

УДК 668.2.017:620/17

МРНТИ 53.49.17

<https://doi.org/10.31643/2018/6445.39>Комплексное использование
минерального сырья. № 4. 2018.

ISSN 2616-6445 (Online), ISSN 2224-5243 (Print)

А. В. ПАНИЧКИН¹, А. А. МАМАЕВА¹, А. М. ДЕРБИСАЛИН^{1,2}, А. К. КЕНЖЕГУЛОВ^{1,2},
А. Т. ИМБАРОВА¹

¹Институт Металлургии и обогащения, Казахстан, Алматы, * e-mail: abpanichkin@mail.ru

²Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева,
Казахстан, Алматы

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НАНОСИМЫХ НА ПОВЕРХНОСТЬ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДОРОДПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН ИЗ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Received: 22 August 2018 / Peer reviewed: 17 September 2018 / Accepted: 8 October 2018

Представлены результаты измерения водородопроницаемости и дилатации мембран из фольг ниобия и тантала толщиной 40 мкм, с одной стороны покрытых слоем твердого раствора NbMo, NbW и TaMo, TaW соответственно. Измерения проведены при контакте газовой смеси аргона и водорода технической чистоты в соотношении 1/5 при избыточном давлении 500 кПа в условиях циклического колебания температуры с постепенным снижением ее средней величины от 580-585 °С. Показано, что напыление слоев NbMo, NbW, TaMo толщиной ~1 мкм позволяет увеличить максимальную водородопроницаемость мембран в сравнении с мембранами из чистых ниобия и тантала. Наиболее существенное влияние на этот параметр оказывает легирование ниобия вольфрамом в количестве 14 мас. %. Этот эффект может быть объяснен как более развитой и чистой от оксидных пленок поверхностью осаждаемых пленками твердых растворов, так и ролью легирующих элементов при диссоциативной абсорбции. Водородопроницаемость мембран после достижения максимального значения снижается. Степень снижения водородопроницаемости ниже у мембран со слоем более высоколегированного твердого раствора, что объясняется их высокой коррозионной стойкостью. Показано, что дилатация и период работы до разрушения мембран со слоем твердого раствора существенно варьируется в отличие от мембран тантала и ниобия, что объясняется высоким влиянием примесей газов в составе используемого при магнетронном распылении аргона. Это объясняется сродством ниобия и тантала с такими газами как кислород и азот, наличие их малых примесей в пленках приводит к снижению величины водородопроницаемости мембраны в целом. На основании проведенных исследований показана принципиальная возможность использования высоколегированных твердых растворов Nb - 30 мас. % W, Nb - 40 мас. % Mo и Ta - 25 мас. % Mo в качестве материалов для осаждения барьерных слоев на поверхность мембран из тантала и ниобия для отделения их от палладиевого каталитического слоя.

Ключевые слова: композиционная мембрана, ниобий, тантал, твердый раствор, покрытие, водородопроницаемость, дилатация

Введение. Одним из наиболее перспективных способов выделения водорода из газовых смесей, образующихся при паровой конверсии, является одностадийное мембранное разделение с получением сверхчистого водорода. В качестве материала мембран промышленно применяется палладий и его сплавы, очень высокая стоимость которых, ограничивает распространение этого метода. В этой связи для развития водородной промышленности требуется разработка новых высокоэффективных и не дорогостоящих водородопроницаемых мембран [1, 2]. Металлы 5-й группы в частности ниобий и тантал существенно дешевле палладия и характеризуются высокой водородопоглощающей способностью. По разным данным водородопроницаемость ниобия в интервале 420-

440 °С составляет $3,6 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$, а тантала с $6 \cdot 10^{-8} - 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$ при 440 °С до $\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$ при 420 °С [1]. Однако, в результате взаимодействия с химически активными газами, а также поверхностной сегрегации кислорода, растворенного в решетке, при рабочих температурах (> 350 °С) поверхность ниобия и тантала покрывается оксидной пленкой, которая чрезвычайно тормозит необходимую для абсорбции водорода каталитическую диссоциацию молекул водорода на поверхности [3]. При повышении температуры до 500-580 °С фактическая водородопроницаемость танталовых и ниобиевых мембран толщиной 40 мкм при контакте с водородом технической чистоты уменьшается до $\sim 0,5 - 4 \cdot 10^{-10}$

$\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$, а у тантала до $\sim 1,17 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$ [4].

Для снижения окисления и улучшения каталитической диссоциации на поверхности мембраны из ниобия и тантала наиболее перспективным является ее двустороннее покрытие слоем палладия или его сплавов толщиной до нескольких микрон [1, 2, 5, 6]. Однако, малая термостабильность палладиевого покрытия вследствие его сегрегации и взаимной диффузии не позволяет его использовать при получении мембран из металлов 5-й группы [5].

Для предотвращения взаимной диффузии предлагается использовать барьерный слой, разделяющий мембраны из металлов 5 группы и слой Pd-сплава. Материалы, применяемые для формирования барьерных слоев можно разделить на два типа: беспористые и пористые. В первом случае поток водорода определяется водородопроницаемостью материала слоя, а во втором его газопроницаемостью. Основываясь на требовании переноса водорода и инертности по отношению к палладию и материалу мембраны в качестве материалов для барьерных слоев рассматриваются перовскиты, оксикислоты и фториды [1], оксиды металлов [1], карбиды [7], в том числе ниобия и тантала [8,9], халькогениды [10,11] и нитриды [12].

Не смотря на определенные успехи исследований, направленных на разработку барьерных слоев из неметаллических материалов, можно заключить, что неметаллические покрытия могут быть нанесены только на толстые мембраны и не могут рассматриваться как перспективные ввиду того, что характеризуются полным отсутствием пластичности, что при дилатации мембран приведет к их неминуемому разрушению. Не понятно, насколько высока адгезия палладия к таким пленкам. Помимо этого технологии нанесения таких покрытий трудно реализуемы в промышленных масштабах. В отличие от них барьерные слои на металлической основе более перспективны, поскольку они характеризуются наличием пластичности, отсутствием пористости, возможностью применения различных способов для нанесения. Между тем исследования, направленные на применение металлических барьерных слоев весьма ограничены. В то же время известно, что легирование металлов 5-й группы позволяет при

не существенном снижении водородопроницаемости предотвратить охрупчивание в результате растворения водорода в кристаллической решетке [13-18].

Вольфрам и молибден слабо взаимодействуют с палладием и образуют непрерывные ряды твердых растворов с ниобием и танталом. Поэтому применение твердых растворов вольфрама и молибдена в ниобии и тантале в качестве материала для барьерного слоя на поверхности мембраны может быть перспективным. В работе [19] показано, что сплав Nb-5W-5Mo характеризуется температурой перехода в хрупкое состояние в атмосфере водорода более 500 °С, в то время как у чистого Nb ~400 °С, а водородопроницаемость его при 400 °С составляет $6-12 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$ и при 500 °С - $32-56 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$. В работах [20, 21] показано, что добавление рутения или вольфрама в количестве 5 ат. % в ниобий увеличивает коэффициент диффузии водорода во время проникновения водорода и уменьшает энергию активации диффузии водорода. В то же время, в работе [22] показано, что нанесение на поверхность фольги из ниобия и тантала (40 мкм) слоя (~1 мкм) твердого раствора молибдена в ниобии (Nb - 15 мас. % Mo) в условиях контакта мембраны с водородом технической чистоты позволяет достичь уровня водородопроницаемости только $68 \cdot 10^{-10} \text{ mol/s} \cdot \text{m} \cdot \text{Pa}^{0.5}$. Ниобиевые мембраны со слоем Nb-10 wt % W аналогичной толщины демонстрируют максимальную водородопроницаемость на уровне $24,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol/s} \cdot \text{m} \cdot \text{Pa}^{0.5}$. Однако вследствие большой скорости окисления поверхности таких пленок водородопроницаемость мембран быстро снижается. В этой связи были проделаны работы по определению влияния концентрации молибдена и вольфрама в слое твердого раствора на поверхности мембран из ниобия и тантала на их водородопроницаемость и дилатацию.

Экспериментальная часть. Для получения мембран использовали ниобиевую (НбШ0) и танталовую (ТВЧ) фольги толщиной 40 мкм в холоднокатанном состоянии производства АО "Ульбинский металлургический завод". После ионной очистки на поверхность фольги 120x120 мм методом магнетронного распыления наносили тонкие пленки твердых растворов на основе ниобия и тантала соответственно. Для

этого использовали установку магнетронного распыления, оснащенную ионным источником APEL-IS-21CELL и магнетронами APEL-MRE100. Ионную очистку проводили аргоном при рабочем напряжении 3,00 кВ, токе 25-30 мА, давлении $2,3-5 \cdot 10^{-3}$ торр, продолжительность составляла 20 мин. Для осаждения твердых растворов использовали секционные мишени, которые представляют собой Ta и Nb диски $\varnothing 100$ мм на поверхность которых по центру области распыления через слой ванадия контактной сваркой приварены диски W $\varnothing 10$ мм в количестве 4 и 10 шт, и Mo $\varnothing 20$ мм в количестве 4 и 8 шт (рисунок 1).



Рисунок 1 - Секционная мишень для осаждения твердых растворов NbMo

Магнетронное распыление осуществляли в не сбалансированном режиме в течении 20 мин при рабочем токе 2,01 А, напряжении 300 В, давлении аргона $2-4,5 \cdot 10^{-3}$ торр, токе соленоида 0,8 А. Расстояние между подложкой и мишенью составляло 200 мм. Использовали аргон 99,993 % после его дополнительной очистки путем пропускания через слой титановой губки, разогретой до 650 °С. С использованием микронзондового анализатора JEOL JXA-8230 определяли состав на поверхности пленок и на поперечных шлифах толщину пленок. Толщина составила $1 \pm 0,1$ мкм, состав приведен в таблице 1. Эксперименты по определению водородопроницаемости композиционных мембран на основе ниобия $\varnothing 100$ мм проводили по методике и на оборудовании, описанных в работе [23].

Таблица 1 - Состав осажденных пленок твердых растворов

Состав наносимых пленок твердых растворов, мас. %			
Мембрана из Nb 40 мкм		Мембрана из Ta 40 мкм	
Nb-15 мас.%Mo	Nb-14 мас.% W	Ta-8 мас.% Mo	Ta-8 мас.%W
Nb-40 мас.%Mo	Nb-30 мас.% W	Ta-25 мас.% Mo	Ta-18 мас.%W

Такая методика позволяет испытывать мембраны в условиях, приближенных к реальным. Измерение водородопроницаемости проводили в смеси аргона 99,95% и водорода марки Б (99,95%) (ГОСТ 3033-80) при соотношении 1/5, избыточном давлении 500 кПа, температуре начала эксперимента 585 °С. В процессе испытаний происходило постепенное снижение средней температуры с циклическими колебаниями до $\sim \pm 20^\circ$ с периодом ~ 600 с. Рабочая площадь мембраны составила 78,5 см². Одновременно с величиной потока газа фиксировали температуру основания, к которому прилежала мембрана. Испытания проводили до прорыва мембраны. Водород осушали путем его пропускания через охлажденную до -40 °С алюминиевую стружку, аргон сушили пропуская через силикагель. Для сравнения в идентичных условиях проводили испытание на водородопроницаемость фольг ниобия и тантала без покрытия. Для повышения достоверности полученных результатов эксперименты проводили не менее чем на 3 идентичных образцах. Полученные результаты сопоставлялись и выбиралась та кривая изменения водородопроницаемости от времени и температуры, которая соответствовала среднему значению водородопроницаемости и времени до разрушения мембраны.

После извлечения мембран исследовали их дилатацию путем определения среднего количества складок пересекаемых четырьмя радиальными прямыми, проходящими через центр мембраны (рисунок 2 а). Высота складок колебалась в интервале от 0,3 до 2,1 мм (рисунок 2б), в этой связи принималось, что средняя их высота соответствует 1,2 мм, а удлинение мембраны, вызывающее образование складки $\sim 0,5$ мм.



а

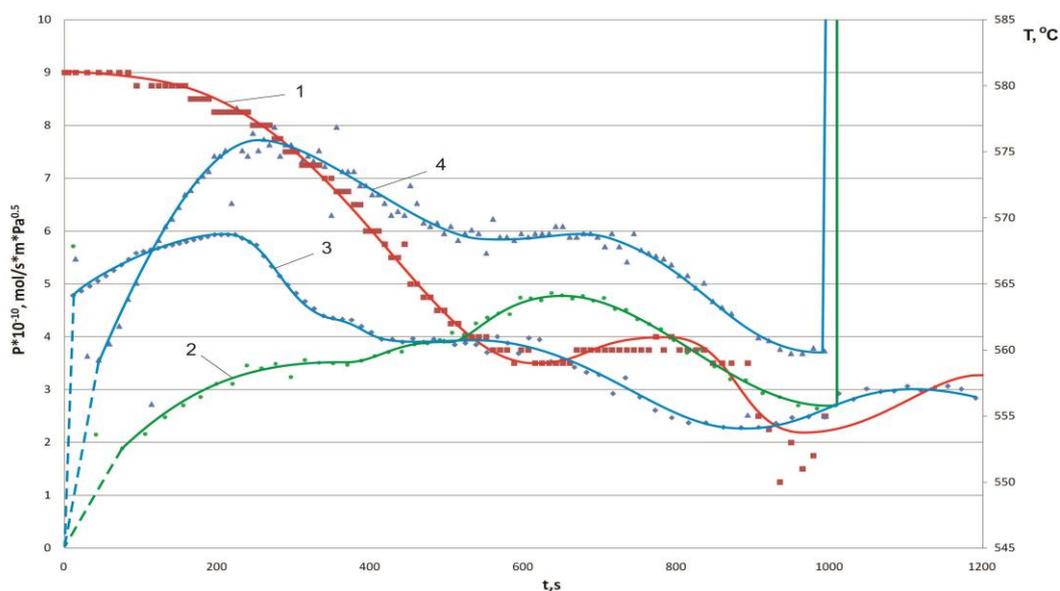


б

а - поверхность мембраны, б - складки в сечении

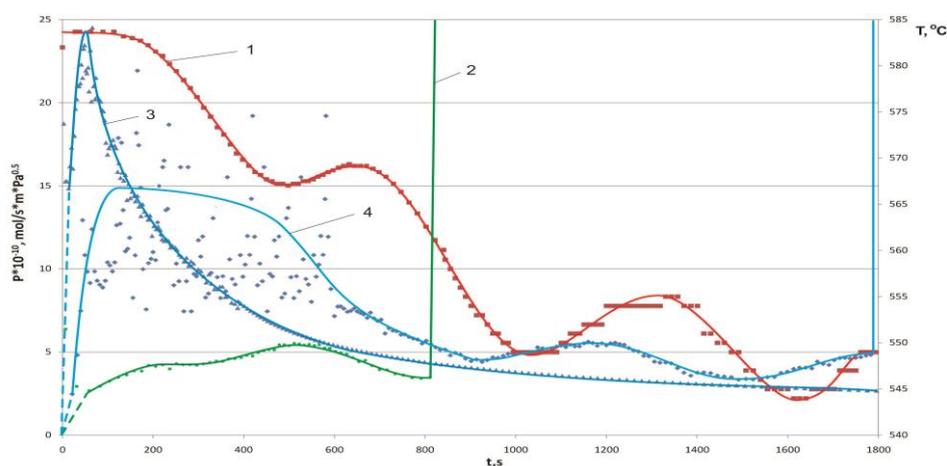
Рисунок 2 - Дилатация мембран из танталовой и ниобиевой фольги 40 мкм после контакта с водородсодержащей газовой смесью

Результаты и обсуждение. Установлено, что нанесение слоев твердых растворов NbMo и NbW способствует существенному увеличению водородопроницаемости мембран на основе фольг ниобия на начальном этапе контакта со смесью водорода и аргона (рисунки 3,4). С повышением содержания молибдена в твердом растворе NbMo с 15 до 40 мас. % максимальная водородопроницаемость увеличивается с $5,9 \cdot 10^{-10}$ до $7,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol/s} \cdot \text{m} \cdot \text{Pa}^{0.5}$, в то время как у ниобия она достигает $4,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol/s} \cdot \text{m} \cdot \text{Pa}^{0.5}$. Увеличение содержания вольфрама в твердом растворе NbW с 14 до 30 мас. % снижает максимальную водородопроницаемость Nb мембран с $23,8 \cdot 10^{-10}$ до $14,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol/s} \cdot \text{m} \cdot \text{Pa}^{0.5}$. После достижения максимума для всех мембран характерно снижение величины водородопроницаемости. Мембраны с пленками твердых растворов, содержащими более высокие концентрации Mo и W, в меньшей степени снижают водородопроницаемость. Так, для мембран с пленками Nb-15 мас. % Mo и Nb - 40 мас. % Mo через 800 сек. с момента достижения предельных значений величина водородопроницаемости снижается на 55 и 52 % соответственно, а с пленками Nb-14 мас.% W и Nb - 30 мас.% W через 1600 с на 89 и 75 % соответственно.



1 - температура; 2 - водородопроницаемость мембраны из Nb;
3 - водородопроницаемость мембраны из Nb, покрытого слоем Nb-15 мас.% Mo;
4 - водородопроницаемость мембраны из Nb, покрытого слоем Nb - 40 мас.% Mo

Рисунок 3 - Изменение с течением времени величины водородопроницаемости мембран из ниобиевой фольги в исходном состоянии и после нанесения слоя твердого раствора молибдена в ниобии

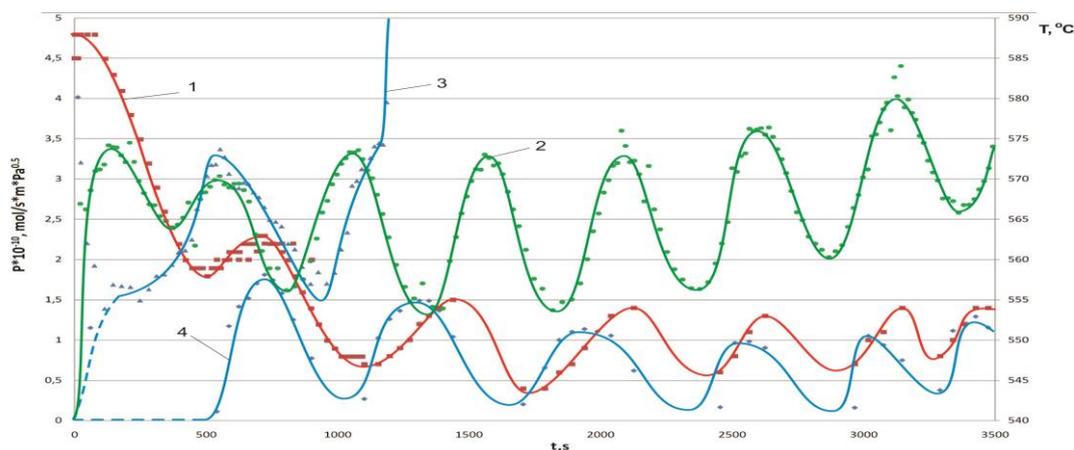


1 - температура; 2 - водородопроницаемость мембраны из Nb;
3 - водородопроницаемость мембраны из Nb, покрытого слоем Nb-14 мас.% W;
4 - водородопроницаемость мембраны из Nb, покрытого слоем Nb - 30 мас.% W

Рисунок 4 - Изменение с течением времени величины водородопроницаемости мембран из ниобиевой фольги в исходном состоянии и после нанесения слоя твердого раствора вольфрама в ниобии.

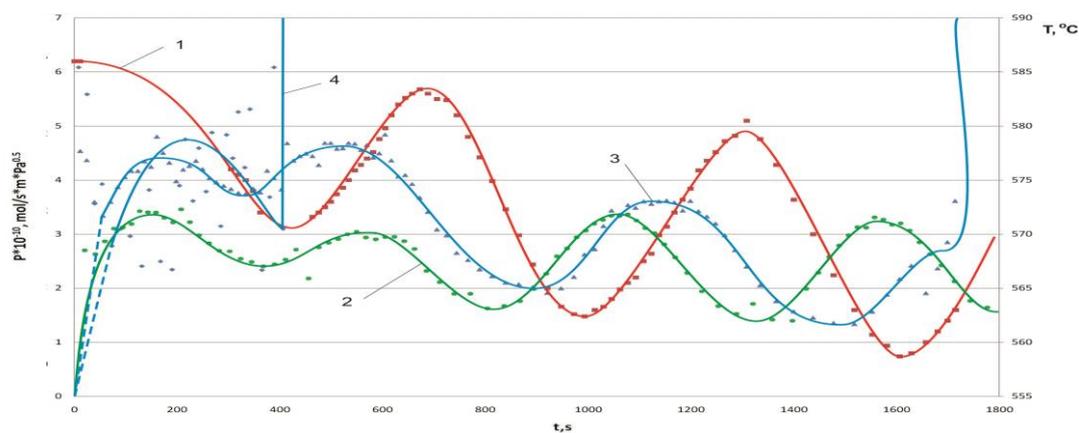
Мембраны с пленками Ta - 8 мас.% Mo и Ta - 25 мас.% Mo, имеют предельную водородопроницаемость на уровне $3,25 \cdot 10^{-10} \text{ mol/s} \cdot \text{m} \cdot \text{Pa}^{0.5}$ и $1,75 \cdot 10^{-10} \text{ mol/s} \cdot \text{m} \cdot \text{Pa}^{0.5}$ соответственно (рисунок 5), что ниже чем у мембран из тантала без покрытия $3,35 \cdot 10^{-10} \text{ mol/s} \cdot \text{m} \cdot \text{Pa}^{0.5}$. Это свидетельствует о отрицательном влиянии молибдена на процессы, развивающиеся на поверхности мембраны: диссоциативную абсорбцию, диффузию водорода. После достижения предельных значений средняя величина водородопроницаемости мембраны, покрытой слоем Ta - 25 мас. % Mo, через 3000 с. снижается на ~70%.

Нанесение пленок твердого раствора вольфрама в тантале на поверхность мембран из тантала повышает их предельную водородопроницаемость в сравнении с исходной танталовой мембраной с $3,35 \cdot 10^{-10}$ до $4,2-4,3 \text{ mol/s} \cdot \text{m} \cdot \text{Pa}^{0.5}$ (рисунок 6). При этом повышение концентрации вольфрама в слое твердого раствора с 8 до 18 мас. % не оказывает существенного влияния на эту характеристику. С течением времени водородопроницаемость мембран, покрытых слоем твердого раствора указанных составов, снижается. Мембрана со слоем Ta-8 мас. % W через 1600 с. теряет ~55 % от предельного значения водородопроницаемости.



1 - температура; 2 - водородопроницаемость мембраны из Ta;
3 - водородопроницаемость мембраны из Ta, покрытого слоем Ta-8 мас.% Mo;
4 - водородопроницаемость мембраны из Ta, покрытого слоем Ta - 25 мас.% Mo

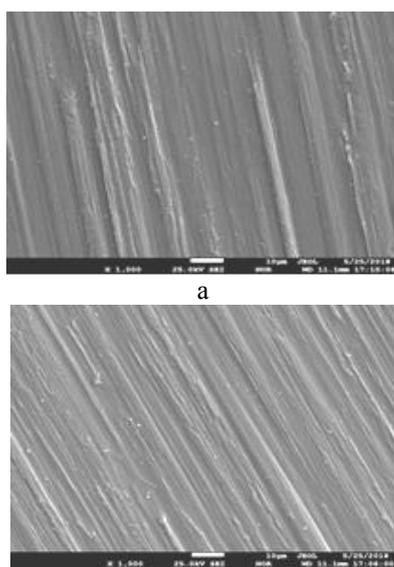
Рисунок 5 - Изменение с течением времени величины водородопроницаемости мембран из танталовой фольги в исходном состоянии и после нанесения слоя твердого раствора молибдена в тантале.



1 - температура; 2 - водородопроницаемость мембраны из Ta;
3 - водородопроницаемость мембраны из Ta, покрытого слоем Ta-8 мас.% W;
4 - водородопроницаемость мембраны из Ta, покрытого слоем Ta - 18 мас.% W

Рисунок 6 - Изменение с течением времени величины водородопроницаемости мембран из танталовой фольги в исходном состоянии и после нанесения слоя твердого раствора вольфрама в тантале.

После экспериментов на поверхности танталовых мембран обращенной в сторону газовой смеси, формировалась оксидная пленка, о чем свидетельствует изменение их цвета со светлого до темно серого с фиолетовым отливом. В большей степени это проявилось у мембран, покрытых слоем твердого раствора. Исследование структуры поверхности пленок после испытания мембран не выявило следов их отслоения и растрескивания, что говорит о высокой их адгезии и пластичности (рисунок 7).



а - Nb-40 мас.%Mo; б - Ta-18 мас.%W

Рисунок 7- Структура пленок твердых растворов после контакта мембран с водородом при 580°C

Определение величины дилатации мембран показало (таблица 2), что в большинстве случаев она находится в четкой зависимости от времени с момента контакта мембраны с водородсодержащей смесью и до прорыва. Чем больше время до прорыва мембраны тем меньше дилатация, что связано разрушением мембран из-за образующихся в результате ее расширения складок (рисунок 2). С увеличением водородопроницаемости мембран в большинстве случаев сокращается время до их прорыва и соответственно увеличивается дилатация. Поскольку сопоставляются идентичные мембраны то, это позволяет заключить, что водородопроницаемость их определяется процессами, развивающимися на их поверхности. Эти параметры у мембран из чистых тантала и ниобия при проведенной серии экспериментов разнятся не существенно. Наблюдаемое более существенное различие у однотипных мембран со слоем твердых растворов может быть объяснено только различием характеристик покрытий. Это позволяет заключить, что на стадии магнетронного распыления формируются пленки с несколько различающимися параметрами. Наиболее вероятной причиной этого является крайне высокая чувствительность тантала и ниобия к примесям азота и кислорода [24], которые не смотря на дополнительную очистку аргона от примесей могут в малых количествах попадать с ним в камеру магнетронного распыления.

Таблица 2 - Время до прорыва и дилатация мембран

Мембрана	Время до прорыва, мин	Среднее число складок	Дилатация, %
Ta чистый	19	4,5	2,3
	26:35	5,5	2,8
Nb чистый	14:27	5	2,5
Nb - 14 мас.% W	мгновенный	7,6	3,8
	31	5,2	2,6
	40	4,6	2,3
Nb - 30 мас.% W	30	4,66	2,3
	>120	3,75	1,9
Nb-15 мас.%Mo	мгновенный	12,2	6,1
	6:25	10,7	5,4
	7:30	7,3	3,7
	12:50	7,3	3,7
	12	8,8	4,4
Nb - 40 мас.% Mo	14:25	6,5	3,3
	85	4	2,0
Ta-10 мас.% W	12:48	4,3	2,2
	44:00	3,3	1,7
	60:14	4	2,0
	69:00	4,3	2,2
Ta - 18 мас.% W	6:40	2,5	1,3
	10:12	3,5	1,8
	37	3,25	1,6
Ta - 8 мас.%Mo	18,5	6,5	3,3
	46:58	5,25	2,6
	157	3,5	1,8
Ta - 25 мас.% Mo	58	4	2,0
	70	3,5	1,8

Выводы. Таким образом, показано, что напыление слоев NbMo, NbW, TaMo толщиной ~1 мкм позволяет увеличить максимальную водородопроницаемость мембран из ниобиевой и танталовой фольги толщиной 40 мкм. Наиболее существенное влияние на этот параметр оказывает легирование ниобия вольфрамом в количестве 14 мас.%. Этот эффект может быть объяснен как более развитой и чистой от оксидных пленок поверхностью осаждаемых пленок твердых растворов, так и ролью легирующих элементов при диссоциативной абсорбции. При контакте с водородсодержащей газовой смесью водородопроницаемость мембран после достижения максимального значения снижается. Степень снижения водородопроницаемости ниже у мембран со слоем более высоколегированного твердого раствора, что объясняется более высокой их коррозионной стойкостью. Поскольку известно,

что причинами деградации палладиевых каталитических пленок на поверхности мембран является их сегрегация и реакционная диффузия с образованием интерметаллидов, то для барьерных слоев более перспективны высоколегированные твердые растворы Nb - 30 мас. % W, Nb - 40 мас. % Mo и Ta - 25 мас. % Mo. Их применение позволит снизить влияние процессов окисления на поток водорода через мембрану в результате формирования дефекта в палладиевом слое. Ввиду низкой реакционной способности вольфрама и молибдена по отношению к палладию применение в качестве барьерных слоев твердых растворов более высоколегированных этими элементами позволит уменьшить взаимную диффузию с образованием промежуточных фаз.

Установлено, что дилатация и период работы до разрушения мембран со слоем твердого раствора существенно варьируется, что объясняется высоким влиянием примесей газов в составе используемого при магнетронном распылении аргона. Эти примеси, вероятно, кислород и азот осаждаются попутно с пленками твердых растворов при магнетронном распылении. Очевидно, что из-за сродства ниобия и тантала с этими газами наличие их малых примесей в пленках приводит к снижению величины водородопроницаемости мембраны в целом. Это свидетельствует о необходимости использования сверхчистого аргона при осаждении слоев твердых растворов на основе ниобия и тантала на поверхность мембран.

Работа выполнена в рамках гранта МОН РК № AP05130992 «Повышение ресурса работы композиционных водородопроницаемых мембран на основе ниобия и тантала».

При выполнении работы использовалось оборудование Национальной научной лаборатории коллективного пользования по приоритетному направлению «Технологии для углеводородного и горно-металлургического секторов и связанных с ними сервисных отраслей» АО ИМиО.

ЛИТЕРАТУРА

1 Dolan M.D. Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation // Journal of Membrane Science. – 2010. – V. 362. – P. 12–28. doi:10.1016/j.memsci.2010.06.068.

2 Sarker S., Chandra D. Hirsche M. and over. Developments in the Ni–Nb–Zr amorphous alloy membranes // Applied physics A. Materials

- Science&Processing. – 2016. – P. 122-168. DOI: 10.1007/s00339-016-9650-5.
- 3 H. Y. Ding, W. Zhang, S. I. Yamaura, K. F. Yao Hydrogen Permeable Nb-Based Amorphous Alloys with High Thermal Stability // *Materials Transactions*. – 2013. – V. 54, N 8. – P. 1330-1334. doi:10.2320/matertrans.MF201310.
- 4 Паничкин А.В., Дербисалин А.М., Мамаева А.А., Джумабеков Д.М., Имбарова А.Т. Водородопроницаемость мембран на основе фольг ниобия и тантала в атмосфере водорода технической чистоты // *Комплексное использование минерального сырья*. – 2017. – №3. – С.42-47.
- 5 Буснюк А.О., Ноткин М.Е., Григориади И.П., Алимов В.Н., Лившиц А.И. Термическая деградация палладиевого покрытия водородопроницаемых мембран из ниобия // *Журнал технической физики*. – 2010. – Т.80, вып. 1. – С. 117-124.
- 6 Young Suk Jo, Chan Hyun Lee, Seong Young Kong, Kwan-Young Lee, Chang Won Yoon, Suk Woo Nam, Jonghee Han Characterization of a Pd/Ta composite membrane and its application to a large scale high-purity hydrogen separation from mixed gas // *Separation and Purification Technology*. – 2018. – V. 200, – P. 221-229. doi.org/10.1016/j.seppur.2017.12.019.
- 7 Патент на полезную модель № 129416 РФ. Мембрана для выделения водорода из газовых смесей / Лившиц А. И., Ноткин М. Е., Алимов В. Н., Буснюк А. О. опубл. 11.09.2012.
- 8 Hatano Y., Ishiyama K., Homma H., Watanabe K. Improvement of high temperature stability of Pd coating on Nb by intermediate layer comprising NbC and Nb₂C // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – V. 446 - 447. – P. 539-542.
- 9 Hatano Y., Ishiyama K., Homma H., Watanabe K. Improvement in high temperature stability of Pd coating on Nb by Nb₂C intermediate layer // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2007. – V. 32. – P. 615-619.
- 10 US patent 6,214,090. Thermally tolerant multilayer metal membrane / R.C. Dye, R. Snow; Patented 10.04. 2001.
- 11 Karthikeyan A., Martindale C., Martin S.W., Preparation and characterization of new proton conducting chalcogenide glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2004. – V. 349. – P. 215-222.
- 12 Nozaki T., Hatano Y. Hydrogen permeation through a Pd/Ta composite membrane with a HfN intermediate layer // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V 38. I 27. – P. 11983-11987. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.012.
- 13 Alimov V.N., Busnyuk A.O., Notkin M.E., Peredistov E.Yu., A.I. Livshits Substitutional V-Pd alloys for the membranes permeable to hydrogen: Hydrogen solubility at 150-400 °C // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – 39. – P. 19682-19690.
- 14 Dolan M.D., Song G., McLennan K.G., Kellam M.E., Liang D. The effect of Ti on the microstructure, hydrogen absorption and diffusivity of V–Ni alloy membranes // *Journal of Membrane Science*. – 2012. – V. 415–416. – P. 320-327.
- 15 Dolan M.D., Lennan K.G. Mc, Song G., Liang D., Kellam M.E. The effect of Ti on hydrogen absorption and diffusivity in V–Ti–Al alloy membranes // *Journal of Membrane Science*. – 2013. – V. 446. – P. 405-409. doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.003;
- 16 Kwang Hee, Kim Hyeon, Cheol Park, Jaeho Lee Eunseog, Cho Sang, Mock Lee. Vanadium alloy membranes for high hydrogen permeability and suppressed hydrogen embrittlement // *Scripta Materialia*. – 2013. – V. 68, I. 11. – P. 905-908. doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.02.028.
- 17 Kozhakhmetov S., Sidorov N., Piven V., Sipatov I., Gabis I., Arinov B. Alloys based on Group 5 metals for hydrogen purification membranes // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 645, S.1. – P. S36-S40 doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.242.
- 18 Erhu Yan, Haoran Huang, Ruonan Min, Ping Zhao, R. Devesh, K.Misra, Pengru Huang, Fen Xu, Lixian Sun Effect of Pd overlayer and mixed gases on hydrogen permeation of Pd/Nb₃₀Hf₃₅Co₃₅/Pd composite membranes // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – V. 43, I. 31. – P. 14466-14477.
- 19 US patent 8,728,199 B2. Hydrogen separation membrane and method for separating hydrogen. / Hideto Kurokawa, Takummi Nishii, Yoshinori Shirasaki; Patented 20.05. 2014.
- 20 Zhang G.X., Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y., Morinaga M. Alloying effects of Ru and W on hydrogen diffusivity during hydrogen permeation through Nb-based hydrogen permeable membranes // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35, I. 3. – P. 1245-1249. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.066.
- 21 Suzuki A., Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y., Murata Y. Analysis of hydrogen mobility in Nb-based alloy membranes in view of new description of hydrogen permeability based on hydrogen chemical potential // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 645, S. 1. – P. S107-S111.
- 22 Panichkin A.V., Kenzhaliyev B.K., Dербисалин А.М., Мамаева А.А., Дзхумабеков Д.М. Hydrogen permeable membranes based on niobium foils coated with layer of tungsten and molybdenum in niobium solid solution characteristics research // 2nd International Symposium on Mechanical Engineering and Material Science (ISMEMS 2017). *Advances in Engineering Research*. – 2017. – V. 134. – P. 38-41.
- 23 Panichkin A.V., Dербисалин А.М., Имбарова А.Т., Дзхумабеков Д.М., Алибеков Zh.Zh. Improvement of methodology and equipment for determination of hydrogen performance of thin flat metallic membranes // *Complex use of mineral resources*. – 2017. – №2. – P. 46-53.
- 24 Eswara N. Prasad R., Wanhill J. H. Aerospace Materials and Material Technologies. // *Aerospace Materials* – 2017. – V. 1. – 594 p.

REFERENCES

- 1 Dolan M.D. Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation. *Journal of Membrane Science*. **2010**. 362. 12-28. (in Eng).
- 2 Sarker S., Chandra D. Hirsche M. and over. Developments in the Ni–Nb–Zr amorphous alloy membranes. *Applied physics A. Materials Science&Processing*. **2016**. 122-168. 168 DOI: 10.1007/s00339-016-9650-5. (in Eng.).
- 3 Ding H. Y., Zhang W., Yamaura S. I., Yao K. F. Hydrogen Permeable Nb-Based Amorphous Alloys with High Thermal Stability *Materials Transactions*. **2013**. 54. 8. 1330 - 1334. doi:10.2320/matertrans.MF201310. (in Eng).
- 4 Panichkin AV, Derbisalin A.M., Mamaeva A.A., Dzhumabekov D.M., Imbarova A.T. *Vodorodopronitsayemost' membran na osnove fol'g niobiya i tantala v atmosfere vodoroda tekhnicheskoy chistoty*. (Hydrogen permeability of membranes based on niobium and tantalum foils in a hydrogen atmosphere of technical purity). *Kompleksnoye ispol'zovaniye mineral'nogo syr'ya=Complex use of mineral resources*. **2017** 3. 42-47. (in Russ.).
- 5 Busnyuk A.O., Notkin M.E., Grigoriadi I.P., Alimov V.N., Livshits A.I. *Termicheskaya degradatsiya palladiyevogo pokrytiya vodorodopronitsayemykh membran iz niobiya*. (Thermal degradation of the palladium coating of hydrogen permeable membranes from niobium). *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki=Journal of Technical Physics*. **2010**. 80(1). 117-124. (in Russ.).
- 6 Young Suk Jo , Chan Hyun Lee , Seong Young Kong , Kwan-Young Lee, Chang Won Yoon , Suk Woo Nam , Jonghee Han. Characterization of a Pd/Ta composite membrane and its application to a large scale high-purity hydrogen separation from mixed gas. *Separation and Purification Technology*. **2018**. 200. 221-229. (in Eng).
- 7 *Patent na poleznyuyu model' № 129416 RF* (Patent for utility model No. 129416 RF) *Membrana dlya vydeleniya vodoroda iz gazovykh smesey*. (Membrane for the separation of hydrogen from gas mixtures). Livshits AI, Notkin M. Ye., Alimov VN, Busnyuk A. O .; Opubl. 11/09/2012. (published 11/09/2012). (in Russ.).
- 8 Hatano Y., Ishiyama K., Homma H., Watanabe K. Improvement of high temperature stability of Pd coating on Nb by intermediate layer comprising NbC and Nb₂C. *Journal of Alloys and Compounds*. **2007**. 446 - 447. 539-542. (in Eng).
- 9 Hatano Y., Ishiyama K., Homma H., Watanabe K. Improvement in high temperature stability of Pd coating on Nb by Nb₂C intermediate layer. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2007**. 32. 615-619. (in Eng).
- 10 Patent 6,214,090 US. Thermally tolerant multilayer metal membrane. R.C. Dye, R. Snow; published 10.04. **2001**. (in Eng).
- 11 Karthikeyan A., Martindale C., Martin S.W., Preparation and characterization of new proton conducting chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **2004**. 349. 215-222. (in Eng).
- 12 Nozaki T., Hatano Y. Hydrogen permeation through a Pd/Ta composite membrane with a HfN intermediate layer. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2013**. 38, 27. 11983-11987. (in Eng).
- 13 Alimov V.N., Busnyuk A.O., Notkin M.E., Peredistov E.Yu., Livshits Substitutional A.I. V-Pd alloys for the membranes permeable to hydrogen: Hydrogen solubility at 150-400 °C. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2014**. 39. 19682-19690. (in Eng).
- 14.Dolan M.D, Song G., McLennan K.G., Kellam M.E., Liang D. The effect of Ti on the microstructure, hydrogen absorption and diffusivity of V–Ni alloy membranes. *Journal of Membrane Science*. **2012**. 415–416. 320-327. (in Eng).
- 15 Dolan M.D., McLennan K.G., Song G., Liang D., Kellam M.E. The effect of Ti on hydrogen absorption and diffusivity in V–Ti–Al alloy membranes. *Journal of Membrane Science*. **2013**. 446. 405-409. (in Eng).
- 16 Kwang Hee, Kim Hyeon, Cheol Park, Jaeho Lee Eunseog, Cho Sang, Mock Lee. Vanadium alloy membranes for high hydrogen permeability and suppressed hydrogen embrittlement. *Scripta Materialia*. **2013**. 68, 11. 905-908. (in Eng).
- 17 Kozhakhmetov S., Sidorov N., Piven V., Sipatov I., Gabis I., Arinov B. Alloys based on Group 5 metals for hydrogen purification membranes. *Journal of Alloys and Compounds*. **2015**. 645, 1. 36-40. (in Eng).
- 18 Erhu Yan, Haoran Huang, Ruonan Min, Ping Zhao, Devesh R., Misra K., Pengru Huang, Fen Xu, Lixian Sun. Effect of Pd overlayer and mixed gases on hydrogen permeation of Pd/Nb₃₀Hf₃₅Co₃₅/Pd composite membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2018**. 43,31. 14466-14477. (in Eng).
- 19 US patent 8,728,199 B2. Hydrogen separation membrane and method for separating hydrogen. Hideto Kurokawa, Takummi Nishii, Yoshinori Shirasaki; *Patented* 20.05. **2014**. (in Eng).
- 20 Zhang G.X, Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y., Morinaga M. Alloying effects of Ru and W on hydrogen diffusivity during hydrogen permeation through Nb-based hydrogen permeable membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2010**. 35, 3. 1245-1249. (in Eng).
- 21 Suzuki A., Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y., Murata Y. Analysis of hydrogen mobility in Nb-based alloy membranes in view of new description of hydrogen permeability based on hydrogen chemical potential. *Journal of Alloys and Compounds*. **2015**. 645, 1. 107-111. (in Eng).
- 22 Panichkin A.V., Kenzhaliyev B.K., Derbisalin A.M., Mamayeva A.A., Dzhumabekov D.M. Hydrogen permeable membranes based on niobium foils coated with layer of tungsten and molybdenum in niobium solid solution characteristics research. *Advances in Engineering Research. 2nd International Symposium on Mechanical Engineering and Material Science*. **2018**. 134. 38-41. (in Eng).

23 Panichkin A.V., Derbissalin A.M., Imbarova A.T., Dzhumabekov D.M., Alibekov Zh.Zh. Improvement of methodology and equipment for determination of hydrogen performance of thin flat metallic membranes.

Complex use of mineral resources. **2017**. 2. 46-53. (in Eng).

24 Eswara Prasad N., Wanhill R. J. H. *Aerospace Materials and Material Technologies: Aerospace Materials*. Springer. **2017**. 1. 594. (in Eng).

A. B. ПАНИЧКИН¹, А. А. МАМАЕВА¹, А. М. ДЕРБИСАЛИН^{1,2}, А. К. КЕНЖЕГУЛОВ^{1,2}, А. Т. ИМБАРОВА¹

¹Металлургия және кен байыту институты, Алматы, Қазақстан, *e.mail: abpanichkin@mail.ru

²Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан

НИОБИ ЖӘНЕ ТАНТАЛ НЕГІЗІНДЕГІ СУТЕГІӨТКІЗГІШТІ МЕМБРАНАНЫҢ СИПАТТАМАЛАРЫНА БЕТІНЕ ТОЗАҢДАНДЫРЫЛҒАН ҚАТТЫ ЕРІТІНДІЛЕРДІҢ ҚҰРАМЫНЫҢ ӘСЕРІ.

Түйіндеме. Жұмыста, қалыңдығы 40 мкм, бір жағынан қатты ерітіндімен жағылған қабаты бар NbMo, NbW және TaMo, TaW сәйкесінше ниоби және тантал фольгаларының сутегіөткізгіштігі мен мембраналардың кеңеюін өлшеу нәтижелері келтірілген. 1/5 қатынаста техникалық таза аргон газ қоспасы және сутегі қосылып, 500 кПа артық қысымда, 580-585 °C орта шама аралығында және оның біртіндеп төмендеуімен циклдік тербелістер температура жағдайында өлшеу жүргізілді. Таза ниоби және тантал мембраналарымен салыстырғанда, ~ 1 мкм қалыңдықтағы NbMo, NbW, TaMo қабаттарымен тозаңдандыру мембраналардың максималды сутегіөткізгіштігін көрсетеді. Бұл параметрге ниобиді 14 мас.% көлемде вольфраммен легірлеу маңызы зор. Бұл құбылыс, неғұрлым дамыған және отырғызылатын қатты ерітіндінің беті оксидті пленкадан таза, сондай-ақ диссоциативті абсорбция кезінде легірлеуші элементтің маңыздылығымен түсіндіріледі. Мембрананың сутегіөткізгіштігі максималды мәнге жеткенде төмендейді. Қабаттары қатты ерітіндімен жоғары легірленген мембраналардың сутегіөткізгіштігінің төмендеу дәрежесі, олардың коррозияға тұрақтылығының жоғары болуымен сипатталады. Көрсетілгендей, бұл кеңею және мембрана жұмысының бұзылуына дейін тантал мен ниобий мембраналардың айырмашылығына қарай қатты ерітінділі қабаты бойынша мембраналардың айтарлықтай өзгеріп отыруымен және магнетронды шашырату кезінде аргонның құрамындағы газ қоспасының жоғары әсер етуімен байқалған. Бұл ниобий және танталдың азот және кислород сияқты газдармен ұқсастығы, олардың аз қоспасы қабаттағы сутегіөткізгішті төмендетуімен сипатталады. Жүргізілген зерттеулер негізінде жоғары легірленген қатты ерітінділер Nb - 30 мас.%, W, Nb - 40 мас.%, Mo және Ta - 25 мас.%. Mo материал ретінде палладий каталитикалық қабаттан ниобий және тантал мембраналарын бөлу үшін, оның бетіне барьерлік қабаттарды тұндыру үшін көрсетілген қағидағи пайдалану мүмкіндігі көрсетілген.

Түйін сөздер: композиттік мембрана, ниобий, тантал, қатты ерітінді, жабу, сутегі өткізгіштігі, кеңейту

A.V. PANICHKIN¹, A.A. MAMAIEVA¹, A.M. DERBISALIN^{1,2}, A.K. KENZHEGULOV^{1,2}, A.T. IMBAROVA¹

¹Institute of Metallurgy and Enrichment, Kazakhstan, Almaty, * e-mail: abpanichkin@mail.ru

²Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev, Kazakhstan, Almaty

THE INFLUENCE OF SOLID SOLUTIONS COMPOUND ON THE HYDROGEN PERMEABLE MEMBRANES CHARACTERISTICS FROM NIOBIUM AND TANTALUM APPLIED ABOVE FILMS

Abstract. The paper presents the results of hydrogen permeability measuring and membranes dilatation from niobium and tantalum foils of 40 μm thickness, one side covered with a layer of NbMo, NbW and TaMo, TaW solid solution, respectively. The measurements are provided at the argon gas mixture contact with hydrogen of technical purity in 1/5 ratio at 500 kPa under cyclic temperature change conditions with a gradual decrease in its average value from 580-585 °C. NbMo, NbW, TaMo layers sputtering with a ~ 1 μm thickness is established to increase the maximum hydrogen permeability of membranes in comparison with the pure niobium and tantalum membranes. The most significant effect on this parameter is due to doping with tungsten niobium in an amount of 14 wt%. This effect can be explained as the more developed and pure from oxide films surface of deposited by films solid solutions, so the role of doping elements in dissociative absorption. The hydrogen permeability of membranes after reaching the maximum value is reduced. The reduction degree in hydrogen permeability is lower for membranes with a layer of a higher-doped solid solution, which is explained by their higher corrosion resistance. The dilatation and the operation period before the membranes destruction with a layer of solid solution is established to vary significantly in contrast to tantalum and niobium membranes, which is explained by the high influence of gas impurities in the argon composition which is used in magnetron sputtering. This is explained by the affinity of niobium and tantalum with such gases as oxygen and nitrogen, the presence of their small impurities in the films leads to a decrease in the hydrogen permeability of the membrane as a whole. Based on the provided studies, the possibility to use high-doped solid solutions of Nb-30 wt.% W, Nb-40 wt.% Mo and Ta-25 wt.% Mo as materials for depositing barrier layers on the surface of tantalum and niobium membranes for separation them from the palladium catalyst layer was crucially established.

Key words: composite membrane, niobium, tantalum, solid solution, coating, hydrogen permeability, dilatation

Поступила 22.08.2018