

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ К. И. САТПАЕВА

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И ОБОГАЩЕНИЯ

МАТЕРИАЛЫ

Международной научно-практической конференции
ЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЦВЕТНЫХ,
РЕДКИХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ



Алматы 2018 Almaty

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ К. И. САТПАЕВА
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И ОБОГАЩЕНИЯ**

**Металлургия ғылымы мен өнеркәсібінің мәселелеріне және белгілі
ғалым металлург, ҚР ҰҒА корреспондент мүшесі,
Қазақстан Республикасы Мемлекеттік сыйлығының иегері
Болат Балтақайұлы Бейсембаевті еске алуға арналған
«Түсті, сирек және асыл металдарды өндірудің тиімді технологиялары»
атты Халықаралық ғылыми-практикалық конференцияның**

МАТЕРИАЛДАРЫ

МАТЕРИАЛЫ

**Международной научно-практической конференции
«Эффективные технологии производства цветных, редких и
благородных металлов», посвященной проблемам металлургической
науки и промышленности и памяти известного ученого-металлурга,
члена-корреспондента Академии наук РК,
лауреата Государственной премии Республики Казахстан
Булата Балтакаевича Бейсембаева**

PROCEEDINGS

**of International scientific and practical conference
“The Effective Technologies of Non-Ferrous,
Rare and Precious Metals Manufacturing” devoted to the metallurgy
science and industry concerns and in memory of well-known scientist
of metallurgy, Associate Member of the National Academy
of Sciences of Kazakhstan, the honoree of the State Prize of the
Republic of Kazakhstan Bulat Baltakayevich Beisembayev**

Алматы 2018

УДК 669
ББК 34.3
Э94

Ответственный редактор: д.т.н., проф. Кенжалиев Б.К.

Жауапты редактор: т.ғ.д., проф. Кенжалиев Б.К.

Редакционный совет: д.т.н., проф. Кенжалиев Б.К., д.т.н., проф. Загородняя А.Н., д.т.н. Квятковский С.А., к.т.н. Кульдеев Е.И., к.х.н. Темирова С.С., PhD Касымова Г.К.

Редакциялық алқа: т.ғ.д., проф. Кенжалиев Б.К., т.ғ.д., проф. Загородняя А.Н., т.ғ.д. Квятковский С.А., т.ғ.к. Көлдеев Е.И., х.ғ.к. Темирова С.С., PhD Касымова Г.К.

«Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов»: Материалы Межд. научно-практ. конф. / Сост.: к.х.н. Темирова С.С., к.т.н. Кульдеев Е.И., Садыкова Т.С. – Алматы, 2018. – 440 с.

«Түсті, сирек және асыл металдарды өндірудің тиімді технологиялары»: Халықар. ғыл. практ. конф. материалдары / Құраст.: х.ғ.к. Темирова С.С., т.ғ.к. Көлдеев Е.И., Садыкова Т.С. – Алматы, 2018. – 440 б.

ISBN 978-601-323-132-7

В Материалах конференции «Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов» представлены результаты фундаментальных и прикладных исследований в области металлургии цветных, редких и благородных металлов, обогащения минерального и техногенного сырья, получения высокочистых металлов и перспективных материалов, а также разработки новых и усовершенствования существующих технологических схем, процессов и аппаратов.

Материалы конференции предназначены для ученых и специалистов, работающих в области переработки минерального сырья и материаловедения.

«Түсті, сирек және асыл металдарды өндірудің тиімді технологиялары» атты конференцияның материалдарында түсті, сирек және асыл металдар металлургиясы, минералдық және техногенді шикізаттарды байыту, тазалығы жоғары металдар мен келешегі зор материалдарды алу, сонымен қатар жаңа технологиялық схемаларды, үрдістерді және аппараттарды жасап шығару және олардың бұрыннан келе жатқан түрлерін жетілдіру салаларындағы іргелі және қолданбалы зерттеулердің нәтижелері келтірілген.

Конференция материалдары материалтану және минералды шикізаттарды өңдеу саласында жұмыс жасайтын ғалымдар мен мамандарға арналған.

УДК 669
ББК 34.3

ISBN 978-601-323-132-7

© АО «ИМиО», 2018

ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ МЕМБРАН ИЗ НИОБИЯ И ТАНТАЛА, ПОКРЫТЫХ СЛОЕМ ВОЛЬФРАМА РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

<https://doi.org/10.31643/2018-7.38>

*Паничкин А.В.¹, Мамаева А.А.¹, Кенжегулов А.К.^{1,2}, Имбарова А.Т.¹
ORCID: 0000-0002-2403-8949 0000-0002-9659-8152 0000-0001-7001-2654

¹АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, Казахстан,

*abpanichkin@mail.ru;

²НАО «Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева», г. Алматы, Казахстан

Аннотация. В работе представлены результаты исследований влияния толщины слоя вольфрама, нанесенного на поверхность мембран из ниобия и тантала методом магнетронного распыления, на их водородопроницаемость в условиях контакта с аргон-водородной смесью. В ходе проведенных исследований установлено, что нанесение вольфрамовой пленки на поверхность мембраны из тантала способствует увеличению ее водородопроницаемости до $106 \cdot 10^{-10} \text{ mol/s} \cdot \text{m} \cdot \text{Pa}^{0.5}$ при толщине слоя вольфрама 0,11 мкм. Нанесение слоя вольфрама на мембраны из ниобиевой фольги увеличивает водородопроницаемость только на начальном этапе контакта с водородосодержащей смесью в период до ~220 с, после чего наблюдается ее снижение. Наиболее существенное увеличение водородопроницаемости до $26 \cdot 10^{-10} \text{ mol/s} \cdot \text{m} \cdot \text{Pa}^{0.5}$ отмечается при нанесении слоя вольфрама, толщиной 0,11 мкм. С повышением толщины W-слоя от 0,11 до 1,3 мкм водородопроницаемость мембран из тантала и ниобия закономерно снижается, что связано с низкой растворимостью водорода в вольфраме. Полученные данные позволяют заключить о перспективах использования вольфрама в качестве барьерного слоя на поверхности тантала, так как вольфрам образует с палладием только ограниченные твердые растворы.

Растворимость водорода в тантале и ниобии при температурах до 500°C высока и превосходит растворимость в палладии [1]. В этой связи эти металлы рассматривают как перспективные для изготовления водородопроницаемых мембран. Однако, формирование оксидной пленки на их поверхности при температурах выше 350°C практически полностью снижает каталитическую диссоциацию молекул водорода. Палладий и сплавы на его основе не подвержены окислению и характеризуются высокой водородопроницаемостью и каталитической активностью по отношению к водороду. Нанесение тонких пленок чистого палладия или его сплавов на поверхность мембран из ниобия, тантала позволяет решить указанную проблему. Однако с течением времени ввиду развития реакционной диффузии и поверхностной сегрегации палладиевого каталитического слоя водородопроницаемость композиционных мембран резко снижается. Для предотвращения такого эффекта предлагаются использовать барьерный слой, разделяющий мембраны из Nb или Ta 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 требованиях 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 [2], в том числе ниобия и тантала [3,4], халькогениды [5,6] и нитриды [7].

Между тем, неметаллические барьерные слои 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. Также ввиду существенного различия

характеристик адгезия таких пленок к палладию и материалам мембраны будет не достаточно высокой. 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.

Вольфрам взаимодействует с палладием с образованием ограниченных твердых растворов и образует непрерывные ряды твердых растворов с ниобием и танталом. Однако растворимость водорода в вольфраме не существенна и составляет 0,01 ат. % при температурах ниже 1000°C. При формировании слоя малой толщины применение вольфрама в качестве материала для барьерного слоя на поверхности мембраны может быть перспективным.

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 вольфрама. Для этого использовали установку магнетронного распыления, оснащенную ионным источником APCL-IS-21CELL и магнетронами APCL-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. Магнетронное распыление W-мишени осуществляли в не сбалансированном режиме в течении 5, 10, 20, 40 и 60 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°C. С применением микрозондового анализатора JEOL JXA-8230 на поперечных шлифах определяли толщину пленки после напыления в течении 60 мин. Толщина слоя W составила: 0,11; 0,22; 0,44; 0,88; 1,3 мкм.

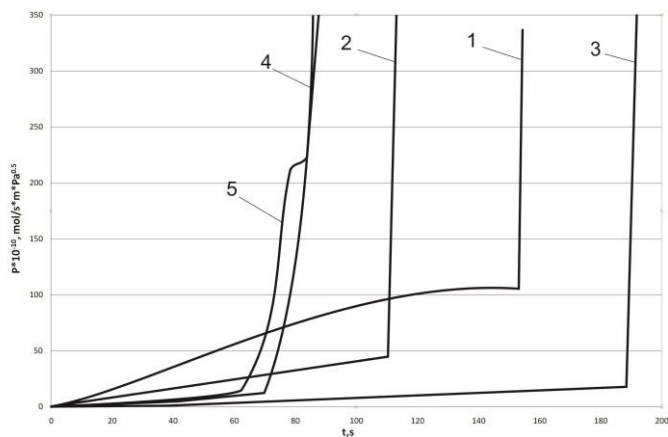
Эксперименты по определению водородопроницаемости композиционных мембран на основе ниобия $\varnothing 100$ мм проводили путем измерения скорости потока водорода по методике и на оборудовании, описанных в работе [8]. Такая методика позволяет испытывать мембраны в условиях, приближенных к реальным. Измерение 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°C алюминиевую стружку, аргон сушили пропуская через силикагель. Полученные данные сопоставляли с результатами испытания в идентичных условиях фольг ниобия и тантала без покрытия.

Установлено, что зависимость изменения водородопроницаемости T_a мембраны, покрытой слоем W, с течением времени близка к линейной (рисунок 1). Разрушение мембран с толщиной слоя W от 0,22 до 1,3 мкм происходит до выхода кривой зависимости водородопроницаемости от времени на максимум или на пологий участок. При толщине слоя 0,11 мкм кривая изменения водородопроницаемости выходит на максимум. С повышением толщины слоя от 0,11 до 1,3 мкм W предельная водородопроницаемость мембраны снижается от 106 до $20,5 \cdot 10^{-10}$ mol/s*m*Pa^{0.5}.

Nb мембрана, покрытая слоем W, на начальном этапе испытания характеризуется повышением величины водородопроницаемости с достижением максимума через 200-400 сек. с момента начала испытания. С увеличением толщины слоя W от 0,11 до 1,3

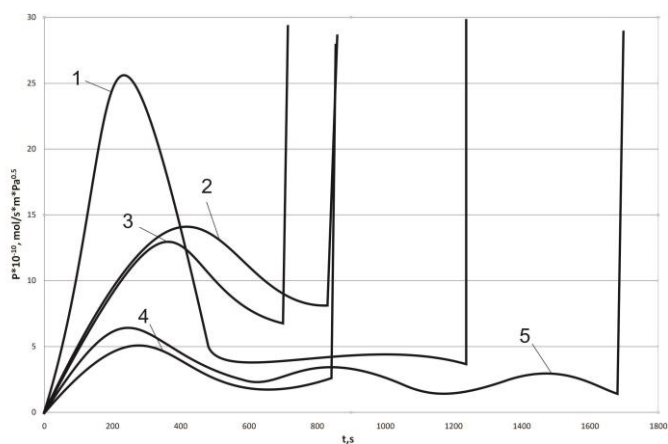
мкм предельная водородопроницаемость мембран снижается от 26 до $5 \cdot 10^{-10}$ mol/s*m*Pa^{0.5} (рисунок 2). Наблюдаемое снижение величины водородопроницаемости до уровня $2,5-5 \cdot 10^{-10}$ mol/s*m*Pa^{0.5} свидетельствует, что причиной этого является формирование на границе раздела Nb/W пленки, резко снижающей диффузию водорода. Такой пленкой, по видимому, является пленка оксида ниобия.

Сопоставление кривых изменения водородопроницаемости Nb и Ta мембран показывает, что при равной толщине вольфрама танталовые мембраны проявляют существенно большую водородопроницаемость. Поскольку параметры кристаллической решетки и радиус атомов вольфрама (ОЦК, 3,16А; 141 пм), тантала (ОЦК, 3,31; 149 пм) и ниобия (ОЦК, 3,301; 146 пм) близки, то объяснить причины такого различия пока не представляется возможным.



1 - 0,11 мкм; 2 - 0,22 мкм; 3 - 0,44 мкм; 4 - 0,88 мкм 5 - 1,3 мкм

Рисунок 1 - Влияние толщины слоя W на поверхности мембраны из Ta фольги (40 мкм) на ее водородопроницаемость при 580°C и избыточном давлении 500 кПа газовой смеси 1 часть Ag/ 5 частей H₂



1 - 0,11 мкм; 2 - 0,22 мкм; 3 - 0,44 мкм; 4 - 0,88 мкм; 5 - 1,3 мкм

Рисунок 2 – Влияние толщины слоя W на поверхности мембраны из Nb фольги (40 мкм) на ее водородопроницаемость при 580°C и избыточном давлении 500 кПа газовой смеси 1 часть Ag/ 5 частей H₂

Исследование структуры пленок W и Mo слоя после испытания показали, что в результате дилатации Nb и Ta мембран при толщине покрытий более 0,4 мкм возможно формирование трещин и отслаивания пленки (рисунок 3). Это свидетельствует о ограниченной пластичности таких пленок.

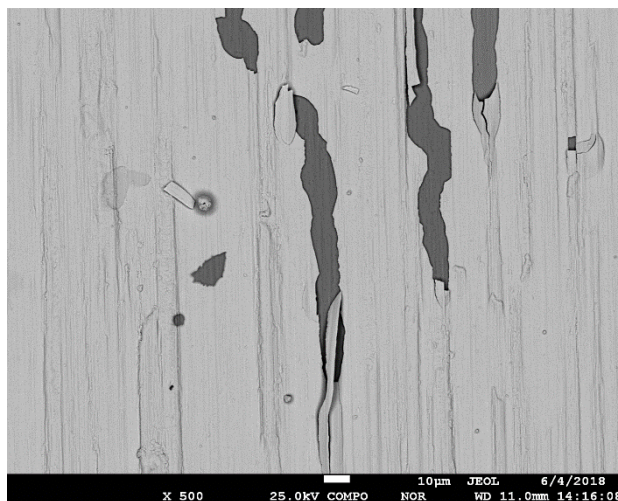


Рисунок 13- Скалывание и формирование микротрещин в покрытии W (0,44 мкм) после испытания мембраны из Nb (40 мкм)

Таким образом, в ходе проведенных исследований установлено, что нанесение вольфрамовой пленки на поверхность мембраны из тантала способствует увеличению ее водородопроницаемости до $106 \cdot 10^{-10} \text{ mol/s} \cdot \text{m} \cdot \text{Pa}^{0.5}$ при толщине слоя вольфрама 0,11 мкм. Нанесение слоя вольфрама на мембраны из ниобиевой фольги увеличивает водородопроницаемость только на начальном этапе контакта с водородсодержащей смесью в период до ~220 с, после чего наблюдается ее снижение. Наиболее существенное увеличение водородопроницаемости до $26 \cdot 10^{-10} \text{ mol/s} \cdot \text{m} \cdot \text{Pa}^{0.5}$ отмечается при нанесении слоя вольфрама, толщиной 0,11 мкм. С повышением толщины W-слоя от 0,11 до 1,3 мкм водородопроницаемость мембран из тантала и ниобия закономерно снижается, что связано с низкой растворимостью водорода в вольфраме. Полученные данные позволяют заключить о перспективах использования вольфрама в качестве барьерного слоя на поверхности тантала, так как вольфрам образует с палладием только ограниченные твердые растворы. Предельная толщина вольфрамового слоя составляет 0,4 мкм.

ЛИТЕРАТУРА

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

2 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;

3 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. - Vol. 446 - 447. - P.P. 539-542. doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.01.101

4 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. - Vol. 32. - P.P. 615-619. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.06.045

5 Пат. 6,214,090 США. Thermally tolerant multilayer metal membrane / R.C. Dye, R. Snow; Опыб. 10.04. 2001.

6 A. Karthikeyan, C. Martindale, S.W. Martin, Preparation and characterization of new proton conducting chalcogenide glasses// Journal of Non-Crystalline Solids. - 2004. - Vol. 349. - P.P. 215-222. doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2004.08.145

7 T. Nozaki, Y.Hatano Hydrogen permeation through a Pd/Ta composite membrane with a HfN intermediate layer// International Journal of Hydrogen Energy. - 2013. - V. 38, I. 27. - P.P. 11983-11987. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.012

8 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. - C. 46-53.

24 Eswara Prasad N., Wanhill R. J. H. Aerospace Materials and Material Technologies: Volume 1: Aerospace Materials. - Springer, 2017. - 594 c. ISBN: 9789811021336

HYDROGEN PERMEABILITY OF NIOBIUM AND TANTALUM MEMBRANES COATED WITH THE VARIOUS THICKNESSES LAYER OF TUNGSTEN

*Panichkin A.V.¹, Mamaeva A.A.¹, Kenzhegulov A.K.^{1,2}, Imbarova A.T.¹,

ORCID: 0000-0002-2403-8949 0000-0002-9659-8152 0000-0001-7001-2654

¹“Institute of Metallurgy and Beneficiatio” JSC, Almaty, Kazakhstan, *abpanichkin@mail.ru;

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

Abstract. *The results of studies of the effect of the tungsten layer thickness deposited on the surface of niobium and tantalum membranes by magnetron sputtering, on their hydrogen permeability under conditions of contact with an argon-hydrogen mixture are presented. In the course of the investigations it was established that the deposition of tungsten film on the surface of the membrane from tantalum promotes an increase in its hydrogen permeability up to $106 \cdot 10^{-10} \text{ mol} / \text{s} \cdot \text{m} \cdot \text{Pa}^{0.5}$ at a thickness of the tungsten layer $0.11 \mu\text{m}$. The application of a layer of tungsten to niobium foil membranes increases the hydrogen permeability only at the initial stage of contact with the hydrogen-containing mixture in the period up to $\sim 220 \text{ s}$, after that its decrease is observed. The most significant increase in hydrogen permeability up to $26 \cdot 10^{-10} \text{ mol} / \text{s} \cdot \text{m} \cdot \text{Pa}^{0.5}$ was observed when a layer of tungsten, $0.11 \mu\text{m}$ thick, was deposited. With an increase in the thickness of the W-layer from 0.11 to $1.3 \mu\text{m}$, the hydrogen permeability of membranes from tantalum and niobium naturally decreases, due to the low solubility of hydrogen in tungsten. The obtained data allow to conclude about the prospects of using tungsten as a barrier layer on the tantalum surface, in that tungsten forms only limited solid solutions with palladium*