

АНАЛИЗ ХАРАКТЕРИСТИК МЕМБРАННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Nb – Ni И V – Ni

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

ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук»

620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

p.valery47@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.552

Аннотация: Для получения сверхчистого водорода мембранной технологией вместо дорогостоящих сплавов *Pd* рассмотрены более дешёвые на основе металлов *Nb* и *V*. Накапливаемый в матрицах обычных мембран водород формирует специфические полиэдрические плотноупакованные гидридные образования особенно с повышением температур от 473 до 673 К и риском разрушения мембран. Благодаря легированию титаном этих сплавов повысились рабочие характеристики мембран: диффузия и проницаемость водорода, прочность, износоустойчивость и термостабильность. В кристаллических аналогах проблема образования гидридов также была решена повышением концентрации *Ti* с формированием эвтектических фаз в тройных составах сплавов, например, $Nb_{85-x}Ti_xNi_{15}$ и $V_{85-x}Ti_xNi_{15}$. С формированием в указанных составах соединений $NiTi$ и $NiTi_2$ образование гидридов блокируется даже при нагреве, благодаря устойчивым процессам водородной селективности.

Ключевые слова: легирование *Ti*, тройные сплавы *Nb–Ni–Ti*, *V–Ni–Ti*, гидрирование, абсорбция, диффузия, водородопроницаемость, формирование фазы, гидриды *Me–H*, охрупчивание, дуплексная матричная микроструктура.

1. Введение

Использование водорода для транспорта, как генерирующего элемента в электродвигателях, решает планетарные экологические проблемы, включая парниковый эффект. Идет развитие научных направлений, связанные с изучением закономерностей пространственно-временного упорядочения элементов при разработке высокотехнологичных сплавов [1-5]. Значительна роль и компьютерного моделирования на основе многочастичных потенциалов, так и расчётных квантово-механических методов [2, 3]. В рамках этих моделей были определены не только структурные, но и кинетические характеристики – коэффициенты диффузии водорода, D_H оцененные по среднеквадратичным траекториям мигрирующих атомов. Экспериментально электролитическим гидрированием аморфных лент из легированных сплавов *Fe–Ni* были рассчитаны коэффициенты диффузии водорода с применением температурной зависимости Аррениуса по формуле $D_H = D_0 \times 10^{-8} \exp((-30,5 \pm 3,5)/RT)$ (m^2/c) в аморфных металлах и их сплавах [2]. Для получения сверхчистого водорода изучаются сплавы на основе металлов *Cu*, *Ni*, *V*, *Nb*, *Zr* и *Ti*, демонстрирующие эффективность водородной проницаемости мембран [4-9]. Они и более экономичны в

сравнении с дорогостоящими мембранами, которые были созданы еще в 60-е годы на основе сплавов $Pd-Ag$, с диапазоном рабочих температур 793 – 923 К [1].

2. Кинетика водорода и механизмы проницаемости сплавов на основе Nb и V

В настоящее время для получения сверхчистого водорода задействованы мембранные сплавы не только на примере Nb и V , но и других металлов ванадиевой группы (Ta и др.) [10-15]. При этом структуры таких мембран могут быть аморфными и нанокристаллическими, а также в виде твердых растворов с дуплексными матричными ОЦК- и ОЦТ-структурами (B2-фазы). Их кристаллические сплавы близки к упаковкам $\eta = 0,68$, что гарантирует отличные междоузельные каналы для кинетики – диффузии и проницаемости (сплавы $Pd-Ag$ структур с ОЦК решетками $\eta = 0,74$). 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, а также растворимости и проницаемости в нем водорода и отсутствия гидридного охрупчивания. На рис. 1 схематично представлен цикл от получения мембранной технологией выделения сверхчистого водорода из смеси газов и генерации тока.

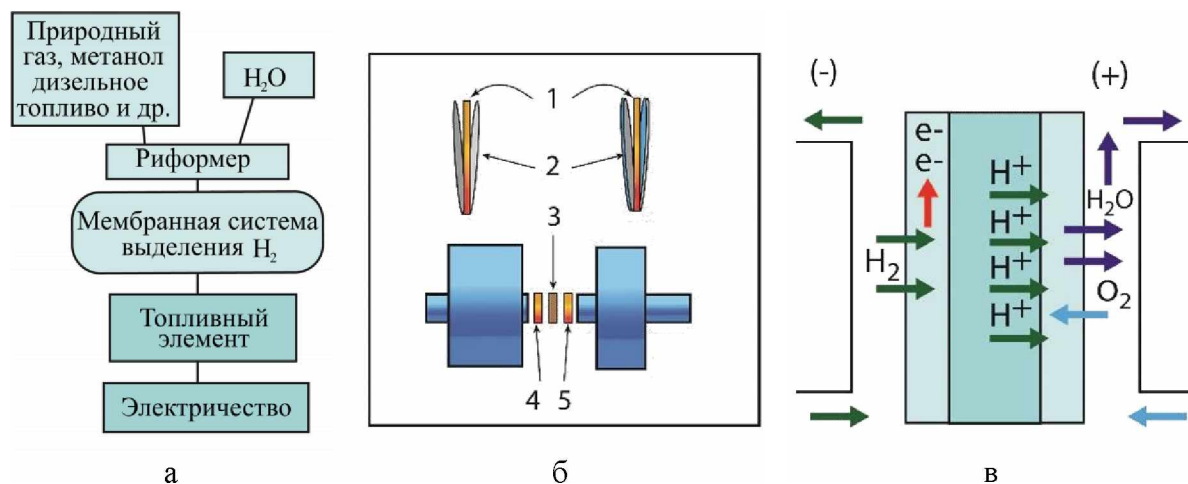


Рис. 1. Реформинг природных газов и других источников углеводородных видов топлива (а), модуль мембранной очистки (б), (в) принцип действия водородного электрогенератора и реакция окисления водорода: $2H_2 \rightarrow (4H^+ + 4e^-) + H_2O(2H^+ + 2eO^+)$. Здесь 1 – мембрана, 2 – защитные покрытия (Pd , Ni), 3 – мембрана, 4 и 5 – уплотняющие фланцы меди.

Для понимания селективных процессов рассмотрим механизмы проникновения водорода, начиная с химического адсорбирования его

молекул H_2 на поверхность мембраны с возникновением энергетического потенциала E (см. рис. 2). Поверхности мембраны тщательно полируются (пудрой Al_2O_3) с обеих сторон с последующим нанесением защитных двухсторонних покрытий от окисления магнетронным напылением Pd при температуре -573 К. Такое качество мембран способствует развитию комбинированных процессов адсорбции/диссоциации/сорбции [16]. При этом процесс полагается безактивационным, и за точку отсчета принимается молекулярная энергия водорода ($E = 0$ кДж·моль $^{-1}$, еще не находящегося в контакте с мембранной поверхностью). Кривые, представленные на рис. 2, как раз и характеризуют потенциальную энергию водорода (I – атомарного и II – молекулярного), как функцию от расстояния до мембранной поверхности сплава, исключая какое-либо взаимодействие молекулы H_2 – как исходную энергетическую точку отсчета.

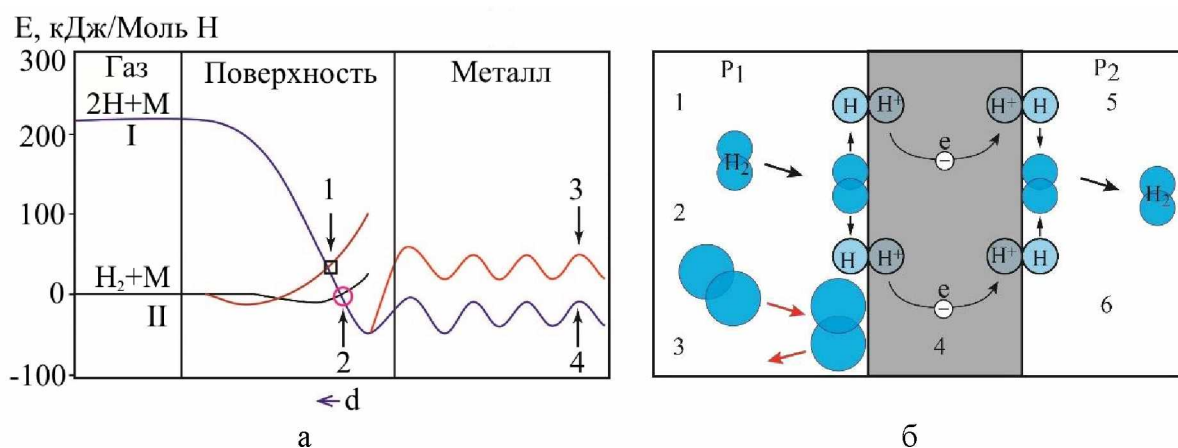


Рис. 2. Схематическое представление изменения потенциальной энергии E в зависимости от расстояния атома элемента d в процессе адсорбции молекул H_2 , их диссоциации ($H_2 \rightarrow H + H$) эндотермическое проникновение в мембранный сплав (а) [19, 20], а также частичной коллективизации электронной плотности атомов водорода с приобретением положительности заряда («раздетости») атома $H \rightarrow H^{-\delta}$, $\delta < 1e^{-1}$; десорбции и образования молекул $H + H \rightarrow H_2$. Здесь 1 – молекулы водорода, 2 – диссоциация, 3 – примеси, 4 – проницаемость, 5 – очищенный водород, P_1 – давление на входе, P_2 – давление на выходе (б).

Следующий важный шаг – создание высокотехнологичных мембран с тщательно подобранными составами и концентрациями каждого элемента в сплаве для разделения газов. Исследованиями [17-22] установлено, что для получения качественного кристаллического сплава первоначально необходимо создать бинарные сплавы с добавкой Ni к Nb и V ($Nb_{85}Ni_{15}$ и $V_{85}Ni_{15}$) с последующим их легированием (Ti , Mo , W , Hf) [22, 24]. Благодаря

легирующим компонентам возможно при тщательном подборе концентраций формирование дуплексных микроструктурных матриц, полученных при плавлении фаз. Так в обогащенных *Nb* твёрдых растворах сплава $Nb_{39}Ti_{31}Ni_{30}$ идентифицированы эвтектическая фаза (*Nb*, *Ti*+*TiNi*) и первичная фаза (*Nb*, *Ti*), соответственно с концентрациями $Nb_{20,5}Ti_{38,5}Ni_{41}$, однако в сплавах *Nb*–*Ti*–*Ni* не при всех концентрациях металлов образуются гидриды. Именно введением в расплав *Ti* в этих сплавах помимо фаз (ОЦК, ОЦТ, ОЦК+ОЦТ) формируются эвтектические фазы междендритных соединений *NiTi* и *NiTi₂*, ингибирующих нежелательные образования гидридов (ОЦК– α и ОЦТ– β). Установлено, что и они предохраняют нано- и кристаллические мембраны от хрупкого разрушения [6-8]. Таким дуплексным структурам способствует и разница в размерах атомов (*Nb* > *Ti* > *Ni*), что проявляется в данных отрицательности энтальпий смешения: (*Ni*–*Nb*) 30 кДж/моль и (*Ni*–*Ti*) 35 кДж/моль. Кинетическую интенсивность диффузионной проницаемости и интегральной результативности потока водорода J_H в единицу времени определялись произведением диффузии D_H на проницаемость Φ : $J_H = D_H \times \Phi$. При плавлении и кристаллизации легированных *Ti* бинарных сплавов *Nb*–*Ni* и *V*–*Ni* для мембран исследованиями выявлено, что механизмы диффузии и проницаемости водорода сквозь мембрану определяют кластерные блоки фазовых композиций (в их числе и специфичных полиэдрических).

Согласно полученным данным максимальная интенсивность проницаемости водорода Φ с фазами *B2*–*TiNi* и структурами ОЦК (*Nb*, *Ti*) составила при $T = 673$ К $\sim 2,0 \times 10^{-8}$ моль $H_2 \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-0,5}$ [9, 10], что сравнительно выше чем у сплавов *Pd*, а для сплава ($Nb_{68}Ti_{17}Ni_{15}$) значение Φ ($\sim 4,91 \times 10^{-8}$ моль $H_2 \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-0,5}$) оказалось в 2,5 раза выше по сравнению как с проницаемостью кристаллического сплава $Nb_{40}Ti_{30}Ni_{30}$, так и сплавов *Pd* при $T = 673$ К. При МД-моделировании для сплава ($Nb_{85}Ni_{10}Ti_5$) были получены характеристики растворимости, активной диффузии с достаточно высокой проницаемостью от выделяемого водорода при $T = 523$ К $\Phi_H \sim 3,5 \times 10^{-8}$ до $7,0 \times 10^{-9}$ мол. $H_2 \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-0,5}$ и $D_H \sim 2,0 \times 10^{-4}$ см²·с^{–1}, а для *Pd* Φ_H составила от $3,3 \times 10^{-10}$ до $4,3 \times 10^{-10}$ мол. $H_2 \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-0,5}$ и $D_H \sim 1,2 \times 10^{-4}$ см²·с^{–1} [1].

МД-исследованиями в бинарных и тройных сплавах на основе *Nb* и *V* выявлена зависимость диффузионной проницаемости водорода от специфики конфигурационного рельефа матрицы и зоны (0,2–0,3 нм) с малой диффузионной проницаемостью водорода, обусловленной гибридизацией, и зоны (0,5–1,0 нм) с более высокой подвижностью.

Сплавы на основе Nb и V с ОЦК аморфными структурами меньшей плотности отличаются более высокими показателями растворимости, диффузии и проницаемости водорода в сравнении с высокоплотными структурами ГЦК. И для них эффективно введение в расплавы легирующих элементов с ОЦК структурами (Ti , W , Ta , Ni , Co) и затем при высоких скоростях охлаждения получение аморфного состояния [8, 14].

В сплавах на основе ванадия $V_{85}Ni_{15}$ получены расчётные значения (ат. %) Φ (мол. $H_2 \cdot m^{-1} \cdot c^{-1} \cdot Pa^{-0,5}$) при 623 К $\sim 2,5 \times 10^{-9}$ и в сплавах $V_{85}Ni_{10}Ti_5$ $\sim 9,2 \times 10^{-9}$. Присутствие Ni стабилизирует и упрочняет сплав, с уменьшением поглощения H [7, 14]. В тройных сплавах $V_{85}Ni_{10}Ti_5$ титан обеспечивает не только термическую стабильность, но увеличивает поглощение водорода. При постепенном повышении Ti до концентраций $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ было достигнуто максимальное значение $\Phi \sim 8,0 \times 10^{-8}$ мол. $H_2 \cdot m^{-1} \cdot c^{-1} \cdot Pa^{-0,5}$ при $T = 650$ К [21, 22]. При этом «движущая сила» для транспорта водорода естественно зависела от количества поглощаемого водорода и от соотношений Ti и Ni в формируемых фазах ОЦК. При этом величины коэффициентов диффузии атомов H , каналируемых через ОЦК-фазы, в значительной степени зависят от свободного объема их микроструктур. В Таблице 1 представлены данные структурных характеристик для сплавов V .

Таблица 1. Структурные характеристики сплавов твёрдых растворов [23, 24]: $V_{85}Ni_{15}$, $V_{90}Co_{10}$ и β -фазы $V_{90}Ti_{10}$.

Состав	Параметры решетки, нм	Зернистость, мкм
$V_{85}Ni_{15}$, твердый раствор	$\sim 0,30747 - 0,29935$	от 150 до 300
$V_{90}Co_{10}$, твердый раствор	$\sim 0,30747 - 0,30086$	> 103
$V_{90}Ti_{10}$, β -фаза	$\sim 0,30747 - 0,30747$	от 60 до 200

Эффект проявлялся в снижении интенсивности поглощения водорода при образовании в расплаве эвтектических первичных фаз и при фазовом переходе при охлаждении, классифицируемых как α -гидрирование. Структуры $VH_{0,40} - VH_{0,80}$ (параметры $a = 0,301$ нм, $c = 0,3295$ нм) сформированы с более высокой степенью упорядочения по типу β -фазы, а в протяжённых ГЦК структурах формируется не только гидридная фаза $NiTi_2$, но дополнительно ещё четыре различных типа гидридных фаз ($NiTi_2H_{0,5}$, $NiTi_2H$, $NiTi_2H_2$, $NiTi_2H_{2,5}$) [20, 23, 24]. Повышение порога механической устойчивости в процессе эксплуатации мембран достигается при выбранных термодинамических условиях при пониженных

концентрациях (менее $H/M \sim 0,2$) для Nb , легированного Ti (W , Ru и Mo), когда водород, проникая через тормозящую расширение обогащённую Nb решётки, сокращал его накопление в сплаве. Благодаря формированию дуплексных микроструктур в мембранных сплавах ($Nb-Ti-Ni$) и ($V-Ti-Ni$) появляется возможность повысить давление водорода и механическую устойчивость мембран в аморфном, нано- и кристаллическом состояниях, а наиболее желаемым эффектом является превосходный баланс между высокими показателями диффузионной проницаемости водорода и механической устойчивостью сплавов при эксплуатации мембран [1, 25, 26].

3. Заключение

Установлено, что при легировании Ti двойных сплавов ($Nb_{85}Ni_{15}$ и $V_{85}Ni_{15}$) образуются высоко пересыщенные твёрдые растворы в виде дендритных сегрегаций Ni . При частичной (до 5%) замене атомов Ni атомами Ti с получением трёх компонентных составов ($V-Ni-Ti$ и $Nb-Ni-Ti$) в морфологиях матриц наряду с формированием основных твёрдых растворов эвтектических фаз в них фиксируются также микроскопические дендриты $NiTi$ и $NiTi_2$. Их наличие усиливает эффект упрочнения мембран благодаря формированию дуплексных микроструктур эвтектических фаз без гидридов. Именно наличие Ni в сплавах на основе Nb и V увеличивает механическую устойчивость при эксплуатации мембран и повышает диффузионную проницаемость водорода по сравнению с мембранами из сплавов $Pd-Au/Ag/Cu$ [1]. При получении сверхчистого водорода мембранной технологией исключительно важны такие характеристики мембран, как растворимость и диффузионная проницаемость водорода. Поскольку избыточное накопление водорода в структурах мембран приводит к образованию гидридов и деградации прочностных характеристик мембран, необходим жёсткий контроль их концентраций (не выше $2,0 H/M$). Достаточно высокая интенсивность проницаемости выделяемого водорода обеспечивает эффективный поток концентрации с увеличением содержания Ti от $\sim 15\%$ до 30% для сплавов на основе V и для сплавов Nb . Выявлено, что именно в сплавах с составами ($Nb_{68}Ti_{17}Ni_{15}$ и $V_{85}Ni_{10}Ti_5$) формируются первичные эвтектические фазы с ОЦК структурами Nb и V и очень важные вторичные фазы ($NiTi$, $NiTi_2$). Такое сочетание структур позволяет достичь высокого значения проницаемости при 673 К соответственно для тройных сплавов с одинаковым составом для $Nb_{85}Ni_{10}Ti_5$ $\Phi \sim 5,0 \times 10^{-8}$ мол. $H_2 \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-0,5}$ и для $V_{85}Ni_{10}Ti_5$ $\Phi \sim 2,6 \times 10^{-8}$ мол. $H_2 \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-0,5}$.

Таким образом, изменение проницаемости поглощенного водорода проявляется в нано- и кристаллических сплавах не только с ростом

содержания Ti в сплавах $Ti_{(1-x)}V_xNi_{15}$ и $Ti_{(1-x)}Nb_xNi_{15}$, но также зависит от объемной доли фазы ОЦК и степени растворенных элементов Ti и Ni в матричной фазе ОЦК структур V и Nb . Так что замена дорогих сплавов на основе Pd успешно решается альтернативными сплавами, в том числе и разработкой составов для мембран на основе Nb и V .

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

Библиографический список:

1. **Fontana, A.D.** Hydrogen permeation and surface properties of $PdAu$ and $PdAgAu$ membranes in the presence of CO , CO_2 and H_2S / A.D. Fontana, N. Sirini, L.M. Cornaglia, A.M. Tarditi // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – V. 563. – P. 351-359. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.06.001.
2. **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.
3. **Li, X.** Design of $(Nb,Mo)_{40}Ti_{30}Ni_{30}$ alloy membranes for combined enhancement of hydrogen permeability and embrittlement resistance / X. Li, X. Liang, D. Liu et al. // *Scientific Reports*. – 2017. – V. 7. – Art. № 209. – 11 p. DOI: 10.1038/s41598-017-00335-0.
4. **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.
5. **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.
6. **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.
7. **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.
8. **Jiang, P.** Effect of partial Ni substitution in $V_{85}Ni_{15}$ by Ti on microstructure, mechanical properties and hydrogen permeability of V -based bcc alloy membranes. / P. Jiang, B. Sun, H. Wang et al. // *Materials Research Express*. – 2020. – V. 7. – Art. № 066505. – 11 p. DOI: 10.1088/2053-1591/ab98ca.
9. **Luo, W.** Hydrogen permeable $Ta-Ti-Ni$ duplex phase alloys with high resistance to hydrogen embrittlement / W. Luo, K. Ishikawa, K. Aoki // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – V. 460. – I. 1-2. – P. 353-356. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.06.061.
10. **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.
11. **Mendelev, M.I.** Molecular dynamics simulation of diffusion in supercooled $Cu-Zr$ alloys / M.I. Mendelev, M.J. Kramer, R.T. Ott, D.J. Sordet // *Philosophical Magazine*. – 2009. – V. 89. – I. 2. – P. 109-126. DOI: 10.1080/14786430802570648.
12. **Polukhin, V.A.** Hydrogenation of deeply cooled melts as an effective method for amorphization and control of the structure of alloys based on d -metals / V.A. Polukhin, E.D. Kurbanova, R.M. Belyakova // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2021. – V. 63. – I. 1-2. – P. 3-10. DOI: 10.1007/s11041-021-00639-z.
13. **Polukhin, V.A.** Stability and thermal evolution of transition metal and silicon clusters / V.A. Polukhin, N.A. Vatolin // *Russian Chemical Reviews*. – 2015. – V. 84. – I. 5. – P. 498-539. DOI: 10.1070/RCR4411.
14. **Suryanarayana, C.** Bulk metallic glasses / C. Suryanarayana, A. Inoue. – 2nd ed. – Boca Raton, London, New York: CRC Press, 2017. – 542 p. DOI: 10.1201/9781315153483.
15. **Ding, H.Y.** Hydrogen permeable Nb -based amorphous alloys with high thermal stability materials

- transactions / H.Y. Ding, W. Zhang, S.I. Yamaura, K.F. Yao // Materials Transactions. – 2013. – V. 54. – I. 8. – P. 1330-1334. DOI: 10.2320/matertrans.MF201310.
16. **Полухин, В.А.** Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаз / В.А. Полухин, Н.А. Ватолин. – Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2011. – 462 с.
17. **Palumbo, O.** New studies of the physical properties of metallic amorphous membranes for hydrogen purification / O. Palumbo, F. Trequattrini, S. Suchismita et al. // Challenges. Special Issue: Selected papers from Thematic Meeting «Materials for Energy». – 2017. – V. 8. – I. 1. – Art. № 4. – 12 p. DOI: doi.org/10.3390/challe8010004.
18. **Белякова, Р.М.** Влияние гидридов $Ti-H$ на межатомные взаимодействия и характеристики легированных Ti мембранных сплавов на основе $V-Ni$ / Р.М. Белякова, В.А. Пивень, Н.И. Сидоров и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 74-85. DOI: 10.26456/pcascnp/2019.11.074.
19. **Черняева, Т.П.** Водород в цирконии. Часть 1 / Т.П. Черняева, А.В. Остапов // Вопросы атомной науки и техники. – 2013. – № 5 (87). – С. 16-32.
20. **Luo, W.** Hydrogen permeability in $Nb-Ti-Ni$ alloys containing much primary (Nb,Ti) phase / W. Luo, K. Ishikawa, K. Aoki // Materials Transactions. – 2005. – V. 46. – № 10. – P. 2253-2259. DOI: 10.2320/matertrans.46.2253.
21. **Baraban, A.** Structure and hydrogen permeability of $V-15Ni$ alloy / A. Baraban, I. Gabis, S. Kozhakhmetov et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 44. – I. 50. – P. 27492-27498. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.224.
22. **Veleckis, E.** Thermodynamic properties in the systems vanadium-hydrogen, niobium-hydrogen, and tantalum-hydrogen / E. Veleckis, R.K. Edwards // The Journal of Physical Chemistry. – 1969. – V. 73. – № 3. – P. 683-692. DOI: 10.1021/j100723a033.
23. **Voyt, A.** Hydrogen solubility in $V_{85}Ni_{15}$ alloy / A. Voyt, N. Sidorov, I. Sipatov et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – V. 42. – I. 5. – P. 3058-3061. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.10.033.
24. **Sipatov, I.S.** Hydrogen permeability and structure of vanadium alloy membranes / I.S. Sipatov, N.I. Sidorov, E.A. Pastukhov et al. // Petroleum Chemistry. – 2017. – V. 57. – I. 6. – P. 483-488. DOI: 10.1134/S096554411706010X.
25. **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.
26. **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.
27. **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.

References:

1. Fontana A.D., Sirini N., Cornaglia L.M., Tarditi A.M. Hydrogen permeation and surface properties of $PdAu$ and $PdAgAu$ membranes in the presence of CO , CO_2 and H_2S , *Journal of Membrane Science*, 2018, vol. 563, pp. 351-359. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.06.001.
2. 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.
3. Li X., Liang X., Liu D. et al. Design of $(Nb,Mo)_{40}Ti_{30}Ni_{30}$ alloy membranes for combined enhancement of hydrogen permeability and embrittlement resistance, *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, art. № 209, 11 p. DOI: 10.1038/s41598-017-00335-0.
4. 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.
5. 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.
6. 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.

7. 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.
8. Jiang P., Sun B., Wang H. et al. Effect of partial Ni substitution in $V_{85}Ni_{15}$ by Ti on microstructure, mechanical properties and hydrogen permeability of V -based bcc alloy membranes, *Materials Research Express*, 2020, vol. 7, art. no. 066505, 11 p. DOI: 10.1088/2053-1591/ab98ca.
9. Luo W., Ishikawa K., Aoki K. Hydrogen permeable $Ta-Ti-Ni$ duplex phase alloys with high resistance to hydrogen embrittlement, *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, vol. 460, issue 1-2, pp. 353-356. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.06.061.
10. 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.
11. 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.
12. 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, vol. 63, issue 1-2, pp. 3-10. DOI: 10.1007/s11041-021-00639-z.
13. Polukhin V.A., Vatolin N.A. Stability and thermal evolution of transition metal and silicon clusters, *Russian Chemical Reviews*, 2015, vol. 84, issue 5, pp. 498-539. DOI: 10.1070/RCR4411.
14. Suryanarayana C., Inoue A. *Bulk metallic glasses*, 2nd ed. Boca Raton, London, New York, CRC Press, 2017. 542 p. DOI: 10.1201/9781315153483.
15. Ding H.Y., Zhang W., Yamaura S.I., Yao K.F. Hydrogen permeable Nb -based amorphous alloys with high thermal stability materials transactions, *Materials Transactions*, 2013, vol. 54, issue 8, pp. 1330-1334. DOI: 10.2320/matertrans.MF201310.
16. Polukhin V.A., Vatolin N.A. *Modelirovanie razuporyadochennykh i nanostrukturirovannykh faz* [Simulation of disordered and nanostructured phases]. – Ekaterinburg, Ural Branch of RAS Publ., 2011. 462 p. (In Russian).
17. Palumbo O., Trequattrini F., Suchsmita S., et al. New studies of the physical properties of metallic amorphous membranes for hydrogen purification, Challenges. Special Issue: Selected papers from Thematic Meeting «Materials for Energy», 2017, vol. 8, issue 1, art. no. 4, 12 p. DOI: doi.org/10.3390/challe8010004.
18. Belyakova R.M., Piven V.A., Sidorov N.I. et al. Vliyaniye gidridov $Ti-H$ na mezhatomnye vzaimodejstviya i kharakteristiki legirovannykh Ti membrannykh splavov na osnove $V-Ni$ [Influence of $Ti-H$ hydrides on interatomic interactions and on characteristics of Ti alloying membrane alloys based on $V-Ni$], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2019, issue 11, pp. P. 74-85. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.074. (In Russian).
19. Chernyayeva T.P., Ostapov A.V. Vodorod v tsirkonii. Chast' 1 [Hydrogen in zirconium. Part 1], *Voprosy atomnoj nauki i tekhniki* [Problems of atomic science and technology], 2013, no. 5 (87), pp. – C. 16-32. (In Russian).
20. Luo W., Ishikawa K., Aoki K. Hydrogen permeability in $Nb-Ti-Ni$ alloys containing much primary (Nb,Ti) phase, *Materials Transactions*, 2005, vol. 46, no. 10. – P. 2253-2259. DOI: 10.2320/matertrans.46.2253.
21. Baraban A., Gabis I., Kozhakhmetov S., et al. Structure and hydrogen permeability of $V-15Ni$ alloy, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, issue 50, pp. 27492-27498. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.224.
22. Veleckis E., Edwards R.K. Thermodynamic properties in the systems vanadium-hydrogen, niobium-hydrogen, and tantalum-hydrogen, *The Journal of Physical Chemistry*, 1969, vol. 73, no. 3, pp. 683-692. DOI: 10.1021/j100723a033.
23. Voyt A., Sidorov N., Sipatov I. et al. Hydrogen solubility in $V_{85}Ni_{15}$ alloy, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, vol. 42, issue 5, pp. 3058-3061. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.10.033.
24. Sipatov I.S., Sidorov N.I., Pastukhov E.A. et al. Hydrogen permeability and structure of vanadium alloy membranes, *Petroleum Chemistry*, 2017, vol. 57, issue 6, pp. 483-488. DOI: 10.1134/S096554411706010X.
25. 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.
26. 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.

27. 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.

Original paper

ANALYSIS OF Nb – Ni AND V – Ni BASED MEMBRANE CHARACTERISTICS

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

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.552

Abstract: To obtain ultrapure hydrogen by membrane technology, instead of expensive membranes made of *Pd* alloys, cheaper ones based on metals (*Nb – Ni*) and (*V – Ni*) are considered. Due to alloying of these *Ti* alloys, the performance of the membranes increased – diffusion and permeability of hydrogen, wear resistance and thermal stability, exceeding the *Pd* alloys. For crystalline analogs, the problem was also solved by increasing the *Ti* concentration with the formation of eutectic phases in ternary alloy compositions ($Nb_{85-x}Ti_xNi_{15}$ and $V_{85-x}Ti_xNi_{15}$). Hydrogen accumulated in membrane matrices forms specific polyhedral eutectic TCP hydrides up to phase transitions, and upon cooling from 673 to 303K under conditions of thermal expansion from 473 to 673K, it increases the temperature of β -hydride formation and forms *NiTi* and *NiTi₂* compounds, which stabilize and protect nano- and crystalline membranes from brittle destruction.

Keywords: *Ti* alloying, ternary alloys *Nb – Ni – Ti*, *V – Ni – Ti*, hydrogenation, absorption, diffusion, hydrogen permeability, phase formation, *Me – H* hydrides, embrittlement, duplex matrix microstructure.

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

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

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

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
Valery A. Polukhin – Dr. Sc., Chief 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.