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**

выпуск 13

ТВЕРЬ 2021

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 журнале «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: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 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. Журнал 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, 2021

© Тверской государственной
университет, 2021

УДК 544.022.22: [546.3-14:546.3-161]

Оригинальная статья

СПЕЦИФИКА СТРУКТУРЫ ЭФФЕКТИВНЫХ МЕМБРАННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИОБИЯ, ВАНАДИЯ И ЦИРКОНИЯ

Э.Д. Курбанова, Р.М. Белякова, 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/2021.13.728

Аннотация: Аморфные, нанокристаллические мембранные сплавы на основе элементов V группы с уникальными механическими и функциональными свойствами и с матричной дуплексной микроструктурой активно способствуют развитию водородной энергетики. Имеются еще не вполне разрешенные проблемы для этих новых сплавов – их низкая термическая стабильность, недостаточная механическая прочность (пластичность, твердость), а также охрупчивание интерметаллидное и гидридное. Для эффективного применения разрабатываются сплавы с тройным составом – в которые помимо элементов V группы входят и легирующие металлы никель и титан. Получают не только аморфные и нанокристаллические сплавы, применимые в электронике и электроэнергетике, а также мембранные сплавы с дуплексной матричной структурой, объединяющей аморфные, так нано- и квазикристаллические дендритно упрочняющие фазы, как упрочняющие аморфную матрицу. В специализируемых мембранных тройных сплавах формируются соединения $NiTi$ и $NiTi_2$, стабилизирующие и предохраняющие нано- и кристаллические мембраны от хрупкого разрушения. Установлено, что интенсивное образование гидридов в этих альтернативных мембранных сплавах столь же не желательно, как и для традиционных сплавов на основе палладия. Рассматриваемые сплавы действительно позволяют получить газообразный водород высокой чистоты с применением новых составов взамен дорогостоящих мембран на основе сплавов $Pd - Au / Ag / Cu$.

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

1. Введение

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

добываемого в нашей стране. Использование получаемого сверхчистого водорода нацелено на разработку экологичных водородных технологий для промышленности и транспорта с генерированием электроэнергии – с разделением зарядов (+) и (–) в специальных твердо-электролитических батареях. Одними из первых альтернативных сплавов были разработаны аморфные бинарные сплавы $Cu-Zr$, VNi_{15} ; тройные $Cu-Ti-Zr$, $V-Ni-Ti$ и сплавы на основе ниобия $Nb-Ni-M$ ($M=Ti$ или Zr), как обладавшие хорошими мембранными характеристиками – кинетики водорода (диффузии и водородопроницаемости), термической стабильности и механической прочности [3-5]. Однако, образование оксидов на поверхности мембран этих новых сплавов приводит к низкой экспериментальной проницаемости водорода, в резком контрасте с результатами параллельно проводимым моделированием с отсутствием таких технологических затруднений. Более того, последующий анализ рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) показал, что состав поверхности мембран существенно менялся после термической обработки, так что появилась необходимость разработать особые виды полировки поверхностей мембран, включая дополнительное нанесение защитных покрытий – сплавами $Pd_{77}Ag_{23}$, чистыми металлами – Ni и Al (в виде пленок).

2. Аморфные, нано- и кристаллические мембранные сплавы

Наиболее перспективными сплавами представляются легированные титаном бинарные сплавы $Nb-Ti-Ni$, $V-Ti-Ni$, $Ta-Ti-Ni$ с устойчивостью к водородному охрупчиванию в интервале температур 523–673 К и с контролем охлаждения [2-4]. Для этих сплавов помимо аморфно-кристаллической характерна и дуальная микроструктура, представленная первичными фазами ОЦК- $Nb/V/Ta$ с очень важными вторичными эвтектичными фазами $B2-TiNi/TiCo$, успешно блокирующими гидридообразование. Концентрации элементов тщательно выверены с особенностями для каждого отдельного сплава с поддержанием баланса - отличной проницаемости и блокирования, как интерметаллидной хрупкости так и гидридообразования, вызывающих охрупчивание и разрушение мембран во время селективного процесса водородной очистки [5]. Моделируемые состояния рассматриваемых сплавов $Nb_{85-x}Ti_xNi_{15}$ и $V_{85-x}Ti_xNi_{15}$ (ат.%) все же неравновесны из-за недостижимости в компьютерных моделях времен полной релаксации из-за скоростей порядка 10^{10-13} К/с.

Только со скоростями $\sim 2 \times 10^8$ К/с достигается кластеризация с формированием как икосаэдрического ближнего порядка из полиэдров Фриауфа, так и среднего упорядочения Бергмана, в зависимости от состава

и синтеза, где важны перколяционные процессы стыковки (в виде спиралей-струн, звезд и сфероидов) связей граней и вершин икосаэдров на стадиях отжига и релаксации [6, 7]. При этом все факторы, влияющие на формирование аморфного, нано- и кристаллический состояний мембранных металлических сплавов, можно условно разделить на термодинамические, кинетические и физико-химические [8]. Формирование аморфного состояния идет с отрицательной теплотой смешения, что способствует формированию аморфной фазы, а также сложных интерметаллических фаз: Франка–Каспера, σ –, μ –, χ –фазы и фазы Лавеса с направленными гибридизированными (металлические и ковалентные) межэлементными связями.

Основу структуры кластерных композиций в пределах 60 % формирует доминирующая металлическая межэлементная связь с разветвлёнными некристаллическими фрактальными каркасами взаимопроникающих и контактирующих между собой полиэдрических группировок. Трёхкомпонентный сплав $Ni-Ti-Zr$ является многообещающим сплавом в связи с его достаточно легкой аморфизацией – спиннингованием его расплавов в виде тонких лент, используемых как функциональные материалы в электронике, мембранной очистке водорода, а также изделий с памятью формы [8-10]. Для рассматриваемых образцов температура стеклования обычно определяется первым значительным эндотермическим отклонением калориметрической кривой со смещением процесса затвердевания при повышенных температурах и формированием некристаллических координаций, преимущественно икосаэдрических – аморфного сплава при $T_g \sim 467 \pm 26^\circ\text{C}$. При термообработке процесс кристаллизации приводит к различному фазовому составу в зависимости от химического состава образцов. При относительно небыстрой закалке и невысокой концентрации Ni в составе сплава $Ni_{37}Ti_{33}Zr_{30}$ образуются и аустенит, и мартенсит $Ni(Ti, Zr)$, а с увеличением содержания Ni образуется дополнительная фаза $Ni_{10}(Zr, Ti)_7$ со структурой на основе $Ni_{10}Zr_7$ [9, 10]. Так с концентрацией $Ni_{37}Ti_{33}Zr_{30}$ были выделены фазы: соединение $(Ti, Zr)_2 Ni$ и аустенит с разной интенсивностью пиков в зависимости от угла рассеяния (см. рис. 1). Из анализа XDR, следует, что интенсивность пиков на дифрактограмме зависит также и от содержания концентрации никеля – при достижении таковой до 47 ат. % Ni пики мартенсита не обнаруживаются, но пики аустенита сохраняются, однако с уменьшающейся интенсивностью по мере увеличения Ni .

Из анализа XDR сплава $Ni_{37}Ti_{33}Zr_{30}$, следует, что интенсивность пиков на дифрактограмме зависит от концентрации никеля. При достижении 47 %

Ni пики мартенсита не обнаруживаются, но пики аустенита сохраняются, хотя и с уменьшающейся интенсивностью по мере увеличения Ni . Анализом реструктуризации аморфных сплавов с составами $Ni_{60}Nb_{40-x}Ti_x$ ($x=0-40$) также выявлено, что при нагреве образцов в объеме аморфных фаз формируются первичные – эвтектические ОЦК фазы, а при последующей реструктуризации возникают уже вторичные более плотные (окружающие первичные фазы) с междендритными соединениями [11-13].

Рис. 1 Дифрактограмма $Ni_{37}Ti_{33}Zr_{30}$; 1 – фаза $Ni(Ti, Zr)$, 2 – аустенитная фаза.

В кристаллических аналогах проблема (из-за образования гидридов ОЦК- α и ОЦТ- β) была решена при повышении концентраций Ti с формированием эвтектических фаз в тройных составах сплавов на основе Nb , как и V ($Nb_{85-x}Ti_xNi_{15}$ и $V_{85-x}Ti_xNi_{15}$) [12, 14-17]. Так что легированные Ti ($Nb-Ni$, $V-Ni$, $Zr-Ni$) – трехкомпонентные аморфные, нано- и кристаллические мембраны вполне перспективны для получения сверхчистого водорода.

При термообработке образованию дуплексных структур в аморфной фазе способствовала также существенная разница в размерах атомов ($Nb > Ti > Ni$), проявлявшаяся в отрицательности энтальпий смешения: ($Ni-Nb$) -30 кДж/моль и ($Ni-Ti$) -35 кДж/моль. Для сплавов $Nb_{20,5}Ti_{28,5}Ni_{41}$ также были изучены структуры эвтектических фаз с идентификацией первичных фаз ($NbTi$) и фаз ($NbTi+NiTi$), а также после гидрирования [18, 19]. Согласно анализу полученной диаграммы тройные сплавы ($Nb-Ti-Ni$) представляют собой твёрдые растворы гидридов с фазами $B2-TiNi$ и структурами ОЦК (Nb , Ti). Следует учесть, что разница в размерах атомных радиусов (в порядке величин их радиусов $Nb > Ti > Ni$) существенно сказывается на структурировании сплавов, как и значениях

отрицательной энтальпии смешения $Ni-Nb$: -30 кДж/моль и для $Ni-Ti$: и -35 кДж/моль. Образование гидридов фиксировалось не при всех составах сплава $Nb-Ti-Ni$. Так по данным [20], полученным методом XRD in-situ ($P_{H_2} = 0,5$ МПа) в сплаве $Nb_{68}Ti_{17}Ni_{15}$ (обогащённом Nb !), не зафиксированы гидридные образования. При этом в матрице эвтектическая фаза $Nb_{20,5}Ti_{38,5}Ni_{41}$ составляла 26 об.%, а первичные фазы ($Nb_{40}Ti_{30}Ni_{30}$ и $Nb_{83}Ti_{13}Ni_4$) – 74 об.%.

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

Нами исследована методом МД специфика диффузии в достаточно хорошо отрелаксированных моделях рассматриваемых бинарных и тройных сплавов с установлением зон, как с малой (в пределах $0,2-0,3$ нм в основном из гибризованных атомов), так и с более высокой подвижностью не связанных гибридизацией ($0,5-1,0$ нм) и диффундирующих атомов водорода в зависимости от конфигурации рельефа. Мембранные сплавы (на основе Nb и V) с ОЦК и аморфными структурами обладают меньшей плотностью и потому с более высокими показателями водородной растворимости, диффузии и проницаемости в сравнении с высокоплотными ГЦК сплавами [1]. Во избежание водородной охрупчиваемости и улучшения прочностных характеристик для мембранных сплавов вводятся легирующие элементы – Ti , W , Ta , а также Ni , Co , с более низкой энтальпией образования гидридов [21-24]. Благодаря наличию существенной компоненты ОЦК эти сплавы обладают такой же высокой водородопроницаемостью, как и хорошо известные легированные кристаллические бинарные сплавы на основе $Pd-Ag$ [19]. В этих тройных сплавах $Nb-Ti-Ni$ и $V-Ti-Ni$, (в отличие от сплавов $V-Al$ и $Ti-V-Al$ [24]) помимо исходной ОЦК-фазы образуются еще несколько междендритных соединений, т.е. формируется многофазность. Так для образца состава с дополнительным легированием цирконием $Ni-Nb-Ti-Zr$ модуль Юнга составил ~ 2770 МПа (что существенно выше, чем у объемных аморфных сплавов на основе $Pd-Cu-Zr$ в пределах $1700-1900$ МПа и для $Pd-Zr-Cu-Hf$ в пределах $2000-2500$ МПа) [25-27].

По данным, полученным методом XRD in-situ структурные изменения при гидрировании ($P(H_2) = 0,5$ МПа) в обогащенном Nb сплаве $Nb_{68}Ti_{17}Ni_{15}$ было зафиксировано 26 об. % эвтектической фазы ($Nb_{20,5}Ti_{38,5}Ni_{41}$), и 74 об. % первичных фаз $Nb_{40}Ti_{30}Ni_{30}$ и $Nb_{83}Ti_{13}Ni_4$ без образования гидридов. Гидриды не образовывались только благодаря наличию эвтектической фазы $Nb_{39}Ti_{31}Ni_{30}$ и заранее выбранных концентраций элементов. Так что сплав

$Nb_{39}Ti_{31}Ni_{30}$ представлен эвтектическими фазами $\{(Nb,Ti)+TiNi\}$ и первичной (Nb, Ti) и матрицей твердого раствора. Максимальное значение проницаемости этого сплава с фазами $B2-TiNi$ и ОЦК- (Nb,Ti) составляет $\sim 2,0 \times 10^{-8}$ моль $H_2 \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-0,5}$ при температуре 673 К, [9, 10], что сравнительно выше чем у сплавов Pd .

При анализе тройного сплава $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ было выявлено монотонное увеличение проницаемости с ростом содержания легирующего Ti в исходном бинарном сплаве $V_{85}Ni_{15}$ и достижением Φ от $\sim 1,0-3,7 \cdot 10^{-9}$ ($V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ [22]) до максимального значения $\Phi \sim 8,0 \times 10^{-8}$ моль $H_2 \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-0,5}$ близкого к значению Φ сплава $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ [27-29] при такой же температуре 650 К. Известно, что для чистого ванадия проницаемость $\Phi \sim 2,0 \times 10^{-7}$ моль $H_2 \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-0,5}$ [28]. Коэффициенты диффузии атомарного водорода 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. Все эти эффекты в рассматриваемых мембранных сплавах связаны с водородной кинетикой - проницаемости и диффузии, как и растворимости не выше $H/M \sim 0,2$. Так согласно полученным данным с применением XRD (см. рис. 2) SEM – эксперимента и анализа микрофотографий сплава $V-Ti-Ni$ [12] следует, что он имеет микроструктуру аналогичную сплаву $Nb-Ti-Ni$, также с первичной фазой, окруженная междендритной эвтектической структурой.

Вследствие гидрирования сплава $Ti-V-Ni$ в нем формируются гидридные фазы: высокотемпературная β -ОЦТ (параметр $a = 0,427$ нм); ГПУ – $VH_{0,40}-VH_{0,80}$ (параметры $a = 0,301$ нм, $c = 0,3295$ нм); ГЦК – $VH_{0,90}-VH_{2,00}$ с параметром $a = 0,427$ нм, а также упорядоченная фаза V_3H_2 в низкотемпературной области β -фазы (ниже 224 К), а также фазы Ti_2Ni и еще дополнительно четыре различных типа гидридных фаз $E9_3$: $NiTi_2H_{0,5}$, $NiTi_2H$, $NiTi_2H_2$, $NiTi_2H_{2,5}$ [12, 27-31]. 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 [8, 9]. Более того, при частичном замещении *Ni* на *Ti* формируются дуплексные и даже многофазные микроструктуры на примере состава $V_{85}Ni_{10}Ti_5$ с четырехкратным ростом по водородопроницаемости при 673 К в сравнении с бинарным сплавом $V_{85}Ni_{15}$ [27].

Рис. 2. Дифрактограммы образцов мембранных сплавов на основе ниобия: $Nb_{40}Ti_{30}Ni_{30}$ [12] (а) и ванадия: $V_{85}Ni_{10}Ti_5$ (б) и $V_{85}Ni_{15}$ [22] (в).

4. Заключение

Таким образом, проведен анализ результатов расчетов и экспериментальных измерений для гидрированных и легированных титаном мембранных сплавов на основе бинарных композиций $Nb_{85}Ni_{15}$, $V_{85}Ni_{15}$ как альтернативных по отношению к известным на основе $Pd_{1-x}Ag_x$. Установлено, что интенсивное образование гидридов в этих альтернативных мембранных сплавах при довольно жестких термических условиях эксплуатации (для *V* – 443 К; для *Nb* – 444 К; для *Ta* – 238 К) столь же не желательно, как и для традиционных сплавов на основе *Pd* (571 К) и для $Pd_{77}Ag_{23}$ (298 К) [19].

Теоретическим атомистическим моделированием и первопринципными расчетами подтверждено, что высокие кинетические результаты (диффузия и растворимость) получены только благодаря легированию никелем образцов с формированием дуплексных микроструктур *Nb–Ti–Ni* и *V–Ti–Ni*, эвтектическим фазам, соответственно

$\{\text{ОЦК}-(Nb(V), Ti) + TiNi\} + (Nb(V), Ti)\}$ без присутствия гидридообразований только благодаря наличию эвтектической фазы и высокой подвижности водорода через образованные междоузлиями каналы [3, 23]. Для выделения водорода важны такие характеристики мембранного сплава, как растворимость, диффузия и проницаемости водорода, однако избыточность растворенного водорода приводит к гидридообразованию, водородной хрупкости и деградации прочностных характеристик сплава. Поэтому жесткий контроль концентрации (не выше 2,0 Н/М), высокая интенсивность как диффузии ($\sim (0,65 - 0,7) \times 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}^{-1}$), так и проницаемости обеспечивает эффективный поток выделяемого водорода, что вполне достижимо всего лишь небольшим легированием титаном (5 % для сплавов как V , так и Nb). Выявлено также, что для предотвращения водородного охрупчивания и интерметаллидной хрупкости эффективно не только микроструктурирование с формированием дуплексных структур, но и дополнительное легирование Mo , W , Hf [11].

Таким образом, 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 концентрации растворенных элементов Ti и Ni в матричной фазе ОЦК ванадия. Интенсивность транспорта атомарного водорода зависит и от потенциального рельефа микроструктуры. Так что решение этой проблемы состоит в подборе легирующих элементов для этих сплавов, прежде всего это – Ti , W , Mo и Zr . Так что замена дорогих сплавов Pd альтернативными сплавами успешно решается в том числе и с разработкой мембранных сплавов 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. **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.
2. **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.
3. **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.
4. **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.
5. **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.

6. **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.
7. **Polukhin, V.A.** Short-range order and character of atom motion in liquid-metals / V.A. Polukhin, M.M. Dzugutov, A.M. Evseev et al. // Doklady Akademii Nauk SSSR. – 1975. – V. 223. – № 3. – P. 650-652.
8. **McCluskey, P.J.** Glass transition and crystallization of amorphous *Ni–Ti–Zr* thinfilms by combinatorial nano-calorimetry / P.J. McCluskey, J.J. Vlassak // Scripta Materialia. – 2011. – V. 64. – I. 3. – P. 264-267. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2010.10.008.
9. **McCluskey, P.J.** Precipitation and thermal fatigue in *Ni–Ti–Zr* shape memory alloy thin films by combinatorial nanocalorimetry / P.J. McCluskey, C. Zhao, O. Kfir, J.J. Vlassak // Acta Materialia. – 2011. – V. 59. – I. 13. – P. 5116-5124. DOI: 10.1016/j.actamat.2011.04.043.
10. **McCluskey, P.J.** Nano-thermal transport array: An instrument for combinatorial measurements of heat transfer in nanoscale films / P.J. McCluskey, J.J. Vlassak // Thin Solid Films. – 2010. – V. 518. – I. 23. – P. 7093-7106. DOI: 10.1016/j.tsf.2010.05.124.
11. **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.
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. **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/pcascnn/2020.12.457.
14. **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.
15. **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.
16. **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. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.07.020.
17. **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.
18. **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. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.07.116.
19. **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. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.117.81.
20. **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.
21. **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.
22. **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.
23. **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.
24. **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. DOI: 10.1016/S0360-3199(02)00251-3.

25. **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.
26. **Полухин, В.А.** Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаз / В.А. Полухин, Н.А. Ватолин. – Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2011. – 462 с.
27. **Kozhakhmetov, S.** Alloys based on group 5 metals for hydrogen purification membranes / S. Kozhakhmetov, N. Sidorov, V. Piven et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 645. – Supplement 1. – P. S36-S40. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.01.242.
28. **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.
29. **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.
30. **Belyakova, R.M.** Effect of hydrogen on the interatomic interactions of elements in metal alloys and the physicochemical properties of the related articles / R.M. Belyakova, V.A. Polukhin, L.K. Rigmant // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2020. – V. 2020. – I. 8. – P. 859-869. DOI: 10.1134/S0036029520080030.
31. **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.

References:

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. Polukhin V.A., Dzugutov M.M., Evseev A.M. et al. Short-range order and character of atom motion in liquid-metals, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1975, vol. 223, no. 3, pp. 650-652.
8. McCluskey P.J., Vlassak J.J. Glass transition and crystallization of amorphous $Ni-Ti-Zr$ thinfilms by combinatorial nano-calorimetry, *Scripta Materialia*, 2011, vol. 64, issue 3, pp. 264-267. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2010.10.008.
9. McCluskey P.J., Zhao C., Kfir O., Vlassak J.J. Precipitation and thermal fatigue in $Ni-Ti-Zr$ shape memory alloy thin films by combinatorial nanocalorimetry, *Acta Materialia*, 2011, vol. 59, issue 13, pp. 5116-5124. DOI: 10.1016/j.actamat.2011.04.043.
10. McCluskey P.J., Vlassak J.J. Nano-thermal transport array: An instrument for combinatorial measurements of heat transfer in nanoscale films, *Thin Solid Films*, 2010, vol. 518, issue 23, pp. 7093-7106. DOI: 10.1016/j.tsf.2010.05.124.
11. 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.

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. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Belyakova R.M. Vodorodopronitsaemost' amorfnykh, nano- i kristallicheskiy spлавov 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).
14. Liu D.M., Li X.Z., Geng H.Y. et al. Development of Nb₃₅Mo₅Ti₃₀Ni₃₀ alloy membrane for hydrogen separation applications, *Journal of Membrane Science*, 2018, vol. 553, pp. 171-179. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.02.052.
15. 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.
16. Song G., Dolan M.D., Kellam M.E. et al. V–Ni–Ti multi-phase alloy membranes for hydrogen purification, *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, issue 38, pp. 9322-9328. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.07.020.
17. 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.
18. Tosti S. Overview of Pd-based membranes for producing pure hydrogen and state of art at ENEA laboratories, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35, issue 22, pp. 12650-12659. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.07.116.
19. Hara S., Ishitsuka M., Suda H., Mukaida M., Haraya K. Application of extended permeability to a thick palladium membrane, *Advanced Materials Research*, 2010, vol. 117, pp. 81-85. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.117.81.
20. 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.
21. Suryanarayana C., Inoue A. *Bulk metallic glasses*, 2nd ed. Boca Raton, London, New York, CRC Press, 2017. 542 p. DOI: 10.1201/9781315153483.
22. 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.
23. 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.
24. Ozaki T., Zhang Y., Komaki M., Nishimura C. Hydrogen permeation characteristics of V–Ni–Al alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003, vol. 28, issue 11, pp. 1229-1235. DOI: 10.1016/S0360-3199(02)00251-3.
25. 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.
26. 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).
27. Kozhakhmetov S., Sidorov N., Piven V. et al. Alloys based on group 5 metals for hydrogen purification membranes, *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 645, supplement 1, pp. S36-S40. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.01.242.
28. 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.
29. 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.
30. Belyakova R.M., Polukhin V.A., Rigmant L.K. Effect of hydrogen on the interatomic interactions of elements in metal alloys and the physicochemical properties of the related articles, *Russian Metallurgy (Metally)*, 2020, vol. 2020, issue 8, pp. 859-869. DOI: 10.1134/S0036029520080030.
31. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Vatolin N.A. Formation of an 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.

Original paper

SPECIFIC STRUCTURE OF EFFECTIVE MEMBRANE ALLOYS BASED ON NIOBIUM, VANADIUM AND ZIRCONIUM

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

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.728

Abstract: With unique mechanical and functional properties, amorphous, nanocrystalline and matrix duplex microstructure membrane alloys based on group V elements actively contribute to the development of hydrogen energy. There are still not completely resolved problems for these new alloys - their low thermal stability, insufficient mechanical strength (plasticity, hardness), and intermetallic and hydride embrittlement. For effective use, alloys with a triple composition are being developed – which, in addition to the elements of group V, also include nickel and titanium as alloying metals. Not only amorphous and nanocrystalline alloys are obtained that are applicable in electronics and power engineering, as well as membrane alloys with a duplex matrix structure that combines amorphous, nano- and quasicrystalline dendritic-hardening phases strengthening the amorphous matrix. In specialized membrane ternary alloys, $NiTi$ and $NiTi_2$ compounds are formed, which stabilize and protect nano- and crystalline membranes from brittle destruction. It has been found that the intense formation of hydrides in these alternative membrane alloys is as undesirable as for palladium-based compounds. The alloys under consideration actually make it possible to obtain high-purity gaseous hydrogen using new compositions instead of expensive membranes based on $Pd - Au / Ag / Cu$ alloys.

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

Курбанова Эльмира Джумиудовна – к.х.н., 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»

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

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

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

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

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