Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственный университет, 2019

УДК 544.022.22:[546.3-14:546.3-161]

Оригинальная статья

ВЛИЯНИЕ ГИДРИДОВ Ti - H НА МЕЖАТОМНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЕГИРОВАННЫХ Ti МЕМБРАННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ V - Ni

Р.М. Белякова¹, В.А. Пивень², Н.И. Сидоров¹, В.А. Полухин¹

¹ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук»
620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

²ФГКВОУ ВО «Краснодарское высшее военное авиационное училище летчиков имени Героя Советского союза А.К. Серова»
350090, Россия, Краснодар-5, ул. Дзержинского, 135
p.valery47@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.074

Аннотация. В условиях быстрой кристаллизации расплавов исследовано экспериментально влияние водорода на механизмы структурных превращений в сплавах $V_{85}Ni_{15}$ и $V_{85-x}Ti_xNi_{15}$. Проведено моделирование структурирования фазовых композиций, диффузии и проницаемости водорода. Выявлены закономерности улучшения структурных характеристик сплавов, в результате легирования титаном, а также воздействия динамики водорода на стабильность формируемых фаз.

Ключевые слова: водород, ОЦК фаза, диффузия, проницаемость, моделирование, многочастичные потенциалы, сплавы титана, микроструктура, гибридизация полиморфно-фазовые переходы, мембранные технологии, гидриды.

1. Введение

Среди работ, посвящённых взаимодействию металлических систем с газами, водород отличается определённой спецификой из-за отрицательного влияния на механические свойства многих изделий конструкционного назначения (пористость в отливках, водородная хрупкость Ti, флокены в сталях, водородная болезнь Cu и др.). Для нейтрализации его негативного влияния широко используются технологии введения легирующих и модифицирующих добавок, термообработки, высокоскоростные охлаждения (рео-литьё, трансформинг), а также активация межэлементных переформирований в металлических системах водородными воздействиями с тонкой настройкой высоких характеристик сплавов. При этом аморфные, нанокристаллические, как и кристаллические мембранные сплавы в условиях гидрирования могут менять присущие им физические и химические характеристики, такие как диффузия и водородопроницаемость, прочность, коррозионная стойкость и магнитно-мягкие свойства. С другой стороны, водородоселективные мембраны, образованные из объёмно-центрированных кубических менее плотных сплавов на основе Co, V, Cr, Ta, Nb, хотя и демонстрируют очень высокую водородопроницаемость, но подвержены хрупкому разрушению из-за чрезмерного поглощения водорода.

Эффективность мембранных технологий водородной энергетики достигается, не только защищённостью металлическими плёнками сплавов

палладия поверхности мембран, но и высокими характеристиками самого функционального сплава – его механической устойчивости, отсутствия гидридного охрупчивания, а также растворимости и проницаемости в нем водорода. Для понимания происходящих процессов при фазово-структурных переформированиях (в том числе и аморфных) в изменяющихся состояниях металлических систем необходимы дальнейшие углублённые исследования участия изотопов водорода в производстве изделий конструкционного назначения улучшенных и принципиально новых уникальных характеристик.

2. Формирование фазово-структурных композиций, статистическая геометрия и межатомные потенциалы.

Влияние водорода на фазово-структурные переформирования металлических систем в расплавах, аморфных и кристаллических состояниях исследованы экспериментально и молекулярно-динамическим методом со статистико-геометрическим анализом модельных структур и построением многогранников Вороного и Делоне [1-4]. Расчеты многочастичных потенциалов проводились на основе методик [5] с учетом прямых и перекрестного взаимодействий атомов бинарных и тройных систем, а также влияния электронной плотности. Для тройных систем определены шесть групп потенциальных параметров сплава $V-Ni-Ti$: прямых взаимодействия $V-V$, $Ni-Ni$, $Ti-Ti$ и перекрестных $Ti-V$, $Ti-Ni$ и $V-Ni$. Для учета ковалентных гибридных связей разработана методика их оценки на основе предложенных Менделевым методов [6] с подгонкой межатомных взаимодействий исходя из первопринципных данных плотности аморфизируемых расплавов и энтальпии смешения, как и ранее рассчитанных сплавов на основе бинарной системы $Cu-Zr$ [3, 7]. В работах [3, 8] изучены протекающие процессы формирования фазово-структурных композиций ($Cu-Zr$, $Pd-Si$ и VNi_{15}) на основе построенных структурных факторов S_k , функций радиального распределения (ФРР) и статистических распределений многогранников, а также температурных изменений теплоёмкости C_p и вязкости η_v [3]. Исследовалась также геометрия упорядочения элементов, форма образующихся структурно-фазовых композиций и полостей между ними, величины потенциальных барьеров для диффузий элементов при их переходах с образованием новых конфигураций. По количеству водорода, накапливаемого в полостях, «зависания» в седловинных барьерах в междоузлиях его атомов, оценивался вклад времён (экранированных протонов) их «оседлой» жизни, анализировались межэлементные упорядочения сформированных структур в пространственно-временном континууме некристаллических симметрий

и композиционная (химическая) топология сформированных локальных координат.

Моделируемые состояния рассматриваемых сплавов $V_{85-x}Ti_xNi_{15}$ также сильно неравновесны из-за ограничений допустимых в компьютерных моделях времен релаксации и очень быстрых скоростей порядка $10^{10} - 10^{13}$ К/с, когда подготовленным моделям не хватает достаточно времени для полной релаксации, имеются также работы и с более медленным охлаждением порядка $2 \cdot 10^8$ К/с [9]. Это позволяет выйти на уровень кластеризации с формированием как икосаэдрического ближнего порядка из полиэдров Фриауфа, так и среднего упорядочения Бергмана [1, 3], где важны перколяционные процессы стыковки (в виде спиралей-струн, звезд и сфероидов) связей граней и вершин икосаэдров на стадиях отжига и релаксации.

3. Анализ термодинамических и кинетических характеристик в зависимости от температуры и состава мембран

Нами исследована методом МД специфика диффузии в достаточно хорошо отрелаксированных моделях рассматриваемых сплавов с установлением зон, как с малой (в пределах 0,2–0,3 нм), в основном из гибризованных атомов), так и с более высокой подвижностью не связанных гибридизацией (0,5–1,0 нм) и диффундирующих атомов водорода в зависимости от конфигурационного рельефа. Именно в связи различием в сплавах с ОЦК (на основе V) и аморфными, обладающих менее плотными структурами, имеют место высокие показатели водородной растворимости и проницаемости в сравнении с таковыми ГЦК сплавов [11, 12], хотя и с охрупчиваемостью мембран, образования на их поверхности нитридов и оксидов, перекрывающих поступление водорода в объем металлов. Эффективное улучшение реализуется покрытием мембран пленками (~100 нм) не только из дорогого Pd , но и Al, Cu, Co , а также тщательный подбор легирующих – Ti, Ta, Cr с более низкой энтальпией образования гидридов, к примеру, кристаллические сплавы $V-Ni$, легируемые Ti . Они, благодаря существенной компоненты ОЦК, обладают такой же высокой водородопроницаемостью, как и хорошо известные легированные кристаллические бинарные сплавы на основе $Pd-Ag$ [13, 14]. В рассматриваемом сплаве (в отличие от сплавов $V-Al$ и $Ti-V-Al$ [14, 15]) помимо исходной объемно-центрированной кубической образуются еще несколько междендритных соединений, т.е. с формированием многофазности [17].

На основе анализа диаграммы возникающих при гидрировании фазообразований $V-H$ – гидридов в твердой фазе ванадия (VSS-фаза:

Vanadium Solid Solution) для исследуемого нами сплава состава $V_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ [17]) можно выделить реализовавшиеся состояния в соответствии с их фазовыми пропорциями и отношением концентраций водорода и металла Me (H/Me). Эти состояния разделены границами и представлены тремя фазами ($\alpha, \alpha + \beta_1, \beta_1 + \beta_2$) в исследованном диапазоне температур и давлений.

Рис. 1. а) температурные зависимости водородной проницаемости J_H для образцов мембранных сплавов составов: 1 – $V_{85}Ni_{15}$, 2 – модельный расчет (МД), 3 – с двухсторонним покрытием палладием, $Pd/V_{85}Ni_{15}/Pd$ [18]; б) зависимости коэффициента диффузии водорода D_H в сплаве $V_{85}Ni_{15}$ от его концентрации C_H .

На рис. 1 представлены корректные результаты измерений водородпроницаемости для сплавов VNi_{15} : (а) в зависимости от температуры (в интервале от 600 до 900 К, а также (б) $V_{85-x}Ti_xNi_{15}$ в зависимости от концентрации C_H легирующего Ti в интервале вблизи 680 К. Проведены для сравнения и изотермы поглощения H для объемных сплавов $V_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ и V с фазами $NiTi$ и $NiTi_2$. Именно присутствие Ni действительно стабилизирует и упрочняет сплав, но уменьшает поглощение H в VNi_{15} [11, 17], а легирующий Ti обеспечивает не только термостабильность, но увеличивает поглощение в этом объемном сплаве в сравнении с чистым V . Так, анализ изотерм $V_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ при 300 К и при более

высоких температурах выявил не только характерное плато между фазами ВСТ- β и FCC- γ , но и смещение этого плато при более высоких давлениях [12, 17].

Измерения проницаемости водорода проведены в интервале температур (750–900 К для образцов $V_{85}Ni_{15}$ и $V_{85-x}Ti_xNi_{15}$, а также и для сплава покрытого еще и пленкой Pd). Так что при анализе полученных данных выявлено монотонное увеличение проницаемости с ростом содержания легирующего Ti в исходном бинарном сплаве VNi_{15} и с достижением максимального потока водорода $1,0 \cdot 10^{-7}$ моль H_2 $m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-0.5}$ для сплава $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ также при 650 К [18]. Движущая сила для транспорта водорода обеспечивается поглощением водорода, которое изменяется нелинейно в зависимости от содержания Ti и зависит от объемной доли фазы ОЦК и соотношения в растворах Ti и Ni , формируемой фазы ОЦК. Коэффициенты диффузии атомарного H через объемные сплавы в значительной степени зависят от микроструктуры. Принимая во внимание, что сплав $V_{85}Ni_{15}$ образует однофазную микроструктуру, постепенное замещение V на Ti привело к появлению нескольких второстепенных фаз - это вышеупомянутые фазы $NiTi$ (образуется при $x \geq 5$) и $NiTi_2$ (образуется при $x \geq 10$), обе в виде V -содержащих твердых растворов. Эти второстепенные фазы действуют как барьеры для диффузии водорода, что приводит к значительному снижению коэффициента диффузии по сравнению с однофазными сплавами ОЦК. Важно отметить, что механическая стабильность этих сплавов, по-видимому, повышается благодаря многофазной микроструктуре. Таким образом, эти сплавы все же достаточно технологичны и перспективны в прикладном плане.

Однако эффективность ванадиевых сплавов снижается в связи с водородным β -охрупчиванием, что эффективно нивелируется именно введением в состав легирующего Ti и вариации Ni . Эффект которых проявляется снижением интенсивности поглощения водорода и последующего фазового перехода, классифицируемого как α -гидридрирование. Тем не менее, мембранные сплавы $Ti-V-Ni$ все же технологичны для получения высокочистого водорода. Все эти эффекты в рассматриваемых сплавах выявлены отслеживанием водородной проницаемости и специфики диффузионного транспорта, концентрации растворенного водорода. Измерения проведены с помощью оригинальной установки [16], а также получены и рентгенографические данные о структурных превращениях. Были идентифицированы интерметаллиды и разновидности гидридов с их количественной оценкой, а также зафиксированы изменения объемов в образовавшихся сплавах, как результат их нагрева. По результату воздействия и характеризуется

степень их термостабильности в заданных диапазонах температуры и давления [3, 16]. Так, при гидрировании сплава $Ti-V-Ni$ формируются гидридные фазы $Ti-V-Ni$ ванадия: высокотемпературная β -ОЦТ (параметр $a = 0,427$ нм); ГПУ – $VH_{0,40} - VH_{0,80}$ (параметры: $a = 0,301$ нм, $c = 0,3295$ нм); ГЦК – $VH_{0,90} - VH_{2,00}$ с параметром $a = 0,427$ нм, а также упорядоченная фаза V_3H_2 в низкотемпературной области β -фазы (ниже 224 К) [16]. При этом суперструктурная VH – фаза образуется заполнением вакантных междоузлий ε -фазы [16], с вариацией содержания водорода: $VH_{0,40} - VH_{0,80}$ (параметры $a = 0,301$ нм, $c = 0,3295$ нм), по типу β -фазы, но с более высокой степенью упорядочения [9, 10]. На основе фазы Ti_2Ni не только формируется протяженная ГЦК структура, но и дополнительно еще четыре различных типов гидридных фаз $E9_3$: $NiTi_2H_{0,5}$, $NiTi_2H$, $NiTi_2H_2$, $NiTi_2H_{2,5}$ [10,11]. Как результат проведенных исследований также особое внимание уделено образованию фазы $NiTi$, как интерметаллического соединения с простой кубической структурой типа $CsCl$ в результате легирования титаном. При этом фаза $NiTi$ (при наводороживании образует гидрид $TiNiH$) и обладает не только сверхэластичностью, но и специфической «памятью формы» благодаря возможному фазовому переходу «аустенит-мартенсит» при умеренных нагревах, т.е. превращением высокоупорядоченной простой кубической структуры ($B2$) в менее упорядоченную моноклинную [20-24].

4. Заключение

Проведен анализ результатов расчетов и экспериментальных измерений для гидрированных и легированных титаном мембранных сплавов на основе бинарной композиции VNi_{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 К; для Nb – 444 К; для Ta – 283 К) столь же не желательно, как и для традиционных сплавов на основе Pd (571 К) и для $Pd_{77}Ag_{23}$ (298 К) [12, 13]. На основе анализа литературных данных и результатов проведенных нами измерений проницаемости водорода в интервале при температурах 600–700 К в образцах сплавов $Ti_{1-x}V_xNi_{15}$, покрытых Pd , выявлено [18], что с повышением содержания Ti проницаемость водорода действительно возрастает с достижением также максимального значения [19]. Показано также, что изменение проницаемости поглощенного водорода проявляется не только с ростом содержания Ti в сплаве $Ti_{1-x}V_xNi_{15}$, но также зависит от объемной доли фазы ОЦК и степени растворенных элементов Ti и Ni в

матричной фазе ОЦК ванадия. Интенсивность транспорта атомарного водорода зависит и от потенциального рельефа микроструктуры. Помимо Pd (того же $Pd_{77}Ag_{23}$) и другие металлические элементы также оказывают каталитическое действие на диссоциацию $H-H$.

Ni также прекрасно зарекомендовал себя в качестве покрытия для аморфного сплава $Ni_{40}Nb_{20}Ta_5Zr_{30}Co_5$ [20] вместо покрытий Pd и его сплавов [12, 13, 18, 19].

Таким образом, легирование титаном сплава $V_{85}Ni_{15}$ ведет к постепенному замещению ванадия в однофазной микроструктуре сплава $V_{85}Ni_{15}$ атомами Ti , а также способствует образованию нескольких второстепенных фаз (твердых растворов), содержащих V : (а) – $NiTi$ (формируется при $x \geq 5$) и (б) фазы типа $NiTi_2$ (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.

Отметим, что фаза $NiTi$ (при наводороживании образует гидрид $NiTiH$) обладает не только сверхэластичностью, но специфической памятью формы благодаря возможному фазовому переходу «аустенит-мартенсит» при умеренных нагревах, т.е. превращением высокоупорядоченной простой кубической структуры (B_2) в менее упорядоченную моноклинную [20, 22-25]. Так что механическая стабильность даже возрастает с увеличением доли многофазной микроструктуры [23, 26-31]. Хотя соединение Ti_2Ni также формируется и в гидрированных $Ti-V-Ni$ сплавах со значительно меньшими долями (не более 5 ат.%) в сравнении с более объемными пропорциями $TiNi$, но наличие фазы Ti_2Ni усиливает эффект упрочнения мембранных сплавов, оказываемый и присутствием фазы $NiTi$. Выявлено также заметное снижение температур стеклования T_g и затвердевания T_x с увеличением концентрации Ti (от 16 до 23 ат.%) и уширением интервала ΔT_x – от 40 до 61 К, а последующее повышение концентрации Ti еще на 7–9 ат.% практически возвращало к первоначальным температурным значениям. Таким образом, даже при частичной замене Ni именно легирование титаном и образование гидридов, снижающее плотность ловушек при избытке водорода в диффузионных каналах, достигается наиболее высокая эффективность потока водородоприницаемости при температуре 680 К даже выше чем у изначального бинарного сплава $V_{85}Ni_{15}$.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 18-10-3-28) и программой фундаментальных исследований УрО РАН (тема 19-2, регистрационный номер проекта № 0396-2019-0002).

Библиографический список:

1. **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.
2. **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. – № 5. – P. 498-539.
3. **Полухин, В.А.** Предкристаллизационные изменения структурно-динамических характеристик аморфизируемых металлических расплавов при глубоком охлаждении, стекловании и гидрировании / В.А. Полухин, Н.И. Сидоров, Н.А. Ватолин // *Расплавы*. – 2018. – № 5. – С. 495-534.
4. **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.
5. **Cai, B.** Atomistic simulation study of favored compositions of *Ni-Nb-Al* metallic glasses / B. Cai, M.H. Yang, J.B. Liu, J. H. Li, B.X. Liu // *Science China Technological Sciences*. – 2018. – V. 61. – I. 12. – P. 1829-1838.
6. **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 A*. – 2009. – V. 89. – I. 2. – P. 109-126.
7. **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.
8. **Полухин, В.А.** Влияние гидрирования на процессы структурирования и стеклования переохлажденных расплавов / В.А. Полухин, Э.Д. Курбанова, Р.М. Белякова, Л.К. Ригмант // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2018. – Вып. 10. – С. 535-541.
9. **Полухин, В.А.** Моделирование аморфных металлов / В.А. Полухин, Н.А. Ватолин. – М.: Наука, 1985. – 288 с.
10. **Dolan, M.D.** Diffusion of atomic hydrogen through *V-Ni* alloy membranes under nondilute conditions / M.D. Dolan, K.G. McLennan, J.D. Way // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 116. – I. 1. – P. 1512-1518.
11. **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.
12. **Tosti, S.** Overview of *Pd*-based membranes for producing pure hydrogen and state of art at ENEA laboratories / S. Tosti // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35. I. 22. – P. 12650-12659.
13. **Hara, S.** Application of extended permeability to a thick palladium membrane / S. Hara, M. Ishitsuka, H. Suda, M. Mukaida, K. Haraya // *Advanced Materials Research*. – 2010. – V. 117. – P. 81-85.
14. **Ozaki, T.** Hydrogen permeation characteristics of *V-Ni-Al* alloys / T. Ozaki, Y. Zhang, M. Komaki, C. Nishimura // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2003. – V. 28. – I. 11. – P. 1229-1235.
15. **REB Research & Consulting.** The permeability of hydrogen in aluminum, copper, iron, gold, kovar, niobium, palladium, platinum, silver, tantalum, titanium, and vanadium.

- Режим доступа: [www.url: https://www.rebresearch.com/papers/H2perm2.htm](https://www.rebresearch.com/papers/H2perm2.htm).
– 15.10.2019.
16. **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.
17. **Schober, T.** A differential thermal analysis study of the vanadium-hydride system / T. Schober, A. Carl // Physica Status Solidi (a). – 1977. – V. 43. – I. 2. – P. 443-449.
18. **Zhang, Y.** Hydrogen permeation of $Pd-Ag$ alloy coated $V-15Ni$ composite membrane: effects of overlayer composition / Y. Zhang, T. Ozaki, M. Komaki, C. Nishimura, // Journal of Membrane Science. – 2003. – V. 224. – I. 1-2. – P. 81-91.
19. **Ozaki, T.** Preparation of palladium-coated V and $V-15Ni$ membranes for hydrogen purification by electroless plating technique / T. Ozaki, Y. Zhang, M. Komaki, C. Nishimura, // International Journal of Hydrogen Energy. – 2003. – V. 28. I. 3. – P. 297-302.
20. **Suryanarayana, C.** Bulk metallic glasses / C. Suryanarayana, A. Inoue. – 2nd ed. – Boca Raton, London, New York: CRC press, 2017. – 646 p.
21. **Song, G.** $V-Ni-Ti$ multi-phase alloy membranes for hydrogen purification / G. Song, M.D. Dolan, M.E. Kellam, et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – V. 509. – I. 38. – P. 9322-9328.
22. **Christ, H.** Diffusion of hydrogen in titanium–vanadium alloys / H. Christ, S. Schroers, F.H.S. dos Santos // Defect and Diffusion Forum. – 2005. – V. 237-240. – P. 340-345
23. **Kim, K.H.** Vanadium alloy membranes for high hydrogen permeability and suppressed hydrogen embrittlement / K.H. Kim, H.C. Park, J. Lee, E. Cho, S.M. Lee // Scripta Materialia – 2013. – V. 68. – I. 11. – P. 905-908.
24. **Nishimura, C.** $V-Ni$ alloy membranes for hydrogen purification / C. Nishimura, M. Komaki, S. Hwang, M. Amano // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – V. 330-332. – P. 902-906.
25. **Dolan, M.D.** The effect of Ti on the microstructure, hydrogen absorption and diffusivity of $V-Ni$ alloy membranes / M.D. Dolan, G. Song, K.G. McLennan, M.E. Kellam, D. Liang // Journal of Membrane Science. – 2012. – V. 415-416. – P. 320-327.
26. **Zhang, W.** Effects of Ti on the thermal stability and glass-forming ability of $Ni-Nb$ glassy alloy / W. Zhang, A. Inoue // Materials Transactions. – 2002. – V. 43. – I. 9. – P. 2342-2345.
27. **Tsukahara, M.** Hydrogenation properties of vanadium-based alloys with large hydrogen storage capacity / M. Tsukahara // Materials Transactions. – 2011. – V. 52. – I. 1. – P. 68-72.
28. **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.
29. **Alimov, V.N.** Hydrogen transport through $V-Pd$ alloy membranes: Hydrogen solution, permeation and diffusion / V.N. Alimov, A.O. Busnyuk, M.E. Notkin, E.Y. Peredistov, A.I. Livshits // Journal of Membrane Science. – 2015. – V. 481. – P. 54-62.
30. **Suzuki, A.** Consistent description of hydrogen permeation through metal membrane based on hydrogen chemical potential and its application to alloy design / A. Suzuki, H. Yukawa, Y. Murata // Journal of Materials Research. – 2017. – V. 32. – I. 1. – P. 227-238.
31. **Polukhin, V.A.** Thermal stability and deformation mechanisms in graphene- or silicene-reinforced layered and matrix metallic composites / V. A. Polukhin. N. A. Vatolin // Russian Metallurgy (Metally). – 2018. – V. 2018. – I. 8. – P. 685-699.

References:

1. **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.
2. **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. – № 5. – P. 498-539.
3. **Polukhin, V.A.** Predkristallizatsionnye izmeneniya strukturno-dinamicheskikh kharakteristik amorfizuemykh metallicheskh rasplavov pri glubokom okhlazhdenii, steklovanii i gidrirovanii / V.A. Polukhin, N.I. Sidorov, N.A. Vatolin // *Rasplavy*. – 2018. – № 5. – P. 495-534.
4. **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.
5. **Cai, B.** Atomistic simulation study of favored compositions of *Ni–Nb–Al* metallic glasses / B. Cai, M.H. Yang, J.B. Liu, J. H. Li, B.X. Liu // *Science China Technological Sciences*. – 2018. – V. 61. – I. 12. – P. 1829-1838.
6. **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 A*. – 2009. – V. 89. – I. 2. – P. 109-126.
7. **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.
8. **Polukhin, V.A.** The effect of hydrogenation on the processes of structuring and vitrification of supercooled melts / V.A. Polukhin, E.D. Kurbanova, R.M. Belyakova, L.K. Rigmant // *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*. – 2018. – I. 10. – P. 535-541. (In Russian).
9. Polukhin, V.A. Amorphous metal modeling / V.A. Polukhin, N.A. Vatolin. – M.: Nauka, 1985. – 288 p. (In Russian).
10. **Dolan, M.D.** Diffusion of atomic hydrogen through *V–Ni* alloy membranes under nondilute conditions / M.D. Dolan, K.G. McLennan, J.D. Way // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 116. – I. 1. – P. 1512-1518.
11. **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.
12. **Tosti, S.** Overview of *Pd*–based membranes for producing pure hydrogen and state of art at ENEA laboratories / S. Tosti // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35. I. 22. – P. 12650-12659.
13. **Hara, S.** Application of extended permeability to a thick palladium membrane / S. Hara, M. Ishitsuka, H. Suda, M. Mukaida, K. Haraya // *Advanced Materials Research*. – 2010. – V. 117. – P. 81-85.
14. **Ozaki, T.** Hydrogen permeation characteristics of *V–Ni–Al* alloys / T. Ozaki, Y. Zhang, M. Komaki, C. Nishimura // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2003. – V. 28. – I. 11. – P. 1229-1235.
15. REB Research & Consulting. The permeability of hydrogen in aluminum, copper, iron, gold, kovar, niobium, palladium, platinum, silver, tantalum, titanium, and vanadium.

- Access mode: [www.url: https://www.rebresearch.com/papers/H2perm2.htm](https://www.rebresearch.com/papers/H2perm2.htm).
– 15.10.2019.
16. **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.
17. **Schober, T.** A differential thermal analysis study of the vanadium-hydride system / T. Schober, A. Carl // Physica Status Solidi (a). – 1977. – V. 43. – I. 2. – P. 443-449.
18. **Zhang, Y.** Hydrogen permeation of $Pd-Ag$ alloy coated $V-15Ni$ composite membrane: effects of overlayer composition / Y. Zhang, T. Ozaki, M. Komaki, C. Nishimura, // Journal of Membrane Science. – 2003. – V. 224. – I. 1-2. – P. 81-91.
19. **Ozaki, T.** Preparation of palladium-coated V and $V-15Ni$ membranes for hydrogen purification by electroless plating technique / T. Ozaki, Y. Zhang, M. Komaki, C. Nishimura, // International Journal of Hydrogen Energy. – 2003. – V. 28. I. 3. – P. 297-302.
20. **Suryanarayana, C.** Bulk metallic glasses / C. Suryanarayana, A. Inoue. – 2nd ed. – Boca Raton, London, New York: CRC press, 2017. – 646 p.
21. **Song, G.** $V-Ni-Ti$ multi-phase alloy membranes for hydrogen purification / G. Song, M.D. Dolan, M.E. Kellam, et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – V. 509. – I. 38. – P. 9322-9328.
22. **Christ, H.** Diffusion of hydrogen in titanium–vanadium alloys / H. Christ, S. Schroers, F.H.S. dos Santos // Defect and Diffusion Forum. – 2005. – V. 237-240. – P. 340-345
23. **Kim, K.H.** Vanadium alloy membranes for high hydrogen permeability and suppressed hydrogen embrittlement / K.H. Kim, H.C. Park, J. Lee, E. Cho, S.M. Lee // Scripta Materialia – 2013. – V. 68. – I. 11. – P. 905-908.
24. **Nishimura, C.** $V-Ni$ alloy membranes for hydrogen purification / C. Nishimura, M. Komaki, S. Hwang, M. Amano // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – V. 330-332. – P. 902-906.
25. **Dolan, M.D.** The effect of Ti on the microstructure, hydrogen absorption and diffusivity of $V-Ni$ alloy membranes / M.D. Dolan, G. Song, K.G. McLennan, M.E. Kellam, D. Liang // Journal of Membrane Science. – 2012. – V. 415-416. – P. 320-327.
26. **Zhang, W.** Effects of Ti on the thermal stability and glass-forming ability of $Ni-Nb$ glassy alloy / W. Zhang, A. Inoue // Materials Transactions. – 2002. – V. 43. – I. 9. – P. 2342-2345.
27. **Tsukahara, M.** Hydrogenation properties of vanadium-based alloys with large hydrogen storage capacity / M. Tsukahara // Materials Transactions. – 2011. – V. 52. – I. 1. – P. 68-72.
28. **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.
29. **Alimov, V.N.** Hydrogen transport through $V-Pd$ alloy membranes: Hydrogen solution, permeation and diffusion / V.N. Alimov, A.O. Busnyuk, M.E. Notkin, E.Y. Peredistov, A.I. Livshits // Journal of Membrane Science. – 2015. – V. 481. – P. 54-62.
30. **Suzuki, A.** Consistent description of hydrogen permeation through metal membrane based on hydrogen chemical potential and its application to alloy design / A. Suzuki, H. Yukawa, Y. Murata // Journal of Materials Research. – 2017. – V. 32. – I. 1. – P. 227-238.
31. **Polukhin, V.A.** Thermal stability and deformation mechanisms in graphene- or silicene-reinforced layered and matrix metallic composites / V. A. Polukhin. N. A. Vatolin // Russian Metallurgy (Metally). – 2018. – V. 2018. – I. 8. – P. 685-699.

**INFLUENCE OF Ti - H HYDRIDES ON INTERATOMIC INTERACTIONS AND ON
CHARACTERISTICS OF Ti ALLOYING MEMBRANE ALLOYS BASED ON V - Ni**

R.M. Belyakova¹, V.A. Piven², N.I. Sidorov¹, V.A. Polukhin¹

¹*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia*

²*Krasnodar Air Force Institute for Pilots named after Hero of the Soviet Union A.K. Serov,
Krasnodar-5, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.074

Abstract: Under the conditions of the fast crystallization of melts, the effect of hydrogen on mechanisms of structural transformations in $V_{85}Ni_{15}$ and $V_{85-x}Ti_xNi_{15}$ alloys was experimentally studied. Structuring of phase compositions, diffusion, and hydrogen permeability were simulated. The regularities of improving the structural characteristics of alloys as a result of alloying with titanium, as well as the effect of hydrogen dynamics on the stability of the formed phases are revealed.

Keywords: *hydrogen, BCC phase, diffusion, permeability, simulation, multiparticle potentials, titanium alloys, microstructure, hybridization of polymorphic-phase transitions, membrane technologies, hydrides.*

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

Пивень Владимир Алексеевич – к.ф.-м.н., профессор кафедры физики и электротехники, ФГКВОУ ВО «Краснодарское высшее военное авиационное училище летчиков имени Героя Советского союза А.К. Серова»

Сидоров Николай Иванович – к.х.н., старший научный сотрудник ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук»

Полухин Валерий Анатольевич – д.ф.-м.н., главный 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 Sciences

Vladimir A. Piven' – Ph. D., Professor of Physics and Electrical Engineering Department, Krasnodar Air Force Institute for Pilots named after Hero of the Soviet Union A.K. Serov

Nikolay I. Sidorov – Ph. D., Senior Researcher, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

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

Поступила в редакцию/received: 10.09.2019; после рецензирования/reviced: 11.10.2019; принята/accepted 30.10.2019.