

УДК 538.9:539.213.2

Оригинальная статья

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАВАНИЯ Ti, Mo и W НА КИНЕТИЧЕСКИЕ И ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Nb И V

В.А. Полухин, Р.М. Белякова, Э.Д. Курбанова

ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук»

620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

p.valery47@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.345

Аннотация: Проведен анализ влияния Ti , Mo и W на характер аморфной нано- и кристаллической структуры на прочностные и кинетические характеристики – диффузии D и проницаемости Φ водорода в мембранных сплавах, созданных на основе бинарных $Ni-Nb$ и $V-Ni$. Легирование сплавов $Ni-V$ титаном, молибденом и вольфрамом ведет к постепенному замещению ими ниобия и ванадия и способствует образованию нескольких второстепенных фаз хотя и действующих как барьеры для диффузии водорода, но способствующих снижению процессов гидридообразования. Выявлена строгая зависимость кинетики водорода не только от термодинамических параметров – температуры и давления, но и от наличия свободного объема в формируемых аморфных, нано-кристаллических и кристаллических сплавах. Установлено, что процессы селективности, динамика водорода – его поток J , определяемый произведением диффузии и проницаемости ($J = D \times \Phi$), зависят от базового состава, выбора легирующих элементов (Ti , Mo и W), а также формируемых структур – аморфной, нанокристаллической и полифазной дуплексной кристаллической микроструктурой. Установлено, что тщательно подобранный состав определяет производительность селективного процесса и способствует выделению высокочистого водорода с последующими его приложениями для зеленой энергетики.

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

1. Введение

Аморфные нано- и кристаллические сплавы на основе $Ni-Zr$, $Ni-Nb$ и $Ni-V$ были разработаны для замены чрезвычайно дорогих кристаллических мембран из сплава благородных металлов $Pd/Pd-23Ag$ (23 % Ag). Для элементов V группы Nb , V и Ta , входящих в разрабатываемые сплавы, характерна близость размеров их атомов (к примеру – Nb и Ta), что сказывается на отсутствии значимых деформаций кристаллической решетки.

Аморфные и нанокристаллические сплавы составов $Ni-Zr$, $Ni-Nb$ и $Ni-V$, благодаря легированию их элементами Ti , Mo и W уже зарекомендовали себя отличной аморфизацией и выдающимися механическими свойствами – прочности и твердости, предела упругой деформации, а также высокой износостойкости и коррозионной стойкости

в сравнении с их кристаллическими аналогами [1-3]. Именно из-за точечных и линейных дефектов кристаллические мембраны на основе металлов *V* группы, не смотря на высокую проницаемость водорода при повышенных рабочих температурах (свыше 900 К) идут нежелательные процессы интерметаллизации и гидридообразования с последующим растрескиванием и разрушением мембран. Поэтому ведутся исследования по взаимодействию металлических систем с водородом, его отрицательного влияния на механические свойства мембран и других изделий конструкционного назначения. Это и пористость и флокены, водородная хрупкость из-за гидридообразований с *Zr* и *Ti*, – водородная болезнь с присутствием меди и др. Для нейтрализации негативного влияния водорода широко используются технологии, как уже упоминалось, введения легирующих и модифицирующих добавок, с применением термообработок, высокоскоростных охлаждений (рео-литьё, трансформинг), а также активаций межэлементных переформирований в металлических системах.

Аморфные и нанокристаллические мембранные сплавы, в отличие от кристаллических, в условиях гидрирования способны сохранять присущие им физические химические, механические характеристики и поддерживать в определенных температурных режимах и кинетику водорода (оптимально ~643 К), основными параметрами которой являются диффузия и водородопроницаемость, избегая гидридообразований [1, 4]. Эти фазы характеризуются избыточным свободным объёмом, обусловленным тем, что пространство внутри твёрдого тела невозможно заполнить без промежутков с помощью только икосаэдрических кластеров. В этой связи формирование кристаллитов *NiTi*, *NiTi₂* идет и в аморфно-нанокристаллических мембранных сплавах в зернопограничных слоях [2-4]. Это и обеспечивает плавный характер упругих напряжений (приложением давления на мембраны), в пограничных нанокристаллических сплавах и аморфной матричной структуре, учитывая столь малую разницу между этими состояниями, их атомными специфическими конфигурациями со свободным объемом для водородных траекторий [5, 6]. Это очень важно для упрочнения мембранных нанокристаллических сплавов в режимах селективных процессов – с тесным контактом дендритных нанокристаллитов и аморфной фазы, не снижая свободного объема при заполнении водородом междоузлий. Такое понимание природы структурных трансформаций внутренних атомных композиций в аморфных и нанокристаллических сплавах (подверженных интенсивному гидрированию) хорошо дополняются результатами рентгенографии (XRD – x-ray diffraction), атомно-зондовой томографии (APT – atom probe tomography) [4] и молекулярной динамики [5, 7-10].

2. Формирование фазово-структурных композиций

Эффективность мембранных технологий водородной энергетики достигается не только защищенностью металлическими пленками сплавов палладия поверхности мембран, но и высокими характеристиками самого функционального сплава – его механической устойчивости, отсутствием гидридного охрупчивания, а также растворимостью и проницаемостью в нем водорода. Поэтому так важно в полной мере исследовать на атомарном уровне фазово-структурные переформирования металлических систем в расплавах, аморфных и кристаллических состояниях как экспериментально, так и молекулярно-динамическим методом со статистико-геометрическим анализом модельных структур и построением многогранников Вороного и Делоне [8, 9]. Расчеты многочастичных потенциалов проводились на основе методик [10] с учетом прямых и перекрестного взаимодействий атомов бинарных и тройных систем, а также влияния электронной плотности [11-13].

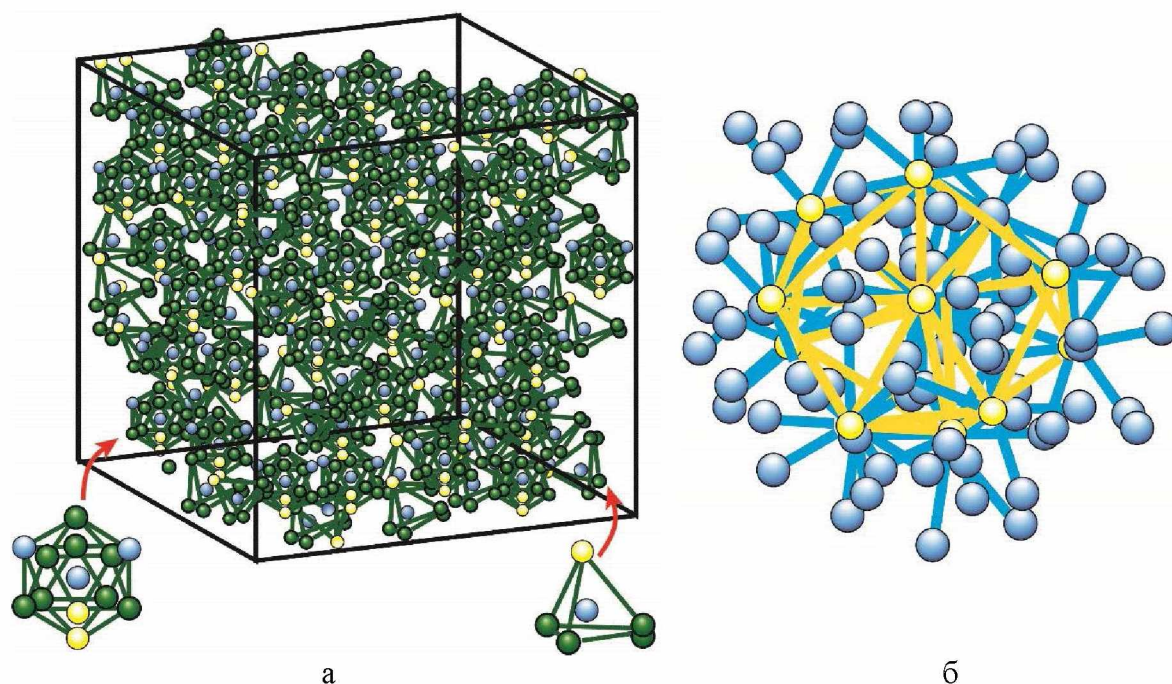


Рис. 1. МД-моделирование формирования икосаэдрической структуры в аморфных сплавах $Nb_{0,65}Ni_{(1-x)}Ti_x$ ($x=15$), полученной аморфизацией со скоростью охлаждения $\sim 10^{14}$ от 2900 К до 70 К. Атомы Nb – темные зеленые шарики, Ni – голубые, Ti – желтые (а), представлена также схематичная конфигурация симметрии растущего икосаэдрического кластера (б).

Моделированием аморфизации и последующего формирования кластерных конфигураций в сплавах $Nb-Ti-Mo-Ni$, $V-Ti-Ni$, их структуры и атомной динамики, включая диффузию водорода можно выявить нежелательные изменения в структурах, существенно влияющих на

процессы – начиная с адсорбции, атомизации, сорбции, заканчивая растворимостью водорода и проницаемостью [12,14]. Моделируемые состояния рассматриваемых нами сплавов также сильно неравновесны из-за ограничений допустимых в компьютерных моделях времен релаксации и очень быстрых скоростей порядка $10^{10} - 10^{13}$ К/с [15] – с недостаточным временем для полной релаксации (с охлаждением порядка $2 \cdot 10^8$ К/с). Регулированием концентрации вводимого *Ti* аморфизация протекает с опережающим формированием специфических нанокластерных конфигураций на основе ближнего икосаэдрического упорядочения, рис. 1 не совместимого с топологией трансляционной симметрии трёхмерного пространства. Естественно, икосаэдрические упорядочения не могут являться центрами гетерогенного зарождения первичных кристаллов с кубической симметрией, но из них достаточно легко формируется аморфная фаза, а при некоторых условиях также квази-кристаллическая с симметрией 5-го порядка. Расчеты моделирования соответствуют слабо коррелированным небольшим областям кластерных скоплений (порядка сотни атомов, см. рис. 1) и близки экспериментально полученным аморфным структурам АРТ-исследованиям [11-13].

Кинетические процессы аморфизации, наиболее управляемые легированием элементами – аморфизаторами для снижения скоростей до $10^2 - 10^3$ К с охлаждением в обход зарождения кристаллитов и образованием монолитных сплавов аморфных и нанокристаллических структур с точной фиксацией размеров нанозерен исследованы с применением дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) [13]. Это позволяет выйти на уровень кластеризации с формированием как икосаэдрического ближнего порядка из полиэдров Фриауфа, так и среднего упорядочения Бергмана [9], где важны перколяционные процессы стыковки (в виде спиралей-струн, звезд и сфероидов) связей граней и вершин икосаэдров на стадиях отжига и релаксации. АРТ-исследования и DFT-MD (density functional theory molecular dynamics) на примере сплавов *Nb–Ni–Zr* показывают [8], что в моделируемой матрице образуются обогащенные *Nb* и *Zr* взаимосвязанные икосаэдрические кластерообразования во всем объеме сплава (см. рис. 1).

Двухфазные сплавы, такие как *Nb–Ti–Ni*, *Nb–Ti–Co*, *V–Ti–Ni*, *Ta–Ti–Ni* [14], которые обычно состоят из первичных ОЦК-*Nb/V/Ta* (наиболее перспективными для кинетики водорода) и вторичной эвтектики (*bcc-Nb/V/Ta + B2–TiNi/TiCo*), обеспечивают высокое сопротивление гидридному охрупчиванию [14, 16]. Именно после структурирования такой двухфазной структуры (дулексной матричной структурой) эти сплавы достигают превосходного баланса между водородопроницаемостью и сопротивлением охрупчиванию. В целом, для вышеупомянутых сплавов на

основе V , Nb и Ta по-прежнему остается несколько проблем, связанных с достижением целевых показателей эффективности [16-20]. Гидрирование вызывает увеличение размера таких кластерных конфигураций с образованием треков – устойчивых диффузионных путей прохождения потока водорода через уширенные междоузлия матрицы. По количеству водорода, накапливаемого в полостях, в седловинах барьерах в междоузлиях его атомов, нами оценивался вклад времён их «оседлой» жизни, анализировались новые межэлементные упорядочения под влиянием гидрирования и образованием атомных конфигураций в пространственно-временном континууме некристаллических симметрий и локальных координат [15, 17].

Эффект замещения Nb на Mo в сплавах $Nb_{85-x}Ti_xNi_{15}$ был исследован в отношении микроструктурных особенностей и растворения, диффузии и проникновения водорода [19]. Исследовались сплавы на основе Nb с флуктуационной аморфной структурой с чередованием высокоплотных икосаэдрических конфигураций и их более разреженных пограничных стыков, представляющих, как свободный объем для более интенсивной диффузии и проницаемости водорода в сравнении с его замедленной кинетикой в нанокристаллических сплавах, а тем более в кристаллических. Аморфные и нанокристаллические сплавы на основе Nb и V – обладают высокой абсорбционной способностью ($H/M \sim 1,8-2,3$ мас.) и отличной стойкостью к водородной охрупчиваемости. В кристаллических же сплавах, легированные $Nb_{1-x}Mo_xTi_{30}Ni_{30}$, легированных ($x=5, 10$ ат.%) только благодаря структурированию фазовых композиций – с формированием дуплексных структур поток водорода не образует гидриды. Эти фазы состоят из первичной фазы ОЦК- Nb и бинарной эвтектической фазы (ОЦК- $Nb + B2-TiNi$) [14] ($B2$ – мартенситная фаза). Замена Nb на Mo снижает растворимость водорода в сплавах, но может увеличивать ($x=5$) или уменьшать ($x=10$) диффузионную способность и проницаемость водорода. Именно наличие в этом сплаве Mo демонстрирует комбинированное улучшение водородопроницаемости и сопротивления охрупчиванию по сравнению со трехкомпонентными сплавами $Nb_{85-x}Ti_xNi_{15}$. Таким образом, замещение ниобия молибденом способствовало снижению поглощения водорода, интенсивность диффузии водорода без интерметаллидного и водородного охрупчивания с минимальной потерей скорости проницаемости.

3. Кинетические характеристики в зависимости от температуры и состава мембран

Накапливаемый в мембранах бинарных и тройных сплавах водород

активно диффундирует через структуры рассматриваемых сплавов – ОЦК, ОЦК+ОЦТ, ОЦТ+ОЦТ (объемно-центрированная тетрагональная), включая и соединения $NiTi$ и $NiTi_2$, стабилизирующие и предохраняющие нано- и кристаллические мембраны от охрупчивания и разрушения. Легированные Ti кристаллические сплавы $Nb-Ti-Ni$ и $V-Ti-Ni$ – представляют собой комбинацию твердого раствора и первичной фазы с ОЦК – $[Nb(V), Ti]$ и эвтектической фазы $\{ОЦК – [Nb(V), Ti] + B2-TiNi\}$. В соответствии с фазовой диаграммой [19] с охлаждением сплава (ниже 773 К) формируются области гомогенной интерметаллической фазы $TiNi$ (мартенсит $B2$) с расширением и ростом концентрации никеля (до 4–6 ат. % и выклиниванием < 1 ат. %). Такое наноструктурирование с изменением стехиометрии и концентраций компонентов сплава ведет к перераспределению фазового состава мембранного сплава и при этом $B2$ -фаза сохраняет структурную стабильность в широком интервале низких и повышенных рабочих температур селективного процесса. Эта фаза устойчива и не испытывает разупорядочений даже в интервале высоких температур (от 1270 К вплоть до плавления мембраны) [21]. А эвтектическая фаза – как часть дуплексной матричной структуры, как уже упоминалось, предотвращает водородную хрупкость мембранных сплавов $Nb-Ti-Ni$ и $V-Ti-Ni$. Твердые растворы $[Nb(V), Ti]$ способствуют диффузии и проницаемости, интенсифицируя поток водорода. Так что скорость проницаемости водорода сквозь кристаллические сплавы $Nb_{85-x}Ti_xNi_{15}$ действительно выше, чем у чистого Pd . Замещение Nb на 10 ат. % Mo с увеличением значения проницаемости до $\Phi \sim 3,13 \times 10^{-8}$ мол. $H_2 \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-0,5}$ при 673 К (почти в два раза больше, чем у чистого Pd). При более высоких значениях давления ($> 0,4$ МПа) идет уменьшение Φ с отклонением от идеального закона Сивертса, как результат интенсивного поглощения водорода [22–24]. Эффективное улучшение проницаемости реализуется покрытием мембран пленками (~ 100 нм) не только из дорогого Pd , но и Al , Co , Ni включая оксиды [25]. Прочностные характеристики сплавов гарантирует тщательный подбор легирующих Ti , Mo , W , как и Ta – с более низкой энтальпией образования гидридов (и в бинарных кристаллических сплавах $Nb-Ni$ и $V-Ni$). В отличие от Ta и Nb легирующий W имеет меньшее сродство к водороду, так что растворимость водорода в сплаве $Ta_{94,9}W_{5,1}$ снижена за счет W в сравнении с сплавом $Ta_{77}Nb_{23}$. Степень влияния W на процессы наводороживания сплава $Ta_{94,9}W_{5,1}$ в работах [25–28] оценивалась с помощью построения графиков диаграммы $P-C_H-T$. Измерения проницаемости для водорода проводились на образцах с определенной площадью проницаемости с использованием обычного

метода газопроницаемости в диапазоне температур 573–773 К при давлении водорода до 0,2 МПа. Доланом и др. [22] впервые предложен метод расчета зависимых от концентрации коэффициентов диффузии водорода в мембранных сплавах $V-Ni$ исходя из анализа данных по поглощению водорода и потоку. Этот метод был расширен для более точной оценки диффузии водорода и для других водородопроницаемых сплавов на основе ванадия, а также существующих сплавов $(Nb,Mo)_{40}Ti_{30}Ni_{30}$ [29, 30]. Коэффициенты диффузии водорода, D_H – в аморфных и кристаллических образцах представлены формулой Аррениуса – $D_H = D_0 \times \exp(-E / RT)$, D_0 – предэкспонентный фактор (множитель), определяемый линейной регрессией: $D_H = 5,1 \pm 0,5 \times 10^{-12} \exp(-11,0 \pm 3,5 / RT)$ (m^2/c) аморфного сплава $Fe_{40}Ni_{38}B_{18}Mo_4$ при температуре 643 К и $D_H = 3,1 \pm 0,5 \times 10^{-11} \exp(-18,6 \pm 26,8 / RT)$ (m^2/c) кристаллического $Nb_{40-x}Mo_xTi_{30}Ni_{30}$ ($x=0,5$) при 673 К. Диффузия водорода в аморфных сплавах после частичной их кристаллизации оказалась даже несколько выше, чем в аморфных сплавах – с возможностью повышения рабочей температуры и обретением более высокой термостабильности с появлением нанокристаллической фазы.

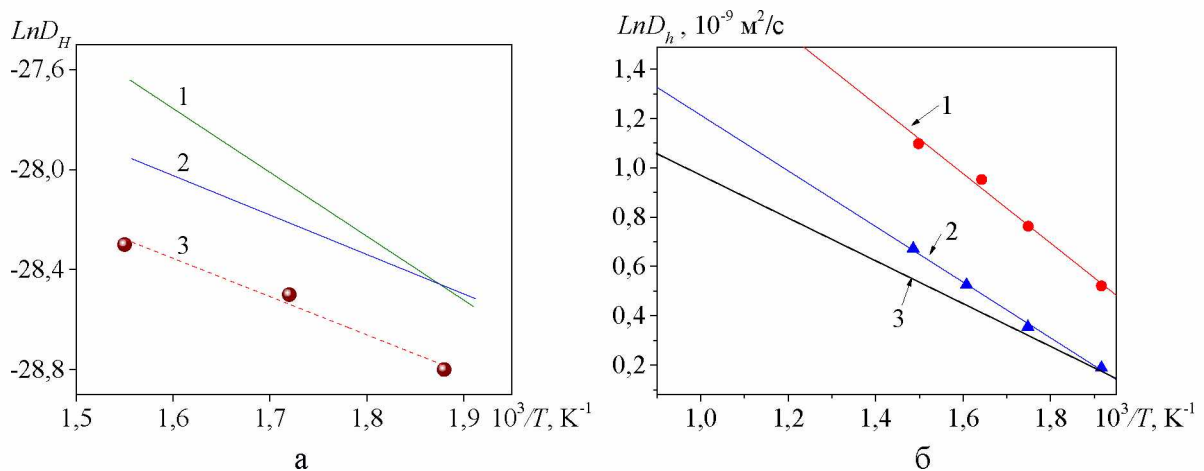


Рис. 2. Экспериментальные, расчетные (по закону Аррениуса и МД-моделирования диффузии, D_H с логарифмической зависимостью диффузии водорода от обратной температуры для сплавов: а – $Fe_{40}Ni_{38}B_{18}Mo_4$ в аморфном состоянии (кривая 1) и в нанокристаллическом состоянии (кривая 2) в условиях: давление $P=1$ МПа и температурах от 523 до 643 К) [10]. Кривая 3 – теоретический расчет МД моделирования; б – температурные зависимости усредненной диффузии водорода D_H , представленные для разных сплавов (отмеченных стрелками): 1 – кристаллического, кривая $Nb_{40-x}Mo_xTi_{30}Ni_{30}$ ($x=0,5$), 10), 673 К – рабочая температура с энергией активации ($E_a = 24,2$ кДж/моль) [13]; 2 и 3 – сплава нанокристаллического – $Nb_{70-x}Ti_xNi_{30}$ ($x=30$), $E_a = 24,22$ кДж/моль, соответственно, экспериментального [29] и расчетного МД.

Поскольку в рассматриваемых сплавах с увеличением температуры

существенно возрастает не только коэффициент диффузии водорода, но и наблюдается заметное повышение его концентрации с последующим перераспределением электронной плотности, создаваемой подрешеткой ОЦК-*Nb*. Рост зарядовой плотности водорода приводит к модификации *d*-зон *Nb* и появлению индуцированных водородом новых энергетических состояний, снижающих энергию потенциальных активационных междоузельных барьеров в решетке ОЦК-*Nb*, что ускоряет транспорт водорода в сплаве.

Из анализа рис. 2 можно сделать вывод, что добавление *Mo* в *Nb* все же увеличивает усредненное значение коэффициента D_H : даже при $x=5$ и это изменение в основном происходит из-за разницы в значениях D_0 , поскольку нет значительной разницы в значениях активационных энергий для трех сплавов на рис. 2. Добавление *Mo* к *Nb* увеличивает и предэкспонентный коэффициент водорода D_0 , и коэффициент диффузии водорода D_H . Однако растворимость водорода в сплавах $(Nb, Mo)_{40}Ti_{30}Ni_{30}$ снижается при замещении *Nb* на *Mo*, что приводит отчасти к снижению термодинамического движущего фактора и диффузионной интенсивности водорода [14].

4. Заключение

Важно отметить, что механическая стабильность рассмотренных сплавов, по-видимому, повышается благодаря многофазной микроструктуре. Таким образом, эти сплавы все же достаточно технологичны и перспективны в прикладном плане. Действительно, свойства мембран зависят как от состава элементов с их выверенными концентрациями, так и термодинамических факторов – давление, температура, растворимость водорода, определяющие его кинетику (диффузию, проницаемость и интегральный поток). Да и дуплексная структура с тщательным выбором состава и легирующих элементов, а также их взаимодействие с водородом в конечном итоге определяет производительность селективного процесса – выделение высокочистого водорода с последующими его приложениями для зеленой энергетики.

Таким образом, водородопроницаемые аморфные сплавы на основе *Nb–Ni* и *V–Ni* в диапазоне температур от 573 до 823 К обладают хорошей проницаемостью и высокой устойчивостью к интерметаллидному и водородному охрупчиванию. А эффективность кристаллических бинарных ванадиевых сплавов, как и сплавов ниобия несколько снижена в связи с их водородным β -охрупчиванием, но успешно нивелируется легированием *Ti*, *Mo*, *W* и вариацией содержания *Ni*. Однако, легированные *Ti* и *Ta* бинарные кристаллические сплавы *Nb–Ni* все же обладают более высокой кинетикой (диффузии и проницаемости) в сравнении *V–Ni* и сопоставимой

с аморфными сплавами, у которых рабочие температуры значительно снижены. Однако, стоит принять во внимание, что аморфные сплавы основе *Nb* и *V* обладают хорошим проникновением водорода благодаря не только их рабочим поверхностям (с оксидным слоем $AgSiO_2$ [27]), но и наличием свободного объема со специфической упаковкой атомов.

Таким образом, легирование элементами *Ti*, *Mo* и *W* сплавов *Nb–V* ведет к постепенному замещению ими ниобия (в сплаве *Nb–Ni*) и ванадия (в сплаве *V–Ni*) и способствует после отжига образованию нескольких второстепенных фаз (твердых растворов), содержащих *V*: (а) – *NiTi* (формируется при $x \geq 5$) и (б) фазы типа *NiTi₂* (формируется при $x \geq 10$). Именно эти, казалось бы, второстепенные фазы действуют как барьеры для диффузии водорода, что приводит к значительному снижению коэффициента диффузии по сравнению с однофазными сплавами ОЦК. Учитывая, что электронно-отрицательная способность *Mo* (2,16) выше, чем у *Nb* (1,6), тем не менее, оба значения ниже, чем у водорода (2,2). Так что водород получает заряды от каждого из ближайших соседних атомов металла в решетке ОЦК-*Nb*. Соответственно, энергия связи водорода с решеткой ОЦК-*Nb* уменьшается за счет замещения *Nb* на *Mo* и снижением процессов гидридообразования.

Отметим, что фаза *NiTi* (при наводороживании образует гидрид *NiTiH*) обладает не только сверхпластичностью, но специфической памятью формы благодаря возможному фазовому переходу «аустенит-мартенсит» при умеренных нагревах, т.е. превращением высокоупорядоченной простой кубической структуры – *B2* в менее упорядоченную моноклинную [14, 15]. Однако механическая стабильность даже возрастает с увеличением доли многофазной микроструктуры в том числе и фазы *B2*.

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

Библиографический список:

1. **Dolan, M.D.** Tubular vanadium membranes for hydrogen purification / M.D. Dolan, D.M. Viano, M.J. Langley, K.E. Lamb // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – V. 549. – P. 306-311. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.12.031.
2. **Yan, E.** Design of hydrogen permeable *Nb–Ni–Ti* alloys by correlating the microstructures, solidification paths and hydrogen permeability / E. Yan, X. Li, M. Rettenmayr et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – I. 7. – P. 3505-3516. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.060.
3. **Hashi, K.** Hydrogen permeation characteristics of multi-phase *Ni–Ti–Nb* alloys / K. Hashi, K. Ishikawa, T. Matsuda, K. Aoki // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – V. 368. – I. 1-2. – P. 215-220. DOI: 10.1016/j.jallcom.2003.08.064.
4. **Li, X.** Microstructure dependent hydrogen permeability in eutectic *Nb₃₀Ti₃₅Co₃₅* / X. Li, X. Liang, D. Liu et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. I. 30. – P. 13086-13092. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.238.
5. **Vatolin, N.A.** Simulation of the influence of hydrogen on the structural properties of amorphous iron / N.A. Vatolin, V.A. Polukhin, R.M. Belyakova, E.A. Pastukhov // *Materials Science and Engineering*.

- 1988. – V. 99. – I. 1-2. – P. 551-554. DOI: 10.1016/0025-5416(88)90396-5.
6. **Pastukhov, E.A.** Short order and transport in amorphous palladium materials / E.A. Pastukhov, N.I. Sidorov, V.A. Polukhin, V.P. Chentsov // Defect and Diffusion Forum. – 2009. – V. 283-286. – P. 149-154. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.283-286.149.
7. **Polukhin, V.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 / V.A. Polukhin, E.D. Kurbanova, N.A. Vatolin // Russian Metallurgy (Metally). – 2018. – V. 2018. – I. 2. – P. 95-109. DOI: 10.1134/S0036029518020167.
8. **Sarker, S.** Icosahedra clustering and short range order in *Ni–Nb–Zr* amorphous membranes / S. Sarker, D. Isheim, G. King et al. // Scientific Reports. – 2018. – V. 8. – Art. № 6084. – 14 p. DOI: 10.1038/s41598-018-24433-9.
9. **Polukhin, V.A.** Spatial arrangement of the fragmented phases in nanostructured 3d metal alloys during a change in the melt composition and cooling conditions / V.A. Polukhin, R.M. Belyakova, L.K. Rigmant // Russian Metallurgy (Metally). – 2010. – V. 2010. – I. 8. – P. 681-698. DOI: 10.1134/S0036029510080045.
10. **Mendelev, M.I.** Molecular dynamics simulation of diffusion in supercooled *Cu–Zr* alloys / M.I. Mendelev, M.J. Kramer, R.T. Ott, D.J. Sordelet // Philosophical Magazine. – 2009. – V. 89. – I. 2. – P. 109-126. DOI: 10.1080/14786430802570648.
11. **Dai, Y.** Glass-forming region of the *Ni–Nb–Ta* ternary metal system determined directly from *n*-body potential through molecular dynamics simulations / Y. Dai, J.H. Li, X.L. Che, B.X. Liu // Journal of Materials Research. – 2009. – V. 24. – I. 5. – P. 1815-1819. DOI: 10.1557/jmr.2009.0198.
12. **Saeki, Y.** Relationship between hydrogen permeation and microstructure in *Nb–TiNi* two-phase alloys / Y. Saeki, Y. Yamada, K. Ishikawa // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – V. 39. – I. 23. – P. 12024-12030. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.05.192.
13. **Liu, D.M.** Development of *Nb₃₅Mo₅Ti₃₀Ni₃₀* alloy membrane for hydrogen separation applications / D.M. Liu, X.Z. Li, H.Y. Geng et al. // Journal of Membrane Science. – 2018. – V. 553. – P. 171-179. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.02.052.
14. **Li, X.** Changes in microstructure, ductility and hydrogen permeability of *Nb–(Ti,Hf)Ni* alloy membranes by the substitution of *Ti* by *Hf* / X. Li, D. Liu, R. Chen et al. // Journal of Membrane Science. – 2015. – V. 484. – P. 47-56. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.03.002.
15. **Polukhin, V.A.** Presolidification changes in the structural–dynamic characteristics of glass-forming metallic melts during deep cooling, vitrification, and hydrogenation / V.A. Polukhin, N.I. Sidorov, N.A. Vatolin // Russian Metallurgy (Metally). – 2019. – V. 2019. – I. 8. – P. 758-780. DOI: 10.1134/S0036029519080123.
16. **Ishikawaa, K.** Hydrogen permeability and microstructure of rapidly quenched *Nb–TiNi* alloys / K. Ishikawaa, Y. Seki, K. Kita, et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – V. 509. – Supplement 2. – P. S790-S793. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.10.126.
17. **Lee, D.-Y.** Hydrogen permeation properties of *Pd*–coated *Ni–Nb–Ti–Zr* amorphous alloys / D.-Y. Lee, E. Fleury // Metals and Materials International. – 2008. – V. 14. – I. 5. – P. 545-548. DOI: 10.3365/met.mat.2008.10.545.
18. **Palumbo, O.** Hydrogen absorption properties of amorphous $(Ni_{0.6}Nb_{0.4-y}Ta_y)_{100-x}Zr_x$ membranes / O. Palumbo, F. Trequattrini, N. Pal et al. // Progress in Natural Science: Materials International. – 2017. – V. 27. – I. 1. – P. 126-131. DOI: 10.1016/j.pnsc.2017.01.002.
19. **Otsuka, K.** Physical metallurgy of *Ti–Ni*–based shape memory alloys / K. Otsuka, X. Ren // Progress in Materials Science. – 2005. – V. 50. – I. 5. – P. 511-678. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2004.10.001.
20. **Wong, T.** Effect of annealing on the hydrogen permeation and mechanical behaviour of *Nb–Ni–Zr* alloy membranes / T. Wong, Z. Yu, K. Suzuki et al. // Materials Science Forum. 2010. V. 654-656. P. 2851-2854. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.654-656.2851.
21. **Motemani, Y.** High-temperature shape memory effect in *Ti–Ta* thin films sputter deposited at room temperature / Y. Motemani, P.J.S. Buenconsejo, C. Craciunescu, A. Ludwig // Advanced Materials Interfaces. – 2014. – V. 1. – I. 3. – Art. №. 1400019. – 5 p. DOI: 10.1002/admi.201400019.
22. **Dolan, M.D.** Hydrogen transport properties of several vanadium-based binary alloys / M.D. Dolan, M.E. Kellam, K.G. McLennan, D. Liang, G. Song // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – V. 38. – I. 23. – P. 9794-9799. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.05.073.
23. **Полухин, В.А.** Водородопроницаемость аморфных, нано- и кристаллических сплавов на основе железа и никеля / В.А. Полухин, Н.И. Сидоров, Р.М. Белякова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 457-473. DOI: 10.26456/pcasenn/2020.12.457.

24. **Белякова, Р.М.** Проницаемость водорода сквозь сплавы тантала, легированные Nb и W / Р.М. Белякова, В.А. Полухин // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 356-369. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.356.
25. **Galashev, A.E.** Computer-assisted study of silver absorption by porous silicon dioxide nanoparticles / A.E. Galashev, V.A. Polukhin // Colloid Journal. – 2011. – V. 73. – I. 6. – P. 761-767. DOI: 10.1134/S1061933X11050036.
26. **Suzuki, A.** A Review for consistent analysis of hydrogen permeability through dense metallic membranes / A. Suzuki, H.A. Yukawa // Membranes. – 2020. – V. 10. – I. 6. – Art. № 120. – 20 p. DOI: 10.3390/membranes10060120.
27. **Полухин, В.А.** Специфика формирования кластерных структур Фриауфа, 2D-упаковок кагоме и фаз Лавеса при гидрировании сплавов титана. Кинетика водорода / В.А. Полухин, Р.М. Белякова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 345-355. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.345.
28. **Awakura, Y.** Hydrogen solubility and permeability of Nb–W–Mo alloy membrane / Y. Awakura, T. Nambu, Y. Matsumoto, H. Yukawa // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – V. 509. – Supplement 2. – P. S877-S880. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.10.133.
29. **Zhang, H.** Mechanical properties of Nb–Ti–Ni alloy membranes for hydrogen permeation / H. Zhang, Z. Wang, F. Liu et al. // Rare Metal Materials and Engineering. – 2016. – V. 45. – no. 6. – P. 1443-1448. DOI: 10.1016/S1875-5372(16)30128-X.

References:

1. Dolan M.D., Viano D.M., Langley M.J., Lamb K.E. Tubular vanadium membranes for hydrogen purification Dolan, *Journal of Membrane Science*, 2018, vol. 549, pp. 306-311. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.12.031.
2. Yan E., Li X., Rettenmayr M. et al. Design of hydrogen permeable Nb–Ni–Ti alloys by correlating the microstructures, solidification paths and hydrogen permeability, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, vol. 39, issue 7, pp. 3505-3516. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.060.
3. Hashi K., Ishikawa K., Matsuda T., Aoki K. Hydrogen permeation characteristics of multi-phase Ni–Ti–Nb alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, vol. 368, issue 1-2, pp. 215-220. DOI: 10.1016/j.jallcom.2003.08.064.
4. Li X., Liang X., Liu D. et al. Microstructure dependent hydrogen permeability in eutectic Nb₃₀Ti₃₅Co₃₅, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, issue 30, pp. 13086-13092. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.238.
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, *Materials Science and Engineering*, 1988, vol. 99, issue 1-2, pp. 551-554. DOI: 10.1016/0025-5416(88)90396-5.
6. Pastukhov E.A., Sidorov N.I., Polukhin V.A., Chentsov V.P. Short order and transport in amorphous palladium materials, *Defect and Diffusion Forum*, 2009, vol. 283-286, pp. 149-154. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.283-286.149.
7. 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 (Metally)*, 2018, vol. 2018, issue 2, pp. 95-109. DOI: 10.1134/S0036029518020167.
8. Sarker S., Isheim D., King G. et al. Icosahedra clustering and short range order in Ni–Nb–Zr amorphous membranes, *Scientific Reports*, 2018, vol. 8, art. no. 6084, 14 p. DOI: 10.1038/s41598-018-24433-9.
9. 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 (Metally)*, 2010, vol. 2010, issue 8, pp. 681-698. DOI: 10.1134/S0036029510080045.
10. Mendelev M.I., Kramer M.J., Ott R.T., Sordet D.J. Molecular dynamics simulation of diffusion in supercooled Cu–Zr alloys, *Philosophical Magazine*, 2009, vol. 89, issue 2, pp. 109-126. DOI: 10.1080/14786430802570648.
11. Dai Y., Li J.H., Che X.L., Liu B.X. Glass-forming region of the Ni–Nb–Ta ternary metal system determined directly from n-body potential through molecular dynamics simulations, *Journal of Materials Research*, 2009, vol. 24, issue 5, pp. 1815-1819. DOI: 10.1557/jmr.2009.0198.
12. Saeki Y., Yamada Y., Ishikawa K. Relationship between hydrogen permeation and microstructure in Nb–TiNi two-phase alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, vol. 39, issue 23, pp. 12024-12030. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.05.192.

13. Liu D.M., Li X.Z., Geng H.Y. et al. Development of $Nb_{35}Mo_5Ti_{30}Ni_{30}$ alloy membrane for hydrogen separation applications, *Journal of Membrane Science*, 2018, vol. 553, pp. 171-179. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.02.052.
14. Li X., Liu D., Chen R. et al. Changes in microstructure, ductility and hydrogen permeability of $Nb-(Ti,Hf)Ni$ alloy membranes by the substitution of Ti by Hf , *Journal of Membrane Science*, 2015, vol. 484, pp. 47-56. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.03.002.
15. 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 (Metally)*, 2019, vol. 2019, issue 8, p. 758-780. DOI: 10.1134/S0036029519080123.
16. Ishikawa K., Seki Y., Kita K., et al. Hydrogen permeability and microstructure of rapidly quenched $Nb-TiNi$ alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, supplement 2, pp. S790-S793. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.10.126.
17. Lee D.-Y., Fleury E. Hydrogen permeation properties of Pd -coated $Ni-Nb-Ti-Zr$ amorphous alloys, *Metals and Materials International*, 2008, vol. 14, issue 5, pp. 545-548. DOI: 10.3365/met.mat.2008.10.545.
18. Palumbo O., Trequattrini F., Pal N. et al. Hydrogen absorption properties of amorphous $(Ni_{0.6}Nb_{0.4-y}Ta_y)_{100-x}Zr_x$ membranes, *Progress in Natural Science: Materials International*, 2017, vol. 27, issue 1, pp. 126-131. DOI: 10.1016/j.pnsc.2017.01.002.
19. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of $Ti-Ni$ -based shape memory alloys, *Progress in Materials Science*, 2005, vol. 50, issue 5, pp. 511-678. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2004.10.001.
20. Wong T., Yu Z., Suzuki K. et al. Effect of annealing on the hydrogen permeation and mechanical behaviour of $Nb-Ni-Zr$ alloy membranes, *Materials Science Forum*, 2010, vol. 654-656, pp. 2851-2854. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.654-656.2851.
21. Motemani, Y., Buenconsejo P.J.S., Craciunescu C., Ludwig A. High-temperature shape memory effect in $Ti-Ta$ thin films sputter deposited at room temperature, *Advanced Materials Interfaces*, 2014, vol. 1, issue 3, art. no. 1400019, 5 p. DOI: 10.1002/admi.201400019.
22. Dolan M.D., Kellam M.E., McLennan K.G., Liang D., Song G. Hydrogen transport properties of several vanadium-based binary alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38, issue 23, pp. 9794-9799. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.05.073.
23. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Belyakova R.M. Vodorodopronitsaemost' amorfnyykh, nano- i kristallicheskiykh splavov na osnove zheleza i nikelya [Hydrogen permeability of amorphous, nano- and crystalline alloys based on iron and nickel], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. P. 457-473. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.457. (In Russian).
24. Belyakova R.M., Polukhin V.A. Pronitsaemost' vodoroda skvoz' splavy tantala, legirovannyye Nb i W [Hydrogen permeability through tantalum alloys alloyed with Nb and W], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 356-369. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.356. (In Russian).
25. Galashev A.E., Polukhin V.A. Computer-assisted study of silver absorption by porous silicon dioxide nanoparticles, *Colloid Journal*, 2011, vol. 73, issue 6, pp. 761-767. DOI: 10.1134/S1061933X11050036.
26. Suzuki A., Yukawa H.A. A Review for consistent analysis of hydrogen permeability through dense metallic membranes, *Membranes*, 2020, vol. 10, issue 6, art. no. 120, 20 p. DOI: 10.3390/membranes10060120.
27. Polukhin V.A., Belyakova R.M. The specifics of the formation of Friedel cluster structures, $2D$ - packaging of the kagome and Laves phases during the hydrogenation of titanium alloys. Kinetics of hydrogen, *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2019, issue 11, pp. 345-355. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.345. (In Russian).
28. Awakura Y., Nambu T., Matsumoto Y., Yukawa H. Hydrogen solubility and permeability of $Nb-W-Mo$ alloy membrane, *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, supplement 2, pp. S877-S880. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.10.133.
29. Zhang H., Wang Z., Liu F. et al. Mechanical properties of $Nb-Ti-Ni$ alloy membranes for hydrogen permeation, *Rare Metal Materials and Engineering*, 2016, vol. 45, no. 6, pp. 1443-1448. DOI: 10.1016/S1875-5372(16)30128-X.

INFLUENCE OF ALLOYING TI, MO AND W ON THE KINETIC AND STRENGTH
CHARACTERISTICS OF MEMBRANE ALLOYS BASED ON Nb AND V

V.A. Polukhin, R.M. Belyakova, E.D. Kurbanova

Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.345

Abstract: An analysis was carried out of influence of Ti, Mo and W on the nature of the amorphous nano- and crystalline structures on the strength and kinetic characteristics – diffusion D and permeability Φ of hydrogen in membrane alloys based on binary $Nb-Ni$ and $V-Ni$. Doping with $Nb-V$ alloys by titanium, molybdenum and tungsten leads to the gradual replacement of niobium and vanadium, and promotes the formation of several minor phases while acting as barriers for hydrogen diffusion, but contributing hydride reduction processes. A close dependence of the hydrogen kinetics was revealed not only on thermodynamic parameters – temperature and pressure, but also on the presence of free volume in the formed amorphous, nanocrystalline and crystalline alloys. So, the processes of selectivity, the dynamics of hydrogen – its flux J determined by the product of diffusion D and permeability Φ , $J = D \times \Phi$ depend on the basic composition and the choice of alloying elements (Ti, Mo and W), as well as the formed structures – amorphous, nanocrystalline and duplex, represented by multiphase crystalline microstructures. It was found that a carefully selected composition determines the productivity of the selective process and promotes the release of high-purity hydrogen with its subsequent applications for green energy.

Keywords: *hydrogen, amorphous and nanocrystalline alloys, V, Ni, Ti, Zr, Nb , structuring, selectivity, solubility, permeability, diffusion, hydrides, accumulation, thermal stability, fragility, crystallization, modeling, icosahedral clusters, nanophases, duplex structure, Laves phases.*

Полухин Валерий Анатольевич д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук»

Белякова Римма Михайловна - к.т.н., старший научный сотрудник ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук»

Курбанова Эльмира Джумикудовна – к.х.н., научный сотрудник ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук»

Valery A. Polukhin – Dr. Sc., Chief Researcher, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Science

Rimma M. Belyakova – Ph. D., Senior Researcher, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Science

Elmira D. Kurbanova – Researcher, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Science

Поступила в редакцию/received: 15.07.2021; после рецензирования/revised: 08.08.2021; принята/accepted 12.08.2021.