

УДК 669.017.15

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И ВОДОРОДНАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ Nb-СОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ

© 2026 г. К. С. Гусев^{a,*}, Т. Л. Мурашкина^a, Е. Б. Кашкаров^{a,**}

^aНациональный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050 Россия

*e-mail: ksg11@tpu.ru

**e-mail: egor_kashkarov@mail.ru

Поступила в редакцию 27.12.2025 г.

После доработки 24.03.2026 г.

Принята к публикации 26.03.2026 г.

Получены новые Nb-содержащие многокомпонентные сплавы NbNiCoTiZr, NbNiCoTiZr_{0.5}V_{0.5}, NbNiCoTiV, NbNiCoTiTa, NbNiCoZrV и NbTaVTiZr. Слитки массой 40 грамм были синтезированы из металлических порошков методом дуговой плавки в атмосфере аргона. Мембраны диаметром 9.2 мм и толщиной 0.7 мм были получены методом электроэрозионной резки. Фазовый состав, микроструктура и элементный состав были проанализированы методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии соответственно. Установлено, что замещение гидридообразующих элементов (Ti, Zr) на V в системе NbNiCoTiZr приводит к образованию многофазных систем. Также было обнаружено, что данные сплавы являются хрупкими и разрушаются под действием потока водорода при давлении 1 бар в то время, как сплавы NbNiCoTiZr и NbTaVTiZr являются пластичными и сохраняют свою целостность на протяжении всего времени испытаний на водородную проницаемость при температурах 350–550°C. Показано, что в данном диапазоне температур сплав NbTaVTiZr имеет большие значения водородной проницаемости, которые повышаются при увеличении температуры до 5.9×10^{-9} моль H₂·м⁻¹·с⁻¹·Па^{-0.5}, в то время как у сплава NbNiCoTiZr значения водородной проницаемости понижаются ввиду высокой растворимости водорода в Nb-обогащенной фазе.

Ключевые слова: водородная проницаемость, металлические мембраны, очистка водорода, высокоэнтропийные сплавы, дуговая плавка, многокомпонентные сплавы, микротвердость, растровая электронная микроскопия, функциональные материалы, рентгеновская дифракция.

DOI: 10.7868/S3034573126080076

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует необходимость перехода к устойчивой экологичной энергетической системе. Одна из таких версий — это переход к водородной энергетике [1]. Водород считается самым чистым энергоносителем, который может быть получен из возобновляемых источников и способен уменьшить количество вредных выбросов в атмосферу [2].

Спрос на водород в последние годы постоянно растет, что послужило стимулом для исследова-

ний в области совершенствования методов производства, выделения и очистки водорода [3, 4]. При производстве водорода, особенно при использовании термохимических методов, образуется множество побочных продуктов [5]. Поэтому отделение водорода от других газов является важным этапом процесса его производства [6]. Водород можно очистить с помощью нескольких методов, таких как адсорбция под давлением, криогенная дистилляция или с помощью мембран. Процессы адсорбции под давлением и криогенной дистилляции являются коммерчески доступными мето-

дами разделения, однако они довольно энергоемки и требуют больших объемов производств [7]. Поэтому мембранные процессы считаются одной из наиболее перспективных технологий производства высокочистого водорода [8]. Они могут рассматриваться как альтернатива адсорбции под давлением и криогенной дистилляции в зависимости от чистоты и масштабов производства [9]. Кроме того, процессы мембранного разделения потребляют меньше энергии и могут работать непрерывно [10].

Для разработки мембран, подходящих для разделения и очистки водорода, активно исследовался палладий и его сплавы. Сплавы на основе палладия имеют высокие значения водородной проницаемости и селективность из-за их способности диссоциировать молекулярный водород [11–14]. Однако ввиду ограниченности палладия и, соответственно, его высокой стоимости, активно проводятся исследования, направленные на поиск альтернативных материалов.

Благодаря низкой стоимости и высокой водородной проницаемости большое внимание привлекают металлы пятой группы, такие как ванадий (V), ниобий (Nb) и тантал (Ta) с объемно-центрированной кубической (ОЦК) решеткой [15–20]. Однако эти металлы обладают низкой сопротивляемостью к водородному охрупчиванию из-за высокой растворимости водорода, что сильно сказывается на возможности их применения в качестве мембранных материалов в промышленности [18–23].

В настоящее время разрабатываются многокомпонентные сплавы на основе элементов пятой группы [24, 25]. Известно, что состав сплавов существенно влияет на их водородную проницаемость и стойкость к водородному охрупчиванию [26]. Было показано, что сплавы на основе Nb с такими легирующими элементами, как Ti, Ni, Co, Zr, Hf, W, Mo, Cu или их комбинацией, могут обладать высокой стойкостью к водородному охрупчиванию [27–31]. Также было показано, что фаза TiNi может предотвратить образование гидридов в ОЦК-фазе, обогащенной ниобием [32]. Никель также может способствовать каталитической диссоциации водорода на поверхности и уменьшать его сорбцию [33]. Присутствие Ti и Zr в сплавах на основе Nb повышает их термическую стабильность и водородную сорбцию, но может снижать стойкость к водородному охрупчиванию [25, 32]. Добавление Co, напротив, повышает стойкость к водородному охрупчиванию сплава Ni–Nb–Zr–Co [29]. Поэтому Nb-содержащие

многокомпонентные сплавы имеют большой потенциал для создания высокопроницаемых и стабильных мембранных материалов [34, 35]. Таким образом, целью данной работы является установление закономерностей влияния элементного состава на структурно-фазовое состояние и водородную проницаемость многокомпонентных сплавов в качестве водородопроницаемых мембран.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Металлические порошки Nb, Ni, Ti, Zr, Co, V и Ta (чистота > 99.5%) смешивались в шаровой мельнице АГО-2 (Новосибирск, Россия) до получения однородного распределения частиц. Порошки перемешивались при скорости вращения 200 об./мин в течение 1 ч. Были получены следующие составы: NbNiCoTiZr, NbNiCoTiZr_{0.5}V_{0.5}, NbNiCoTiV, NbNiCoTiTa, NbNiCoZrV и NbTaVTiZr. Смешанные порошки прессовали холодным статическим одноосным методом при давлении 50 МПа в закрытой пресс-форме. Сплавы изготавливались методом дугового плавления спрессованных порошков на водоохлаждаемом медном тигле в атмосфере аргона. Плавление каждого состава проводилось не менее пяти раз. Затем синтезированные сплавы отжигали в вакууме при 1200°C в течение 10 ч. Полученные сплавы были нарезаны на диски диаметром 9.2 мм и толщиной 0.7 мм, далее подвергались шлифованию и полировке с помощью SiC-бумаги. После подготовки поверхности тонкий слой Pd (~100 нм) был нанесен на поверхность сплавов методом магнетронного распыления для повышения их каталитической активности во время испытаний на водородную проницаемость [36, 37].

Анализ фазового состава синтезированных сплавов был произведен с помощью рентгеновской дифракции на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Киото, Япония) с использованием CuK_α -излучения (длина волны 1.5410 Å) при 40 кВ и 30 мА в геометрии Брэгга–Брентано. Фазы идентифицировались с помощью базы данных PDF4+ 2021 и программного обеспечения Sieve (ICDD, Newtown, PA, USA). Микроструктура и элементный состав образцов были проанализированы методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Vega 3 (Tescan, Брно, Чехия), оснащенный приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Микротвердость образцов измерялась по методу Виккерса. Нагрузка при индентирова-

нии составляла 100 г. В работе приведены средние значения не менее 10 измерений.

Измерения водородной проницаемости и растворимости проводились на установке по водородной проницаемости GPM-10 (ТПУ, Томск). Для определения водородной проницаемости использовалась специальная проницаемая ячейка, в которую были помещены образец и медная прокладка [38]. Эксперимент начинался после проверки герметичности системы. Перед началом экспериментов камера откачивалась до остаточного давления 10^{-3} Па с обеих сторон образца. Образец нагревался до температуры 350–550°C со скоростью нагрева 6°C/мин. При достижении необходимой температуры с одной стороны образца подавался водород (1 бар).

Поток (Φ) рассчитывался по разнице в количестве газа, прошедшего через зону образца за определенный промежуток времени по формуле (1):

$$\Phi = \frac{n_1 - n_2}{tS}, \quad (1)$$

где n_1 — начальная концентрация газа (моль), n_2 — конечная концентрация газа (моль), t — время (с), S — площадь активной поверхности образца (м^2).

Водородная проницаемость J рассчитывалась по следующему выражению (2):

$$J = \Phi \frac{d}{\Delta P^{0.5}}, \quad (2)$$

где d — толщина образцов (м), ΔP — разность давлений (Па).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены дифрактограммы синтезированных многокомпонентных сплавов после отжига при температуре 1200°C в течение 10 ч. Было установлено, что сплав NbNiCoTiZr (рис. 1а) состоит из Nb-обогащенной ОЦК-фазы ($Im\bar{3}m$) и примитивной кубической фазы ($Pm\bar{3}m$). Помимо этого, был обнаружен рефлекс интерметаллидной тетрагональной фазы ($I4/m$). Было установлено, что при добавлении V в первую систему, сплав NbNiCoTiZr_{0.5}V_{0.5} (рис. 1б) представляет собой многофазную систему, состоящую в основном из гексагональной фазы Лавеса C14 ($P6_3/mmc$), и набора кубических фаз: фазы Лавеса C15 ($Fd\bar{3}m$), ОЦК-фазы ($Im\bar{3}m$), гранецентрированной кубической (ГЦК) фазы ($Fm\bar{3}m$) и примитивной кубической фазы ($Pm\bar{3}m$). Было обнаружено, что при полном замещении

Zr на V в системе NbNiCoTiZr сплав NbNiCoTiV (рис. 1в) имеет интенсивный рефлекс ОЦК-фазы ($Im\bar{3}m$), а также содержит множество рефлексов гексагональной C14 ($P6_3/mmc$) и кубической C15 ($Fd\bar{3}m$) фаз Лавеса. Фазовый анализ синтезированного сплава NbNiCoTiTa (рис. 1г) показал, что при замене Zr на Ta в системе NbNiCoTiZr формируется две фазы: кубическая фаза Лавеса C15 ($Fd\bar{3}m$) и более хрупкая тетрагональная фаза ($I4/mcm$) [39].

Было обнаружено, что при замещении Ti на V в системе NbNiCoTiZr сплав NbNiCoZrV (рис. 1д) представляет собой трехфазную систему. Данный сплав состоит из кубической фазы Лавеса C15 ($Fd\bar{3}m$) и ромбоэдрической фазы ($R\bar{3}m$), а также содержит большое количество оксидной фазы ZrO₂.

Было установлено, что добавление элементов V-ой группы в систему NbNiCoTiZr положительно влияет на формирование единой ОЦК-структуры. Так, синтезированный сплав NbTaVTiZr (рис. 1е) состоит преимущественно из ОЦК-фазы ($Im\bar{3}m$), содержащей элементы в эквимольном отношении (табл. 1), что свидетельствует о формировании высокоэнтропийного сплава. Слабый рефлекс на дифрактограмме на угле $2\theta = 35.58^\circ$ связан с незначительным окислением титана при сплавлении и формированием стабилизированной кислородом гексагональной фазы Ti₃O.

На рис. 2 представлены РЭМ-изображения многокомпонентных сплавов после отжига при 1200°C в течение 10 часов. Микроструктурный анализ сплава NbNiCoTiZr (рис. 2а) показал, что образец имеет две основные области, характеризующиеся светлым и темным контрастом. Так, микроструктура данного сплава представлена матричной эквимольной кубической фазой (темный контраст) и Nb-обогащенной ОЦК-фазой (светлый контраст), что также подтверждается результатами исследования карт распределения элементов и измерений концентрации элементов методом энергодисперсионной спектроскопии (табл. 1).

На РЭМ-изображении синтезированного сплава NbNiCoTiZr_{0.5}V_{0.5} (рис. 2б) отчетливо видны области с различным контрастом, также свидетельствующие о формировании фаз различного состава. С помощью ЭДС-анализа (табл. 1) было установлено, что в данном образце присутствуют области с равномерным распределением легирующих элементов, одна из которых обогащена Nb, а другая — Ti.

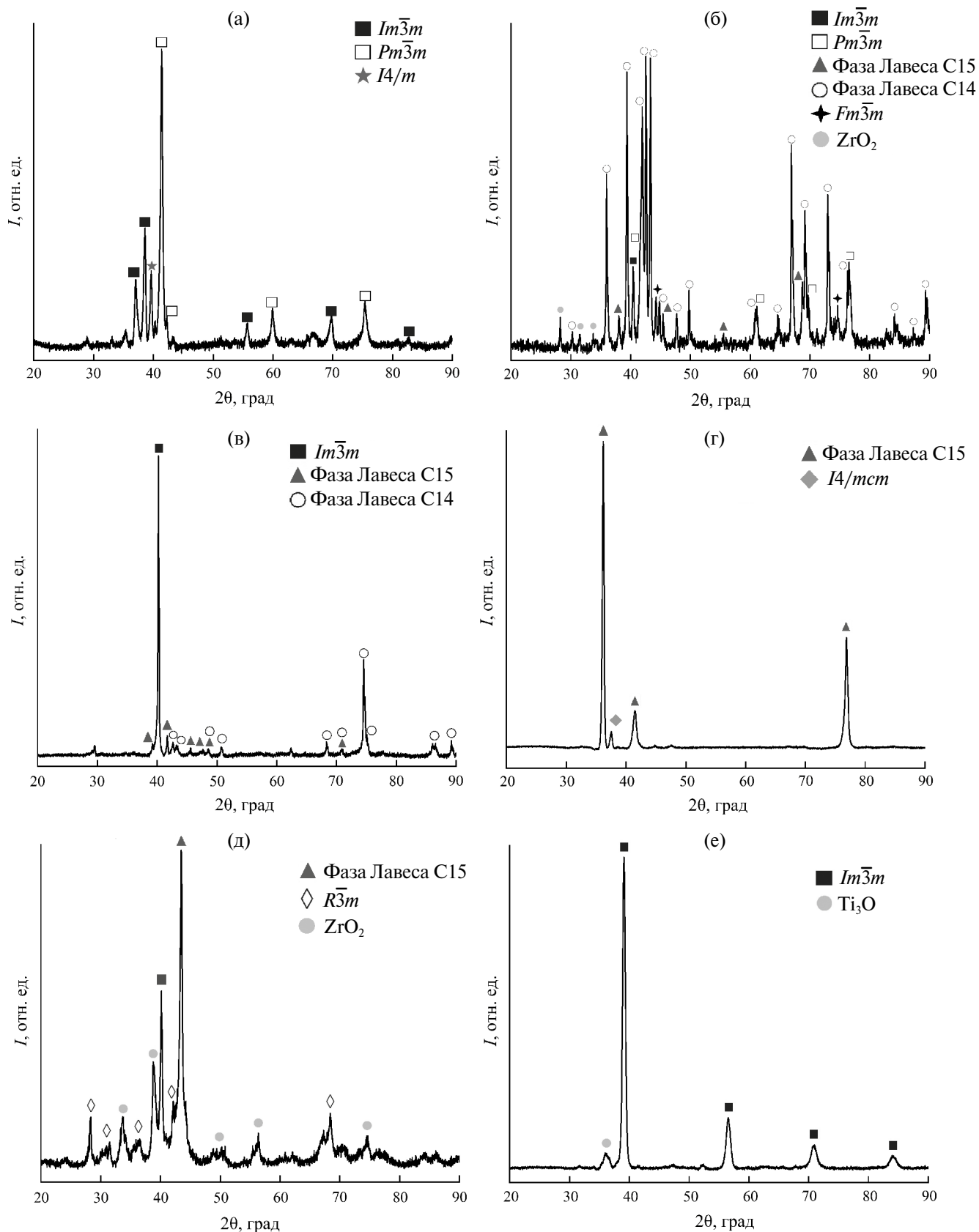


Рис. 1. Дифрактограммы многокомпонентных сплавов: NbNiCoTiZr (а), NbNiCoTiZr_{0.5}V_{0.5} (б), NbNiCoTiV (в), NbNiCoTiTa (г), NbNiCoZrV (д) и NbTaVTiZr (е).

Таблица 1. Концентрация элементов, измеренная методом ЭДС в различных областях, указанных на рис. 1

Образец	Номер спектра	Содержание элемента, ат. %							
		Nb	Ni	Co	Ti	Zr	Ta	V	O
NbNiCoTiZr	1	51.37	12.50	12.26	14.57	20.30	—	—	—
	2	54.82	10.70	10.86	13.49	10.13	—	—	—
	3	11.21	23.38	22.85	22.27	20.30	—	—	—
NbNiCoTiZr _{0.5} V _{0.5}	4	9.58	25.06	23.45	33.22	7.15	—	1.54	—
	5	35.05	17.85	18.88	14.58	2.80	—	10.85	—
	6	—	2.47	1.82	23.39	66.50	—	5.81	—
	7	17.59	18.58	15.19	29.72	13.00	—	5.93	—
	8	24.46	19.18	19.98	16.07	7.69	—	12.63	—
NbNiCoTiV	9	24.64	20.46	20.65	12.32	—	—	21.92	—
	10	16.75	21.51	19.76	27.23	—	—	14.76	—
	11	24.78	20.30	20.75	12.02	—	—	22.14	—
NbNiCoTiTa	12	17.64	18.72	16.40	31.72	—	15.81	—	—
	13	22.46	20.53	20.08	18.51	—	18.42	—	—
	14	13.30	16.82	13.26	35.86	—	10.84	—	—
NbNiCoZrV	15	20.67	10.28	13.08	—	14.28	—	17.26	24.43
	16	14.71	7.95	9.26	—	21.7	—	10.5	35.88
	17	14.28	8.92	9.90	—	17.8	—	10.46	38.63
	18	27.82	13.84	16.75	—	19.93	—	21.66	—
NbTaVTiZr	19	20.83	—	—	18.1	—	28.01	18.57	14.48
	20	3.96	—	—	13.53	54.30	2.60	4.30	21.31
	21	20.68	—	—	17.87	—	28.30	19.06	14.08
	22	21.76	—	—	16.15	11.89	23.27	15.84	11.09
	23	12.32	—	—	18.64	22.74	8.05	20.76	17.78

Микроструктура сплава NbNiCoTiV (рис. 2в) представлена Ti-обогащенной ОЦК-матрицей (темный контраст) с дендритной структурой светло-серого контраста, в составе которой наблюдается смесь гексагональной C14 и кубической C15 фаз Лавеса.

Микроструктура синтезированного сплава NbNiCoTiTa (рис. 2г) представляет собой тет-

рагональную фазу типа CoTa₂ со светло-серым контрастом, а также содержит фазу, имеющую темно-серый контраст и ламеллярную структуру, которая представляет собой ГЦК-фазу, обогащенную Ti (табл. 1).

Было обнаружено, что синтезированный сплав NbNiCoZrV (рис. 2д) имеет однородную микроструктуру, состоящую в основном из ромбоэдри-

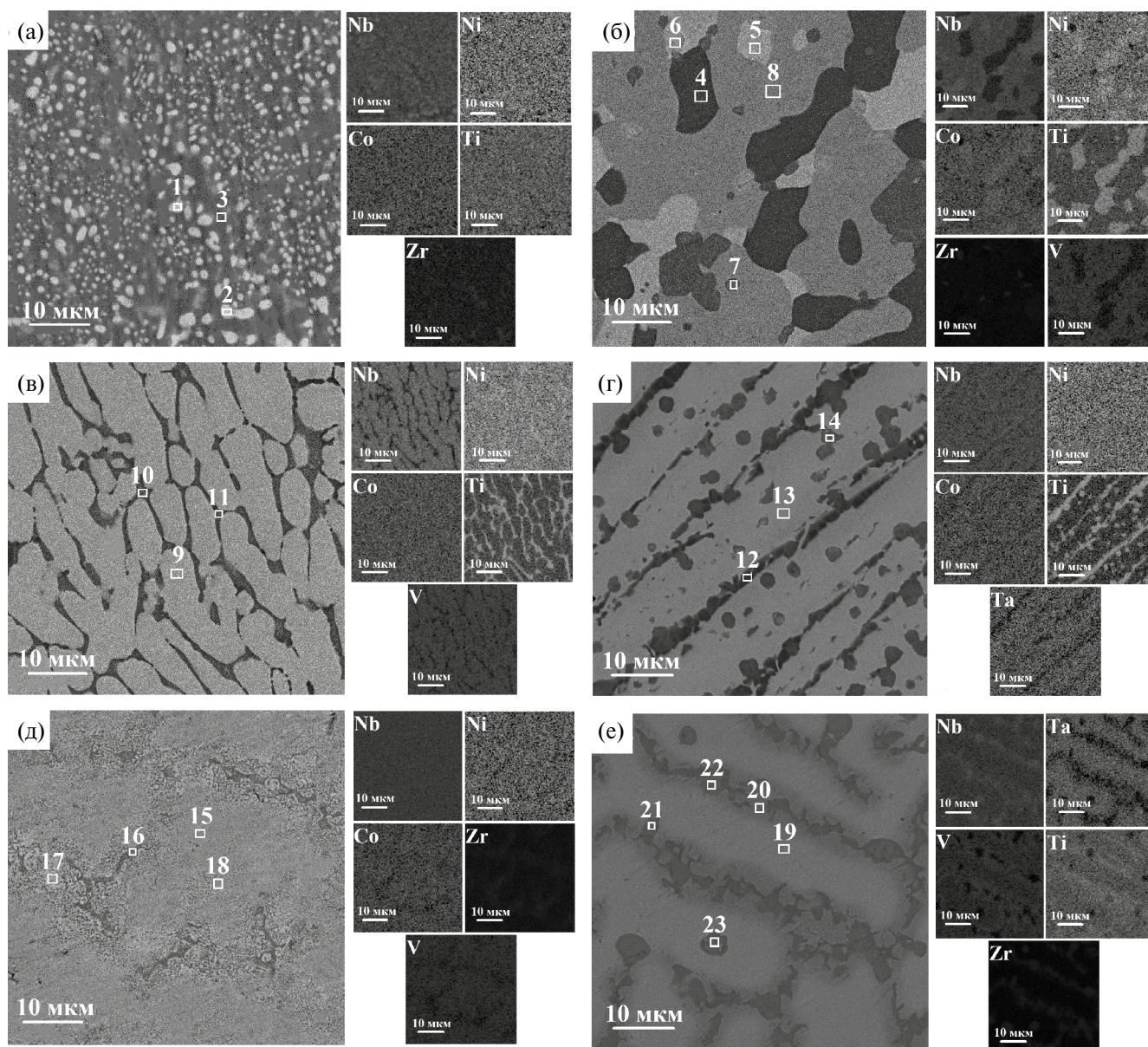


Рис. 2. РЭМ-изображения и соответствующие ЭДС-карты многокомпонентных сплавов: NbNiCoTiZr (а), NbNiCoTiZr_{0,5}V_{0,5} (б), NbNiCoTiV (в), NbNiCoTiTa (г), NbNiCoZrV (д) и NbTaVTiZr (е).

ческой фазы, содержащей в равном количестве все элементы, с включениями кубической фазы Лавеса C15 и оксида циркония ZrO₂.

По РЭМ-изображению сплава NbTaVTiZr (рис. 2е) видно, что в образце наблюдаются несколько областей с различным контрастом, однако с помощью точечного ЭДС-анализа (табл. 1), было установлено, что данные области различаются лишь содержанием циркония и тантала, в то время как остальные элементы находятся в эквимольном соотношении, из-за чего можно сделать вывод, что данный сплав обладает

ОЦК-структурой с локальным неравновесным распределением элементов.

На рис. 3 изображена диаграмма твердости отожженных при 1200°C высокоэнтропийных сплавов. По данному рисунку видно, что наименьшие значения твердости, а соответственно и наибольшую пластичность среди синтезированных сплавов, имеют сплавы NbNiCoTiZr и NbTaVTiZr (547 и 607 HV соответственно). Было установлено, что при замене в первом сплаве гидридообразующих элементов Ti и Zr на элементы пятой группы, такие как Ta и V,

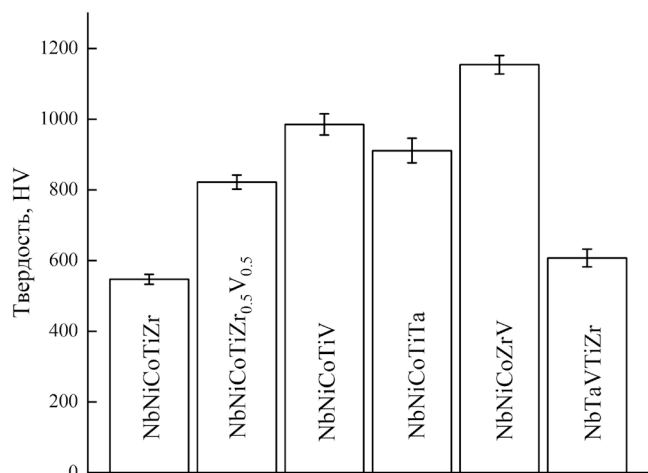


Рис. 3. Диаграмма твердости многокомпонентных сплавов.

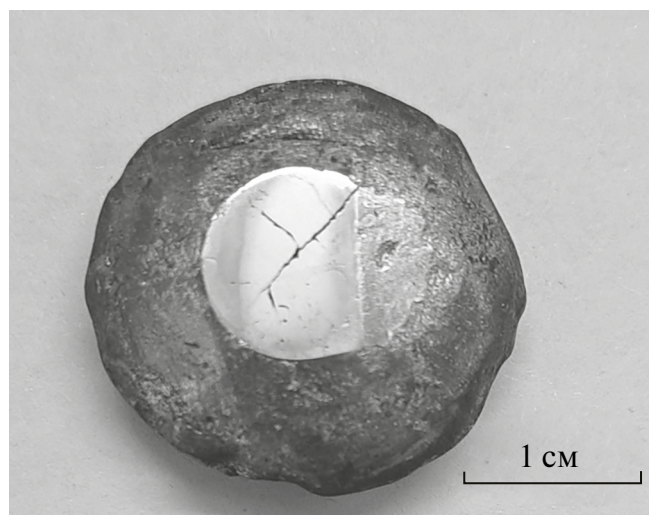


Рис. 4. Фотография сплава NbNiCoZrV.

твердость сплавов значительно увеличивается. Таким образом, сплав NbNiCoZrV имел наибольшее значение твердости, которое составляло 1154 HV, что привело к его охрупчиванию в процессе отжига (рис. 4), вследствие чего испытания на водородную проницаемость для данного сплава не проводились.

Также было обнаружено, что сплав NbNiCoTiV демонстрирует большее увеличение твердости по сравнению со сплавом NbNiCoTiTa. Это, вероятно, связано с тем, что образец NbNiCoTiV имеет как кубическую C15, так и гексагональную C14 фазы Лавеса. В то время как образец NbNiCoTiTa содержит в основном только тетрагональную фазу, которая является хрупкой, но имеет меньшую твердость, чем C14 и C15 фазы Лавеса [39–41].

На рис. 5 представлены РЭМ-изображения мембран, а также график изменения давления водорода на их входной стороне. Как можно видеть по РЭМ-изображениям мембран (рис. 5б), NbNiCoTiV (рис. 5в) и NbNiCoTiTa (рис. 5г), данные сплавы разрушились в первые секунды испытаний после подачи водорода, что также можно наблюдать на графике падения давления (рис. 5е). Было установлено, что сплавы, в которых Ti и Zr были заменены на элементы 5-ой группы Ta и V, являются хрупкими и не выдержали испытания на проницаемость. Таким образом, сплавы NbNiCoTiZr_{0.5}V_{0.5}, NbNiCoTiTa и NbNiCoTiV, по-видимому, не могут рассматриваться как перспективные материалы при разработке мембран для очистки водорода. Мембраны из сплавов NbNiCoTiZr и NbTaVTiZr сохраняли целостность в течение всей длительности испытаний на водородную проницаемость (рис. 5а и д соответственно).

В табл. 2 представлены значения водородной проницаемости для сплавов NbNiCoTiZr и NbTaVTiZr в диапазоне температур 350–550°C при давлении водорода 1 бар. Для каждой мембраны было произведено не менее трех испытаний на водородную проницаемость при каждой температуре. Как можно видеть по данной таблице сплав NbNiCoTiZr обладает большей проницаемостью при 350°C по сравнению со сплавом NbTaVTiZr. Данное значение проницаемости сравнимо со значением для чистого Pd при 350°C [42]. Однако было обнаружено, что при повышении температуры испытаний до 550°C у сплава NbNiCoTiZr наблюдается снижение водородной проницаемости. Это, вероятно, связано с наличием в данном сплаве Nb-обогащенной фазы, так как известно, что у чистого Nb значения водородной проницаемости снижаются при росте температур [43]. В то время как для сплава NbTaVTiZr при повышении температуры наблюдается повышение проницаемости от 3.7 до 5.9×10^{-9} моль $H_2 \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-0.5}$. Вероятно, это обусловлено наличием единой эквимолярной ОЦК-структуры, а также большим значением ее параметра решетки (табл. 3) по сравнению с эквимолярной фазой у сплава NbNiCoTiZr.

На рис. 6 представлены дифрактограммы и РЭМ-изображения прошедших испытания на водородную проницаемость сплавов NbNiCoTiZr (рис. 6а и б) и NbTaVTiZr (рис. 6в и г). Как можно видеть из рис. 6, оба сплава практически не претерпевают фазовых изменений. Не было обнаружено образований новых фаз, а также не было зафиксировано наличие рефлек-

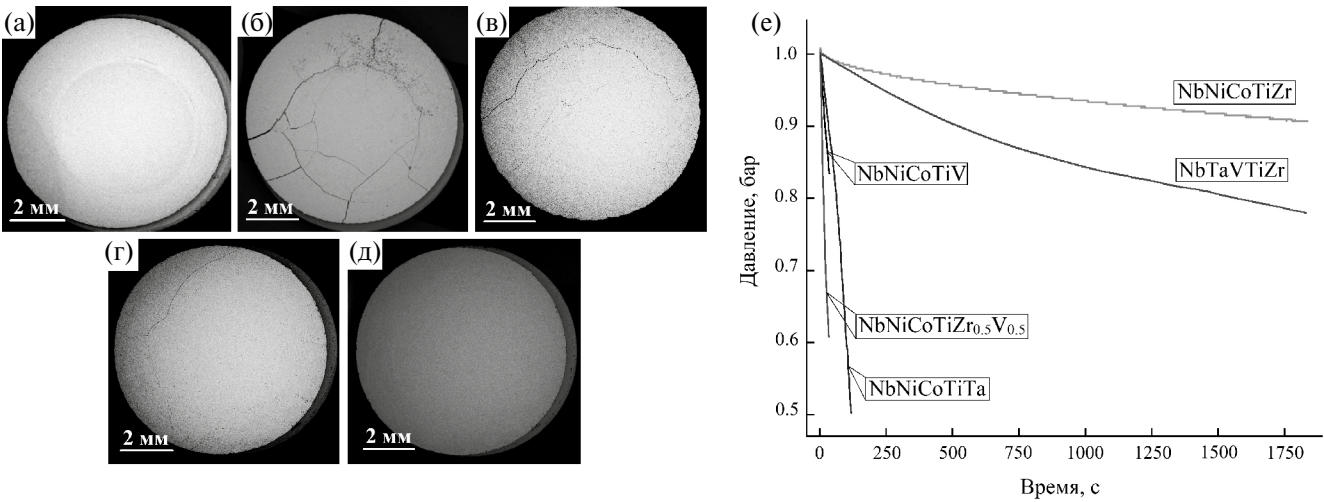


Рис. 5. РЭМ-изображения мембран после испытаний на водородную проницаемость: NbNiCoTiZr (а), NbNiCoTiZr_{0.5}V_{0.5} (б), NbNiCoTiV (в), NbNiCoTiTa (г), NbTaVTiZr (д) и график падения давления на входной стороне мембраны (е).

Таблица 2. Водородная проницаемость высокоэнтروпийных сплавов NbNiCoTiZr и NbTaVTiZr

Сплав	Водородная проницаемость, 10 ⁻⁹ моль Н ₂ ·м ⁻¹ ·с ⁻¹ ·Па ^{-0.5}		
	350°C	450°C	550°C
NbNiCoTiZr	4.6±0.2	1.1±0.4	0.8±0.2
NbTaVTiZr	3.7±0.3	4.6±0.2	5.9±0.7

Таблица 3. Параметры решетки кубических фаз высокоэнтропийных сплавов NbNiCoTiZr и NbTaVTiZr

Сплав	Параметр решетки, Å			
	До проницаемости		После проницаемости	
	<i>Im</i> $\bar{3}m$	<i>Pm</i> $\bar{3}m$	<i>Im</i> $\bar{3}m$	<i>Pm</i> $\bar{3}m$
NbNiCoTiZr	3.301	3.085	3.335	3.091
NbTaVTiZr	3.285	—	3.270	—

сов гидридных фаз, что указывает на устойчивость данных сплавов к водородному охрупчиванию. Микроструктурных изменений также не было установлено. Однако, как можно видеть из табл. 3, постоянная решетки для кубических фаз сплава NbNiCoTiZr увеличивается после испытаний на проницаемость. Наибольший прирост наблюдался для обогащенной Nb ОЦК-фазы, что связано с большей растворимостью в ней водорода [12–17].

На рис. 7 представлены РЭМ-изображения и дифрактограммы сплавов до и после испытаний

на проницаемость: NbNiCoTiZr_{0.5}V_{0.5} (рис. 7а и б); NbNiCoTiV (рис. 7в и г); NbNiCoTiTa (рис. 7д и е). Было установлено, что микроструктура и фазовый состав всех сплавов не изменились после испытаний на проницаемость водорода. Кроме того, не было обнаружено сдвигов рефлексов основных фаз, что указывает на то, что их постоянные решетки остались прежними, а водород не растворялся в них, либо десорбировался в процессе охлаждения. Таким образом, предполагается, что разрушение сплавов при испытании произошло в результате их механической деформации под воздействием давления водорода.

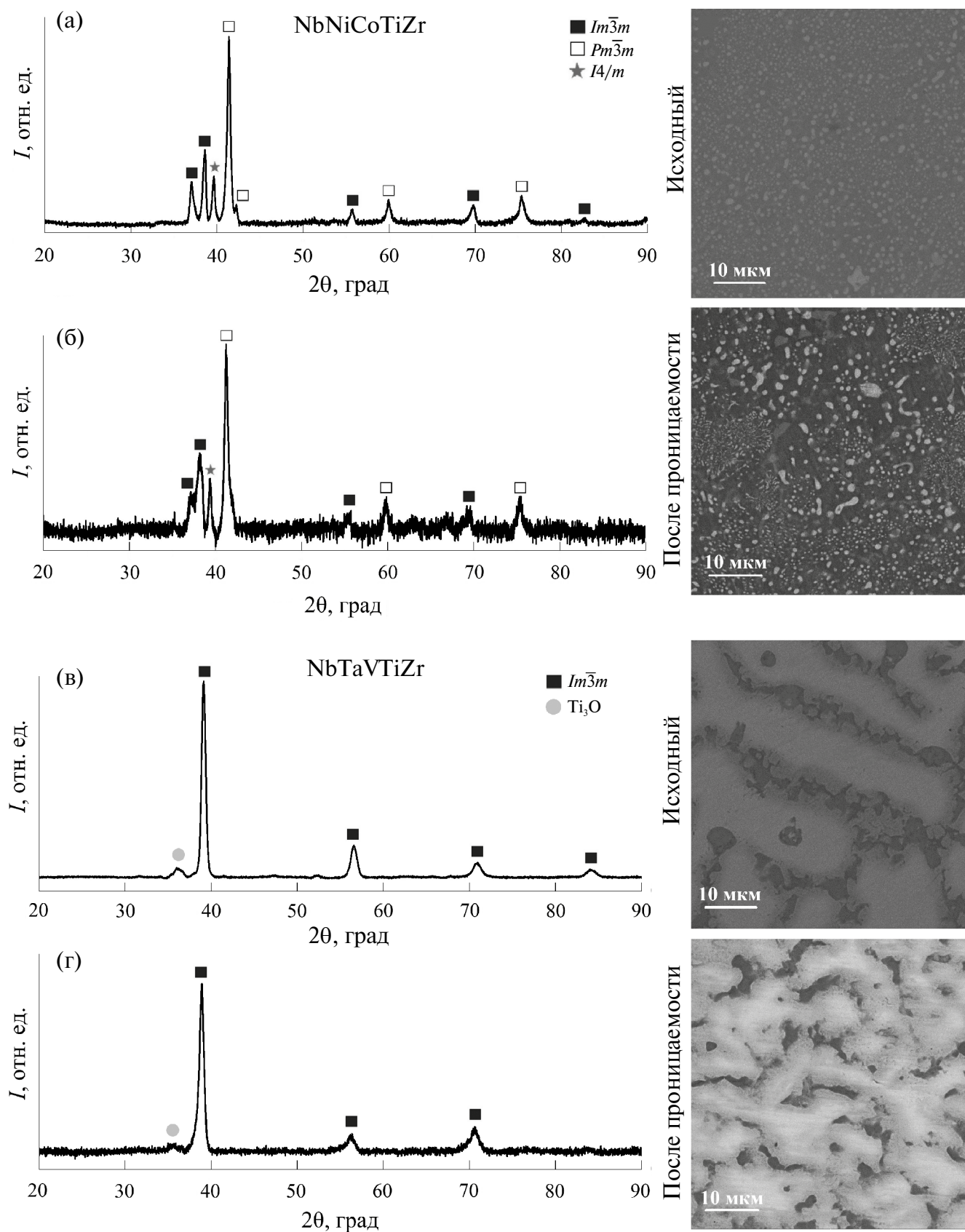


Рис. 6. Фазовый состав и РЭМ-изображение сплавов NbNiCoTiZr (а), (б) и NbTaVTiZr (в), (г) до (а), (в) и после (б), (г) водородной проницаемости.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе данной работы были синтезированы новые многокомпонентные сплавы NbNiCoTiZr, NbNiCoTiZr_{0.5}V_{0.5}, NbNiCoTiV, NbNiCoZrV, NbNiCoTiTa и NbTaVTiZr. По данным рентгеноструктурного анализа было установлено, что сплав NbNiCoTiZr состоит в основном из двух кубических фаз. При замещении гидридообразующих элементов Zr и Ti на Ta и V в данной системе образуются ромбоэдрическая фаза и фазы Лавеса (C14, C15), что приводит к охрупчиванию сплавов NbNiCoTiZr_{0.5}V_{0.5}, NbNiCoTiV, NbNiCoTiTa и NbNiCoZrV. Обнаружено, что при замещении в системе NbNiCoTiZr таких элементов, как Ni и Ti, на элементы пятой группы Ta и V, в сплаве NbTaVTiZr формируется однородная структура, состоящая из эквимоларной ОЦК-фазы.

Было установлено, что сплав NbTaVTiZr имеет наибольшие значения водородной проницаемости 5.9×10^{-9} моль $\text{H}_2 \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-0.5}$ при температуре 550°C и давлении водорода 1 бар. Было обнаружено, что при увеличении температуры сплав NbNiCoTiZr демонстрировал снижение водородной проницаемости, что связано с наличием обогащенной ниобием ОЦК-фазы. Сплавы NbNiCoTiZr и NbTaVTiZr не претерпевают значительных структурно-фазовых изменений, что свидетельствует об их устойчивости к воздействию водорода при условиях испытаний на проницаемость.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saxe M., Alvfors P. // *Energy*. 2007. V. 32. № 1. P. 42. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.01.021>
2. Kovacs K.L., Maroti G., Rakhely G. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2006. V. 31. № 11. P. 1460. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.06.011>
3. Rosen M.A., Scott D.S. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1998. V. 23. № 8. P. 653. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(97\)00080-3](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(97)00080-3)
4. Ashokkumar M. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1998. V. 23. № 6. P. 427. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(97\)00103-1](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(97)00103-1)
5. Haryanto A., Fernando S., Murali N., Adhikari S. // *Energy & Fuels*. 2005. V. 19. № 5. P. 2098. <https://doi.org/10.1021/ef0500538>
6. Adhikari S., Fernando S. // *ASABE*. 2005. № 056199. P. 1. <https://doi.org/10.13031/2013.19649>
7. Sircar S., Golden T.C. // *Sep. Sci. Technol.* 2000. V. 35. № 5. P. 667. <https://doi.org/10.1081/SS-100100183>
8. Cheng Y.S., Pena M.A., Fierro J.L., Hui D.C.W., Yeung K.L. // *J. Membr. Sci.* 2002. V. 204. № 1. P. 329. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00059-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00059-5)
9. Bhalani D.V., Lim B. // *Molecules*. 2024. V. 29. № 19. P. 4676. <https://doi.org/10.3390/molecules29194676>
10. Uemiya S. // *Top. Catal.* 2004. V. 29. P. 79. <https://doi.org/10.1023/B:TOCA.0000024930.45680.c7>
11. Borgognoni F., Tosti S., Vadrucchi M., Santucci A. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. V. 36. № 13. P. 7550. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.120>
12. Julianelli A., Longo T., Basile A. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008. V. 33. № 15. P. 4091. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.061>
13. Brunetti A., Barbieri G., Drioli E. // *Fuel Process. Technol.* 2011. V. 92. № 1. P. 166. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.09.023>
14. Conde J.J., Marono M., Sanchez-Hervas J.M. // *Sep. Purif. Rev.* 2017. V. 46. № 2. P. 152. <https://doi.org/10.1080/15422119.2016.1212379>
15. Yan E., Huang H., Sun S., Zou Y., Chu H., Sun L. // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 565. P. 411. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.08.060>
16. Wang W., Ishikawa K., Aoki K. // *J. Membr. Sci.* 2010. V. 351. № 1. P. 65. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.01.029>
17. Sipatov I.S., Sidorov N.I., Pastukhov E.A., Gabis I.E., Piven V.A., Esin A.A., Vostryakov A.A. // *Pet. Chem.* 2017. V. 57. P. 483. <https://doi.org/10.1134/S096554411706010X>
18. Song G., Dolan M.D., Kellam M.E., Liang D., Zambelli S. // *J. Alloys. Compd.* 2011. V. 509. № 38. P. 9322. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.07.020>
19. Jo Y.S., Lee C.H., Kong S.Y., Lee K.Y., Yoon C.W., Nam S.W., Han J. // *Sep. Purif. Technol.* 2018. V. 200. P. 221. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.12.019>
20. Yan E., Huang H., Min R., Xu F., Zhao P., Zou Y., Sun L. // *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 212. P. 282. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.03.059>
21. Hashi K., Ishikawa K., Matsuda T., Aoki K. // *J. Alloys Compd.* 2006. V. 425. № 1. P. 284. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.01.028>
22. Shi F., Song X. // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2010. V. 35. № 19. P. 10620. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.051>

23. Yan E., Min R.N., Zhao P., Misra R.D.K., Huang P.R., Zou Y.J., Sun L.X. // J. Membr. Sci. 2020. V. 595. P. 117531.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117531>
24. Nambu T., Shimizu K., Matsumoto Y., Rong R., Watanabe N., Yukawa H., Yasuda I. // J. Alloys Compd. 2007. V. 446. P. 588.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.02.063>
25. Magnone E., Jeon S.I., Park J.H., Fleury E. // J. Membr. Sci. 2011. V. 384. № 1–2. P. 136.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.09.014>
26. Wang N.J., Liu Y. // Mater. Sci. Forum. 2016. V. 849. P. 3.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.849.3>
27. Zhu K., Li X., Zhu Z., Chen R., Su Y., Guo J., Liu D. // J. Membr. Sci. 2019. V. 584. P. 290.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.05.004>
28. Phair J.W., Donelson R. // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. № 16. P. 5657.
<https://doi.org/10.1021/ie051333d>
29. Shimpō Y., Yamaura S.I., Nishida M., Kimura H., Inoue A. // J. Membr. Sci. 2006. V. 286. № 1. P. 170.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.09.031>
30. Dolan M.D., Hara S., Dave N.C., Haraya K., Ishitsuka M., Ilyushechkin A.Y., Mukaida M. // Sep. Purif. Technol. 2009. V. 65. № 3. P. 298.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.10.051>
31. Dolan M.D., Kellam M.E., McLennan K.G., Liang D., Song G. // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. № 23. P. 9794.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.073>
32. Belyakova R.M., Kurbanova E.D., Sidorov N.I., Polukhin V.A. // Rus. Metally. 2022. V. 2022. № 8. P. 851.
<https://doi.org/10.1134/S0036029522080031>
33. Pozzo M., Alfe D. // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. № 4. P. 1922.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.109>
34. Tang H.X., Ishikawa K., Aoki K. // J. Alloys Compd. 2008. V. 461. № 1. P. 263.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.116>
35. Kashkarov E., Krotkevich D., Koptsev M., Ognev S., Svyatkin L., Travitzky N., Lider A. // Membranes. 2022. V. 12. № 11. P. 1157.
<https://doi.org/10.3390/membranes12111157>
36. Elam J.W., Zinovev A., Han C.Y., Wang H.H., Welp U., Hryn J.N., Pellin M.J. // Thin Solid Films. 2006. V. 515. P. 1664.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.05.049>
37. Cabot A., Arbiol J., Cornet A., Morante J.R., Chen F., Liu M. // Thin Solid Films. 2003. V. 436. P. 64.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00510-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00510-8)
38. Shimpō Y., Yamaura S.-I., Nishida M., Kimura H., Inoue A. // J. Membr. Sci. 2006. V. 286. P. 170.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.09.031>
39. Wang C., Zhang X., Li L., Pan Y., Chen Y., Yang S., Liu X. // Metals. 2018. V. 8. № 11. P. 958.
<https://doi.org/10.3390/met8110958>
40. Luo W., Kirchlechner C., Li J., Dehm G., Stein F. // J. Mater. Res. 2020. V. 35. № 2. P. 185.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2019.384>
41. Zhu J.H., Liu C.T., Liaw P.K. // Intermetallics. 1999. V. 7. № 9. P. 1011.
[https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(99\)00010-2](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(99)00010-2)
42. Al-Mufachi N.A., Nayeboosadri S., Speight J.D., Bujalski W., Steinberger-Wilckens R., Book D. // J. Membr. Sci. 2015. V. 493. P. 580.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.07.015>
43. Al-Mufachi N.A., Rees N.V., Steinberger-Wilckens R. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2015. V. 47. P. 540.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.03.026>

Structural Phase State and Hydrogen Permeability of Nb-Containing High-Entropy Alloys

K. S. Gusev^{1, *}, T. L. Murashkina¹, E. B. Kashkarov^{1, **}

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

**e-mail: ksg11@tpu.ru*

***e-mail: egor_kashkarov@mail.ru*

New Nb-containing multicomponent alloys NbNiCoTiZr, NbNiCoTiZr_{0.5}V_{0.5}, NbNiCoTiV, NbNiCoTiTa, NbNiCoZrV and NbTaVTiZr have been synthesized. The 40-gram ingots were synthesized from metal powders using arc melting in an argon atmosphere. Membranes with a diameter of 9.2 mm and a thickness of 0.7 mm were produced using wire-cutting electrical discharge machine. The phase composition, microstructure and elemental composition were analyzed by X-ray phase analysis, scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy, respectively. It was found that the substitution of hydride-forming elements (Ti, Zr) for V in the NbNiCoTiZr system leads to the formation of multiphase systems. It was also found that these alloys are brittle and are destroyed by a hydrogen flow at a pressure of 1 bar, while the NbNiCoTiZr and NbTaVTiZr alloys are ductile and retain their integrity during the entire hydrogen permeability tests at temperatures of 350–550°C. It was shown that in this temperature range the NbTaVTiZr alloy has high values of hydrogen permeability, which increase with increasing temperature to $5.9 \times 10^{-9} \text{ mol H}_2 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$, while for the NbNiCoTiZr alloy the values of hydrogen permeability decrease due to the high solubility of hydrogen in the Nb-rich BCC phase.

Keywords: hydrogen permeability, metal membranes, hydrogen purification, high-entropy alloys, arc melting, multicomponent alloys, microhardness, scanning electron microscopy, functional materials, X-ray diffraction.