

УДК 546.881; 621.762

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ ДЛЯ КОМПАКТИРОВАНИЯ КЕРАМОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ ВАНАДИЯ

© 2024 г. Ю. Н. Беспалко<sup>1, \*</sup>, С. Н. Харина<sup>1</sup>, Е. А. Супрун<sup>1</sup>, Т. А. Кригер<sup>1</sup>,  
М. А. Есиков<sup>2</sup>, И. С. Батраев<sup>2</sup>, Д. В. Дудина<sup>2</sup>, В. А. Садыков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа СО Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>2</sup>Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО Российской академии наук,  
пр. Академика Лаврентьева, 15, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: [bespalko@catalysis.ru](mailto:bespalko@catalysis.ru)

Поступила в редакцию 08.07.2024 г.

После доработки 12.09.2024 г.

Принята к публикации 12.09.2024 г.

Методом механохимического синтеза получены сплавы ванадия ( $V_{70}Cr_{30}$ ,  $V_{70}(Ni_{80}Cr_{20})_{30}$  и  $(V_{95}Cr_5)_{70}Cu_{30}$ ) и керамометаллические композиты на их основе с  $La_{0,96}Sr_{0,04}ScO_3$ . Методом электроискрового спекания удалось получить плотные компакты с низкой пористостью за малое время спекания. Установлен фазовый состав, изучены морфологические особенности, проведены измерения твердости полученных материалов.

**Ключевые слова:** сплавы ванадия, механохимическая активация, керамометаллические композиты, электроискровое спекание

**DOI:** 10.31857/S0002337X24090114, **EDN:** LKZXBO

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из ключевых задач современной энергетики является переход от невозобновляемого ископаемого топлива к эффективному производству чистой дешевой энергии с использованием безопасных для окружающей среды процессов. Совмещение процессов получения и очистки водорода в мембранных каталитических реакторах является перспективным методом производства энергии [1, 2]. В настоящее время наиболее изученными материалами для металлических мембран являются Pd и его сплавы, что связано с высокой водородной проницаемостью [3]. К недостаткам такого материала, помимо высокой стоимости, можно отнести и фазовый переход  $\alpha \rightarrow \beta$  при температуре ниже 300°C в присутствии  $H_2$ , что приводит к деградации мембраны. Альтернативой сплавам Pd являются сплавы на основе ме-

таллов 5-й группы (V, Nb, Ta), и в первую очередь ванадиевые сплавы замещения. В работах [2, 4–7] показано, что добавление таких металлов, как Ni, Cr, Cu, уменьшает растворимость  $H_2$  в ванадии и предотвращает водородное охрупчивание мембраны. В двухфазных мембранах для разделения водорода протонный проводник сочетается с электронным, обладающим высокой электронной проводимостью, а внутри мембраны образуются отдельные транспортные каналы для протонов и электронов, значительно повышающие эффективность мембранного разделения [8]. Керамометаллические композиты (КК), используемые в таких мембранах, обладают высокой смешанной протонно-электронной проводимостью, термической и механической прочностью, химической устойчивостью в рабочей среде продуктов конверсии биотоплив [9, 10].

Важным этапом приготовления плотных керамометаллических мембран является процесс спекания. Спекание порошковых систем, состоящих из нескольких фаз, отличающихся морфологией и температурами плавления, иногда невозможно провести в открытой атмосфере, либо оно занимает продолжительное время. В частности, на воздухе металлический ванадий окисляется до оксида ванадия(V), а при дальнейшем спекании с увеличением температуры происходит его плавление (при 670°C). Электроискровое спекание (ЭИС), когда электрический ток проходит непосредственно через порошковую заготовку, проводится в вакууме и при более высоких скоростях по сравнению с традиционными методами спекания, что позволяет уменьшить общее время нахождения материала при повышенных температурах и достичь желаемой плотности образцов [11, 12].

В представленной работе в качестве металлической фазы КК выбраны сплавы  $V_{70}Cr_{30}$ ,  $V_{70}(Ni_{80}Cr_{20})_{30}$  и  $(V_{95}Cr_5)_{70}Cu_{30}$ , а в качестве керамической составляющей выбран сложный оксид со структурой перовскита  $La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_3$ , обладающий высокой протонной проводимостью [13]. Поскольку низкая степень консолидации КК при использовании традиционного спекания в муфеле не позволяет получить газоплотный функциональный слой мембраны, было выбрано ЭИС.

Целью работы является изучение возможности использования метода ЭИС для компактирования КК на основе сплавов ванадия и влияния состава сплавов на свойства полученных материалов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы сплавов ванадия  $V_{70}Cr_{30}$ ,  $V_{70}(Ni_{80}Cr_{20})_{30}$  и  $(V_{95}Cr_5)_{70}Cu_{30}$  были приготовлены методом механохимической активации (МА) в планетарной мельнице АГО-2 (ООО “Новиц”, Россия) с использованием металлических шаров диаметром 10 мм (при массовом соотношении исходной смеси и шаров 1 : 20). Для приготовления сплавов использовали порошки ванадия (Китай, не менее 99.5%), меди электролитической

(Россия, ГОСТ 4960-75) и хрома (Россия, ГОСТ 5905–2004), нихрома ПХ20Н80-56-26 (Россия, ГОСТ 13084-88). Образцы  $La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_3$  были синтезированы модифицированным методом Печини. Для приготовления использовали лимонную кислоту (ЛК) (Реахим, “ч.д.а.”), этиленгликоль (ЭГ) (База № 1 химреактивов, “х.ч.”), гексагидрат нитрата лантана(III) (Вектон, “”) и водные растворы нитрата стронция(III) (Реахим, “х.ч.”) и нитрата скандия(III) (Реахим, “х.ч.”). ЛК и ЭГ перемешивали при слабом нагревании до полного растворения, далее в остывший гель добавляли смесь нитратов металлов в мольных соотношениях  $\Sigma n(\text{металлов}) : \text{ЛК} : \text{ЭГ} = 1 : 3.75 : 11.25$ . Полученный гель сушили при  $t = 100^\circ\text{C}$  (24 ч), полученный ксерогель прокаливали при 500–1100°C на воздухе. Композиты были получены диспергированием смеси оксидов и сплавов ванадия в соотношении 70 : 30 мас.% в течение 40 мин в среде изопропилового спирта (ИПС) с добавлением поливинилбутираля (ПВБ) (5 об.% ПВБ в ИПС) с помощью диспергатора (КА RW 14 basic, Германия). Полученную суспензию сушили в сушильном шкафу при температуре 80°C (24 ч), после чего прокаливали на воздухе при 500°C (2 ч).

Образцы композитов получали ЭИС при температуре 950–1100°C и давлении 40 МПа на установке LABOX-1575 (SINTER LAND INC., Япония). Для защиты прессформы от воздействия спекаемого материала использовали бумагу из графита. После спекания образцы в виде таблеток извлекали и отделяли от графита с помощью наждачной бумаги.

Элементный состав определяли методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа на спектрометре ARL Perform'X (Thermo Scientific). Кажущуюся плотность ( $\delta$ ) определяли путем измерения массы и размеров образца, пикнометрическую плотность ( $\rho$ ) — с помощью гелиевого пикнометра Quantachrome ULTRAPYC 1200e фирмы Quantachrome Instruments. Твердость измеряли на приборе DuraScan 50 hardness tester (EMCO-TEST, Австрия) при нагрузке 3 Н. Дифракционные картины были полу-

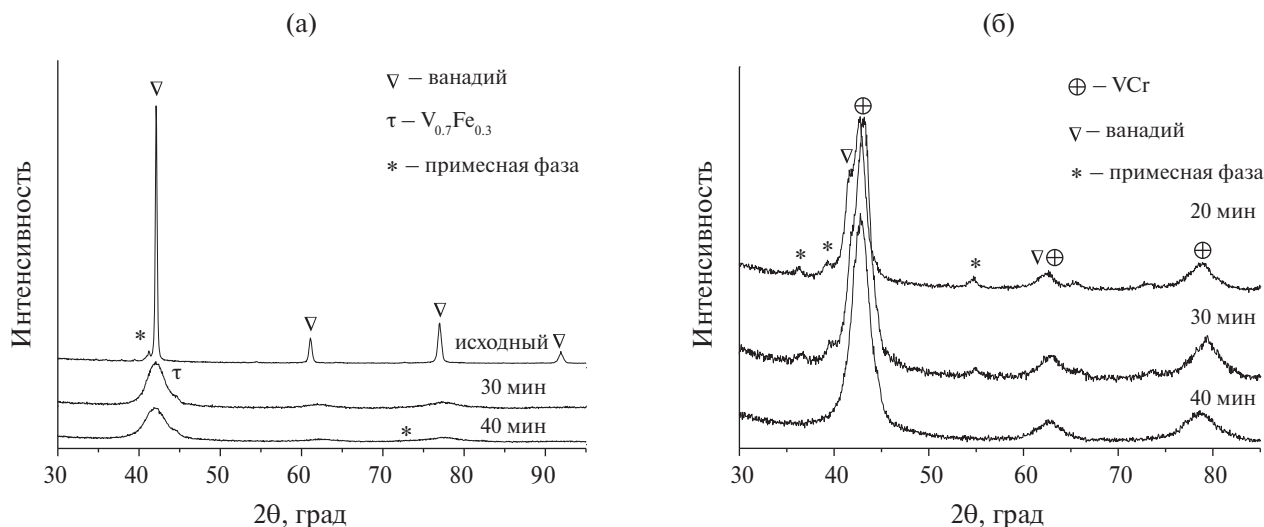


Рис. 1. Дифрактограммы исходного порошка ванадия (а) и V<sub>70</sub>Cr<sub>30</sub> после МА (б).

чены на дифрактометре Bruker D8 Advance, оснащенный линейным детектором Lynx-Eye, с использованием CuK<sub>α</sub>-излучения. Микроструктуру изучали на двухлучевом сканирующем электронном микроскопе TESCAN SOLARIS FE-SEM (TESCAN, Чехия). Прибор оснащен энергодисперсионным спектрометром рентгеновского характеристического излучения (EDX) AztecLive (Oxford Instruments, Англия) с полупроводниковым Si-детектором с разрешением 128 эВ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА, структура образца ванадия после МА соответствует ОЦК-решетке  $Im\bar{3}m$ . Кроме этого, в качестве примеси была зарегистрирована фаза с гексагональной структурой (обозначена \* на рис. 1а). В области 44.7° появляется слабый рефлекс, приписываемый примесной фазе V<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>. По данным рентгенофлуоресцентного анализа ванадия до и после МА, с ростом времени обработки количество железа резко увеличивается с 0.15 до 15 мас.%. С увеличением времени обработки размер частиц уменьшается в несколько раз (табл. 1). По данным микроскопии, исходный порошок ванадия представляет собой набор частиц, обладающих слоистой пластинчатой структурой толщиной в несколько мкм и диаметром в несколько десятков мкм (рис. 2а),

исходные частицы меди имеют дендритную форму (рис. 2б).

По данным РФА, для образцов V–Cr после 20 и 30 мин МА идентифицируются рефлексы, соответствующие кубической фазе твердого раствора ванадия с хромом, исходного ванадия и примесной фазы (рис. 1б). С увеличением времени обработки формируется твердый раствор V–Cr, уменьшение размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) сплава при этом незначительное. При синтезе сплава (V<sub>95</sub>Cr<sub>5</sub>)<sub>70</sub>Cu<sub>30</sub> после 20 мин МА помимо отдельных фаз меди и ванадия формируется фаза VFe (рис. 3а). Это объясняется намолотом железа от шаров и стенок барабана и взаимодействием с исходным порошком ванадия. В целом присутствие сплава VFe в незначительных количествах не мешает исследованию мембран.

В работах [5, 14] было показано, что мембраны на основе таких сплавов обладают превосходной и стабильной водородопроницаемостью в течение как минимум 1000 ч при температуре 573 К без разрушения из-за охрупчивания. Дальнейшее увеличение времени МА до 80 мин приводит к аморфизации образца. На дифрактограмме сохраняется асимметричный широкий пик в области 41.8°, который свидетельствует о формировании двух твердых растворов – на основе ванадия и меди. С увеличением времени МА



Таблица 1. Фазовый состав образцов ванадия и его сплавов после МА

Состав	Время МА, мин	Фазовый состав	Параметры решетки, Å	Размер ОКР, Å
V	3	V Примесная фаза	3.035 —	250 —
	30	V V <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.3</sub>	3.029 —	37
	40	V V <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.3</sub>	3.020 —	30 —
V <sub>70</sub> Cr <sub>30</sub>	20	V VCr Примесная фаза	3.040 2.964 —	78 88 —
		V VCr Примесная фаза	3.037 2.947 —	— 78 —
	40	VCr	2.986	75
V <sub>70</sub> (Ni <sub>80</sub> Cr <sub>20</sub> ) <sub>30</sub>	1	V NiCr	3.021 3.541	230 230
	10	V NiCr	3.002 3,522	120 120
	30	VNiCr	2.952	77

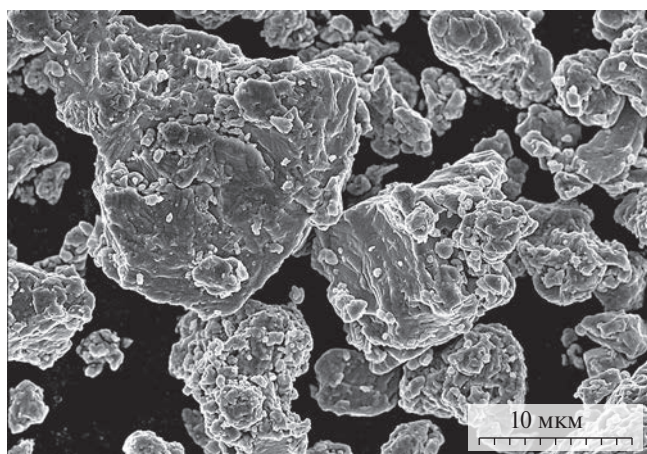
смеси порошков V и NiCr фаза металлического ванадия исчезает (рис. 3б), а после 10 мин обработки начинает формироваться новый твердый раствор с кубической структурой.

После 30 мин обработки рефлексы отдельных фаз нихромового сплава и ванадия полностью исчезают. Параметр решетки сплава V<sub>70</sub>(Ni<sub>80</sub>Cr<sub>20</sub>)<sub>30</sub>, полученного после 30 мин МА, составляет 2.952 Å, у исходного ванадия – 3.03 Å (табл. 1). Уменьшение па-

раметров решетки можно объяснить внедрением в кристаллическую решетку ванадия (радиус 1.34 Å) атомов никеля (1.24 Å) и хрома (1.30 Å), имеющих меньшие атомные радиусы. При проведении синтеза по получению сплавов ванадия с медью и нихромом формирования сплавов железа–ванадия не наблюдается и содержание железа варьируется на уровне 0.5 мас. %.

По данным СЭМ, после МА с хромом, медью и никелем наблюдается измене-

(a)



(б)

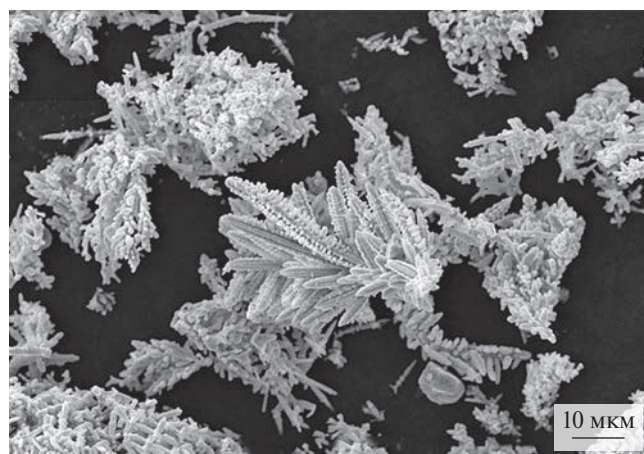


Рис. 2. Морфология исходных частиц ванадия(а), меди (б).

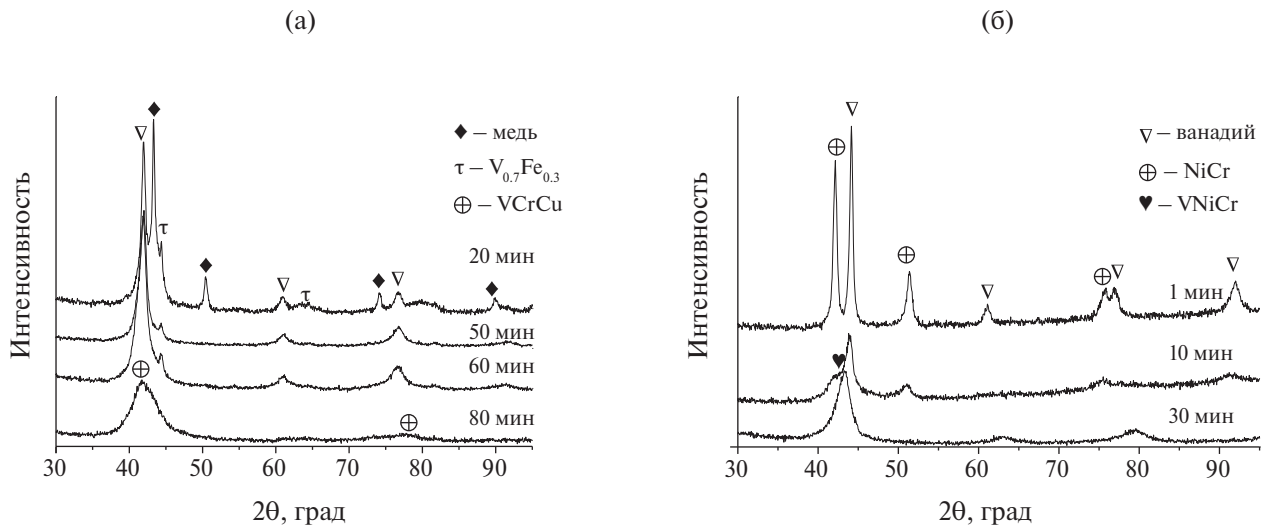


Рис. 3. Изменение фазового состава образцов  $(V_{95}Cr_5)_{70}Cu_{30}$  (а) и  $V_{70}(Ni_{80}Cr_{20})_{30}$  (б) в зависимости от времени МА.

ние размера первичных частиц ванадия (рис. 4). После МА ванадия с другими металлами частицы уменьшаются и приобретают однородную текстуру. На снимках  $V_{70}(Ni_{80}Cr_{20})_{30}$  не наблюдается присутствия частиц дендритной формы, характерной для чистой меди, несмотря на то, что после 20 мин МА однофазный твердый раствор V–Cr–Cu еще не сформирован. Также видно, что крупные частицы состоят из нескольких десятков первичных более мелких. Это свидетельствует о преобладании скорости агрегации частиц над скоростью измельчения.

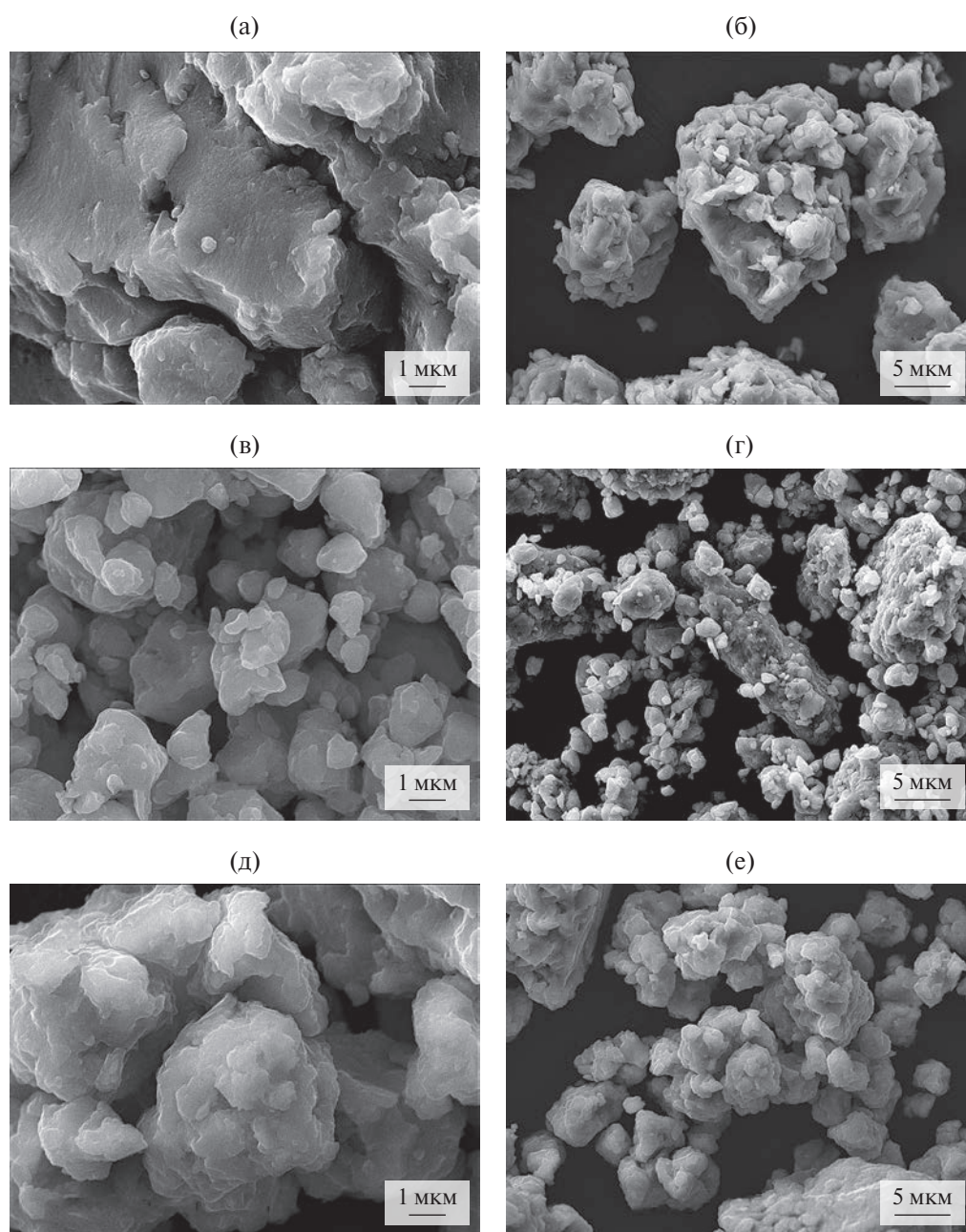
По данным РФА (рис. 5), образец  $La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_3$  после прокаливании при  $700^\circ C$  является однофазным и имеет структуру перовскита орторомбической модификации (PDF [00-026-1148]). С увеличением температуры термической обработки формируется хорошо окристаллизованный однофазный образец  $La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_3$ .

**Фазовый состав и микроструктура композитов.** Для синтеза композитов использовали сплавы  $V_{70}Cr_{30}$ ,  $V_{70}(Ni_{80}Cr_{20})_3$  после 30 мин МА и  $(V_{95}Cr_5)_{70}Cu_{30}$  после 80 мин МА. На рис. 6 представлены термограммы процесса ЭИС композитов. Анализ представленных кривых спекания показывает, что усадка порошков происходит в интервале температур  $850\text{--}1100^\circ C$ . Для композитов  $V_{70}(Ni_{80}Cr_{20})_{30}/La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_3$  (VNC/LSS)

и  $V_{70}Cr_{30}/La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_3$  (VC/LSS) зависимости имеют стадийный характер: стадия медленной усадки при  $\sim 800$  и  $950^\circ C$  соответственно и стадия интенсивной усадки порошков в интервале нагрева до  $1100^\circ C$  и выдержке в течение 10 мин. Введение в сплав V–Cr никеля снижает температуру начала усадки.

По данным РФА, для композитов VC/LSS и VNC/LSS после ЭИС сохраняется исходный фазовый состав и не наблюдается взаимодействия между фазами (рис. 7а и б). В обоих композитах помимо основных металлической и оксидной фаз появляется примесная ромбоэдрическая фаза оксида  $(Cr_{0.15}V_{0.85})_2O_3$ . В целом восстановление такого оксида может происходить непосредственно при переносе водорода сквозь мембрану в процессе ее эксплуатации.

На снимках СЭМ (рис. 8а–г) поверхность обоих композитов отличается равномерным распределением фаз с четкими границами раздела. Отсутствие пор и трещин свидетельствует о высокой степени консолидации частиц металлической фазы и фазы перовскита, необходимой для проводящей мембраны. Микродефекты, присутствующие на поверхности, возникли в процессе стирания углеродной фольги, технологически требуемой, чтобы образец не припекался к пресс-форме. Элементное картирование поверхности VC/LSS показало присутствие железа после



**Рис. 4.** Микрофотографии образцов после 20 мин МА: а, б –  $V_{70}Cr_{30}$ ; в, г –  $(V_{95}Cr_5)_{70}Cu_{30}$ ; после 30 мин МА: д, е –  $V_{70}(Ni_{80}Cr_{20})_{30}$ .

спекания композита, которое сегрегируется в местах скопления ванадия и хрома, с вероятным образованием сплава (рис. 9). Как говорилось выше, присутствие железа в образце является результатом намола в процессе МА.

Для образца  $(V_{95}Cr_5)_{70}Cu_{30}/La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_3$  (VCC/LSS) при попытке спекания до  $1100^\circ C$  усадка во всем интервале температур продолжала монотонно расти. После извлече-

ния таблеток из пресс-формы оказалось, что происходит выдавливание образца между пуансоном и пресс-формой и наблюдается тонкий налет розового цвета. По данным РФА, в композите после ИПС было обнаружено взаимодействие между металлической и оксидной фазами (рис. 7в). Высоко-реакционноспособный ванадий образует с лантаном сложные оксиды со структурой перовскита  $LaVO_3$  (PDF [01-075-0283]) и мо-



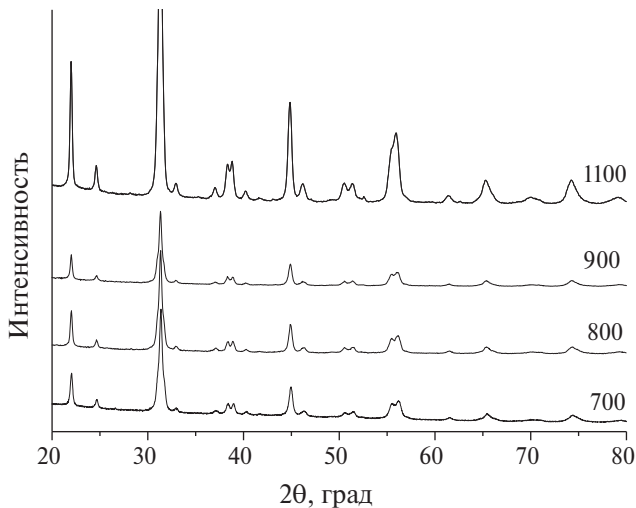


Рис. 5. Дифрактограммы образцов  $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_3$ , прокаленных при 700–1100 °С на воздухе.

нацита  $\text{LaVO}_4$  (PDF [050-0367]). Объяснить протекание межфазного взаимодействия можно неустойчивостью твердого раствора V–Cr–Cu при высоких давлениях (40 МПа) и температуре (950 °С), в условиях которых происходит деградация сплава, вследствие чего его отдельные компоненты вступают во взаимодействие со скандатом лантана. Кроме того, в составе композита была обнаружена металлическая медь и фаза  $\text{CuO}$

(PDF [001-1117]), что также может свидетельствовать о возможном окислении меди кислородом из оксидной фазы  $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_3$ .

Анализ кривых спекания VCC/LSS до 1000 °С показывает, что усадка порошков происходит постадийно, так же как и для других образцов композитов. Введение меди в сплав ванадия снижает температуру начала усадки, быстрая стадия протекает в интервале 650–800 °С и заканчивается при 850 °С (рис. 6, кривая 3). Полученные образцы  $\text{V}_{70}\text{Cr}_{30}/\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_3$  и  $\text{V}_{70}(\text{Ni}_{80}\text{Cr}_{20})_{30}/\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_3$  обладают высокой плотностью (табл. 2). Снижение плотности композита VCC/LSS по сравнению с композитами на основе  $\text{V}_{70}\text{Cr}_{30}$  и  $\text{V}_{70}(\text{Ni}_{80}\text{Cr}_{20})_{30}$ , возможно, связано с диффузией меди на поверхность как более легкоплавкого металла, наблюдается так называемый эффект Киркендалла [15, 16]. На микрофотографии (рис. 8д) видно формирование частиц ядро/оболочка, а также пористой структуры материала. Соответственно, микротвердость данного образца резко падает, примерно в 7 раз по сравнению с VC/LSS и VNC/LSS.

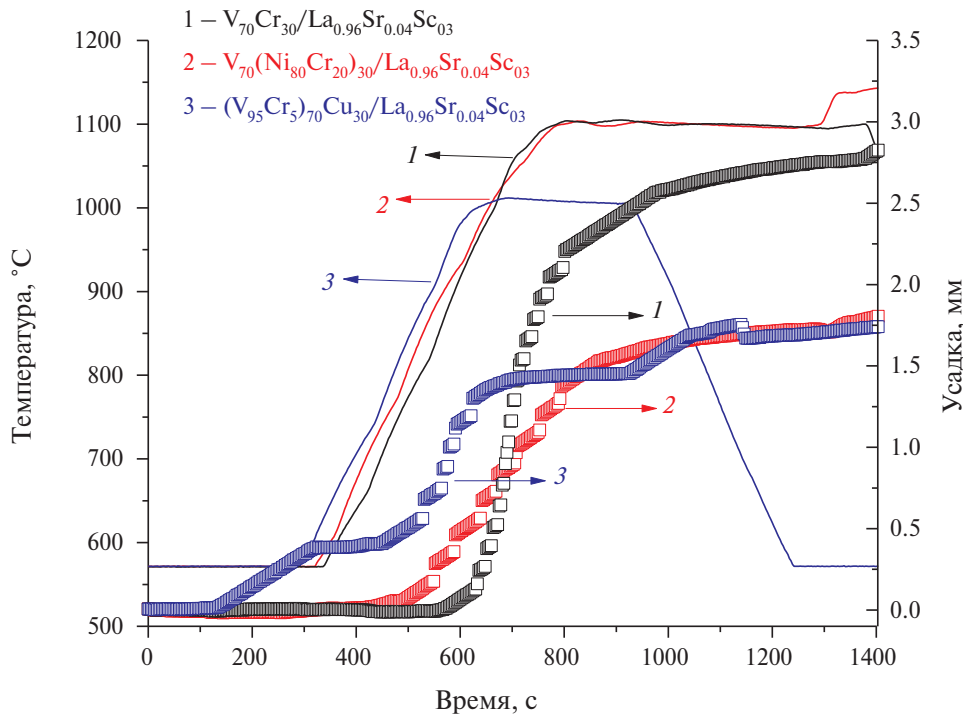


Рис. 6. Зависимости температуры и усадки от времени спекания композитов.

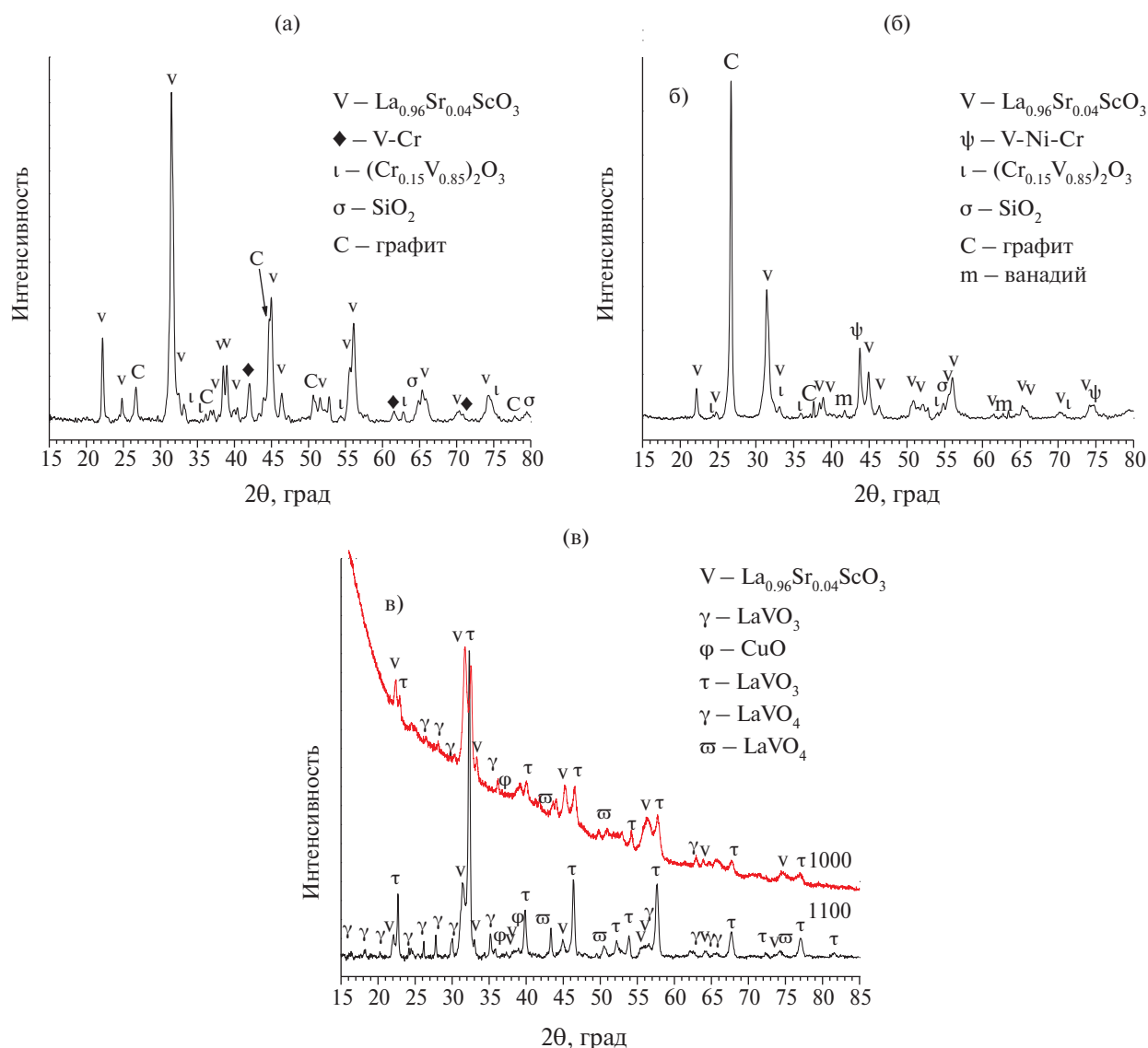


Рис. 7. Фазовый состав композитов после спекания при  $1100^\circ\text{C}$ : VC/LSS (а), VNC/LSS (б), VCC/LSS (в) (рефлексы С и  $\text{SiO}_2$  от материалов пресс-формы и абразива соответственно).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием МА получена серия твердых растворов ванадия. При содержании меди в исходной смеси твердофазная реакция протекает после 80 мин обработки с формированием фазы  $(\text{V}_{95}\text{Cr}_5)_{70}\text{Cu}_{30}$ , а при синтезе  $\text{V}_{70}(\text{Ni}_{80}\text{Cr}_{20})_{30}$  твердый раствор формируется уже после 30 мин обработки.

Использование ЭИС позволило за короткое время получить КК с низкой остаточной пористостью: для  $\text{V}_{70}\text{Cr}_{30}/\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_3$  и  $\text{V}_{70}(\text{Ni}_{80}\text{Cr}_{20})_{30}/\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_3$  она составила  $\sim 4\%$ . Также для композитов, содержащих V, Ni, Cr, установлено отсутствие меж-

фазного взаимодействия с формированием развитых границ раздела фаз.

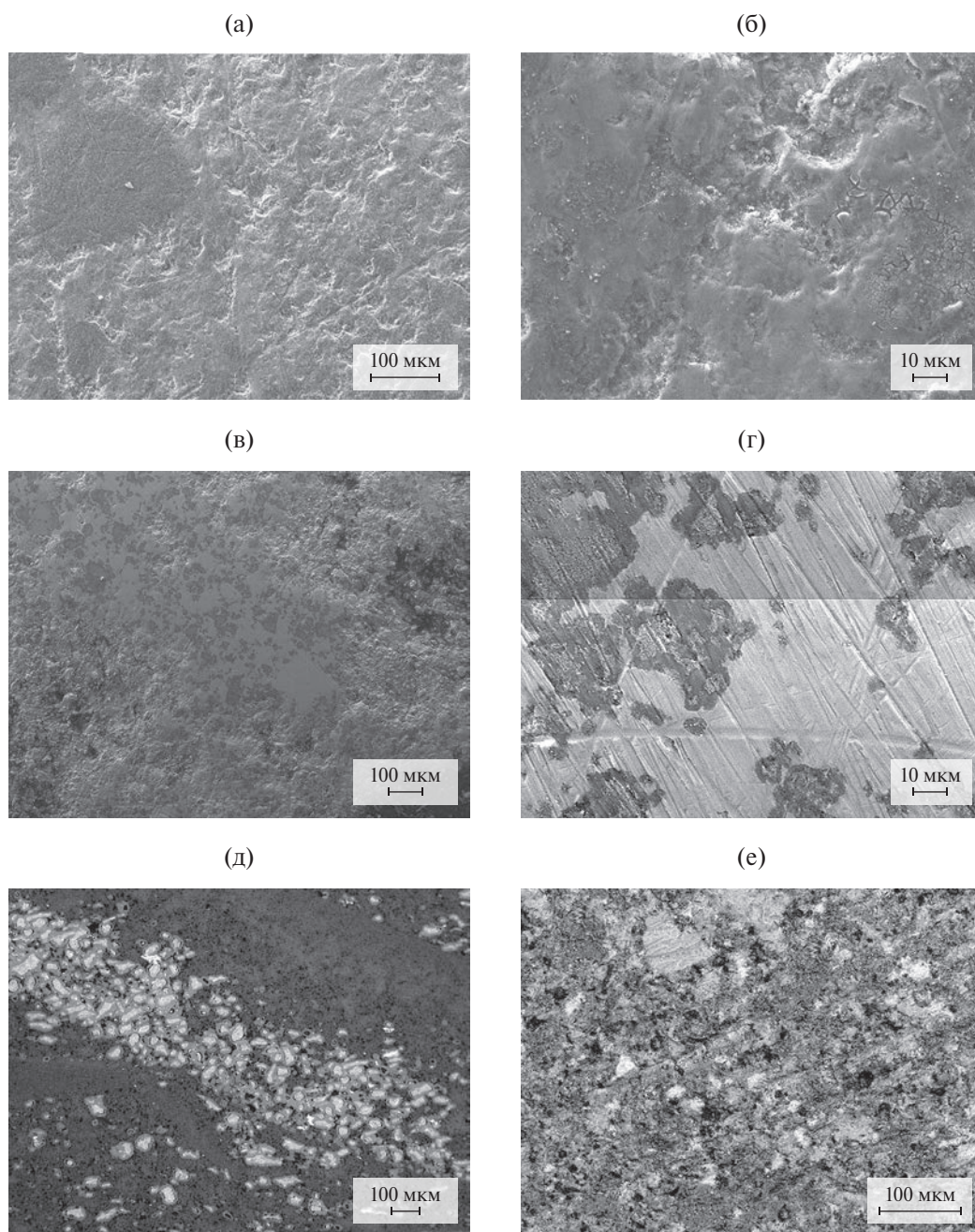
Для практического применения необходимо использовать сплавы ванадия с никелем и хромом, поскольку введение меди резко снижает как плотность композита, так и микротвердость.

Показана возможность компактирования КК методом ЭИС, что является перспективным направлением материаловедения.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работы выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высше-





**Рис. 8.** Микроструктура VNC/LSS (а, б), VC/LSS (в, г) и VCC/LSS (д, е).

го образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0033) и Института гидродинамики СО РАН, проект (121121600 298-7).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gryaznov V.M., Ermilova M.M., Orekhova N.V., Tereschenko G.F.* Reactors with Metal and Metal-Containing Membranes // Structured Catalysts and Reactors / Eds. Cybulski A., Moulijn J.A. N.Y.: Taylor&Francis, 2005. P. 579–614. <https://doi.org/10.1201/9781420028003>
2. *Терещенко Г.Ф., Орехова Н.В., Ермилова М.М.* Металлосодержащие мембранные реакторы // Мембраны. 2007. Т. 1. № 33. С. 4–20.

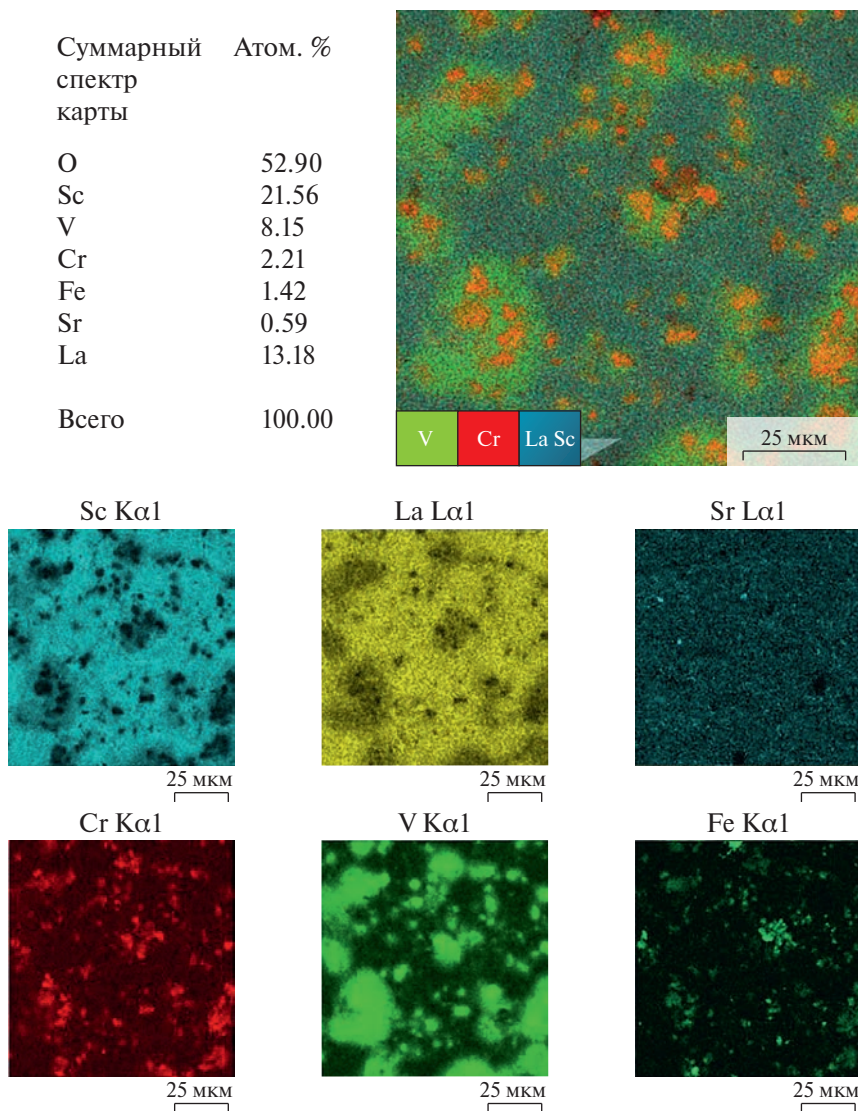


Рис. 9. Снимок СЭМ и элементное картирование композита VC/LSS.

Таблица 2. Физико-химические свойства композитов

№	Состав	Условия спекания	$\delta$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\delta/\rho$ , %	Микротвердость по Виккерсу, HV	
						Перпендикулярно	Фронтально
1	V <sub>70</sub> Cr <sub>30</sub> / La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,04</sub> ScO <sub>3</sub>	$t = 1100^\circ\text{C}$ $\tau = 10$ мин	4.88	5.04	96.82	783	779
2	V <sub>70</sub> (Ni <sub>80</sub> Cr <sub>20</sub> ) <sub>30</sub> / La <sub>0,96</sub> Sr <sub>0,04</sub> ScO <sub>3</sub>	$t = 1100^\circ\text{C}$ $\tau = 10$ мин	5.08	5.24	96.94	661	458
3	(V <sub>95</sub> Cr <sub>5</sub> ) <sub>70</sub> Cu <sub>30</sub> / La <sub>0,96</sub> Sr <sub>0,04</sub> ScO <sub>3</sub>	$t = 1000^\circ\text{C}$ $\tau = 5$ мин	3.47	4.04	85.87	114	129



3. *Bosko M.L., Fontana A.D., Tarditi A., Cornaglia L.* Advances in Hydrogen Selective Membranes Based on Palladium Ternary Alloys // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. № 29. P. 15572–15594. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.082>
4. *Nishimura C., Komaki M., Amano M.* Hydrogen Permeation Characteristics of Vanadium-Nickel Alloys // *Mater. Trans.* 1991. V. 32. № 5. P. 591–507.
5. *Alimov V.N., Busnyuk A.O., Kuzenov S.R., Pere-distov E.U., Livshits A.I.* Bcc V–Fe Alloys for the Hydrogen Separation Membranes: Hydrogen Solubility and Global Character of Alloying Effect // *J. Membr. Sci.* 2022. V. 644. P. 120159. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.120159>
6. *Li X., Yuang F., Liu D., Liang X., Chen R., Rettenmayr M., Su Y., Guo J., Fu H.* V–Cr–Cu Dual-Phase Alloy Membranes for Hydrogen Separation: An Excellent Combination of Ductility, Hydrogen Permeability and Embrittlement Resistance // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 524. P. 354–361. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.020>
7. *Сунатов И.С.* Структура и физико-химические свойства водородопроницаемых сплавов ванадия с никелем, кобальтом и титаном: дис. канд. хим. наук. Екатеринбург. 2020. С. 115.
8. *Cheng H.* Dual-Phase Mixed Protonic-Electronic Conducting Hydrogen Separation Membranes: A Review // *Membranes*. 2022. V. 12. № 7. P. 646. <https://doi.org/10.3390/membranes12070647>
9. *Eremeev N., Krasnov A., Bepalko Y., Bobrova L., Smorygo O., Sadykov V.* An Experimental Performance Study of a Catalytic Membrane Reactor for Ethanol Steam Reforming over a Metal Honeycomb Catalyst // *Membranes*. 2021. V. 11(10). P. 790. <https://doi.org/10.3390/membranes11100790>
10. *Sadykov V.A., Eremeev N.F., Fedorova Y.E., Krasnov A. V., Bobrova L.N., Bepalko Y.N., Lukasevich A.I., Skriabin P.I., Smorygo O.L., Van Veen A.C.* Design and Performance of Asymmetric Supported Membranes for Oxygen and Hydrogen Separation // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. № 38. P. 20222–20239. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.106>
11. *Saheb N., Iqbal Z., Khalil A., Hakeem A.S., Aqeeli N.A., Laoui T., Al-Qutub A., Kirchner R.* Spark Plasma Sintering of Metals and Metal Matrix Nanocomposites: A Review // *J. Nanomater.* 2012. P. 983470. <https://doi.org/10.1155/2012/983470>
12. *Дудина Д.В.* Электроискровое спекание смесей металлических порошков и композитов с металлическими матрицами: особенности формирования структуры и свойства спеченных материалов // *Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты)*. 2017. Т. 75. № 2. С.44–54.
13. *Farlenkov A.S., Putilov L., Ananyev M., Antonova E.* Water Uptake, Ionic and Hole Transport in  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  // *Solid State Ionics*. 2017. V. 306. P. 126–136. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.04.013>
14. *Suzuki A., Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y., Murata Y.* Quantitative Evaluation of Hydrogen Solubility and Diffusivity of V–Fe Alloys toward the Design of Hydrogen Permeable Membrane for Low Operative Temperature // *Mater. Trans.* 2016. V. 57. № 10. P. 1823–1831. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MAW201604>
15. *Seitz F.* On the Porosity Observed in the Kirkendall Effect // *Acta Metall.* 1953 V. 1. № 3. P. 355–369. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90112-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90112-6)
16. *Guo H., Rao M., Zhang J., Wang X., Luo G., Shen Q.* Electromigration-Enhanced Kirkendall Effect of Cu/Ti Direct Diffusion Welding by Sparking Plasma Sintering // *J. Mater. Process. Technol.* 2023. V. 315. P. 117933. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2023.117933>