

УДК 669:541.1

КИНЕТИКА ВОДОРОДА В МЕМБРАННЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ Fe–Ni, Nb–Ni, V–Ni

© 2022 г. Н. И. Сидоров^а, С. Х. Эстемирова^а, Э. Д. Курбанова^а, В. А. Полухин^а, *^аИнститут Металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 20.11.2021 г.

После доработки 28.11.2021 г.

Принята к публикации 02.12.2021 г.

Проведен анализ кинетических характеристик – диффузии D и проницаемости Φ водорода в мембранных сплавах, созданных на основе бинарных сплавов Fe–Ni, Nb–Ni, V–Ni. Были изучены различные структурные модификации мембранных сплавов – аморфная, нанокристаллическая и дуплексная, определена эффективность процессов селективности в каждой из этих модификаций. Выявлено влияние термодинамических параметров – температуры и давления на проницаемость, диффузию водорода и его поток ($J_H \sim D \cdot \Phi$) в указанных сплавах. Проведен анализ результатов расчетов и экспериментальных измерений для гидрированных и легированных титаном мембранных сплавов на основе бинарных композиций Nb₈₅Ni₁₅ и V₈₅Ni₁₅ как альтернативных по отношению к известным на основе Pd_{1-x}Ag_x. Установлено, что интенсивное образование гидридов в этих альтернативных мембранных сплавах столь же нежелательно, как и для традиционных сплавов на основе Pd. Легированные титаном кристаллические сплавы Nb–Ti–Ni и V–Ti–Ni представляют собой комбинацию твердых растворов: первичной фазы с ОЦК-структурой [Nb(V), Ti] и эвтектической фазы {ОЦК-[Nb(V), Ti] + B2-TiNi}. При этом эвтектическая фаза, как часть дуплексной матричной структуры, предотвращает водородную хрупкость сплавов Nb–Ti–Ni и V–Ti–Ni.

Ключевые слова: мембранные сплавы, аморфная структура, межатомные связи, кластеры, гидрирование, стеклование, сорбция, диффузия, проницаемость, интерметаллиды, гидриды, водородная энергетика, молекулярная динамика

DOI: 10.31857/S0235010622020086

ВВЕДЕНИЕ

Получение сверхчистого водорода является первым шагом в развитии высокотехнологичных областей, водородной энергетике, создание спин-поляризованных материалов и высокоэффективных водородных электрогенераторов [1–3]. В настоящее время используются разнообразные методы получения, очистки водорода и его хранения. Большую часть водорода получают методом парогазового реформинга природных газов, содержащих примеси CO, CO₂, CH₄, включая и газообразную воду H₂O [2]. Мембранное разделение в настоящее время признано во всем мире как один из наиболее перспективных методов получения водорода. Чрезвычайно эффективными являются мембранные сплавы на основе палладия (Pd–Ag, легированные Y, Au, Sc, In, Ru и др.), разработанные еще в 60–е г. Однако развитие “зеленой” водородной энергетики требует разработки и более дешевых мембранных сплавов. Интерес исследователей привлекли сплавы на основе металлов V группы и переходных металлов (Fe, Ni, Ti и др.) в кристаллическом, нанокристаллическом и аморфном состояниях [4–9].

Именно мембраны из аморфных сплавов, образованных комбинацией Ni с другими переходными металлами, уже успешно внедряются, благодаря их высокой производительности получения чистого водорода. Сплавы формируются непосредственно из расплавленного состояния быстрой закалкой, которая осуществляется либо разливом расплава на поверхность быстро вращающегося барабана из меди или стали, либо литьем расплава в кокиль и разливкой [10–12]. Для повышения термостабильности, понижения температуры гидридообразования, предотвращения возникающих дефектов, нарушающих структурную целостность мембран необходимо легирование этих сплавов такими металлами, как Mo, W, Hf [13–15]. Повышение термостабильности и предотвращение кристаллизации может быть также достигнуто последующим отжигом [12, 16, 17]. Доланом с соавторами [18] были успешно разработаны аморфные трехкомпонентные мембраны состава $Ni_{60}Nb_{40-x}Zr_x$ ($10 < x < 20$) с хорошей водородопроницаемостью и стабильностью при 673 К. Интенсивно разрабатываются нанокристаллические водородоселективные менее плотные мембраны на основе сплавов Co, V, Cr, Ta, Nb с ОЦК-структурой, которые, однако, подвержены охрупчиванию в результате чрезмерного поглощения водорода [19–22]. Проблема образования гидридов во всех рассматриваемых сплавах решается с применением легирующих элементов, таких как Zr, Cu, Ti и др. [3, 7, 23], сплавы $Fe_{0.2}Cr_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Zr_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}V_{0.2}Co_{0.2}$ и $Zr_{0.2}Ti_{0.2}Ta_{0.2}V_{0.2}Co_{0.2}$ перспективны для мембранной очистки водорода.

В представленной статье один из акцентов сделан на изучении процессов формирования разных типов дисперсных фаз, аморфных, нанокристаллических, а также кристаллических сплавов с особой дуплексной структурой, определяющих свойства мембран – высокой проницаемости, интенсивной диффузии, термостабильности, износостойкости, в сочетании со стойкостью к процессам гидридообразования и развития охрупчивания. Блокирование процессов гидридообразования достигнуто формированием в мембранах дуплексных и тройных матричных структур, в которых возможно содержание одновременно аморфных, нано- и квазикристаллических дисперсных фаз. Из элементов 5-й группы и переходных металлов (Cu, Ni, Fe, V, Nb, Ta + Zr, Ti, W, Mo с легирующими добавками Ti и Ta) производятся и исследуются сплавы различных составов, которые показали отличную термостабильность, пластичность и диффузионную проницаемость водорода при их эксплуатации в качестве мембранных сплавов. В процессе длительной эксплуатации при повышенных температурах происходит увеличение атомной плотности в связи с интерметаллизацией и сокращением сетки путей канализирования водорода через междоузлия. Из-за формирования интерметаллидов возникает охрупчивание и ломкость ленты [20–23].

Целью представленной работы является комплексный анализ процессов селективности водорода в интервале температур от 500 до 923 К с заданными давлениями на входе от 0.1 до 0.15 МПа, ограничением концентрации водорода (менее 0.22 Н/металл) и его активной кинетики, диффузии и проницаемости сквозь мембраны из аморфных и частично кристаллизованных легированных сплавов на основе бинарных составов (Fe–Ni, Nb–Ni, V–Ni).

КИНЕТИКА ВОДОРОДА В АМОРФНЫХ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ

Техника и методология получения объемных аморфных и нанокристаллических сплавов разработана Ю.К. Ковнеристым [11] и А. Иноуэ с соавторами [12]. Ими определены наиболее важные параметры для формирования объемных аморфных сплавов с тщательно подобранными составами с заливкой расплавов в медные кристаллизаторы. При этом, в подбираемых составах необходимо присутствие элементов с разницей их атомных радиусов не менее 12% и отрицательной теплотой смешения. Кроме того, при подборе компонентов учитывались и термодинамические факторы. Сплавы на основе 5 группы (с соответствующим легированием Ti или Zr) достаточно хорошо

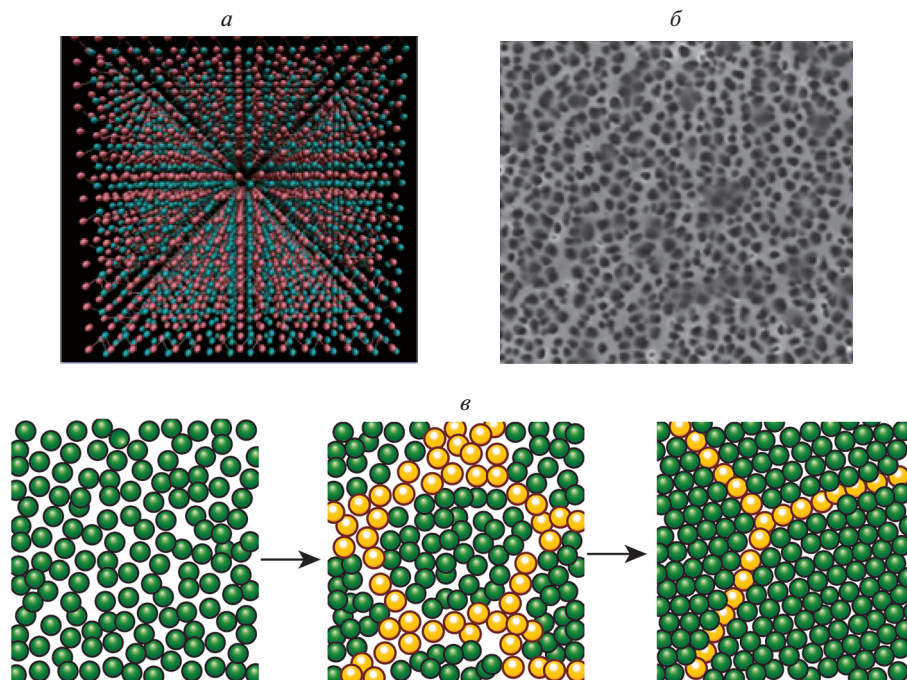


Рис. 1. Структура интерметаллида FeNi (а) с дальнедействующей трансляционной симметрией; морфология аморфного сплава (б); последовательное (по направлению стрелок) формирование в аморфной фазе сегрегационных нанокристаллизованных зернограничных фаз (в) [6, 35–38].

аморфизуются. Так что, при определенных концентрациях Zr и Ti в рассматриваемых сплавах аморфизация протекает с опережающим формированием специфических нанокластерных конфигураций на основе ближнего икосаэдрического упорядочения, несовместимого с топологией трансляционной симметрии трехмерного пространства. Нами проведены как молекулярно-динамические расчеты [5, 13, 8–10, 24], так и анализ результатов наших экспериментальных исследований [3, 25–29] и литературных данных [18, 21, 23, 30], которые позволили продвинуться в понимании структуры мембранных сплавов и на основе Fe–Ni (расположение атомов в координационных полиэдрах и межатомные расстояния между атомами), кинетики водорода – диффузии и проницаемости [31]. Ранее нами были созданы молекулярно-динамические модели чистых расплавов и аморфных металлов железа и никеля, а также их сплавов [27–29, 31] с применением многочастичных потенциалов, рассчитанных квантово-механическими методами [10, 32, 33]. Так, при существенном повышении температуры для сплавов Fe–Ni с содержанием Ni менее 30 ат. % наблюдалась фазовая трансформация мартенситного типа ГЦК → ОЦК с образованием интерметаллидов. Соединения интерметаллидов Fe–Ni характеризуются четко определенным стехиометрическим составом и кристаллическим порядком, рис. 1а, в то время как моделируемый аморфный сплав представляет собой сочетание флуктуационных плотностей, которые на рис. 1б представлены в виде темных и светлых областей: темные – более плотные конфигурации, светлые – менее плотные конфигурации, представляющие собой “свободный объем”, способствующий интенсивной диффузии водорода [3, 6, 34–38].

Эти сплавы обладают большим пределом упругой деформации, высокой прочностью, термопластической формованием, стойкостью к износу и коррозии, так как в

аморфных сплавах отсутствует дальнедействующая трансляционная симметрия и кристаллические дефекты [10, 13]. Возможны и альтернативные типы затвердевания с формированием первичных кластеров с икосаэдрической структурой в окружении таких же икосаэдрических кластеров с последовательным формированием оболочек вплоть до образования группировок среднего упорядочения – “кластеров вокруг кластеров”. При этом они не являются центрами гетерогенного зарождения первичных кристаллов с кубической симметрией поскольку идет активное формирование аморфной структуры из икосаэдрических кластеров с образованием конфигурации с осью симметрии 5-го порядка. При некоторых условиях может выстраиваться и квазикристаллическая, и нанокристаллическая фаза со случайными и регулярными типами зернограничных поверхностей, последовательность формирования которых указана стрелками на рис. 1в [36–38].

Аморфные и нанокристаллические мембраны обладают более высокими пределами упругой деформации, термопластичности, стойкости к износу и коррозии, поскольку в них отсутствуют дальнедействующая трансляционная симметрия и межкристаллитные дефекты. При создании каждой новой мембранной композиции необходимо анализировать устойчивость к образованию гидридов, пластичность сплавов, коррозионную стойкость, открытость диффузионных каналов для водорода в структурированных матрицах и его высокую проницаемость [12, 13]. Стехиометрические интерметаллиды также, как и аморфные металлы обладают хорошей способностью к поглощению газообразного водорода, что делает их, в зависимости от состава, потенциальными кандидатами, как аккумуляции водорода, так его мембранной очистке. Интерметаллидные сплавы, имеющие более сложные составы с высокой или умеренной энтропией, к примеру, $\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}$, аккумулируют водород (с образованием в них интерметаллических гидридов) [35–37].

Недостатком аморфных мембран является их склонность к кристаллизации и гидридному охрупчиванию, когда превышены эксплуатационные температуры (интервал 673–723 К). Такая повышенная температура способствует гидридным образованиям и формированию нежелательных интерметаллидов (ОЦК- α и ОЦТ- β) [37]. Однако, при частичной кристаллизации, если размер растущих зерен не выходит за нанометровый диапазон (<100 нм), это даже улучшает характеристики проницаемости, диффузии, прочности и термостабильности (в связи с появлением дополнительных каналов в зернограничных стыках).

В рамках рассматриваемых моделей нами были определены не только структурные, но и кинетические характеристики – коэффициенты диффузии, оцененные по среднеквадратичным траекториям мигрирующих атомов и представленными таблицами, и функциональными температурными зависимостями Аррениуса – для моделируемых состояний $D_{\text{ат}} = (D_0 = 0.5) \cdot 10^{-5} \exp((-40.5 \pm 1.5)/RT)$ ($\text{м}^2/\text{с}$) в интервале температур от $1/3T_m$ до 300 К (T_m – температура плавления Fe). При проведении экспериментальных исследований электролитического гидрирования аморфных лент на основе легированных систем Fe–Ni были дополнительно оценены и коэффициенты диффузии экранированных электронной плотностью протонов в воссозданных МД-моделированием аморфных состояниях (в интервалах от 300 до 550 К) [3, 10]. Коэффициенты диффузии водорода в аморфных металлах и сплаве мало отличались и также были воспроизведены температурной зависимостью Аррениуса $D_{\text{H}} = D_0 \cdot 10^{-8} \exp((-30.5 \pm \pm 3.5)/RT)$ ($\text{м}^2/\text{с}$), что незначительно отличается от экспериментальных значений электролитического гидрирования $D_{\text{H}} = 4.2 \cdot 10^{-8} \exp((-35.5 \pm 2.9)/RT)$ ($\text{м}^2/\text{с}$) [37].

Испытания электрохимической проницаемости водорода были выполнены авторами [38, 39] для аморфного сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{V}_{18}$ при температурах в диапазоне от 313 до 353 К. В этом эксперименте применен повышенный электрохимический потенциал катодной зарядки $U = -2.0$ В/SCE с электролитом NaOH (0.1N). При этом кривые

проницаемости имели двойную сигмоидальную форму, что указывает на образование гидридов, поскольку концентрация водорода в сплаве была увеличена в 100 раз в сравнении с растворимостью водорода в исходной аморфной матрице. Эффективность процессов газового разделения и транспорт водорода через аморфные мембранные сплавы, а также его проницаемость через сплавы обычно контролируются такими параметрами, как степень растворимости водорода, коэффициенты его диффузии и проницаемости. Однако эффективная диффузия D_H в гидрированном композиционном материале обычно остается неизменной в отличие от диффузии в матричной фазе.

В проводимых нами [3, 37] и другими авторами [27, 41, 42] экспериментах газового разделения указанные выше параметры учитывались для определения растворимости в соответствующих температурных интервалах от 473 до 1073 К, т.е. в интервалах существования различных состояний – от аморфных до нано- и кристаллических в рамках относительно невысоких давлений на входной мембранной поверхности от 0.01 до 0.1 МПа [43]. Фиксировались и кинетические характеристики – проницаемость Φ и диффузия D_H не только в чистых металлах Fe и Ni, но и в сплавах Fe–Ni. Наши результаты фактически повторили результаты, приведенные в работе Робертсона [41]. Отметим, что при существенном повышении температуры для Fe–Ni сплавов с содержанием Ni менее 30 ат. % происходит известная фазовая трансформация мартенситного типа ГЦК \rightarrow ОЦК, вызванное разным ходом аррениусовских кривых с небольшим изменением значений энергий для фаз (большей для ГЦК фазы!), что ведет к несимбатным температурным зависимостям, как диффузии, так и проницаемости для разных фаз [10]. При этом имеется определенная корреляция в изменениях проницаемости, параметра решетки и даже магнитного момента. Высказываются предположения о наличии подобных корреляций и в отношении диффузии водорода и электропроводности [41].

Для достижения аморфизации допустимо добавлять не только металлы, но и металлоиды – бор, фосфор (а в более сложных сплавах, типа FINEMET и кремний), которые незначительно влияют на температуру кристаллизации и термическую стабильность аморфных мембран. В аморфные сплавы на основе железа обычно вводятся также атомы Cu и Nb. Атомы Cu формируют первичные центрированные кластеры, как активные каталитические центры, для последующего формирования кристаллитов нанофазы с ОЦК-структурой, а атомы Nb исполняют роль ингибитора, тормозя рост кристаллитов (принцип двухстадийной нанокристаллизации) [10]. Присутствие в составе сплава FINEMET легирующего Nb (как наиболее крупного атома) препятствует укрупнению нанокристаллов ОЦК-Fe и стабилизирует матричную наноструктуру. Однако механизм аморфизации, наноструктурирования со стабилизацией нанофаз в сплавах с высоким содержанием железа отличается от механизма для сплавов FINEMET, как раз из-за отсутствия ингибирующих атомов Nb.

Проведен сравнительный анализ результатов исследований этих сплавов в аморфном и нанокристаллическом состояниях, а также структурных изменений при гидрировании, являющихся результатом поглотительной способности водорода, его диффузии, и проницаемости. Аморфные и нанокристаллические ленты составов 2HCP (Fe – 77.3, Ni – 1.1, Si – 7.7, B – 13.6, C – 0.2, P – 0.009) [10] и Fe₄₀Ni₄₈Mo₄B₁₈ [42] были получены методом быстрой закалки из соответствующих расплавов. Ленты имели следующие размеры: ширина 25.4 мм, толщина 25 мкм [43]. При последующей изотермической обработке при 698 К в течение 30 мин в инертной атмосфере структура изначально аморфных сплавов претерпела трансформацию с формированием нано-кристаллической фазы с зернистостью менее 200 нм. При более длительной термообработке (до 40 мин) размеры зерен уже превышали 1 мкм. Температура кристаллизации была выбрана из тестов дифференциальной сканирующей калориметрии и томографии (atom probe tomography, АРТ) [29–31]. Рентгенографическое исследова-

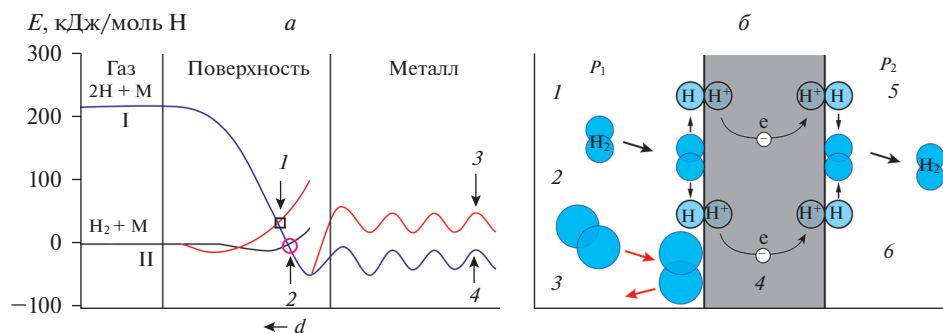


Рис. 2. Схематическое представление процесса мембранной очистки водорода: *a*) изменение потенциальной энергии E в зависимости от расстояния d молекулы водорода до мембранной поверхности и последующей адсорбции молекул H_2 (I стадия газа- H_2 , II стадия – адсорбция H_2 /металл), с их диссоциацией $H_2 \rightarrow H + H$ (1, 2) и эндотермическим проникновением в мембранный сплав (3, 4); *б*) процесс сорбции/десорбции и образование молекул очищенного водорода: 1 – молекулы и атомы водорода; 2, 3 – примеси; 4 – проницаемость; 5, 6 – стадия десорбции, и образование молекул очищенного водорода. P_1 – давление на входе, P_2 – давление на выходе.

ние структуры сплавов до и после их гидрирования проводилось с применением дифрактометра ДРОН (Cu- $K\alpha$ излучение) [10].

Для понимания селективных процессов рассмотрим механизмы проникновения водорода, начиная с химического адсорбирования его молекул (H_2) на поверхность мембраны с возникновением энергетического потенциала E , рис. 2. Такое качество мембран способствует развитию комбинированных процессов адсорбции/диссоциации/сорбции. При этом полагается, что процессы гидрирования – проникновение атомов водорода, а также сорбции/десорбции – безактивационные, а за точку отсчета принимается молекулярная энергия водорода $E = 0$ кДж/моль, еще не находящегося в контакте с мембранной поверхностью. Кривые 1 и 2, представленные на рис. 2а, как раз и характеризуют потенциальную энергию водорода (I – атомарного и II – молекулярного).

Исходя из анализа кинетической зависимости водородной проницаемости Φ , рис. 3а, можно сделать вывод, что все кривые имеют сигмоидальную форму без признаков гидридообразования. В результате проведенных термообработок наряду с частичной кристаллизацией и аннигиляцией структурных дефектов в матрице структуры заметно активизировались диффузионная подвижность и проницаемость, а также интегральный поток селективности. Графики же водородопроницаемости свидетельствовали об устойчивом и эффективном процессе выделения водорода. Для аморфного сплава водородопроницаемость достигла $\Phi \sim 4.0 \cdot 10^{-5}$, что в 1.6 ниже $\Phi \sim 2.5 \cdot 10^{-5}$ 1/(см² · с) для нанокристаллической мембраны [45].

На рис. 4 показана зависимость диффузии водорода D_H от температуры, полученная МД-моделированием для аморфных и частично кристаллизованных сплавов, которая сравнивается с экспериментальными данными работы [38, 39]. Специфика диффузии D_H водорода в работе [38] также оценивалась при разных температурах в интервале 523–643 К для аморфного сплава $Fe_{40}Ni_{48}Mo_4V_{18}$ рис. 4, линия 1, так и нанокристаллического, рис. 4, линия 2 [37–40, 45].

При этом коэффициенты диффузии водорода в аморфном и аморфно-кристаллическом образцах представлены, как функция температуры, выражениями: $D_H = 5.1 \pm$

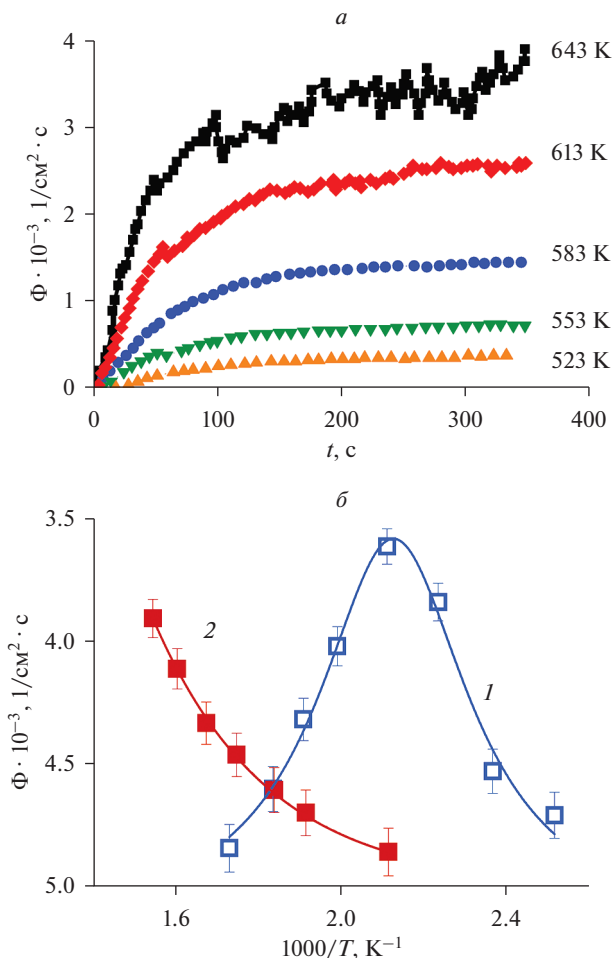


Рис. 3. Графики водородопроницаемости: *a*) – кинетическая зависимость водородной проницаемости Φ нанокристаллического сплава состава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{V}_{18}$ ($P \sim 1$ МПа) при различных температурах [38]; *б*) температурная зависимость Φ сплава с заводской номенклатурой 2HCP ($\text{Fe}_{77.3}\text{Ni}_{1.1}\text{B}_{13.6}\text{C}_{0.2}\text{P}_{0.009}$) ($P = 1$ МПа) в аморфном состоянии (кривая 1) и в наносостоянии (кривая 2) [45].

$\pm 0.5 \cdot 10^{-12} \exp(-11.0 \pm 3.5/RT)$ и $D_{\text{H}} = 3.6 \pm 0.5 \cdot 10^{-11} \exp(-19.8 \pm 3.3/RT)$ (m^2/c) соответственно. Видно, что диффузия водорода в образце после частичной кристаллизации несколько выше в сравнении с аморфной структурой. Это происходит благодаря механизмам аннигиляции дефектов в сочетании с появлением упорядоченных кристаллов, внедренных в аморфную структуру, и их влиянии на интенсивность диффузии водорода [38].

В отличие от рассмотренных аморфных сплавов на основе Fe–Ni легированные титаном аморфные, нано- и кристаллические сплавы Nb–Ti–Ni и V–Ti–Ni [18, 46–50] представляют собой не только аморфные и нанокристаллические фазы, но также кристаллические с комбинациями твердых растворов, включающих первичные ОЦК фазы Nb(V) и Ti, а также и эвтектические фазы {ОЦК – [Nb(V), Ti) + B2 – TiNi}. Эвтекти-

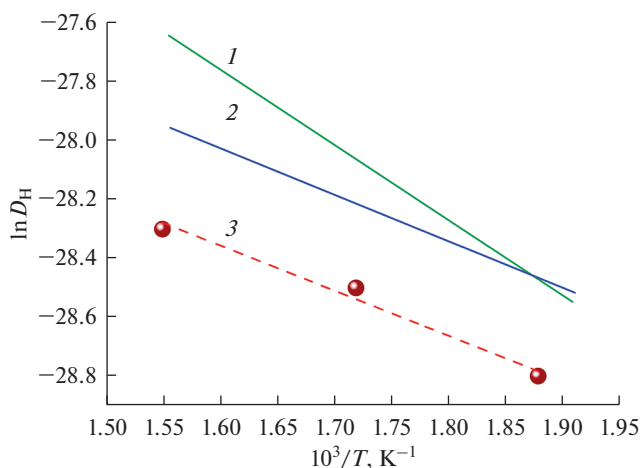


Рис. 4. Логарифмическая зависимость диффузии водорода D_H от обратной температуры для сплава $Fe_{40}Ni_{48}Mo_4V_{18}$ в аморфном состоянии (линия 1) [37] и в нанокристаллическом состоянии (линия 2) в условиях: давление $P = 1$ МПа, $T = 523$ – 643 К [38]. Пунктир (линия 3) – теоретический расчет МД-моделирования аморфного железа.

ческая фаза — это часть дуплексной матричной структуры, предотвращающей водородную хрупкость в обоих сплавах Nb–Ti–Ni и V–Ti–Ni. Таким образом, твердые растворы [Nb(V), Ti] способствуют диффузии и проницаемости, интенсифицируя поток водорода. Так при температуре 673 К для частично закристаллизованного аморфного сплава ($Nb_{85-x}Ti_xNi_{15}$ [50]) измеренная проницаемость водорода составила $\Phi \sim 4.91 \cdot 10^{-8}$ (моль $H_2/м \cdot с \cdot Па^{0.5}$), что значительно выше, чем у сплава $Pd_{77}Ag_{23}$ при 673 К. Для сплавов же $Pd/V_{85-x}Ti_xNi_{15}/Pd/$ с вариацией концентраций Ti в пределах от 0 до 30 ат. %, проницаемость достигла значения $\Phi \sim 8.0 \cdot 10^{-8}$ (моль $H_2/м \cdot с \cdot Па^{0.5}$), а значение диффузии $D \sim (0.65–0.7) \cdot 10^{-8}$ ($м^2/с$) при температуре 673 К [1, 48]. Эти значения есть результат четкого соблюдения для этих сплавов необходимых температурных режимов, а также блокирования кристаллизации и развития интерметаллидного и водородного охрупчивания. При этом была соблюдена растворимость водорода с ограничением его концентрации ($H/M < 0.22$), а также достижение необходимых кинетических параметров — интенсивности диффузии и проницаемости, определяющих в конечном итоге результативность на выходе потока водорода, что иллюстрирует рис. 5.

По данным *in situ* рентгеновской дифракции в результате структурных изменений при гидрировании обогащенного Nb сплава (состав в объемных процентах $Nb_{68}Ti_{17}Ni_{15}$) зафиксировано 26 об. % эвтектической фазы ($Nb_{20.5}Ti_{38.5}Ni_{41}$) и 74 об. % первичной фазы ($Nb_{40}Ti_{30}Ni_{30}$) [49], а также ($Nb_{83}Ti_{13}Ni_4$). При этом гидридных образований не обнаружено именно из-за наличия эвтектической фазы $Nb_{39}Ti_{31}Ni_{30}$. Максимальное значение проницаемости зафиксировано у сплава с фазами B2–TiNi, что выше чем у сплавов Pd, рис. 6 (рис. 5в, кривая 4). При частичной замене Nb элементами Hf [13] или Mo [51] до 5 об. % усиливается стойкость сплавов к водородному охрупчиванию при небольшом снижении проницаемости до значения $\Phi \sim 3.13 \cdot 10^{-8}$ (моль $H_2/м \cdot с \cdot Па^{0.5}$) с легирующим Mo [51]. Это выше почти в 2 раза в сравнении с чистым Pd при одних и тех же рабочих температурах 673 К.

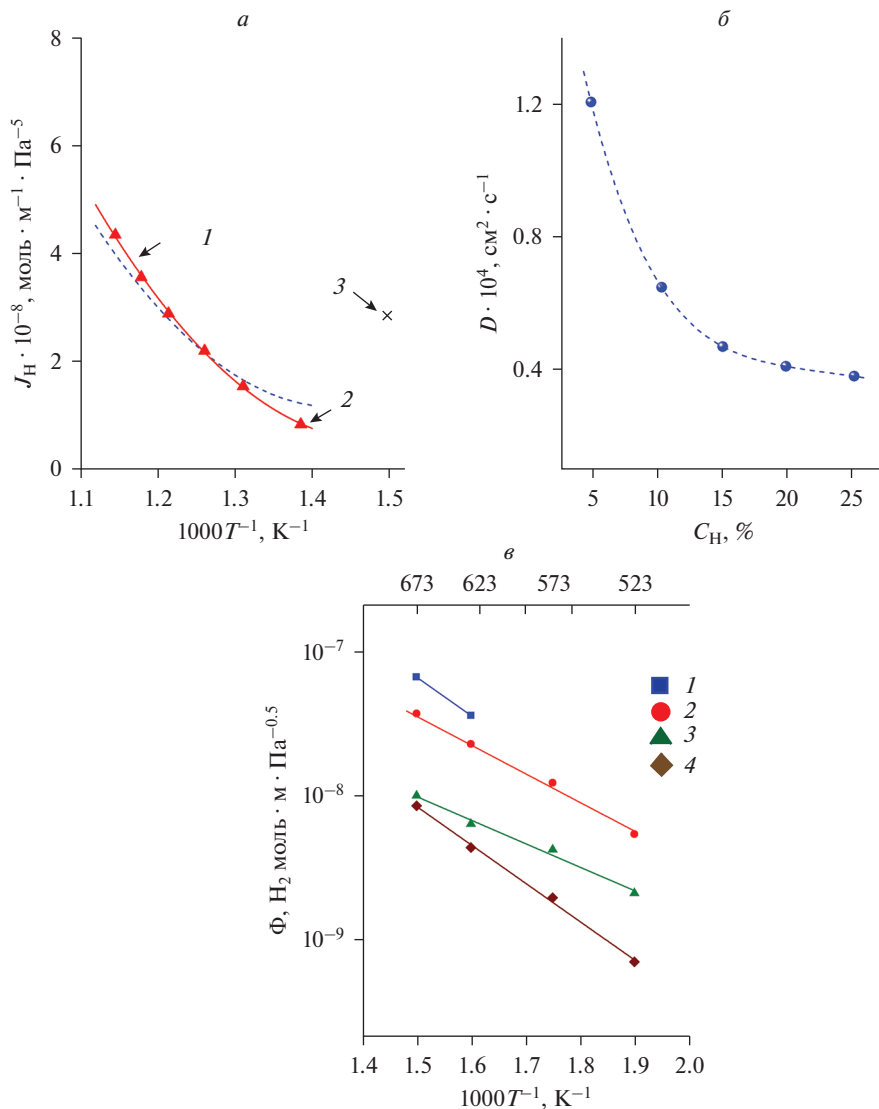


Рис. 5. Кинетические характеристики сплава $Nb_{85-x}Ti_xNi_{15}$: а) температурные зависимости – потока J_H , диффузии D и водородной проницаемости Φ для образцов мембранных сплавов составов: 1 – $V_{85}Ni_{15}$, 2 – модельный расчет (МД), 3 – с двухсторонним покрытием палладием, $Pd/V_{85}Ni_{15}/Pd$ [1]; б) и в), соответственно, зависимости коэффициента диффузии водорода D_H в сплавах Nb от его концентрации C_H ; для сравнения представлены проницаемости сплавов Nb–Ti–Ni разного состава (кривые 1–3 [46, 49, 50]), кривая 4 – чистый Pd [1].

При анализе тройного сплава $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ [18, 48] также было выявлено монотонное увеличение проницаемости с ростом содержания легирующего Ti в исходном бинарном сплаве $V_{85}Ni_{15}$ и достижением значения проницаемости $\Phi \sim 8.0 \cdot 10^{-8}$ моль $H_2/m \cdot s \cdot Pa^{0.5}$. Как известно, для чистого ванадия проницаемость $\Phi \sim 2.0 \cdot 10^{-7}$ моль $H_2/m \cdot s \cdot Pa^{0.5}$

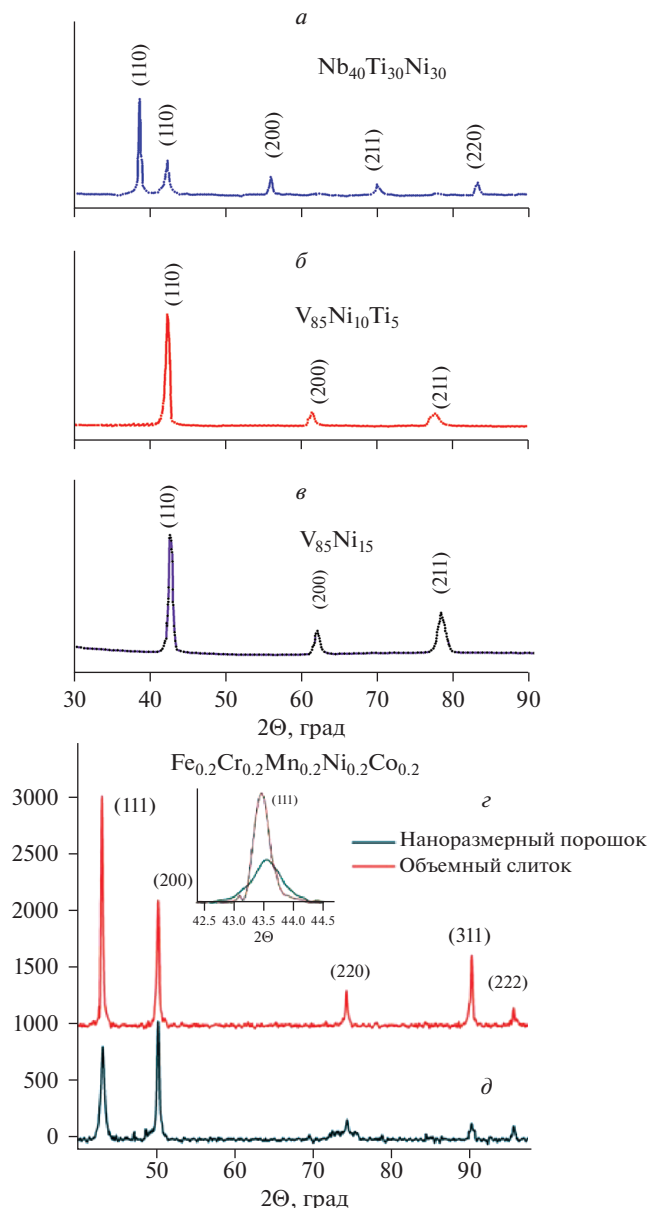


Рис. 6. Дифрактограммы образцов мембранных сплавов: а) $Nb_{40}Ti_{30}Ni_{30}$ [49]; б) $V_{85}Ni_{10}Ti_5$; в) $V_{85}Ni_{15}$ [48]; г) и д) высокоэнтропийный сплав $Fe_{0.2}Cr_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}$ [52] в виде наноразмерного порошка и объемный слиток соответственно.

[48]. При этом движущая сила транспорта водорода обеспечивается поглощением водорода, которое изменяется нелинейно при изменении содержания Ti, и зависит от объемной доли ОЦК фазы и соотношения Ti и Ni в растворах [31]. Коэффициенты диффузии атомарного H через объемные сплавы в значительной степени зависят от микроструктуры. Сплав $V_{85}Ni_{15}$ является монофазным, 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 [1, 18, 48]. Эти второстепенные фазы действуют как барьеры для диффузии водорода, что приводит к значительному снижению коэффициента диффузии по сравнению с однофазными сплавами ОЦК. 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 V–Ti–Ni также перспективны для мембранной технологии получения высокочистого водорода. Так, согласно полученным данным с применением SEM-эксперимента (сканирующая электронная микроскопия) и анализа микрофотографий сплава V–Ti–Ni следует, что он имеет микроструктуру аналогичную сплаву Nb–Ti–Ni, также с первичной фазой, окруженной междендритной эвтектической структурой, рис. 6 [49].

Так согласно полученным данным с применением SEM-эксперимента (изображения в обратно рассеянных вторичных электронах) и анализа микрофотографий сплавов V–Ti–Ni [18, 48] следует, что они имеют микроструктуру аналогичную сплаву Nb–Ti–Ni [49] также с первичной фазой, окруженной междендритной эвтектической структурой, рис. 6. Поскольку сплав V₈₅Ni₁₅ образует однофазную микроструктуру, проблема была решена постепенным замещением V на Ti, после чего в твердых растворах зафиксировали появление вторичных фаз NiTi (образуется при Ti > 5) и NiTi₂ (при Ti > 10) [48]. Выполняя функцию барьера, эти соединения NiTi и NiTi₂ приводили к значительному снижению коэффициента диффузии по сравнению с однофазовыми ОЦК сплавами и, что особенно важно отметить, механическая стабильность при работе мембран повышалась благодаря пропорции в матрицах фаз ОЦК-структур [48], а также и в сочетании с покрытием поверхности в каталитических целях Pd (Pd/V_{85-x}Ti_xNi₁₅/Pd) [1]. Полученные таким образом мембраны доказали технологичность и перспективность их использования в прикладном плане.

На рис. 6г представлены дифрактограммы литых (bulkingot) и гомогенизированных сплавов Fe_{0,2}Cr_{0,2}Mn_{0,2}Ni_{0,2}Co_{0,2} (сплав Кантора [52]) со структурой ГЦК, а также дифрактограмма нанокристаллического порошка (nanoparticles), полученной механолегированием (размол порошков с применением планетарной мельницы). Уширение пиков связано именно с образованием нанокристаллической фазы. Такое измельчение порошков до наноразмерного состояния активизирует взаимодействие наночастицы и приводит к образованию метастабильных фаз.

ОБСУЖДЕНИЕ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Анализ исследованных сплавов с составами на основе железа (2HCP: Fe – 77.3, Ni – 1.1, Si – 7.7, В – 13.6, С – 0.2, Р – 0.009) [4, 10] и Fe₄₀Ni₄₈Mo₄V₁₈ [9, 10, 29–31]) показывает, что качественно они мало отличаются от таких сплавов, как FINEMET (лента шириной 25.4 мм и толщиной d 25 мкм). Выявлено, что аморфные сплавы и полученные термообработкой их нанокристаллические аналоги вполне приемлемы для разделения газов и получения сверхчистого водорода [6–8, 25–28]. Однако в аморфных сплавах, в зависимости от состава, могут образовываться гидриды [29], на что указывает двойная сигмоидальная форма кривой проницаемости водорода [9]. А методом рентгеновской дифракции выполненной для рассматриваемых гидрированных аморфных сплавов на основе Fe–Ni были также обнаружены изменения межатомных расстояний после сорбции водорода [32, 35].

Наши исследования [26, 37, 45], как и исследования других авторов [39–41], свидетельствуют о том, что в аморфных и нанокристаллических сплавах на основе Fe–Ni коэффициент растворимости водорода выше, чем в кристаллических аналогах, и даже

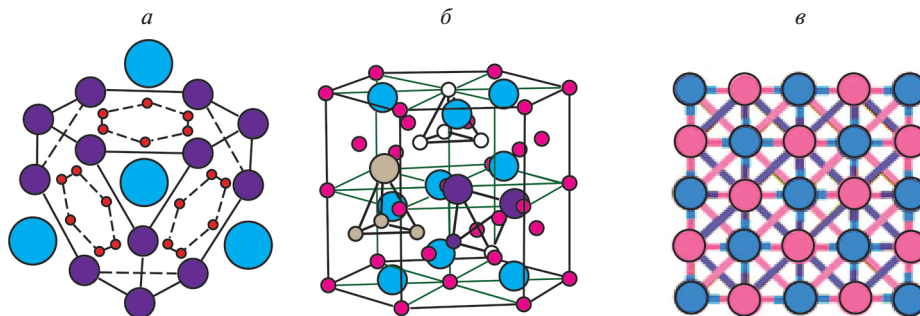


Рис. 7. Схематическое представление кластера Фриауфа (а), ячейки фаз Лавеса C14 (б) и фрагмента ОЦК-структур бинарных сплавов Fe–Ni, Nb–Ni и V–Ni (в) [54].

выше чем в сплавах на основе Pd. Наиболее перспективным считается созданный в токийском институте металлов мембранный сплав Fe–Nb [7] с вариацией концентрации Nb и незначительных стабилизирующих структуру матрицы добавок Pd, при оптимизации режима насыщаемости водорода (давление, температура) с непременным покрытием рабочих поверхностей мембран: на входе – Pd–Ag, на выходе – Ni или Al. Это действительно позволило разработчикам найти такие характеристики, которые обеспечивали бы интенсивный поток выделяемого водорода, а также термическую и механическую стабильность без охрупчивания и без образований дендритных и гидридных кластеров.

Выявлено также, что накапливаемый в мембранах водород инициирует в структуре рассматриваемых сплавов фазообразование ОЦК, ОЦК + ОЦТ, ОЦТ + ОЦТ с образованием соединений NiTi и NiTi₂, стабилизирующих и предохраняющих нано- и кристаллические мембраны от хрупкого разрушения. Легированные Ti кристаллические сплавы Nb–Ti–Ni [49] и V–Ti–Ni [18, 48] представляли комбинацию твердого раствора и первичной фазы ОЦК – [Nb(V), Ti], а также эвтектической фазы {ОЦК – [Nb(V), Ti] + B2 – TiNi}. Эвтектическая фаза, как часть дуплексной матричной структуры, предотвращает водородную хрупкость сплавов Nb–Ti–Ni и V–Ti–Ni, а твердые растворы [Nb(V), Ti] способствуют диффузии и проницаемости, интенсифицируя поток водорода. Коэффициенты диффузии, как правило, оцениваются с применением аррениусовских функций, поскольку обработка одного и того же экспериментального графика может дать разные значения D_H [47, 53].

Помимо рассмотренных мембранных аморфных и нанокристаллических сплавов обратим внимание на составы высокоэнтропийных нанокристаллических сплавов, вполне приемлемых и для мембранных (по типу сплава Кантора [52]). Эти сплавы, полученные с применением механического синтеза, включая этап закалки расплавов, оказались вполне эффективными аккумуляторами водорода. Могут входить в состав сплава также и легкие матрицы Mg и Al (наряду с элементами 5 группы), обеспечивающие большее количество диффузионных каналов и междоузлий, как для миграции, так и для сорбционной реактивности поглощения водорода [54]. Сеть этих нанокластеров фактически выполняет роль катализатора сверхбыстрых реакций – гидрирования и дегидрирования.

Для аккумуляции водорода также разработаны сплавы (как емкостей его хранения) с составами, включающими элементы Ti, Cr, V, Nb, Ta, из которых формируются фазы Лавеса на основе кластеров Фриауфа. Эти кластеры образованы упаковкой тетраэдров с усеченными вершинами, в узлах которых размещены атомы Ti и Cr, ($R_{Ti}/R_{Cr} > 1/4$). На рис. 7 представлены различные структуры на примере сплава Ti_{0,35}Nb(V)_{0,40}Cr_x [54].

Полиэдрический кластер Фриауфа состоит из усеченных тетраэдров, в вершинах которых размещены атомы Cr (представлены сферами среднего размера), а также в междоузлиях размещены атомы Ti (крупные атомы, с учетом их размеров: $R_{Ti}/R_{Cr} > 1/4$) и по шесть малых сфер – атомов H в гексагонах (18 в одном кластере).

В гидрированных гексагонах элементарных ячеек Лавеса может быть размещено по 6 атомов водорода, а совокупно в каждом кластере Фриауфа размещено по 18 атомов водорода. Такие же нанофазные сплавы могут быть получены и механическим легированием – смешиванием компонентов в расплаве с последующим двухстадийным процессом: быстрое затвердевание и последующий термический отжиг аморфных прекурсоров [34–36].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 ОЦК-структурой. Эти альтернативные мембраны обладают хорошей проницаемостью, превосходящей таковую в палладиевых сплавах с ГЦК-структурой [7, 39].

Проведен анализ результатов расчетов и экспериментальных измерений для гидрированных и легированных титаном мембранных сплавов на основе бинарных композиций $Nb_{85}Ni_{15}$ и $V_{85}Ni_{15}$ 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 (для V – 443; для Nb – 444; для Ta – 283 K) столь же нежелательно, как и для традиционных сплавов на основе Pd (571 K) и для $Pd_{77}Ag_{23}$ (298 K) [1].

Для понимания процессов, происходящих при изменении фазово-структурных состояний в аморфных и нанокристаллических мембранных сплавах на основе Ni–Fe (легированных металлами 5 группы), целесообразны исследования диффузии водорода и его изотопов, водородной хрупкости, термической стойкости. Присутствие в сплавах таких элементов как Ti и Ni ($Ti_{(1-x)}Nb_xNi_{15}$ и $Ti_{(1-x)}V_xNi_{15}$) способствует формированию интерметаллидов NiTi и NiTi₂ (блокирующих интенсивное гидридообразование), а также в определенных количествах ОЦК-фаз, способствующих более интенсивной диффузии. Образующийся все же в небольших количествах гидрид TiNiH усиливает пластичность рассматриваемых сплавов. Кроме того, при умеренных нагревах в сплавах наблюдается фазовый переход “аустенит–мартенсит” (превращение высокосимметричной кубической структуры (B2) в низкосимметричную моноклинную), что проявляется как эффект “памяти формы” [6, 32–34, 45]. Так что, механическая стабильность даже возрастает с формированием многофазной микроструктуры [23, 26, 46, 54–58]. В гидрированных сплавах Ti–Nb–Ni и Ti–V–Ni образуется также соединение NiTi₂, но в значительно меньших количествах (не более 5 ат. %) по сравнению с NiTi. Однако, это лишь усиливает эффект упрочнения мембранных сплавов. Интенсивность транспорта атомарного водорода зависит от рельефа и потенциальных барьеров микроструктуры. Каталитическое воздействие на диссоциацию молекулы H₂ (H–H) помимо Pd ($Pd_{77}Ag_{23}$) оказывают и другие металлические элементы, такие как Cu, Al, Mg.

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. 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.
2. Dawood F., Anda M., Shafiullah G.M. Hydrogen production for energy: An overview // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2020. **45**. P. 3847–3869.
3. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Vatolin N.A. Presolidification changes in the structural–dynamic characteristics of glass-forming metallic melts during deep cooling, vitrification, and hydrogenation // *Russian metallurgy*. 2019. № 8. P. 758–780.
4. Sarker S., Isheim D., King G. et al. Icosahedra clustering and short range order in Ni–Nb–Zr amorphous membranes // *Scientific Report*. 2018. № 8. P. 6084(1–13).
5. 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.
6. Li F.C., Liu T., Zhang J.Y. et al. Amorphous-nanocrystalline alloys: fabrication, properties, and applications // *Materials Today Advances*. 2019. **4**. P. 100027(1–20).
7. Suzuki A., Yukawa H. A Review for Consistent Analysis of Hydrogen Permeability through Dense Metallic Membranes // *J. Memb. Sci.* 2020. **10**. № 6. P. E120(1–22).
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. Hydrogenation of deeply cooled melts as an effective method for amorphization and control of the structure of alloys based on *d*-metals // *Metal science and heat treatment*. 2021. **63**. № 1–2. P. 3–10.
10. Evard E.A., Sidorov N.I., Gabis I.E. Hydrogen permeability of amorphous and recrystallized iron alloys // *Technical Physics*. 2000. **45**. I. № 3. P. 377–379.
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. Hara S., Hatakeyma 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.
14. Xing W., Kalidindi A.R., Schuh C.A. Preferred nanocrystalline configurations in ternary and multicomponent alloys // *Scripta Materialia*. 2017. **127**. P. 136–140.
15. Kapoor M., Kaub T., Darling K.A. et al. An atom probe study on Nb solute partitioning and nanocrystalline grain stabilization in mechanically alloyed Cu–Nb // *Acta Materialia*. 2017. **126**. P. 564–575.
16. Zhang K., Dice B., Liu Y. et al. On the origin of multi-component bulk metallic glasses: Atomic size mismatches and de-mixing // *The J. Chemical Physics*. 2015. **143**. № 5. P. 054501(1–9).
17. Khalajhedayati A., Rupert T.J. High-temperature stability and grain boundary complexion formation in a nanocrystalline Cu–Zr alloy // *JOM*. 2015. **67**. P. 2788–2801.
18. Dolan M.D., Song G., McLennan K.G. et al. The effect of Tion the microstructure, hydrogen absorption and diffusivity of V–Ni alloy membranes // *J. Membrane Science*. 2012. **415–416**. P. 320–327.
19. Nagase T., Umakoshi Y. Phase stability of amorphous and crystalline phases in melt-spun $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ alloy under electron irradiation // *Scr. Mater.* 2003. **48**. P. 1237–1242.
20. Fan J., Chen A., Fu M., Lu J. A novel structural gradient metallic glass composite with enhanced mechanical properties // *Scr. Mater.* 2009. **61**. P. 608–611.
21. Wang Q., Yang Y., Jiang H., Liu C., Ruan H., Lu J. Superior tensile ductility in bulk metallic glass with gradient amorphous structure // *Sci. Rep.* 2014. **4**. P. 4757(1–9).
22. Inoue A., Fan C., Saida J., Zhang T. High-strength Zr-based bulk amorphous alloys containing nanocrystalline and nanoquasicrystalline particles // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2000. **1**. P. 73–86.
23. Paglieri S.N., Pal N.K., Dolan M.D. et al. Hydrogen permeability, thermal stability and hydrogen embrittlement of Ni–Nb–Zr and Ni–Nb–Ta–Zr amorphous alloy membranes // *J. Membr. Sci.* 2011. **378**. № 1–2. P. 42–50.
24. 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.
25. 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**. P. 149–154.
26. 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.
27. 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.
28. Polukhin V.A., Belyakova R.M., Rigmant L.K. Spatial arrangement of the fragmented phases in nanostructured 3D-metal alloys during a change in the melt composition and cooling conditions // *Russian Metallurgy*. 2010. I. № 8. P. 681–698.

29. 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.
30. 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.
31. 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. 2020. I. № 12. P. 457–473.
32. Sarker S., Isheim D., King G. et al. Icosahedra clustering and short range order in Ni–Nb–Zr amorphous membranes // Scientific Report. 2018. № 8. P. 6084(1–13).
33. 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.
34. Zhang Y., Zhang B., Li K. et al. Electromagnetic interference shielding effectiveness of high entropy AlCoCrFeNi alloy powder laden composites // J. Alloys Compd. 2018. **734**. P. 220–228.
35. Otto F., Dlouhy A., Somsen Ch. et al. The influence of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy // Acta Materialia. 2013. **61**. I. № 13. P. 5743–5755.
36. Tsai K.Y., Tsai M.H., Yeh J.W. Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys. // Acta mater. 2013. **61**. I. № 13. P. 4887–4897.
37. Belyakova R.M., Polukhin V.A., Sidorov N.I. Formation of the structure and the properties of multicomponent iron-based alloys as a function of hydrogenated melt solidification conditions // Russian metallurgy. 2019. № 2. P. 108–115.
38. Ribeiro M., Lemus L.F., Dos Santos D.S. Hydrogen gas permeation through amorphous and partially crystallized Fe₄₀Ni₃₈Mo₄B₁₈ // Mat. Res. 2012. **15**. № 5. P. 818–820.
39. Fagundes L.G.S., Torres L.F.L., Dos Santos D.S. Hydrogen diffusivity and solubility in a Fe-based amorphous metallic alloys // J. Alloys Compd. 2009. **483**. № 1–2. P. 540–543.
40. Shariq A., Al-Kassab T., Kirchheim R. Studying nearest neighbor correlations by atom probe tomography (APT) in metallic glasses as exemplified for the Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ glassy ribbons // J. Alloys Compd. 2012. **512**. I. № 1. P. 270–277.
41. Robertson I.M., Sofnis P., Nagao A. et al. Hydrogen embrittlement understood // Metallurgical and Materials Transactions B. 2015. **46**. I. № 3. P. 1085–1103.
42. Polukhin V.A., Kurbanova E.D. Vatolin N.A. Formation of a 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.
43. 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.
44. Du S.W., Ramanujan R.V. Crystallization and magnetic properties of Fe₄₀Ni₄₀B₂₀Mo₄ amorphous alloy // J. Non-Crystalline Solids. 2005. **351**. № 37–39. P. 3105–3113.
45. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаз. Изд-во УрО РАН. Екатеринбург. 2011.
46. 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.
47. Wang X.L., Almer J., Liu C. et al. In situ synchrotron study of phase transformation behaviors in bulk metallic glass by simultaneous diffraction and small angle scattering // Phys. Rev. Lett. 2003. **91**. P. 265501(1–13).
48. Jiang P., Sun B., Wang H. et al. Effect of partial Ni substitution in V₈₅Ni₁₅ by Ti on microstructure, mechanical properties and hydrogen permeability of V-based BCC alloy membranes. Mater. Res. Express. 2020. № 7. P. 066505(1–11).
49. Saeki Y., Yamada Y., Ishikawa K. Relationship between hydrogen permeation and microstructure in Nb–TiNi two-phase alloys // Int. J. Hydrog. Energy. 2014. **39**. P. 12024–12030.
50. Ding, H.Y., Zhang W., Yamara S.I., Yao K.F. Hydrogen permeable nb-based amorphous alloys with high thermal stability materials transactions // Mater. Trans. **54**. P. 1330–1334.
51. 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.
52. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2004. **375–377**. P. 213–218.
53. Zaika Y.V., Sidorov N.I., Fomkina O.V. Identification of Hydrogen permeability and thermal desorption parameters of Vanadium-based membrane // International J. Hydrogen Energy. 2021. **46**. I. № 18. P. 10789–10800.
54. Belyakova R.M., Polukhin V.A. Hydrogen permeability through tantalum alloys allowed with Nb and W // Physical and chemical aspects of the study of clusters nanostructures and nanomaterials. 2020. I. № 12. P. 356–369.
55. Jiang P., Sun B., Wang H. et al. Effect of partial Ni substitution in V₈₅Ni₁₅ by Ti on microstructure, mechanical properties and hydrogen permeability of V-based BCC alloy membranes // Mater. Res. Express. 2020. **7**. P. 066505(1–11).

56. Song G., Dolan M.D., Kellam M.E. et al. V–Ni–Ti multi-phase alloy membranes for hydrogen purification // *J. Alloys Compd.* 2011. **509**. № 38. P. 9322–9328.
57. 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.
58. 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.

HYDROGEN KINETICS IN MEMBRANE ALLOYS BASED ON Fe–Ni, Nb–Ni, V–Ni

N. I. Sidorov¹, S. Kh. Estemirova¹, E. D. Kurbanova¹, V. A. Polukhin¹

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

The analysis of kinetic characteristics—diffusion (D) and permeability (Φ) of hydrogen in membrane alloys based on binary alloys Fe–Ni, Nb–Ni, V–Ni. Various structural modifications of membrane alloys were studied—amorphous, nanocrystalline and duplex, and the efficiency of selectivity processes in each of these modifications was determined. The influence of thermodynamic parameters – temperature and pressure—on the permeability, diffusion of hydrogen and its flux ($J_H \sim D \cdot \Phi$) in the indicated alloys is revealed. The analysis of the results of calculations and experimental measurements for hydrogenated and titanium-doped membrane alloys based on binary compositions Nb₈₅Ni₁₅ and V₈₅Ni₁₅ as alternatives to those known based on Pd_{1-x}Ag_x is carried out. It has been found that the intense formation of hydrides in these alternative membrane alloys is as undesirable as for traditional Pd-based alloys. Titanium-doped crystalline alloys Nb–Ti–Ni and V–Ti–Ni—are a combination of solid solutions: a primary phase with a bcc structure [Nb(V), Ti] and a eutectic phase {bcc-[Nb(V), Ti) + B2-TiNi}. In this case, the eutectic phase, as a part of the duplex matrix structure, prevents the hydrogen embrittlement of the Nb–Ti–Ni and V–Ti–Ni alloys.

Keywords: membrane alloys, amorphous structure, interatomic bonds, clusters, hydrogenation, glass transition, sorption, diffusion, permeability, intermetallics, hydrides, hydrogen energy, molecular dynamics

REFERENCES

1. 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.
2. Dawood F., Anda M., Shafiullah G.M. Hydrogen production for energy: An overview // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2020. **45**. P. 3847–3869.
3. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Vatolin N.A. Presolidification changes in the structural–dynamic characteristics of glass-forming metallic melts during deep cooling, vitrification, and hydrogenation // *Russian metallurgy.* 2019. № 8. P. 758–780.
4. Sarker S., Isheim D., King G. et al. Icosahedra clustering and short range order in Ni–Nb–Zr amorphous membranes // *Scientific Report.* 2018. № 8. P. 6084(1–13).
5. 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.
6. Li F.C., Liu T., Zhang J.Y. et al. Amorphous-nanocrystalline alloys: fabrication, properties, and applications // *Materials Today Advances.* 2019. **4**. P. 100027(1–20).
7. Suzuki A., Yukawa H. A Review for Consistent Analysis of Hydrogen Permeability through Dense Metallic Membranes // *J. Memb. Sci.* 2020. **10**. № 6. P. E120(1–22).
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. Hydrogenation of deeply cooled melts as an effective method for amorphization and control of the structure of alloys based on d -metals // *Metal science and heat treatment.* 2021. **63**. № 1–2. P. 3–10.
10. Evard E.A., Sidorov N.I., Gabis I.E. Hydrogen permeability of amorphous and recrystallized iron alloys // *Technical Physics.* 2000. **45**. I. № 3. P. 377–379.
11. Kovneristy Yu.K. Ob’ymno-amorfiziruyushchiesya metallicheskiye splavy [Bulk amorphous 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. Hara S., Hatakeyma 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.
14. Xing W., Kalidindi A.R., Schuh C.A. Preferred nanocrystalline configurations in ternary and multicomponent alloys // Scripta Materialia. 2017. **127**. P. 136–140.
15. Kapoor M., Kaub T., Darling K.A. et al. An atom probe study on Nb solute partitioning and nanocrystalline grain stabilization in mechanically alloyed Cu–Nb // Acta Materialia. 2017. **126**. P. 564–575.
16. Zhang K., Dice B., Liu Y. et al. On the origin of multi-component bulk metallic glasses: Atomic size mismatches and de-mixing // The J. Chemical Physics. 2015. **143**. № 5. P. 054501(1–9).
17. Khalajhedayati A., Rupert T.J. High-temperature stability and grain boundary complexion formation in a nanocrystalline Cu–Zr alloy // JOM. 2015. **67**. P. 2788–2801.
18. 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.
19. Nagase T., Umakoshi Y. Phase stability of amorphous and crystalline phases in melt-spun Zr_{66.7}Cu_{33.3} alloy under electron irradiation // Scr. Mater. 2003. **48**. P. 1237–1242.
20. Fan J., Chen A., Fu M., Lu J., A novel structural gradient metallic glass composite with enhanced mechanical properties // Scr. Mater. 2009. **61**. P. 608–611.
21. Wang Q., Yang Y., Jiang H., Liu C., Ruan H., Lu J. Superior tensile ductility in bulk metallic glass with gradient amorphous structure // Sci. Rep. 2014. **4**. P. 4757(1–9).
22. Inoue A., Fan C., Saida J., Zhang T. High-strength Zr-based bulk amorphous alloys containing nanocrystalline and nanoquasicrystalline particles // Sci. Technol. Adv. Mater. 2000. **1**. P. 73–86.
23. Paglieri S.N., Pal N.K., Dolan M.D. et al. Hydrogen permeability, thermal stability and hydrogen embrittlement of Ni–Nb–Zr and Ni–Nb–Ta–Zr amorphous alloy membranes // J. Membr. Sci. 2011. **378**. № 1–2. P. 42–50.
24. 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.
25. 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**. P. 149–154.
26. 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.
27. 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.
28. Polukhin V.A., Belyakova R.M., Rigmant L.K. Spatial arrangement of the fragmented phases in nanostructured 3D-metal alloys during a change in the melt composition and cooling conditions // Russian Metallurgy. 2010. **1**. № 8. P. 681–698.
29. 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.
30. 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.
31. 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. 2020. **1**. № 12. P. 457–473.
32. Sarker S., Isheim D., King G. et al. Icosahedra clustering and short range order in Ni–Nb–Zr amorphous membranes // Scientific Report. 2018. № 8. P. 6084(1–13).
33. Polukhin V.A., Dzugutov M.M., Evseev A.M. et al. Short-range order and character of atom motion in liquid-metals // Dokl. Akad. Nauka SSSR. 1975. **73**. № 6. P. 761–767.
34. Zhang Y., Zhang B., Li K. et al. Electromagnetic interference shielding effectiveness of high entropy AlCoCrFeNi alloy powder laden composites. // J. Alloys Compd. 2018. **734**. P. 220–228.
35. Otto F., Dlouhy A., Somsen Ch. et al. The influence of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy // Acta Materialia. 2013. **61**. I. № 13. P. 5743–5755.
36. Tsai K.Y., Tsai M.H., Yeh J.W. Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys // Acta mater. 2013. **61**. I. № 13. P. 4887–4897.
37. Belyakova R.M., Polukhin V.A., Sidorov N.I. Formation of the structure and the properties of multicomponent iron-based alloys as a function of hydrogenated melt solidification conditions // Russian metallurgy. 2019. № 2. P. 108–115.
38. Ribeiro M., Lemus L.F., Dos Santos D.S. Hydrogen gas permeation through amorphous and partially crystallized Fe₄₀Ni₃₈Mo₄B₁₈ // Mat. Res. 2012. **15**. № 5. P. 818–820.
39. Fagundes L.G.S., Torres L.F.L., Dos Santos D.S. Hydrogen diffusivity and solubility in a Fe-based amorphous metallic alloys // J. Alloys Compd. 2009. **483**. № 1–2. P. 540–543.

40. Shariq A., Al-Kassab T., Kirchheim R. Studying nearest neighbor correlations by atom probe tomography (APT) in metallic glasses as exemplified for the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ glassy ribbons // *J. Alloys Compd.* 2012. **512**. I. № 1. P. 270–277.
41. Robertson I.M., Sofnis P., Nagao A. et al. Hydrogen embrittlement understood // *Metallurgical and Materials Transactions B.* 2015. **46**. I. № 3. P. 1085–1103.
42. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Vatolin N.A. Formation of a 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.
43. 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.
44. Du S.W., Ramanujan R.V. Crystallization and magnetic properties of $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}\text{Mo}_4$ amorphous alloy // *J. Non-Crystalline Solids.* 2005. **351**. № 37–39. P. 3105–3113.
45. 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].
46. 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.
47. Wang X.L., Almer J., Liu C. et al. In situ synchrotron study of phase transformation behaviors in bulk metallic glass by simultaneous diffraction and small angle scattering // *Phys. Rev. Lett.* 2003. **91**. P. 265501(1–13).
48. Jiang P., Sun B., Wang H. et al. 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).].
49. Saeki Y., Yamada Y., Ishikawa K. Relationship between hydrogen permeation and microstructure in Nb–TiNi two-phase alloys // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2014. **39**. P. 12024–12030.
50. Ding, H.Y., Zhang W., Yamara S.I., Yao K.F. Hydrogen permeable nb-based amorphous alloys with high thermal stability materials transactions // *Mater. Trans.* 2016. **54**. P. 1330–1334.
51. Liu D.M., Li X.Z., Geng H.Y. et al. Development of $\text{Nb}_{35}\text{Mo}_5\text{Ti}_{30}\text{Ni}_{30}$ alloy membrane for hydrogen separation applications // *J. Membr. Sci.* 2018. **553**. P. 171–179.
52. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multi-component alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. **375–377**. P. 213–218.
53. Zaika Y.V., Sidorov N.I., Fomkina O.V. Identification of Hydrogen permeability and thermal desorption parameters of Vanadium-based membrane // *International J. Hydrogen Energy.* 2021. **46**. I. № 18. P. 10789–10800.
54. Belyakova R.M., Polukhin V.A. Hydrogen permeability through tantalum alloys allowed with Nb and W // *Physical and chemical aspects of the study of clusters nanostructures and nanomaterials.* 2020. I. № 12. P. 356–369.
55. Jiang P., Sun B., Wang H. et al. 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).
56. Song G., Dolan M.D., Kellam M.E. et al. V–Ni–Ti multi-phase alloy membranes for hydrogen purification // *J. Alloys Compd.* 2011. **509**. № 38. P. 9322–9328.
57. 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.
58. 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.