

УДК 538.911

**Влияние содержания Nb на структуру и функциональные свойства  
нового многокомпонентного сплава Nb-Ni-Ti-Zr-Co для применения в мембранах  
очистки и разделения водорода**

К.С. Гусев, Ж.Г. Забанов

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Е.Б. Кашкаров  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050  
E-mail: [ksg11@tpu.ru](mailto:ksg11@tpu.ru)

**Influence of Nb content on structure and functional properties of a novel multicomponent  
alloy Nb-Ni-Ti-Zr-Co for hydrogen purification and separation membranes**

K.S. Gusev, Z.G. Zabanov

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. E.B. Kashkarov  
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050  
E-mail: [ksg11@tpu.ru](mailto:ksg11@tpu.ru)

**Abstract.** *In this work new multicomponent Nb–Ni–Ti–Zr–Co alloys were synthesized. There were made one equimolar alloy ( $Nb_{20}Ni_{20}Ti_{20}Zr_{20}Co_{20}$ ) and two non-equimolar alloys with low and high Nb content ( $Nb_{15}Ni_{20}Ti_{15}Zr_{30}Co_{20}$  and  $Nb_{74}Ni_6Ti_9Zr_5Co_6$  respectively). It was observed that equimolar alloy consisted only BCC phases such as BCC-(Nb, Ni, Ti, Zr, Co) and BCC-Nb(Ni, Ti, Zr, Co).  $Nb_{20}Ni_{20}Ti_{20}Zr_{20}Co_{20}$  alloy had the highest concentration of equimolar phase (84 vol. %) and  $Nb_{74}Ni_6Ti_9Zr_5Co_6$  alloy had the highest concentration of Nb-rich BCC phase (95 vol. %). It was shown that alloy with low Nb content and equimolar alloy demonstrated high hydrogen permeability at 400 °C. Also, alloys had high resistance to hydrogen embrittlement, while high Nb content alloys are strongly susceptible to embrittlement. Thus,  $Nb_{15}Ni_{20}Ti_{15}Zr_{30}Co_{20}$  and  $Nb_{20}Ni_{20}Ti_{20}Zr_{20}Co_{20}$  are promising alloys for hydrogen purification membranes.*

**Key words:** *multicomponent alloys, high-entropy alloys, hydrogen separation membranes, hydrogen permeability*

### **Введение**

Применение мембранных технологий в области процессов очистки и разделения водорода интенсивно изучается в последние три десятилетия в связи с бурным развитием водородной энергетики [1]. В частности, мембраны на основе палладия с гранцентрированной кубической решёткой (ГЦК) вызывают значительный интерес благодаря высокой водородной проницаемости и селективности, так как обладают способностью диссоциировать и растворять молекулярный водород. Однако ввиду высокой стоимости Pd учёные развивают направление создания новых, альтернативных и эффективных мембран для очистки и разделения водорода. Учитывая низкую стоимость и более высокую водородную проницаемость, металлы группы V, такие как ванадий (V), ниобий (Nb) и тантал (Ta) с более открытой ОЦК решёткой, привлекли к себе значительное внимание. Высокоэнтропийный сплав (ВЭС) NbNiTiCoZr был выбран для испытания на водородопроницаемость. Этот высокоэнтропийный сплав имеет 2 (ОЦК) решетки. Изучение водородопроницаемости этого сплава поможет в создании мембраны с высокой проницаемостью и высокой стойкостью к водородному охрупчиванию.

### **Экспериментальная часть**

Для проведения экспериментальной части были изготовлены многокомпонентные сплавы из металлических порошков Nb, Ni, Ti, Zr, Co (чистота >99,5 %), которые смешивались в шаровой мельнице AGO-2 (Новосибирск, Россия) до получения однородного распределения

частиц. Были получены три серии порошков эквимолярного ( $Nb_{20}Ni_{20}Ti_{20}Zr_{20}Co_{20}$ ) и неэквимолярных ( $Nb_{15}Ni_{20}Ti_{15}Zr_{30}Co_{20}$  и  $Nb_{74}Ni_6Ti_9Zr_5Co_6$ ) составов. Смешанные порошки прессовались холодным статическим одноосным методом при давлении 90 МПа в закрытой пресс-форме. Сплавы получали дуговым плавлением спрессованных порошков на водоохлаждаемом медном тигле в атмосфере аргона. Плавление проводилось пятикратно. Затем синтезированные сплавы отжигались в вакууме при температуре 800 °С в течение 10 ч. После отжига сплавы разрезались на диски диаметром 10 мм и толщиной 0,7 мм. Далее образцы шлифовались и полировались на SiC-бумаге с размером зерна до 1 мкм.

## Результаты

На рис. 1 приведены дифрактограммы синтезированных многокомпонентных сплавов после отжига. Было установлено, что сплав  $Nb_{15}Ni_{20}Ti_{15}Zr_{30}Co_{20}$  состоит из эквимолярной ОЦК фазы (Nb, Ni, Ti, Zr, Co) и Nb-богатой ОЦК фазы Nb(Ni, Ti, Zr, Co) с постоянными решетки 3,126 и 3,293 Å соответственно. Наблюдались также вторичные фазы, такие как Ni(Ti, Zr) с постоянной решетки 3,031 Å и CoZr с постоянной решетки 3,214 Å (рис. 1, а). Для эквимолярного  $Nb_{20}Ni_{20}Ti_{20}Zr_{20}Co_{20}$  сплава были обнаружены только две ОЦК фазы – (Nb, Ni, Ti, Zr, Co) и Nb(Ni, Ti, Zr, Co) (рис. 1, б). Рассчитанные постоянные решетки для ОЦК фаз в данном сплаве составили 3,089 и 3,299 Å, соответственно. Как видно, постоянная решетки для фазы (Nb, Ni, Ti, Zr, Co) в эквимолярном ВЭС заметно меньше, чем для сплава  $Nb_{15}Ni_{20}Ti_{15}Zr_{30}Co_{20}$ . Это может быть обусловлено различием атомного радиуса Zr по сравнению с атомными радиусами других элементов. Для сплава с высоким содержанием Nb ( $Nb_{74}Ni_6Ti_9Zr_5Co_6$ ) наблюдались интенсивные рефлексы ОЦК фазы, богатой Nb, с постоянной решетки 3,291 Å и очень низкое содержание эквимолярной фазы с постоянной решетки 3,054 Å (рис. 1, в). Для данного образца постоянная решетки фазы (Nb, Ni, Ti, Zr, Co) была наименьшей среди рассматриваемых фаз из-за низкого содержания Zr. Кроме того, наблюдался слабо выраженный рефлекс фазы CoZr с постоянной решетки 3,165 Å.

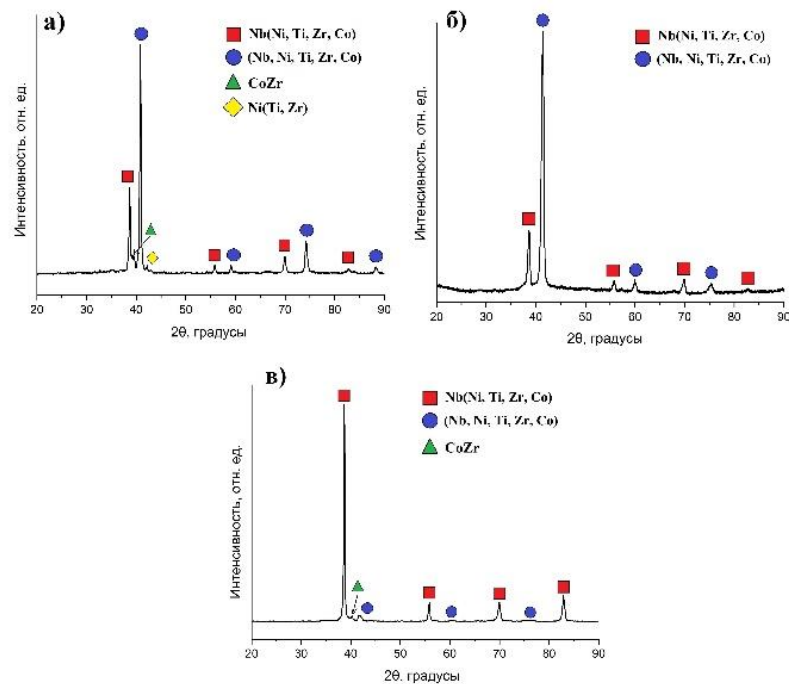


Рис. 1. Дифрактограммы многокомпонентных сплавов после отжига: (а)  $Nb_{15}Ni_{20}Ti_{15}Zr_{30}Co_{20}$ , (б)  $Nb_{20}Ni_{20}Ti_{20}Zr_{20}Co_{20}$ , (в)  $Nb_{74}Ni_6Ti_9Zr_5Co_6$

В таблице 1 приведены значения водородной проницаемости при 400 °С для синтезированных многокомпонентных сплавов Nb-Ni-Ti-Zr-Co. Как можно видеть, как  $Nb_{15}Ni_{20}Ti_{15}Zr_{30}Co_{20}$ , так и  $Nb_{20}Ni_{20}Ti_{20}Zr_{20}Co_{20}$  демонстрируют высокую водородную

проницаемость. Наибольшая проницаемость  $1,05 \cdot 10^{-8}$  моль $\text{H}_2\text{m}^{-1}\text{c}^{-1}\text{Па}^{-0,5}$  наблюдалась для эквимолярного ВЭС. Для сплава  $\text{Nb}_{74}\text{Ni}_6\text{Ti}_9\text{Zr}_5\text{Co}_6$  водородная проницаемость не была измерена ввиду его хрупкого разрушения в процессе испытаний на проницаемость, что, вероятно, связано с большой концентрацией фазы, богатой Nb, которая сильно подвержена водородному охрупчиванию. Таким образом, многокомпонентные сплавы Nb-Ni-Ti-Zr-Co с высоким содержанием Nb демонстрируют хрупкое разрушение при испытаниях на водородную проницаемость и не рекомендуются для использования в качестве мембранных материалов.

Как  $\text{Nb}_{15}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{30}\text{Co}_{20}$ , так и  $\text{Nb}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Co}_{20}$  демонстрируют высокую водородную проницаемость, которая определяется их фазовым составом и микроструктурой. Эти факторы оказывают сильное влияние на предел растворимости и диффузию водорода в кристаллической решетке. Высокая проницаемость Nb и его сплавов объясняется высокой растворимостью водорода в нём. Таким образом, образование Nb-богатой фазы с большим параметром решетки может обеспечить повышение предела растворимости водорода в многокомпонентных сплавах. Действительно, с увеличением содержания Nb в сплавах растворимость водорода возрастает с 0,11 до 0,25 масс. % (табл. 1). Однако рентгеноструктурный анализ показал, что в сплаве  $\text{Nb}_{15}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{30}\text{Co}_{20}$  доля фазы, богатой Nb, выше по сравнению с эквимолярным сплавом. Тем не менее, разница в растворимости водорода не является существенной и может быть обусловлена наличием вторичных фаз в сплаве с низким содержанием Nb, а также особенностями микроструктуры и элементного состава фаз. Мелкозернистая микроструктура образующихся эквимолярного сплава и сплава с низким содержанием ниобия также должна оказывать положительное влияние на их водородную проницаемость.

Таблица 1

*Водородная растворимость, проницаемость и пластичность синтезированных многокомпонентных сплавов*

Образец	Водородная проницаемость при 400 °С, $10^{-8}$ моль $\text{H}_2\text{m}^{-1}\text{c}^{-1}\text{Па}^{-0,5}$	Пластичность
$\text{Nb}_{15}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{30}\text{Co}_{20}$	0,98	Пластичный
$\text{Nb}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Co}_{20}$	1,05	Пластичный
$\text{Nb}_{74}\text{Ni}_6\text{Ti}_9\text{Zr}_5\text{Co}_6$	–	Хрупкий

### Заключение

Синтезированные сплавы  $\text{Nb}_{15}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{30}\text{Co}_{20}$  и  $\text{Nb}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Co}_{20}$  демонстрируют высокую водородную проницаемость при 400 °С (0,98 и  $1,05 \cdot 10^{-8}$  моль $\text{H}_2\text{m}^{-1}\text{c}^{-1}\text{Па}^{-0,5}$ , соответственно), которая сопоставима с водородной проницаемостью чистого Pd при этой же температуре, что определяется их фазовым составом и микроструктурой. Также данные сплавы не подверглись водородному охрупчиванию спустя 3 цикла испытаний, что нельзя сказать про сплавы с высоким содержанием Nb. Таким образом, можно полагать, что многокомпонентные сплавы являются многообещающими кандидатами для мембран разделения и очистки водорода.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания в рамках научного проекта № FSWW-2024-0001.*

### Список литературы

1. Lu G.Q., Diniz da Costa J.C., Duke M., Giessler S., Socolow R., Williams R.H., Kreutz T. Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective // Journal of colloid and interface science. – 2007. – Vol. 314, № 2. – P. 589–603.