

А. В. ПАНИЧКИН, А. М. ДЕРБИСАЛИН, А. А. МАМАЕВА,
Д. М. ДЖУМАБЕКОВ, А. Т. ИМБАРОВА*

*АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, *aderbissalin@gmail.com*

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ГРАДИЕНТНЫХ ПО СОСТАВУ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

В работе впервые предлагается получить методом диффузионного легирования градиентный слой на поверхности водородопроницаемых мембран на основе тантала и ниобия, с целью повышения их коррозионной стойкости и снижения водородной хрупкости. Представлены результаты серии экспериментов по отработке методики диффузионного легирования фольг из ниобия и тантала, включающих подготовку поверхности фольг, нанесение пленки легирующих элементов и термическую обработку. Для подготовки поверхности фольг к нанесению слоя легирующего элемента сопоставлены методы электролитической полировки, ионно-атомной очистки и их комбинации. Выбраны условия для осаждения покрытий на фольги из ниобия и тантала методом магнетронного распыления, при которых обеспечиваются минимальные напряжения в поверхностных слоях. Описано разработанное оборудование для диффузионного легирования фольг из ниобия и тантала в условиях вакуума при их резистивном нагреве. Представлены данные о коррозии фольг из ниобия и тантала при их отжиге в низком вакууме. Приведены результаты исследования структуры поверхности и состава по сечению градиентных слоев диффузионно-легированных фольг из ниобия и тантала такими элементами как W, Zr, Mo, Al. Показано, что наиболее интенсивно в ниобий и тантал диффундировали молибден и вольфрам. Цирконий и алюминий практически не диффундировали в ниобий. Алюминий удовлетворительно диффундировал в тантал с образованием кристаллов интерметаллического соединения $TaAl_3$ на поверхности фольги. Из полученных данных следует, что, варьируя время и температуру отжига, можно существенно воздействовать на концентрацию легирующих элементов на поверхности ниобиевой и танталовой водородопроницаемых мембран, глубину их распространения с формированием в диффузионном слое твердых растворов переменного состава.

Ключевые слова: водород, водородопроницаемая мембрана, диффузионное легирование, ниобий, тантал, молибден, вольфрам, цирконий, алюминий, сплавы.

Введение. В связи с ростом мировых экономик и возрастающим потреблением энергоносителей, ухудшающимся состоянием экологии планеты и крупных городов, возрастает потребность в новых экологически чистых энергоносителях, таких как водород. Существует много способов выделения водорода из водородосодержащих сред. Однако для получения сверхчистого водорода, одним из наиболее простых и менее энергозатратных методов является применение селективных мембран. Перспективными являются мембраны из элементов V группы – ванадия, ниобия и тантала, которые по своим характеристикам сравнимы, а по некоторым параметрам даже превосходят применяемые в настоящее время мембраны из палладия. Но у мембран из элементов V группы есть ряд недостатков, в частности, охрупчивание в водородной среде и низкая коррозионная стойкость, что резко снижает срок их эксплуатации. Наиболее простым решением проблемы охрупчивания является легирование ниобия и тантала элементами, снижающими растворимость водорода в мембране. Однако это существенно умень-

шает производительность водородопроницаемых мембран. В этой связи актуальным является поиск способа снижения водородной хрупкости у ниобия и тантала.

Разработка технологий использования ниобия и тантала в качестве водородопроницаемых мембран для получения водорода из газообразных углеводородов позволит создать конкурентоспособное производство фильтрующих модулей с использованием производимых в Казахстане ниобия и тантала.

Разработчики мембран из металлов V группы предлагают различные меры по предотвращению водородного охрупчивания. Большинство этих исследований объединяет одно: легирование мембран различными металлами для придания им необходимых механических характеристик, химической стойкости и снижения растворимости водорода.

Так, например, Y. Awakura, T. Nambu, Y. Matsumoto, H. Yukawa в своей статье [1] опубликовали данные об увеличении стойкости к водородному охрупчиванию Nb-W мембраны, путем

ее легирования молибденом. В их эксперименте сплавились Nb – осн., W – 5 %, Mo – 5, 10, 15 % в печи в среде аргона. Согласно данным [1], склонность к охрупчиванию уменьшается с уменьшением концентрации водорода в мембране. Ими было обнаружено, что сплав Nb-5%W-5%Mo показал наиболее оптимальные результаты водородной проводимости без явного проявления склонности к водородному охрупчиванию.

В работах [2, 3] снижение степени охрупчивания описывается аналогично [1], путем уменьшения концентрации водорода в металле авторами предложено легирование ниобия Ru и W. Так, 5 % добавка Ru и/или 5 % W позволяют существенно повысить стойкость к водородному охрупчиванию.

В работе [4] рассматриваются Nb и Ta мембраны, легированные Zr и Ni, изготовленные методом центробежной разливки расплава. Согласно их данным, проницаемость растет с увеличением концентрации Zr, но при этом механические характеристики и стойкость к водородному охрупчиванию уменьшаются с увеличением концентрации Zr. Мембраны с содержанием ≤ 10 ат. % Zr показали удовлетворительные результаты по водородной проницаемости, но по температурной стабильности при 100-часовом эксперименте – показатели хорошие. Так же отмечен положительный эффект легирования танталом, что увеличивает температурную стабильность с незначительной потерей проницаемости. Авторы [4] заявляют, что использование таких мембран невозможно, так как они не обладают достаточной устойчивостью к водородному охрупчиванию. Так же в [5, 6, 7] рассмотрен эффект легирования Ni-Nb-Zr сплавов танталом при различных концентрациях циркония. Во всех этих работах представлены практически идентичные результаты.

Во всех вышеописанных случаях опытные образцы мембран получают путем сплавления элементов.

В работе [8] в широком диапазоне давлений исследовали водородную проницаемость Pd-V-Pd композитных мембран. Им удалось достигнуть проникновения $2.4 \text{ scc}/(\text{cm}^2 \text{ s})$ через 100 мкм мембрану, что является одним из самых высоких показателей для мембран из металлов V группы. По заключению авторов, такие мембраны пока не могут быть применены массово в связи с их непродолжительной стабильностью, связанной с интердиффузией между ванадием и палладиевым покрытием.

Известно, что наличие вольфрама 1,0-15,0 мас.% и кремния 0,1-5,0 мас.% в ниобиевых спла-

вах позволяет значительно снизить скорость их окисления и повысить жаропрочность. Легирование хромом 1,0-10,0 мас.% позволяет повысить стойкость к окислению до 1500 °С. Микролегирование иттрием 0,003-0,1 мас.%, лантаном 0,001-0,1 мас.% и церием 0,003-0,1 мас.% позволяет обеспечить низкую окисляемость материала на воздухе при повышенных температурах. Легирование алюминием ниобиевых сплавов способствует увеличению коррозионной стойкости только при высоком его содержании 14,0-20,0 мас.%. Введение этих легирующих элементов ниже минимального содержания не позволяет получить желаемый эффект.

Для решения проблемы охрупчивания и коррозионного разрушения ниобиевых и танталовых мембран авторами статьи предлагается диффузионное легирование поверхности мембран элементами из тонких пленок, наносимых на поверхность фольг из ниобия и тантала методами ионно-атомного распыления. В результате отжига на поверхности водородопроницаемых мембран будут формироваться тонкие жаростойкие слои, играющие роль ограничителя потока водорода по аналогии со слоем палладия. При этом в отличие от мембран из сплавов ожидается, что за счет формирования тонкого градиентного слоя на поверхности мембраны, будут достигнуты существенно большие показатели водородопроницаемости и коррозионной стойкости. Перспективными легирующими элементами для повышения эксплуатационных характеристик водородопроницаемых мембран на основе ниобия и тантала являются вольфрам, кремний, хром, алюминий. Также, ввиду того, что молибден, цирконий и ванадий образуют с танталом и ниобием непрерывный ряд твердых растворов, необходима оценка их влияния на характеристики водородопроницаемых мембран.

Экспериментальная часть. Методика эксперимента. Эксперименты по получению диффузионно-легированных водородопроницаемых мембран на основе ниобия и тантала включали: отработку режимов подготовки поверхности фольг для обеспечения высокой адгезии наносимых пленок, уточнение режимов напыления пленок легирующих элементов методом магнетронного распыления, разработку способа и оборудования для диффузионного легирования мембран.

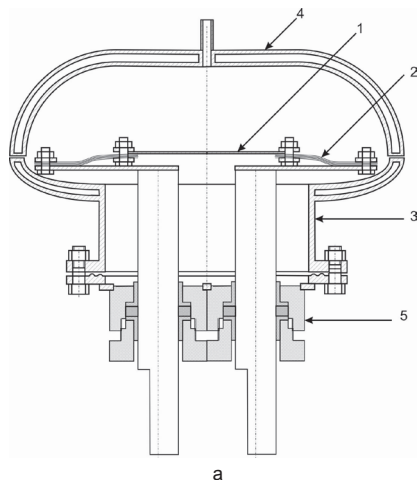
Для получения мембран использовали ниобиевые (НБШ0) и танталовые (ТВЧ) фольги толщиной 40 мкм, производства АО «УМЗ». Пленки легирующих элементов наносили на

поверхность фольг без их предварительной очистки и после очистки различными методами: электрохимической полировкой, ионной очисткой и комбинированием этих методов.

Электрохимическую полировку фольг осуществляли в растворе, содержащем 90 мл H_2SO_4 и 10 мл HF при температуре 35-45 °С и плотности тока 10 А/дм². Оптимальное время обработки фольг этих металлов в данном электролите составляет 20 с, при этом происходит полное удаление оксидных пленок с их поверхности. Ионную очистку поверхности фольг осуществляли при помощи многоячейкового ионного источника APEL-IS-21CELL с источником питания APEL-IS-3500 непосредственно перед напылением пленок.

Для получения тонких пленок легирующих элементов на поверхности фольг из ниобия и тантала использовали метод магнетронного распыления. Для этого использовался магнетрон APEL-MRE100 с источником питания APEL-M-3PDC и мощностью 3 кВт, рассчитанный на распыление мишеней диаметром 100 мм. С этой целью была проведена отработка режимов распыления вольфрама, молибдена, алюминия и циркония, выполнен

поиск оптимального способа подготовки поверхности фольг для обеспечения хорошего контакта с наносимыми пленками. Слой легирующего элемента толщиной ~ 0,5 мкм наносили на одну сторону фольги из тантала и ниобия (40 мкм) размером 120x200 мм. При этом пленка не должна была иметь отслоений, и при напылении должны возникать минимальные напряжения в фольгах (подложках). После напыления фольги подвергались отжигу в вакууме при 1500±30 °С в течение 15-90 мин на разработанной установке прямого резистивного нагрева (рисунок 1). Вакуумная система установки оснащена диффузионным насосом НВДМ-100 с рабочей силиконовой жидкостью Dow Corning® 705. Для улавливания остаточных паров масла предусмотрены проточная водяная ловушка ЛП-100, две азотных ловушки ЛА-100. Это позволяет откачивать камеру до остаточных давлений 3-8·10⁻³ Па при температурах термообработки и создавать безуглеродную атмосферу. В установке реализована схема непрерывного резистивного нагрева образца с контролем температуры платиновой-платинородиевой (В-тип) термопарой.



а – схема установки, где 1 – фольга; 2 – контакты; 3 – корпус печи; 4 – водоохлаждаемая крышка; 5 – фланец нижней части камеры, б – рабочая камера установки, в – общий вид установки

Рисунок 1 – Установка резистивного нагрева водородопроницаемых мембран в вакууме при остаточном давлении 3-8·10⁻³ Па

Для механических испытаний фольг после термообработки из образцов вырезались полосы 40x200 мм, которые подвергали испытаниям на разрыв на электромеханической испытательной машине Shimadzu AG 100kNx со скоростью 1 мм/мин.

Результаты экспериментов и их обсуждение. При магнетронном распылении молибдена, циркония и особенно вольфрама в поверхностном слое фольг из ниобия и тантала, ориентированном к магнетрону, возникают существенные растягивающие напряжения, приводящие к скручиванию фольг после извлечения из-под прижимной рамки установки. Возникающие при этом напряжения столь существенны, что фольги за счет них самопроизвольно разрушаются. Отжиг таких фольг приводит к возникновению рельефа (рисунок 2 а). Установлено, что интенсивность проявления этого эффекта непосредственно зависит от расстояния между подложкой (фольгой) и поверхностью мишени. Выявлено, что оптимальное расстояние между ними ~ 200 мм (рисунок 2 б). Причиной этого эффекта, предположительно, являются напряжения, возникающие при бомбардировке поверхности фольг ионами аргона, либо, что более вероятно, ионами распыляемого материала (рисунок 3).

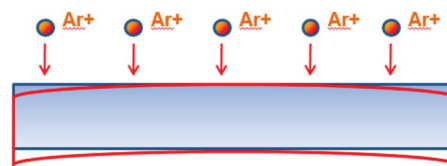


Рисунок 3 – Модель возникновения напряжений в танталовых и ниобиевых фольгах при магнетронном распылении

Установлено, что без предварительной очистки поверхности танталовых и ниобиевых фольг, наносимые покрытия вольфрама, циркония, молибдена и алюминия характеризуются большим количеством дефектов или полностью отслаиваются. Электрохимическая полировка существенно снижает количество отслаиваний напыляемых пленок, однако не исключает их образование полностью. Высокая адгезия покрытий возникает после ионной очистки и при использовании комбинированной очистки поверхности, включающей электрохимическую полировку и ионную очистку. Это позволяет использовать при подготовке фольг из ниобия и тантала к нанесению пленок легирующих элементов только ионную очистку. Однако применение дополнительной электрохимической полировки позволит значительно сгладить рельеф поверхности.

В результате проведенной серии экспериментов по отжигам ниобиевых и танталовых фольг, при остаточном давлении 0,5-1 Па, установлено, что с увеличением продолжительности отжига более 30 мин резко снижается их пластичность, вплоть до охрупчивания ($\delta \ll 1\%$). Соответственно, сварка и эксплуатация таких мембран в модулях очистки водорода была бы невозможна. В этой связи были проведены исследования, ориентированные на выявление природы охрупчивания диффузионно-легированных фольг из ниобия и тантала. В ходе исследований структуры фольг по сечению было выявлено, что термическая обработка в таких условиях приводит к развитию равномерной и межкристаллитной коррозии (рисунок 4). На начальных этапах отжига развивается однородная коррозия, с увеличением времени межкристаллитная коррозия начинает превалировать, после чего ширина оксидных прослоек между кристаллами начинает увеличиваться, что усиливает неоднородность коррозии. При этом сквозная коррозия для мембран толщиной 40 мкм наблюдается после термообработки в течение 90 мин. Окисление мембран развивается значительно медленнее с той стороны, на которую нанесена пленка легирующих элементов в сравнении с



а – Та, 40 мкм, расстояние от мишени 50 мм

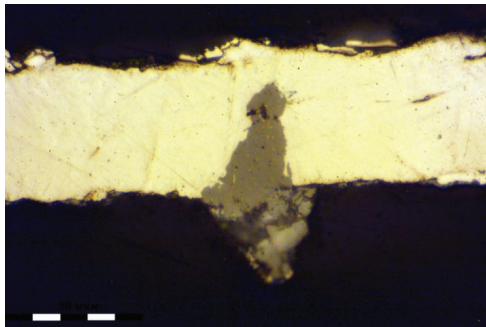


б – Та, 40 мкм, расстояние от мишени 200 мм

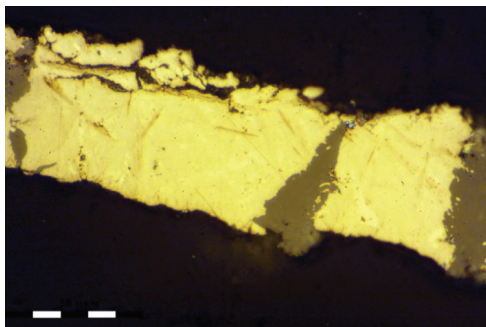
Условия отжига: T = 1500 °C, время = 30 мин

Рисунок 2 – Влияние расстояния от мишени до подложек фольг из ниобия и тантала при магнетронном распылении вольфрама на величину короблений после отжига фольг с покрытием

незащищенной поверхностью, что говорит о ее высоких протекторных свойствах. Исключение составляют лишь пленки молибдена, которые, соединяясь с кислородом, образуют оксид молибдена (VI), который испаряется при температуре термообработки.



а



б

Продолжительность отжига: а – 60 мин, б – 90 мин

Рисунок 4 – Влияние продолжительности отжига фольг Ta-Mo на развитие в них коррозии при остаточном давлении 0,5-1 Па

Анализ литературных данных [9] показал, что наличие в тантале и ниобии незначительных примесей (сотые доли процента) кислорода, азота, водорода и углерода приводит к образованию оксидов, нитридов, карбидов и других сложных фаз, которые, выделяясь по границам и внутри зерен, резко снижают пластичность и повышают их прочность и твердость. Так, при концентрации азота более 0,05 % и кислорода более 0,23 % в кристаллической решетке ниобия в виде примесей внедрения – порог хладноломкости

повышается до комнатной температуры. При нагреве ниобия наряду с его окислением происходят диффузия и растворение газов в металле. Предельная растворимость кислорода в ниобии при 500 °С составляет 0,25 мас. %, при 1915 °С – 0,72 мас. %; азота при 300 °С – 0,005 мас. %, при 1500 °С – 0,07 мас. %. При большом содержании азота и кислорода образуются нитриды (NbN, Nb₂N и др.) и различные окислы.

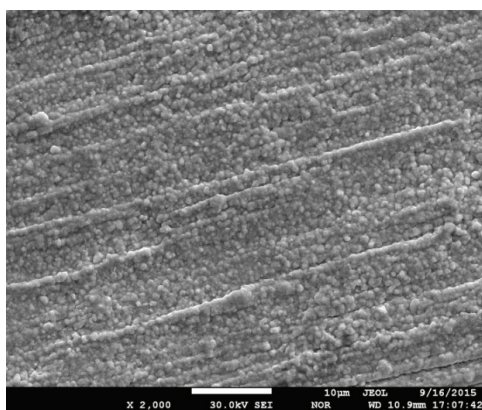
Диффузионный отжиг фольг из ниобия и тантала в вакууме при остаточном давлении 3-8·10⁻³ Па до 600 мин не вызывает их охрупчивания и коррозионного разрушения.

Анализ полученных данных о распределении элементов по сечению фольг после их термообработки показал (таблица 1), что наиболее интенсивно в ниобий и тантал диффундировали молибден и вольфрам. Цирконий и алюминий практически не диффундировали в ниобий, при этом алюминий в процессе изотермической выдержки испарялся с поверхности фольги. Алюминий удовлетворительно диффундировал в тантал, однако этот процесс сопровождался образованием кристаллов интерметаллического соединения TaAl₃ на поверхности фольги. Как следует из полученных данных, варьируя время и температуру отжига, можно существенно воздействовать на концентрацию легирующих элементов на поверхности ниобиевой и танталовой водородопроницаемых мембран, глубину их распространения с формированием в диффузионном слое твердых растворов переменного состава.

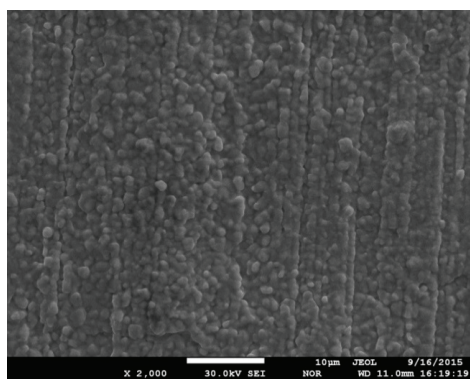
Проведенное исследование структуры поверхности фольг после диффузионного легирования показало, что она претерпевает существенные изменения (рисунок 5). Для систем Nb/W и Ta/W характерно образование островковой структуры, для систем Ta/Mo, Ta/Zr, Nb/Mo, Nb/Al – полиэдрической зеренной структуры, для системы Ta/Al – островковой, с выделением интерметаллических соединений TaAl₃. Последнее объясняется малой растворимостью алюминия в тантале.

Таблица 1 – Изменение состава на поверхности и толщина диффузионно-легированного слоя фольг тантала и ниобия, покрытых пленками металлов после отжига при 1500 °С

| Система подложка/покрытие | Ta/W | | Ta/Mo | | Ta/Al | Ta/Zr | Nb/W | Nb/Al | Nb/Zr | Nb/Mo |
|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-------|-----------------------|-------------------------|--------------------|--------------------|
| | 180 | 360 | 360 | 600 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 |
| Продолжительность отжига, мин | 180 | 360 | 360 | 600 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 |
| Состав на поверхности, ат. % | Ta – 43,7 W – 56,3 | Ta – 45,8 W – 54,2 | Ta – 87,75 Mo – 12,25 | Ta – 92,2 Mo – 7,8 | Ta – 91,5 Al – 8,5 | Ta | Nb – 83,5 W – 16,5 | Nb – 99,98 Al – 0,02 | Nb – 0 Zr – 100 | Nb – 82 Mo – 18 |
| Глубина диффузии, мкм | 6 | 8 | 40 | 40 | 3 | – | 27 | 0 | 2 | 40 |



а – Ta-W, $\tau = 180$ мин



б – Ta-W, $\tau = 360$ мин

Рисунок 5 – Зависимость структуры пленок на поверхности Ta фольг при диффузионном легировании от продолжительности отжига (τ) при 1500 °C

Выводы. Таким образом, разработан метод получения градиентных по составу слоев на поверхности водородопроницаемых мембран из ниобиевых и танталовых сплавов путем диффузионного легирования ниобиевых и танталовых фольг из наносимого слоя легирующего элемента, формируемого на их поверхности с помощью магнетронного распыления. Способ включает предварительное ионное травление поверхности фольг в течение 20 мин, магнетронное распыление до формирования слоя легирующего элемента требуемой толщины и диффузионный отжиг при температуре 1500 °C в вакууме не хуже 10^{-3} - 10^{-4} Па. Данный метод примечателен тем, что, варьируя толщину напыленного слоя легирующего элемента, температуру и продолжительность отжига, на поверхности водородопроницаемых мембран из ниобия и тантала можно создавать слои твердых растворов различной толщины с переменным составом.

Благодарности

Физико-химические анализы выполнены в Национальной научной лаборатории коллективно-

го пользования по приоритетному направлению «Технологии для углеводородного и горно-металлургического секторов и связанных с ними сервисных отраслей» АО «ЦНЗМО» под руководством кандидата химических наук Г. Н. Ташуты.

Исследования выполнены в рамках гранта МОН РК по теме «Разработка водородопроницаемых мембран на основе ниобиевых и танталовых сплавов, характеризующихся высокими эксплуатационными показателями».

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Awakura Y., Nambu T., Matsumoto Y., Yukawa H. Hydrogen solubility and permeability of Nb-W-Mo alloy membrane // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – № 509. – P. 877-880.
- 2 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 – P. 1245-1249.
- 3 Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y., Watanabe N., Zhang G., Morinaga M. Alloy Design of Nb-Based Hydrogen Permeable Membrane with Strong Resistance to Hydrogen Embrittlement // *Materials Transactions*. – 2008. – № 49/10. – P. 2202-2207.
- 4 Paglieri Stephen N., Pal Narendra K., Dolan Michael D., Sang-Mun Kim, Wen-Ming Chien, Lamb Joshua, Chandra Dhanesh, Hubbard Kevin M., Moore David P. Hydrogen permeability, thermal stability and hydrogen embrittlement of Ni-Nb-Zr and Ni-Nb-Ta-Zr amorphous alloy membranes // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – № 378. – P. 42–50.
- 5 Yamaura S., Inoue A. Effect of surface coating element on hydrogen permeability of melt-spun Ni₄₀Nb₂₀Ta₅Zr₃₀Co₅ amorphous alloy // *Journal of Membrane Science*. – 2010. – № 349. – P. 138–144.
- 6 Shimpo Y., Yamaura S.I., Nishida M., Kimura H., Inoue A. Development of melt-spun Ni-Nb-Zr-Co amorphous alloy for high-performance hydrogen separating membrane // *Journal of Membrane Science*. – 2006. – № 286. – P. 170–173.
- 7 Dolan M.D., Hara S., Dave N.C., Haraya K., Ishitsuka M., Ilyushechkin A.Y., Kita K., Mclennan K.G., Morpeth L.D., Mukaida M. Thermal stability, glass-forming ability and hydrogen permeability of amorphous Ni₆₄Zr₃₆-XMX(M=Ti, Nb, Mo, Hf Ta or W) membranes // *Sep. Purif. Technol.* – 2009. – № 65. – P. 298–304.
- 8 Alimov V.N., Busnyuk A.O., Notkin M.E., Livshits A.I. Pd-V-Pd composite membranes. Hydrogen transport in a wide pressure range and mechanical stability // *Journal of Membrane Science*. – 2014. – № 457. – P. 103–112.
- 9 Hatano Y., Watanabe K., Livshits A. Effects of bulk impurity concentration on the reactivity of metal surface: Sticking of hydrogen molecules and atoms to polycrystalline Nb containing oxygen // *Journal of Chemical Physics*. – 2007. – № 127. – P. 1–13.

REFERENCES

- 1 Awakura Y., Nambu T., Matsumoto Y., Yukawa H. Hydrogen solubility and permeability of Nb-W-Mo alloy membrane. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. 509, 877- 880 (in Eng.).

2 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, 1245-1249 (in Eng.).

3 Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y., Watanabe N., Zhang G., Morinaga M. Alloy Design of Nb-Based Hydrogen Permeable Membrane with Strong Resistance to Hydrogen Embrittlement. *Materials Transactions*. **2008**. 49/10, 2202-2207 (in Eng.).

4 Paglieri Stephen N., Pal Narendra K., Dolan Michael D., Sang-Mun Kim, Wen-Ming Chien, Lamb Joshua, Chandra Dhanesh, Hubbard Kevin M., Moore David P. Hydrogen permeability, thermal stability and hydrogen embrittlement of Ni-Nb-Zr and Ni-Nb-Ta-Zr amorphous alloy membranes. *Journal of Membrane Science*. **2011**. 378, 42-50 (in Eng.).

5 Yamaura S., Inoue A. Effect of surface coating element on hydrogen permeability of melt-spun Ni₄₀Nb₂₀Ta₅Zr₃₀Co₅ amorphous alloy. *Journal of Membrane Science*, **2010**. 349, 138-144 (in Eng.).

6 Shimo Y., Yamaura S.I., Nishida M., Kimura H., Inoue A. Development of melt-spun Ni-Nb-Zr-Co amorphous alloy for high-performance hydrogen separating membrane. *Journal of Membrane Science*. **2006**. 286, 170-173 (in Eng.).

7 Dolan M.D., Hara S., Dave N.C., Haraya K., Ishitsuka M., Ilyushechkin A.Y., Kita K., McLennan K.G., Morpeth L.D., Mukaida M. Thermal stability, glass-forming ability and hydrogen permeability of amorphous Ni₆₄Zr₃₆-XMX (M = Ti, Nb, Mo, Hf Ta or W) membranes. *Sep. Purif. Technol.* **2009**. 65, 298-304 (in Eng.).

8 Alimov V.N., Busnyuk A.O., Notkin M.E., Livshits A.I. Pd-V-Pd composite membranes. Hydrogen transport in a wide pressure range and mechanical stability. *Journal of Membrane Science*. **2014**. 457, 103-112 (in Eng.).

9 Hatano Y., Watanabe K., Livshits A. Effects of bulk impurity concentration on the reactivity of metal surface: Sticking of hydrogen molecules and atoms to polycrystalline Nb containing oxygen. *Journal of Chemical Physics*. **2007**. 127, 1-13 (in Eng.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Жұмыста коррозиялық тұрақтылығын жоғарылату мақсатында және синтез-газдан пайда болатын сутегінің бөлу кезіндегі көмірсутектердің бу конверсиясында сынғыштық байсалдылығын төмендету үшін алғаш рет диффузиялық қоспалау әдісімен тантал және ниобий негізінде сүеткізгіш мембраналардың бетінде градиент қабатын алу ұсынылады. Эксперименттердің нәтижелері бөлім бойынша пысықтау кезеңдерінің әдістемесінің диффузиялық қоспалау ниобий және тантал фольгаларын дайындау және фольга бетін дайындау, легірлеуші элементтерден жұқа беткі қабатын жүргізу және термиялық өңдеуді қамтиды. Легірлеуші элементтен қабат түсіру үшін фольга бетін дайындауға электролиттік жылтырату, ионды-атом тазалау және олардың комбинациясы әдістері сарапталды. Ниобий және тантал фольгаларына қабатты тұндыру үшін магнетронды тозаңдату кезінде беткі қабаттарында қамтамасыз етілетін ең аз кернеу болатын әдіс шарттары таңдалған. Резистивті қыздыру кезінде вакуум жағдайында ниобий және тантал фольгаларын диффузиялық қоспалау үшін әзірленген жабдық сипатталған. Представлены данные о коррозии фольг из ниобия и тантала при их отжиге в низком вакууме. төменгі вакуумда ниобий мен тантал фольгаларының коррозиясы туралы деректер ұсынылған. Құрылым беті және градиентті қабаттың қимасы бойынша құрамын ниобий және тантал фольгаларының диффузиялық-қоспалау элементтері ретінде W, Zr, Mo, Al болатын зерттеу нәтижелері келтірілген. Көрсетілгендей, бұл неғұрлым қарқынды да ниобий және танталды қоспалап енген молибден және вольфрам. Цирконий және алюминий іс жүзінде ниобийге қоспалап енбеген. Фольга бетіне интерметаллидті TaAl₃ қосылыстар түзе отырып алюминий қанағаттанарлықтай танталға қоспалап енген. Алынған деректерден уақыт пен күйдіру температурасын өзгерте отырып айтарлықтай ниобий және тантал негізіндегі сүеткізгіш мембраналардың легірлеуші элементтерінің концентрациясы мен олардың тереңге таралуы мен диффузиялық қабатта айналымы құрамды қатты ерітінділері қалыптастыруына әсер етуге болады.

Түйін сөздер: Сутек, сүеткізгіш мембранасы, диффузиялық легірлеу, ниобий, тантал.

SUMMARY

In this work first time presents method for obtaining diffusion alloyed graded layer on the surfaces of hydrogen selective permeable membranes based on tantalum and niobium to improve their corrosion resistance and reduce the hydrogen brittleness. Results of the serial experiments on working out methods for diffusion alloying of niobium and tantalum foils including preparation of the foils surface, sputtering of alloying metals film and heat annealing are shown. Methods of electrolytic polishing, ion-atomic polishing and their combinations were compared for preparing the foils surfaces before alloying by the elements. The conditions of the magnetron sputtering on niobium and tantalum foils, which provides minimal stress in the surface layers, are selected. Equipment developed for niobium and tantalum foils diffusion alloying in vacuum at resistive heating is described. Data on corrosion of tantalum and niobium foils at their vacuum annealing are shown. Results of investigation of diffusion-alloyed by W, Zr, Mo, Al niobium and tantalum foils surface structure and gradient composition of their cross section layers are presented. The most diffused into niobium and tantalum elements are Mo and W. Zirconium and aluminum almost do not diffuse into niobium. Aluminum diffuses into tantalum satisfactorily with forming crystals of intermetallic compound TaAl₃ on the surface of the foil. Obtained data shows that varying the annealing time and temperature can significantly affect the concentration of alloying elements on the surface of niobium and tantalum hydrogen selective membranes and depth of penetration with formation of variable solid solution compositions in a diffusion layer.

Keywords: hydrogen, hydrogen selective membrane, diffusion alloying, niobium, tantalum, molybdenum, tungsten zirconium aluminium, alloy.

Поступила 24.03.2016.