураций, затрудняющих формирование элементов дальней упорядоченности и начала кристаллизации [72–75]. Именно наличие в подобных сплавах определенной концентрации Ti способствует аморфизации с опережающим формированием специфических нанокластерных конфигураций на основе ближнего икосаэдрического упорядочения несовместимого с топологией трансляционной симметрии трехмерного пространства. Однако может быть и альтернативный тип затвердевания – формирование первичных нанокристаллов с окружением икосаэдрическим кластерами (“кластеры-вокруг-кластера”), реализуя эффект своеобразного “пинига” [29, 57, 76].

По данным РДА *in situ* в результате структурных изменений при гидрировании образованы фазы эвтектического состава Nb_{20.5}Ti_{38.5}Ni₄₁ и первичных составов Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀ и Nb₈₃Ti₁₃Ni₄, а также фазы {ОЦК-(Nb, Ti) + TiNi} + (Nb, Ti); гидридообразования обнаружено не было (рис. 5a) [49]. Отсутствие гидридов реализовано только благодаря наличию эвтектической фазы Nb₃₉Ti₃₁Ni₃₀ и заранее выбранных концентраций элементов. Так что сплав в итоге Nb₃₉Ti₃₁Ni₃₀ представлен эвтектическими фазами {(Nb, Ti) + TiNi}, первичной фазой (Nb, Ti) и матрицей твердого раствора. Максимальное значение проницаемости этого сплава, представленного фазами B2–TiNi и ОЦК- (Nb, Ti), составляло $\sim 2.0 \cdot 10^{-8}$ (моль H₂/м · с · Па^{0.5}) при температуре 673 К, что сравнительно выше, чем у сплавов Pd. Сплав, обогащенный ниобием Nb₆₈Ti₁₇Ni₁₅,

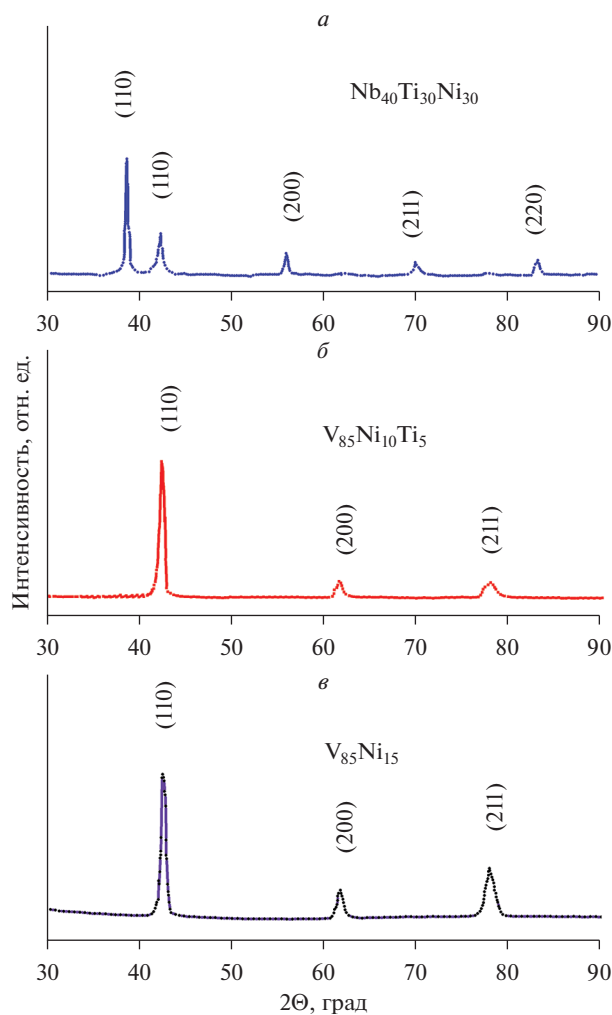


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы образцов мембранных сплавов на основе ниобия: $\text{Nb}_{40}\text{Ti}_{30}\text{Ni}_{30}$ [49], (а) и ванадия: $\text{V}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Ti}_5$ (б), $\text{V}_{85}\text{Ni}_{15}$ [60] (в).

также содержал 26 об. % эвтектической фазы и 74 об. % первичных фаз $\text{Nb}_{40}\text{Ti}_{30}\text{Ni}_{30}$ и $\text{Nb}_{83}\text{Ti}_{13}\text{Ni}_4$ (соответственно {ОЦК-(Nb, Ti) + TiNi} + (Nb, Ti)), а измеренная интенсивность проницаемости водорода составила самое высокое значение среди испытываемых образцов $\Phi \sim 4.91 \cdot 10^{-8}$ (моль $\text{H}_2/\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}^{0.5}$) с превышением в 2.5 раза значений проницаемости литого сплава $\text{Nb}_{40}\text{Ti}_{30}\text{Ni}_{30}$ и несколько выше, чем у палладиевых сплавов при таких же температурах. Для сравнения проницаемость мембранного сплава $\text{Nb}_{60}\text{Ti}_{21}\text{Co}_{19}$ несколько ниже: $\Phi \sim 3.99 \cdot 10^{-8}$ (моль $\text{H}_2/\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}^{0.5}$) при 673 К [47, 73]. Частичная замена Nb с 5 ат. % в этих сплавах на такие элементы, как Mo или Hf, также усиливает стойкость сплавов к водородному охрупчиванию, слегка снижая проницаемость до $\Phi \sim 3.13 \cdot 10^{-8}$ (моль $\text{H}_2/\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}^{0.5}$) [53], что опять таки выше почти в 2 раза проницаемости чистого Pd при той же $T = 673$ К. Отметим, что при дополнительном

легировании тройных сплавов элементами Мо или Hf (без существенного изменения дуплексной микроструктуры) достигается эффективный баланс — предотвращение интерметаллидной хрупкости и водородной охрупчиваемости без снижения проницаемости при активной диффузии получения достаточно высокого потока выделенного водорода.

При анализе тройного сплава $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ также было выявлено монотонное увеличение проницаемости с ростом содержания легирующего Ti в исходном бинарном сплаве $V_{85}Ni_{15}$ и достижение значений проницаемости от $\Phi \sim 1.0\text{--}3.7 \cdot 10^{-9}$ (моль $H_2/m \cdot c \cdot Pa^{0.5}$) для $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ [78] до максимального $\Phi \sim 8.0 \cdot 10^{-8}$ (моль $H_2/m \cdot c \cdot Pa^{0.5}$) близкого к значению Φ для сплава $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ [79] при такой же температуре 650 К. Как известно, для чистого ванадия проницаемость $\Phi \approx 2.0 \cdot 10^{-7}$ (моль $H_2/m \cdot c \cdot Pa^{0.5}$) [80]. При этом движущая сила для транспорта водорода также обеспечивается поглощением водорода, которое изменяется нелинейно в зависимости от содержания Ti и зависит от объемной доли фазы ОЦК и от соотношений в растворах Ti и Ni, формируемой фазы ОЦК [78]. Коэффициенты диффузии атомарного H через объемные сплавы в значительной степени зависят от микроструктуры. Отметим, что состав $V_{85}Ni_{15}$ образует однофазную структуру, но постепенное замещение V на Ti приводит к появлению нескольких второстепенных фаз. Это вышеупомянутые фазы NiTi (образуется при $x \geq 5$) и NiTi₂ (образуется при $x \geq 10$), обе в виде V-содержащих твердых растворов. Эти второстепенные фазы действуют как барьеры для диффузии водорода, что приводит к значительному снижению коэффициента диффузии по сравнению с однофазными сплавами ОЦК. Важно отметить, что механическая стабильность этих сплавов, по-видимому, повышается благодаря многофазной микроструктуре, и эти сплавы технологичны и перспективны в прикладном плане. Именно в связи с существенной пропорцией ОЦК-фазы, полученные методом дуговой плавки и электроэрозионной резки (arcmelting and electrical-discharge wire cutting), мембранные сплавы, покрытые в каталитических целях палладием Pd/ $V_{85-x}Ti_xNi_{15}/Pd$ с варьируемой концентрацией Ti_x в пределах от 0 до 30 (ат. %), представляют интерес [50]. В проведенных испытаниях с напуском водорода действительно была получена высокая проницаемость $\Phi = 8.0 \cdot 10^{-8}$ (моль $H_2/m \cdot c \cdot Pa^{0.5}$) с тщательно подобранным составом сплава $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ с рабочей температурой 673 К и активирующим влиянием сорбции H₂ каталитических обкладок Pd. Монотонное повышение кинетики водорода в экспериментах мембранного выделения было связано как с увеличением содержания легирующего Ti до 30 ат. % с частичной заменой V, так и с линейным ростом абсорбируемого водорода. Кроме того, такая высокая проницаемость была обеспечена формированием вместо однофазного бинарного сплава ($V_{85}Ni_{15}$ — с фазой NiTi) дуплексного сплава. Начиная с концентрации Ti > 10 ат. % появляется вторая фаза NiTi₂, как и в других рассматриваемых нами мембранных сплавах Nb—Ti—Ni [49, 51, 75] и Nb—Ti—Co [73]. Так что появление в матрице тройных сплавов этих растущих фаз значительно стабилизирует формируемую таким образом структуру и повышает прочностные характеристики. Несмотря на преимущества составов Nb—Ti—Ni, сплавы Ti—V—Ni также технологичны для мембранной технологии получения высокочистого водорода.

Все эти эффекты в рассматриваемых мембранных сплавах выявлены исследованием водородной проницаемости, специфики диффузионного транспорта, измерением концентрации растворенного водорода с помощью оригинальной установки [81]. С помощью РДА было изучено фазовое качественное и количественное состояние, исследована кристаллическая структура с анализом изменения структурных параметров и оценкой влияния на них присутствия водорода [49, 56]. Исследование микроструктуры сплавов V—Ti—Ni методом ПЭМ (изображения в обратно рассеянных вто-

ричных электронах) показало, что они имеют микроструктуру аналогичную сплавам Nb–Ti–Ni (кристаллиты первичной фазы, окруженные кристаллитами междендритной эвтектической фазы) (рис. 5).

Вследствие гидрирования сплава Ti–V–Ni в нем формируются гидридные фазы: высокотемпературная β -ОЦТ (параметр $a = 0.427$ нм); ГПУ – $VH_{0.40}$ – $VH_{0.80}$ (параметры $a = 0.301$ нм, $c = 0.3295$ нм); ГЦК – $VH_{0.90}$ – $VH_{2.00}$ с параметром $a = 0.427$ нм, а также упорядоченная фаза V_3H_2 в низкотемпературной области β -фазы (ниже 224 К) [64, 82]. При этом суперструктурная VH-фаза образуется заполнением вакантных междоузлий ϵ -фазы [82]. Структура составов с вариацией водорода $VH_{0.40}$ и $VH_{0.80}$ (параметры $a = 0.301$ нм, $c = 0.3295$ нм) сформирована по типу β -фазы, но с более высокой степенью упорядочения [50]. На основе фазы $NiTi_2$ не только формируется протяженная ГЦК структура, но и еще четыре типа различных гидридных фаз E_9 : $NiTi_2H_{0.5}$, $NiTi_2H$, $NiTi_2H_2$, $NiTi_2H_{2.5}$ [49, 64].

В процессе исследований также особое внимание уделено образованию фазы NiTi, как интерметаллического соединения с простой кубической структурой типа CsCl в результате легирования титаном. При этом фаза NiTi (при наводороживании образует гидрид TiNiH) и обладает не только сверхэластичностью, но и специфической "памятью формы" возможно благодаря фазовому переходу "аустенит–мартенсит" при умеренных нагревах, т.е. превращением высокосимметричной кубической структуры (B2) в низкосимметричную моноклинную [30–32].

Таким образом, именно при соответствующей модуляции двухфазной микроструктуры этих сплавов возможен превосходный баланс между высокой проницаемостью для водорода (пятикратно превосходящей проницаемости в сплавах Pd–Au/Ag/Cu) [2, 50]) и устойчивостью сплава к охрупчиванию. Желаемым эффектом является снижение растворимости водорода и увеличение диффузии водорода, что повышает стойкость к водородному охрупчиванию без потери проницаемости или минимального ее снижения. Легированием Ni сплава $V_{85}Ni_{15}$ в V-матрице, образуется высокопересыщенный твердый раствор $V_{85}Ni_{15}$ с дендритными сегрегациями никеля. А при частичной (5%) замене атомов Ni атомами Ti, как и в трехкомпонентном сплаве, формируются микроскопические интердендритные фазы NiTi и $NiTi_2$ наряду с основным твердым раствором V–Ni [54–56]. Такой сплав приобретает чрезвычайно высокие механические характеристики и сверхпрочность, благодаря такой многофазной и компактной микроструктуре. Для достижения высокой диффузии и проницаемости образцы обеих сплавов подвергались прокатке с получением очень тонких мембран в виде фольг с толщиной 0.5 мм. Теоретические первопринципные расчеты также подтвердили высокие кинетические характеристики (диффузии и растворимости) именно легированных Ni образцов, благодаря микроструктуре и высокой подвижности водорода через образованные междоузлиями каналы [54, 73].

Таким образом, мембранный сплав на основе ванадия $V_{85}Ni_{15}$ (ат. %) имеет повышенное сопротивление к охрупчиванию с существенным ростом проницаемости в сравнении с проницаемостью сплавов Pd–Au/Ag/Cu. Более того, при частичном замещении Ni на Ti формируются дуплексные и даже многофазные микроструктуры (например, состав $V_{85}Ni_{10}Ti_5$) с четырехкратным ростом по водородопроницаемости при 673 К (в сравнении с бинарным сплавом $V_{85}Ni_{15}$ [81]). При выплавке этого тройного сплава $V_{85}Ni_{10}Ti_5$ (ат. %) его структура состояла из первичного твердого раствора с ОЦК структурой, обогащенного V, и небольшого количества частиц вторичной фазы, что было подтверждено ПЭМ [5]. Также для определения типа всех вторичных фазовых соединений в междендритной области V-матрицы этот сплав был исследован методом ДОЭ (дифракция отраженных электронов) с получением линий Кикучи, а также микрорентгеновским дифракционным анализом.

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 (V, Nb, Ta и др.) с аморфной, нанокристаллической и структурной ОЦК, с проницаемостью, превосходящей таковую для палладиевых сплавов ГЦК-структурой [2, 59].

Проведен 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, что интенсивное образование гидридов в этих альтернативных мембранных сплавах при довольно жестких термических условиях эксплуатации (свыше температур: для V – 443 К, для Nb – 444 К и для Ta – 283 К) столь же нежелательно, как и для традиционных сплавов на основе Pd (571 К) и для $Pd_{1-x}Ag_x$ ($x = 23$ и 298 К) [59].

Показано, что при легировании металлов Ni, Nb и V образуются высокопересыщенные твердые растворы $Nb_{85}Ni_{15}$ и $V_{85}Ni_{15}$ в виде дендритных сегрегаций никеля. А при частичной (5%) замене атомов Ni атомами Ti в трехкомпонентном сплаве, наряду с основным твердым раствором, формируются микроскопические интердендритные фазы NiTi и NiTi₂. Соединение NiTi₂ формируется также, как и в гидрированных Ti–V–Ni сплавах со значительно меньшей долей Ni. Однако, в сравнении с более объемными пропорциями Ti и Ni (в долях как 1 к 2) наличие фазы NiTi₂ (как и присутствие не менее важной фазы TiNi) усиливает эффект упрочнения мембранных сплавов. Такой сплав приобретает чрезвычайно высокие механические характеристики и сверхпрочность, благодаря такой многофазной и компактной микроструктуре. Для достижения высокой диффузии и проницаемости водорода образцы обеих рассмотренных сплавов подвергались прокатке с получением очень тонких мембран в виде фольг с толщиной 0.5 мм.

Теоретическим атомистическим моделированием и первопринципными расчетами подтверждено, что высокие кинетические результаты (высокая диффузия и растворимость водорода) получены благодаря легированию сплавов никелем (Nb–Ti–Ni и V–Ti–Ni) с формированием дуплексных микроструктур с эвтектическими фазами (соответственно, {ОЦК–(Nb(V), Ti) + TiNi} + (Nb(V), Ti)) без гидридообразования. Именно ввиду наличия вышеуказанных эвтектических фаз осуществимы как высокая проницаемость, так и диффузионная интенсивность водорода через образованные междоузлиями каналы [3, 42, 43]. Важно, что избыточность растворенного водорода приводит к образованию гидридов и водородной хрупкости с деградацией прочностных характеристик сплава и разрушения мембраны, поэтому концентрации водорода должна быть ограничена (менее H/M ~ 0.22).

Выявлено, что именно в сплавах наиболее обогащенных ниобием и ванадием ($Nb_{68}Ti_{17}Ni_{15}$ и $V_{85}Ni_{10}Ti_5$) формируются эвтектические фазы {(Nb (V),Ti) + TiNi}, которые совместно с первичными фазами (Nb(V),Ti) с ОЦК-структурой и очень важными вторичными фазами (интерметаллиды NiTi, NiTi₂) позволяют достичь максимального значения проницаемости.

Таким образом, эффективность процесса селективности водорода и повышение износостойкости мембран достигнуты за счет: а) повышения содержания Ti в сплавах $Ti_{1-x}Nb_xNi_{15}$ и $Ti_{1-x}V_xNi_{15}$, б) формирования ОЦК-фазы, в) образования соединений NiTi, NiTi₂ в матричных фазах ниобия и ванадия, г) двустороннее напыление на мембраны Pd и его сплавов $Pd_{77}Ag_{23}$. Их напыление оказывает не только каталитическое действие на диссоциацию H–H, но и на сохранение поверхности мембран от коррозии. Поскольку кристаллические водородоселективные мембраны, сформированные на основе объемно-центрированной кубической структуры, хотя и обладают высокой

водородопроницаемостью, однако подвержены растрескиванию из-за гидридного охрупчивания в связи с чрезмерным поглощением водорода. Для предотвращения водородного охрупчивания и интерметаллидной хрупкости эффективно не только ограничение растворимости, но и формирование дуплексных структур, а также дополнительное легирование такими упрочняющими элементами как Hf [47], Mo [53], W [83], а также Ti, Mo и Zr. Так что замена дорогих сплавов Pd альтернативными сплавами успешно решается с применением металлов 5 группы, такими как Nb, V и Ta.

Результаты исследований по этой статье докладывались на международной конференции “MELTS”, сентябрь 12–18, 2021 г. в ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург [84, 85].

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий (тема 19-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dawood F., Anda M., Shafiullah G.M. // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2020. **45**. P. 3847–3869. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059>
2. Гольцов В.А., Гольцова М.В., Жиров Г.И. и др. Перспективы водородной мембранной технологии: технические и рыночные аспекты // Берлин–ПМ’2010. Платиновые металлы в современной индустрии, водородной энергетике и в сферах жизнеобеспечения будущего. М.: АСМИ. 2010. С. 80–86.
3. 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.
4. Sarker S., Isheim D., King G. // *Scientific Report*. 2018. № 8. P. 6084(1–13). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-24433-9>
5. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Vatolin N.A. // *Russian metallurgy*. 2019. № 8. P. 758–780. <https://doi.org/10.1134/S0036029519080123>
6. Li F.C., Liu T., Zhang J.Y. et al. // *Materials Today Advances*. 2019. **4**. P. 100027(1–20). <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100027>
7. Suzuki A., Yukawa H. // *J. Memb. Sci.* 2020. **10**. № 6. P. E120(1–22). <https://doi.org/10.3390/membranes10060120>
8. Galashev A.E., Polukhin V.A. Computer-assisted study of silver absorption by porous silicon dioxide nanoparticles // *Colloid J.* 2011. **73**. № 6. P. 761–767.
9. 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>
10. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаз. Изд-во УрО РАН. Екатеринбург. 2011.
11. Ковнеристый Ю.К. Объемно-аморфизирующиеся металлические сплавы. М.: Наука, 1999.
12. Suryanarayana C., Inoue A. Bulk metallic glasses. Technology & Engineering. Second Edition. CRC Press. Taylor & Francis. 2017.
13. 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.
14. Xing W., Kalidindi A.R., Schuh C.A. Preferred nanocrystalline configurations in ternary and multicomponent alloys // *Scripta Materialia*. 2017. **127**. P. 136–140. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.09.014>
15. Kapoor M., Kaub T., Darling K.A. et al. // *Acta Materialia*. 2017. **126**. P. 564–575. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.12.057>
16. Zhang K., Dice B., Liu Y. et al. // *The J. Chemical Physics*. 2015. **143**. № 5. P. 054501(1–9). <https://doi.org/10.1063/1.4927560>
17. 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
18. Zhang P., Zhang J.Y., Li J. et al. // *Acta Mater.* 2014. **76**. P. 221–237. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.04.041>
19. Khalajhedayati A., Rupert T.J. // *JOM*. 2015. **67**. P. 2788–2801. <https://doi.org/10.1007%2Fs11837-015-1644-9>
20. Fan J., Chen A., Fu M., Lu J. // *Scr. Mater.* 2009. **61**. P. 608–611. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.05.046>
21. Wang Q., Yang Y., Jiang H., Liu C., Ruan H., Lu J. // *Sci. Rep.* 2014. **4**. P. 4757(1–9). <https://doi.org/10.1038/srep04757>

22. Inoue A., Fan C., Saida J., Zhang T. // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2000. **1**. P. 73–86.
[https://doi.org/10.1016/S1468-6996\(00\)00009-7](https://doi.org/10.1016/S1468-6996(00)00009-7)
23. Nagase T., Umakoshi Y. // *Scr. Mater.* 2003. **48**. P. 1237–1242.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(03\)00056-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(03)00056-3)
24. Fan Y., Ivashita T. // *Phys. Rev. Lett.* 2016. **115**. № 4. P. 045501(1–5).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.045501>
25. Kündig A., Ohnuma M., Ohkubo T., Hono K. Early crystallization stages in a Zr–Cu–Ni–Al–Ti metallic glass // *Acta Mater.* 2005. **53**. P. 2091–2099.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.01.022>
26. Lee B.-M., Lee B.-J. // *Transactions A.* 2014. 45. №6. P. 2915–2016.
<https://doi.org/10.1021/j100870a044>
27. Pradeep K.G., Herzer G., Choi P., Raabe D. // *Acta Mater.* 2014. **68**. P. 295–309.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.01.031>
28. Wang X.-L., Almer J., Liu C., Wang Y., Zhao J., Stoica A., Haefner D., Wang W. // *Phys. Rev. Lett.* 2003. **91**. P. 265501(1–11).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.265501>
29. Polukhin V.A., Belyakova R.M., Rigmant L.K. // *Russian Metallurgy.* 2010. № 8. P. 681–698.
<https://doi.org/10.1134/S0036029510080045>
30. McCluskey P.J., Vlassak J.J. // *Scripta Materialia.* 2011. **64**. I. № 3. P. 264–267.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.10.008>
31. McCluskey P.J., Zhao C., Kfir O., Vlassak J.J. // *Acta Materialia.* 2011. **59**. I. № 13. P. 5116–5124.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.04.043>
32. McCluskey P.J., Vlassak J.J. // *Thin Solid Films.* 2010. **518**. I. № 23. P. 7093–7106.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.05.124>
33. Wong T., Yu Z., Suzuki K. et al. // *Materials Science Forum.* 2010. **654–656**. P. 2851–2854.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.654-656.2851>
34. Paglieri S.N., Pal N.K., Dolan M.D. et al. // *J. Membr. Sci.* 2011. **378**. № 1–2. P. 42–50.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.049>
35. 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.
36. 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.
37. Jayalakshmi S., Choi Y.G., Kim Y.C. et al. Hydrogenation properties of Ni–Nb–Zr-amorphous ribbons. // *Intermetallics.* 2010. **18**. № 10. P. 1988–1993.
38. 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.
39. Kim S., Chandra D., Pal N.K. et al. // *International J. Hydrogen Energy.* 2012. **37**. № 4. P. 3904–3913.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.220>
40. Sarker S., Chandra D., Hirscher M. et al. // *Appl. Phys. A.* 2016. **122**. P. 168(1–9).
<https://doi.org/10.1007/s00339-016-9650-5>
41. Nayebossadri S., Greenwood C.J., Speight J.D., Book D. // *Sep. Purif. Technol.* 2017. **187**. P. 173–183.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.052>
42. Wei S., Yang F., Bednarcik J. et al. // *Nature Communications.* 2013. № 4. P. 2083(1–5).
<https://doi.org/10.1038/ncomms3083>
43. Soklaski R., Tran V., Nussinov Z. et al. // *Philosophical Magazine.* 2016. **96**. № 12. P. 1212–1227.
<https://doi.org/10.1080/14786435.2016.1158427>
44. 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.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.07.032>
45. 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.
46. Hara S., Hatakeyama N., Itoh N. et al. Hydrogen permeation through palladium-coated amorphous Zr–M–Ni (M = Ti, Hf) alloy membranes // *Desalination.* 2002. **144**. P. 115–120.
47. Li X., Liu D., Chen R. et al. // *J. Membrane Science.* 2015. **484**. P. 47–56.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.002>
48. 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.
49. Yan E.H., Xinzhong Li X., Rettenmayr M. et al. Design of hydrogen permeable Nb–Ni–Ti alloys by correlating the microstructures, solidification paths and hydrogen permeability // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2014. **39**. P. 3505–3516.

50. 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.
51. 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.
52. Polukhin V.A., Pastukhov E.A., Sidorov N.I. Structure of alloys $\text{Pd}_{1-x}\text{Si}_x\text{Fe}_{1-x}\text{P}$ in liquid and amorphous states // Physics of Metals and Metallography. 1984. **57**. № 3. P. 176–179.
53. Liu D.M., Li X.Z., Geng H.Y. et al. Development of $\text{Nb}_{35}\text{Mo}_5\text{Ti}_3\text{ONi}_{30}$ alloy membrane for hydrogen separation applications // J. Membr. Sci. 2018. **553**. P. 171–179.
54. Belyakova R.M., Piven V.A., Sidorov N.I., Polukhin V.A. Influence of Ti-H hydrides on interatomic interactions and on characteristics of Ti alloying membrane alloys based on V–Ni // Physical and chemical aspects of the study of clusters nanostructures and nanomaterials. 2019. № 11. P. 74–85.
55. 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.
56. Dolan M.D., Song G., McLennan K.G. et al. The effect of Ti on the microstructure, hydrogen absorption and diffusivity of V–Ni alloy membranes // J. Membrane Science. 2012. **415–416**. P. 320–327.
57. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Vatolin N.A. Formation of 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. № 2. P. 95–109.
58. Galashev A.E., Polukhin V.A. Compaction of a copper film on grapheme by argon-beam bombardement // J. Surface Investigation // 2014. **8**. № 5. P. 1082–1088.
59. Hara S., Ishitsuka M., Suda H. Application of extended permeability to a thick palladium membrane // Advanced Materials Research. 2010. 117. P. 81–85.
60. Jiang P., Sun B., Wang H., Peng G., Ma Y., Song G., Dolan M. Effect of partial Ni substitution in $\text{V}_{85}\text{Ni}_{15}$ by Ti on microstructure, mechanical properties and hydrogen permeability of V-based BCC alloy membranes // Mater. Res. Express. 2020. 7. P. 066505(1–11).
61. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Mitrofanova N.S. Stability, atomic dynamics, and thermal destruction of the *d*-metal/graphene interface structure // Russian Metallurgy. 2017. № 2. P. 116–126.
62. Luo W., Ishikawa K., Aoki K. Hydrogen permeable Ta–Ti–Ni duplex phase alloys with high resistance to hydrogen embrittlement. // J. Alloys Compd. 2008. **460**. P. 353–356.
63. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Belyakova R.M. Hydrogen permeability of amorphous, nano – and crystalline alloys based on iron and nickel // Physical and chemical aspects of the study of clusters nanostructures and nanomaterials. 2019. № 2020. № 12. P. 457–473.
64. Polukhin V.A., Gafner Y.Y., Chepkasov I.V., Kurbanova E.D. Comparative analysis of the thermo-size effects of transition-metal clusters that are free or deposited onto graphene. Molecular dynamics simulation // Russian Metallurgy. 2014. № 2. P. 112–125.
65. 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.
66. 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.
67. Polukhin V.A., Vatolin N.A. Thermal stability and deformation mechanisms in graphene- or silicene-reinforced layered and matrix metallic composites // Russian Metallurgy. 2018. № 8. P. 685–699.
68. Belyakova R.M., Polukhin V.A., Kurbanova V.A. 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.
69. Polukhin V.A., Vatolin N.A. Stability and thermal evolution of transition metal and silicon clusters // Russ. Chem. Rev. 2015. **84**. № 5. P. 498–539.
70. Ophus C., Nelson-Fitzpatrick N., Lee Z. et al. Resonance properties and microstructure of ultracompliant metallic nanoelectromechanical systems resonators synthesized from Al–32 at. % Mo amorphous-nanocrystalline metallic composites // Appl. Phys. Lett. 2008. **92**. P. 123108(1–11).
71. Полухин В.А., Сидоров Н.И., Курбанова Е.Д., Белякова Р.М. Сравнительный анализ характеристик мембранных аморфных, нано- и кристаллических сплавов // Расплавы. 2022. № 1. С. 3–39.
72. 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.
73. Yan E., Huang H., Sunet S. et al. Development of Nb–Ti–Co alloy for high performance hydrogen separating // Membrane J. Membrane Science. 2018. **565**. P. 411–424.
74. Polukhin V.A., Dzugutov M.M., Evseev A.M. et al. Short-range order and character of atom motion in liquid-metals // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1975. **73**. № 6. P. 761–767.
75. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаз. Изд-во УрОПАН. Екатеринбург. 2011.

76. Ruan S., Schuh C.A. Electrodeposited Al–Mn alloys with microcrystalline, nanocrystalline, amorphous and nano-quasicrystalline structures // *Acta Mater.* 2009. **57**. P. 3810–3822.
77. Ding H.Y., Zhang W., Yamaura S.I., Yao K.F. Hydrogen permeable Nb-based amorphous alloys with high thermal stability materials transactions // *Mater. Trans.* 2016. **54**. № 8. P. 1330–1334.
78. Jiang P., Sun B., Wang H. et al. Effect of partial Ni substitution in $V_{85}Ni_{15}$ by Ti on microstructure, mechanical properties and hydrogen permeability of V-based BCC alloy membranes // *Mater. Res. Express.* 2020. **7**. P. 066505(1–11).
79. Kozhakhmetov S., Sidorov N., Piven V. et al. Alloys based on group metals for hydrogen purification membranes // *J. Alloys Compd.* 2015. **645**. № 1. P. S36–S40.
80. Veleckis E., Edwards R. K. Thermodynamic properties in the systems vanadium-hydrogen, niobium-hydrogen, and tantalum-hydrogen // *J. Phys. Chem.* 1969. **73**. № 3. P. 683–692.
81. Sipatov I.S., Sidorov N.I., Pastukhov E.A. et al. Hydrogen permeability and structure of vanadium alloy membranes // *Petroleum Chemistry.* 2017. **57**. № 6. P. 483–488.
82. Dolan M.D., Kellam M.E., McLennan K.G. et al. Hydrogen transport properties of several vanadium-based binary alloys // *International J. Hydrogen Energy.* 2013. **38**. № 23. P. 9794–9799.
83. Belyakova R.M., Polukhin V.A. Hydrogen permeability through tantalum alloys alloyed with Nb and W. Physical and chemical aspects of the study of clusters nanostructures and nanomaterials. 2020. № 12. P. 356–369.
84. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Kurbanova E.D. Belyakova R. M. Characteristics of membrane amorphous, nano- and crystalline alloys based on Nb–Ni and V–Ni for producing super-pure hydrogen // *Book of Abstracts of The International Conference “MELTS”*. Yekaterinburg. IMET UB RAS. P. 15.
85. Sidorov N.I., Kurbanova E.D., Polukhin V.A. Hydrogen kinetics in membrane alloys // *Book of Abstracts of The International Conference “MELTS”*. Yekaterinburg. IMET UB RAS. P. 115.

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 RAS, Yekaterinburg, Russia*

The analysis of alloys and methods of their synthesis for membrane technologies for producing ultrapure hydrogen has been carried out. Both traditional Pd-based alloys and alloys based on cheaper metals of V and VIII groups are considered by the example of binary Nb–Ni, V–Ni, Ta–Nb doped with Ti, Zr, Mo, Hf and W. Achievements of kinetic, strength characteristics, thermal stability, wear resistance and stable functionality of membrane amorphous and nanocrystalline alloys with alternative compositions based on Group V elements are considered. The problems of intermetallic hydrogen embrittlement during long-term processes of hydrogen selectivity are considered. A solution to these problems has been proposed by developing new alloys based on Group V and VIII metals alloyed with Ti, Mo, Hf, W; limiting the temperature range from 473 to 673 K; limiting the maximum permissible concentration of hydrogen H/M – less than 0.22. Membrane alloys of solid solutions of Nb (V, Ta)–Ti–Ni compositions with a duplex matrix structure – eutectic phases and primary phases, respectively {BCC-(Nb, Ti) + TiNi} + {Nb (V, Ta), Ti} and NiTi and NiTi₂ compounds, which stabilize and protect the matrix structure from brittle fracture. The considered alternative alloys actually make it possible to obtain high-purity gaseous hydrogen using new compositions instead of expensive membranes based on Pd–Au/Ag/Cu alloys.

Keywords: amorphous and nanocrystalline alloys, nickel, titanium, zirconium, niobium, structuring, membrane gas separation, hydrogen purification, solubility, hydrogen permeability, accumulation, thermal stability, fragility, crystallization, modeling, diffusion, nano-phases, Me–H hydrides, embrittlement, duplex matrix microstructure

REFERENCES

1. Dawood F., Anda M., Shafiullah G.M. // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2020. **45**. P. 3847–3869. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059>
2. Goltsov V.A., Goltsova M.V., Zhironov G.I. et al. Perspektivy vodorodnoy membrannoy tekhnologii: tekhnicheskiye i rynochnyye aspekty [Prospects for hydrogen membrane technology: technical and

- market aspects] // Berlin—PM'2010. Platinovyye metally v sovremennoy industrii, vodorodnoy energetike i v sferakh zhizneobespecheniya budushchego. M.: ASMI. 2010. P. 80–86. [In Russian].
3. 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.
 4. Sarker S., Isheim D., King G. // *Scientific Report*. 2018. № 8. P. 6084(1–13).
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-24433-9>
 5. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Vatolin N.A. // *Russian metallurgy*. 2019. № 8. P. 758–780.
<https://doi.org/10.1134/S0036029519080123>
 6. Li F.C., Liu T., Zhang J.Y. et al. // *Materials Today Advances*. 2019. **4**. P. 100027(1–20).
<https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100027>
 7. Suzuki A., Yukawa H. // *J. Memb. Sci.* 2020. **10**. № 6. P. E120(1–22).
<https://doi.org/10.3390/membranes10060120>
 8. Galashev A.E., Polukhin V.A. Computer-assisted study of silver absorption by porous silicon dioxide nanoparticles // *Colloid J.* 2011. **73**. № 6. P. 761–767.
 9. 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>
 10. 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].
 11. Kovneristy Yu.K. Ob'yemno-amorfiziruyushchiesya metallicheskiye splavy [Bulk amorphoused metallic alloys]. M.: Nauka, 1999. [In Russian].
 12. Suryanarayana C., Inoue A. Bulk metallic glasses. Technology & Engineering. Second Edition. CRC Press. Taylor & Francis. 2017.
 13. 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.
 14. Xing W., Kalidindi A.R., Schuh C.A. Preferred nanocrystalline configurations in ternary and multicomponent alloys // *Scripta Materialia*. 2017. **127**. P. 136–140.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.09.014>
 15. Kapoor M., Kaub T., Darling K.A. et al. // *Acta Materialia*. 2017. **126**. P. 564–575.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.12.057>
 16. Zhang K., Dice B., Liu Y. et al. // *The J. Chemical Physics*. 2015. **143**. № 5. P. 054501(1–9).
<https://doi.org/10.1063/1.4927560>
 17. 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
 18. Zhang P., Zhang J.Y., Li J. et al. // *Acta Mater.* 2014. **76**. P. 221–237.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.04.041>
 19. Khalajhedayati A., Rupert T.J. // *JOM*. 2015. **67**. P. 2788–2801.
<https://doi.org/10.1007%2Fs11837-015-1644-9>
 20. Fan J., Chen A., Fu M., Lu J. // *Scr. Mater.* 2009. **61**. P. 608–611.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.05.046>
 21. Wang Q., Yang Y., Jiang H., Liu C., Ruan H., Lu J. // *Sci. Rep.* 2014. **4**. P. 4757(1–9).
<https://doi.org/10.1038/srep04757>
 22. Inoue A., Fan C., Saida J., Zhang T. // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2000. **1**. P. 73–86.
[https://doi.org/10.1016/S1468-6996\(00\)00009-7](https://doi.org/10.1016/S1468-6996(00)00009-7)
 23. Nagase T., Umakoshi Y. // *Scr. Mater.* 2003. **48**. P.1237–1242.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(03\)00056-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(03)00056-3)
 24. Fan Y., Ivashita T. // *Phys. Rev. Lett.* 2016. **115**. № 4. P. 045501(1–5).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.045501>
 25. Kündig A., Ohnuma M., Ohkubo T., Hono K. Early crystallization stages in a Zr–Cu–Ni–Al–Ti metallic glass // *Acta Mater.* 2005. **53**. P. 2091–2099.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.01.022>
 26. Lee B.-M., Lee B.-J. // *Transactions A*. 2014. **45**. № 6. P. 2915–2016.
<https://doi.org/10.1021/j100870a044>
 27. Pradeep K.G., Herzer G., Choi P., Raabe D. // *Acta Mater.* 2014. **68**. P. 295–309.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.01.031>
 28. Wang X.-L., Almer J., Liu C., Wang Y., Zhao J., Stoica A., Haefner D., Wang W. // *Phys. Rev. Lett.* 2003. **91**. P. 265501(1–11).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.265501>
 29. Polukhin V.A., Belyakova R.M., Rigmant L.K. // *Russian Metallurgy*. 2010. № 8. P. 681–698.
<https://doi.org/10.1134/S0036029510080045>
 30. McCluskey P.J., Vlassak J.J. // *Scripta Materialia*. 2011. **64**. I. № 3. P. 264–267.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.10.008>
 31. McCluskey P.J., Zhao C., Kfir O., Vlassak J.J. // *Acta Materialia*. 2011. **59**. I. № 13. P. 5116–5124.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.04.043>

32. McCluskey P.J., Vlassak J.J. // *Thin Solid Films*. 2010. **518**. I. № 23. P. 7093–7106.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.05.124>
33. Wong T., Yu Z., Suzuki K. et al. // *Materials Science Forum*. 2010. **654–656**. P. 2851–2854.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.654-656.2851>
34. Paglieri S.N., Pal N.K., Dolan M.D. et al. // *J. Membr. Sci.* 2011. **378**. № 1–2. P. 42–50.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.049>
35. 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.
36. 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.
37. Jayalakshmi S., Choi Y.G., Kim Y.C. et al. Hydrogenation properties of Ni–Nb–Zr-amorphous ribbons. // *Intermetallics*. 2010. **18**. № 10. P. 1988–1993.
38. 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.
39. Kim S., Chandra D., Pal N.K. et al. // *International J. Hydrogen Energy*. 2012. **37**. № 4. P. 3904–3913.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.220>
40. Sarker S., Chandra D., Hirscher M. et al. // *Appl. Phys. A*. 2016. **122**. P. 168(1–9).
<https://doi.org/10.1007/s00339-016-9650-5>
41. Nayebossadri S., Greenwood C.J., Speight J.D., Book D. // *Sep. Purif. Technol.* 2017. **187**. P. 173–183. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.052>
42. Wei S., Yang F., Bednarcik J. et al. // *Nature Communications*. 2013. № 4. P. 2083(1–5).
<https://doi.org/10.1038/ncomms3083>
43. Soklaski R., Tran V., Nussinov Z. et al. // *Philosophical Magazine*. 2016. **96**. № 12. P. 1212–1227.
<https://doi.org/10.1080/14786435.2016.1158427>
44. 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.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.07.032>
45. 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.
46. Hara S., Hatakeyama N., Itoh N. et al. Hydrogen permeation through palladium-coated amorphous Zr–M–Ni (M = Ti, Hf) alloy membranes // *Desalination*. 2002. **144**. P. 115–120.
47. Li X., Liu D., Chen R. et al. // *J. Membrane Science*. 2015. **484**. P. 47–56.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.002>
48. 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.
49. Yan E.H., Xinzhong Li X., Rettenmayr M. et al. Design of hydrogen permeable Nb–Ni–Ti alloys by correlating the microstructures, solidification paths and hydrogen permeability // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2014. **39**. P. 3505–3516.
50. 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.
51. Galashev A.E., Polukhin V.A. Comparative of a copper film on graphene by argon-beam bombardement. *Journal of Surface Investigation* // 2014. **8**. № 5. P. 1082–1088.
52. 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.
53. Liu D.M., Li X.Z., Geng H.Y. et al. Development of Nb₃₅Mo₅Ti₃₀Ni₃₀ alloy membrane for hydrogen separation applications // *J. Membr. Sci.* 2018. **553**. P. 171–179.
54. Belyakova R.M., Piven V.A., Sidorov N.I., Polukhin V.A. Influence of Ti–H hydrides on interatomic interactions and on characteristics of Ti alloying membrane alloys based on V–Ni // *Physical and chemical aspects of the study of clusters nanostructures and nanomaterials*. 2019. № 11. P. 74–85.
55. 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.
56. Dolan M.D., Song G., McLennan K.G. et al. The effect of Ti on the microstructure, hydrogen absorption and diffusivity of V–Ni alloy membranes // *J. Membrane Science*. 2012. **415–416**. P. 320–327.
57. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Vatolin N.A. Formation of 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. № 2. P. 95–109.
58. Galashev A.E., Polukhin V.A. Compaction of a copper film on graphene by argon-beam bombardement // *J. Surface Investigation* // 2014. **8**. № 5. P. 1082–1088.
59. Hara S., Ishitsuka M., Suda H. Application of extended permeability to a thick palladium membrane // *Advanced Materials Research*. 2010. **117**. P. 81–85.

60. Jiang P., Sun B., Wang H., Peng G., Ma Y., Song G., Dolan M. Effect of partial Ni substitution in $V_{85}Ni_{15}$ by Ti on microstructure, mechanical properties and hydrogen permeability of V-based BCC alloy membranes // *Mater. Res. Express*. 2020. 7. P. 066505(1–11).
61. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Mitrofanova N.S. Stability, atomic dynamics, and thermal destruction of the *d*-metal/graphene interface structure // *Russian Metallurgy*. 2017. № 2. P. 116–126.
62. Luo W., Ishikawa K., Aoki K. Hydrogen permeable Ta–Ti–Ni duplex phase alloys with high resistance to hydrogen embrittlement. // *J. Alloys Compd*. 2008. 460. P. 353–356.
63. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Belyakova R.M. Hydrogen permeability of amorphous, nano – and crystalline alloys based on iron and nickel // *Physical and chemical aspects of the study of clusters nanostructures and nanomaterials*. 2019. № 2020. № 12. P. 457–473.
64. Polukhin V.A., Gafner Y.Y., Chepkasov I.V., Kurbanova E.D. Comparative analysis of the thermo-size effects of transition-metal clusters that are free or deposited onto graphene. Molecular dynamics simulation // *Russian Metallurgy*. 2014. № 2. P. 112–125.
65. 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.
66. 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.
67. Polukhin V.A., Vatolin N.A. Thermal stability and deformation mechanisms in graphene- or silicene-reinforced layered and matrix metallic composites // *Russian Metallurgy*. 2018. № 8. P. 685–699.
68. Belyakova R.M., Polukhin V.A., Kurbanova V.A. 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.
69. Polukhin V.A., Vatolin N.A. Stability and thermal evolution of transition metal and silicon clusters // *Russ. Chem. Rev*. 2015. 84. № 5. P. 498–539.
70. Ophus C., Nelson-Fitzpatrick N., Lee Z. et al. Resonance properties and microstructure of ultracompliant metallic nanoelectromechanical systems resonators synthesized from Al–32 at. % Mo amorphous-nanocrystalline metallic composites // *Appl. Phys. Lett*. 2008. 92. P. 123108(1–11).
71. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Kurbanova E.D., Belyakova R.M. Sravnitel’nyy analiz kharakteristik membrannykh amorfnykh, nano- i kristallicheskikh splavov [Comparative analysis of characteristics of membrane amorphous, nano- and crystalline alloys] // *Raspilav*. 2022. № 1. P. 3–39. [In Russian].
72. 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.
73. Yan E., Huang H., Sunet S. et al. Development of Nb–Ti–Co alloy for high performance hydrogen separating // *Membrane J. Membrane Science*. 2018. 565. P. 411–424.
74. Polukhin V.A., Dzugutov M.M., Evseev A.M. et al. Short-range order and character of atom motion in liquid-metals // *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. 1975. 73. № 6. P. 761–767.
75. 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].
76. Ruan S., Schuh C.A. Electrodeposited Al–Mn alloys with microcrystalline, nanocrystalline, amorphous and nano-quasicrystalline structures // *Acta Mater*. 2009. 57. P. 3810–3822.
77. Ding H.Y., Zhang W., Yamaura S.I., Yao K.F. Hydrogen permeable Nb-based amorphous alloys with high thermal stability materials transactions // *Mater. Trans*. 2016. 54. № 8. P. 1330–1334.
78. Jiang P., Sun B., Wang H. et al. Effect of partial Ni substitution in $V_{85}Ni_{15}$ by Ti on microstructure, mechanical properties and hydrogen permeability of V-based BCC alloy membranes // *Mater. Res. Express*. 2020. 7. P. 066505(1–11).
79. Kozhakhmetov S., Sidorov N., Piven V. et al. Alloys based on group metals for hydrogen purification membranes // *J. Alloys Compd*. 2015. 645. № 1. P. S36–S40.
80. Veleckis E., Edwards R.K. Thermodynamic properties in the systems vanadium-hydrogen, niobium-hydrogen, and tantalum-hydrogen // *J. Phys. Chem*. 1969. 73. № 3. P. 683–692.
81. Sipatov I.S., Sidorov N.I., Pastukhov E.A. et al. Hydrogen permeability and structure of vanadium alloy membranes // *Petroleum Chemistry*. 2017. 57. № 6. P. 483–488.
82. Dolan M.D., Kellam M.E., McLennan K.G. et al. Hydrogen transport properties of several vanadium-based binary alloys // *International J. Hydrogen Energy*. 2013. 38. № 23. P. 9794–9799.
83. 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. № 12. P. 356–369.
84. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Kurbanova E.D. Belyakova R.M. Characteristics of membrane amorphous, nano- and crystalline alloys based on Nb–Ni and V–Ni for producing super-pure hydrogen // *Book of Abstracts of The International Conference “MELTS”*. Yekaterinburg. IMET UB RAS. P. 15.
85. Sidorov N.I., Kurbanova E.D., Polukhin V.A. Hydrogen kinetics in membrane alloys // *Book of Abstracts of the International Conference “MELTS”*. Yekaterinburg. IMET UB RAS. P. 115.