

Термическая деградация палладиевого покрытия водородопроницаемых мембран из ниобия

© А.О. Буснюк, М.Е. Ноткин, И.П. Григориади, В.Н. Алимов, А.И. Лившиц

Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича,
191186 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: qrel@qrel.sut.ru

(Поступило в Редакцию 24 апреля 2009 г.)

Исследована термическая стабильность ниобия, покрытого палладием, композитного материала для водородопроницаемых мембран. Палладиевое покрытие было получено методом плазменного напыления. Термическая деградация покрытия определялась по снижению его способности препятствовать окислению ниобия. Найдено, что степень окисления образцов при их прогреве на воздухе при температуре 693 К уменьшается с ростом толщины покрытия в диапазоне 2.5–1000 nm. Причиной этого являются деструктивные изменения морфологии покрытия при прогреве, наблюдаемые с помощью сканирующего электронного микроскопа. Температура, при которой начинаются эти деструктивные изменения, тем выше, чем толще покрытие. При температуре выше 873 К изначально гладкое сплошное покрытие трансформируется в чрезвычайно пористый слой, который не изменяется при дальнейшем нагреве (вплоть до 1273 К). Обсуждаются критические факторы и возможные механизмы термической деградации палладиевого покрытия композитных водородопроницаемых мембран.

Введение

Металлы 5-й группы обладают наивысшей среди других металлов способностью к транспорту водорода сквозь металлическую решетку [1–5]. Соответственно на основе металлов 5-й группы можно изготавливать мембраны для выделения водорода из газовых смесей более эффективные, чем применяемые в настоящее время мембраны из сплавов палладия (себестоимость таких мембран ниже). Проблемой является химическая активность этих металлов. В результате взаимодействия с химически активными газами, а также поверхностной сегрегации кислорода, растворенного в решетке, поверхность металлов 5-й группы покрыта оксидной пленкой, которая чрезвычайно тормозит необходимую для абсорбции водорода каталитическую диссоциацию молекул H_2 на поверхности [2–6]. Эта пленка, однако, при рабочих температурах (> 520 К) не защищает металлы от дальнейшего окисления и других химических реакций с компонентами газовой смеси, содержащей водород [6].

Если давление примесных химически активных газов достаточно низкое, а температура мембраны достаточно высока, полиатомной неметаллической пленки на поверхности металлов 5-й группы не образуется. В таком случае мембраны из этих металлов могут непосредственно использоваться и оказываются при этом чрезвычайно эффективными. Таковы, например, мембраны из Nb и V, сверхпроницаемые по атомарному водороду. Поскольку диссоциация молекул H_2 происходит уже в газовой фазе, тонкая (монослойная) оксидная пленка перестает быть препятствием для абсорбции. Более того, именно оксидная пленка и приводит мембрану в состояние сверхпроницаемости по атомарному водороду

и более энергетическим водородным частицам [2]. Предлагается, например, использовать такие мембраны при отделении водорода (изотопов D и T) от гелия в топливном цикле термоядерных реакторов [7,8].

Однако для того чтобы использовать мембраны из металлов 5-й группы или их сплавов для выделения обычного молекулярного водорода из типичных газовых смесей, содержащих H_2O , CO, O_2 , C_nH_m и другие химически активные компоненты, поверхность мембраны должна иметь покрытие, обеспечивающее каталитическое разложение молекул H_2 и защиту материала мембраны от коррозии, но не препятствующее при этом транспорту водорода сквозь мембрану. Этим требованиям удовлетворяет покрытие из палладия или его сплавов, если оно не толще нескольких микрон. Композитные мембраны на основе металлов 5-й группы, покрытые тонким слоем палладия, разрабатываются уже на протяжении ряда лет (например, работы [9–17]), однако они до сих пор не нашли коммерческого применения.

Одной из проблем, стоящих на пути использования композитных мембран из металлов 5-й группы, является недостаточная термостабильность палладиевого покрытия. Необходимость высокой температуры может быть обусловлена условиями процесса получения водорода, например, если конверсия исходного вещества осуществляется в мембранном реакторе (при паровой конверсии метана температура должна быть не ниже ~ 900 К).

Более фундаментальная причина, по которой требуется термостабильность, заключается в том, что при недостаточно высокой температуре металлы 5-й группы становятся хрупкими в водородной атмосфере. Например, согласно Гару и Бирнбауму [18], для того чтобы ниобий оставался пластичным при требуемых значениях давления H_2 (от одной до нескольких десятков атмо-

сфер), его температура должна быть выше 723 К. В работе Намбу с соавторами [19], однако, найдено, что даже при $T > 723$ К мембраны из палладированного ниобия становятся хрупкими, если концентрация растворенного водорода H/Nb превышает 0.25–0.3. Для того чтобы не превысить эту максимально допустимую концентрацию при требуемых давлениях, температура должна быть достаточно высокой, например, при давлении 10 atm должно быть $T > 1100$ К для ниобия и $T > 1000$ К — для ванадия. Таким образом, мембраны из Nb и V могут надежно работать при требуемых значениях давления только при весьма высоких температурах и необходимо обеспечить соответствующую термостабильность палладиевого покрытия.¹

Рабочая температура, обусловленная требованием сохранения пластичности, может быть снижена, если вместо чистых V или Nb использовать сплавы на основе этих металлов с пониженной растворимостью водорода [10]. Однако такие сплавы имеют ряд недостатков по сравнению с чистыми металлами. Во-первых, как правило, они менее пластичны, что затрудняет изготовление мембран. Во-вторых, мембраны из этих сплавов демонстрируют меньшую проницаемость, чем мембраны из чистых металлов [20], и имеются основания полагать, что это происходит не только из-за меньшей растворимости водорода (этот фактор можно компенсировать увеличением входного давления), но и из-за снижения подвижности растворенного водорода в сплаве.

Заметим также, что даже сплавы с пониженной растворимостью водорода остаются хрупкими в водородной атмосфере при температуре, которая еще существенно выше комнатной. Поэтому при прекращении работы необходимо всякий раз удалять водород независимо от того, сделана мембрана из чистых Nb или V или из сплавов на основе этих металлов.

В реальности термостабильность палладиевого покрытия на металлах 5-й группы весьма ограничена. Чаще всего в качестве причины термической деградации покрытия называют интердиффузию. Например, согласно работе [15], в системе Ta/Pd интердиффузия становится заметной при температуре выше 723 К. Когда сплав, образующийся при интердиффузии, выходит на поверхность, покрытие утрачивает свои защитные и каталитические свойства. Но уже и на более ранних стадиях диффузионного перемешивания материалов покрытия и подложки образующийся сплав может существенно замедлять транспорт водорода, как это найдено Эдлундом и Маккарти для мембран из V, покрытых Pd [14].

Другой причиной термической деградации палладиевого покрытия может быть деструктивное изменение его морфологии: покрытие становится пористым и, по-видимому, сходит с части поверхности, обнажая подложку. Так, например, в работе [17] сообщается о

потемнении поверхности палладированных мембран из ниобия и тантала при их долговременной работе при температуре 693 К, связанном с образованием чрезвычайно пористой поверхности, которую авторы связывают с трансформацией исходного палладиевого покрытия в палладиевую чернь. Ротенбергер с соавторами [21] сообщает о появлении пористости палладиевого покрытия на танталовых мембранах после их экспозиции в водороде при 773 К. Хатано с соавторами [22,23] нашли, что прогрев при температуре выше 623 К в вакууме делает пористым палладиевое покрытие на ниобии толщиной 100 nm, и если после этого образцы контрактировали с воздухом, скорость абсорбции водорода в ниобий оказывается резко сниженной.

В общей постановке термическая стабильность тонких покрытий определяется именно этими двумя факторами: интердиффузией между покрытием и субстратом и агломерацией (коалесценцией) покрытия, приводящей к нарушению его сплошности — пористости. Для того чтобы найти способы повышения термостабильности покрытия, надо определить, какой из этих двух факторов является критическим конкретно для данного металла 5-й группы (или сплава на его основе) и покрытия из Pd (или сплава на его основе).

Имея опыт в разработке сверхпроницаемых мембран из V и Nb для надтеплового водорода, авторы начали исследования, направленные на создание эффективной композитной мембраны на основе металлов 5-й группы. В настоящей работе с помощью сканирующего электронного микроскопа исследуется развитие пористости палладиевых покрытий на ниобии в зависимости от температуры нагрева и толщины покрытия. Эти наблюдения сопоставляются с наблюдениями деградации защитных свойств покрытия, определяемых по степени окисления образцов при их нагревании на воздухе (по приращению их веса). Делается вывод, что развитие пористости может начинаться уже при весьма невысоких температурах, где может быть еще несущественна интердиффузия, и эта температура тем ниже, чем тоньше покрытие.

1. Эксперимент

1.1. Подготовка образцов

Образцы холоднокатаной ниобиевой фольги толщиной 0.1 mm чистотой 99.95% покрывались палладием методом плазменного осаждения в вакууме. Перед началом напыления поверхность образцов очищалась травлением в ВЧ-разряде аргона при давлении $3 \cdot 10^{-1}$ Pa с подачей смещения 620 V. За время травления (300 s) стравливался слой толщиной около 120 nm, что обеспечивало удаление поверхностных загрязнений (в основном оксидных пленок). Осаждение палладия происходило за счет распыления мишени в магнетронном разряде при давлении аргона $1.4 \cdot 10^{-1}$ Pa. Мишень в виде палладиевого диска диаметром 100 nm расположена на

¹ Как исключение следует отметить работу Мосса и др. [16], где мембрана из ванадия с палладиевым покрытием успешно работала при 573 К и давлении водорода ~ 1 atm, хотя при этих условиях $H/V \sim 0.6$ [6].

расстоянии 150 mm от образца. При подаче на мишень смещения 425 V ток бомбардирующих ионов Ar^+ составлял 0.35 A и происходило осаждение палладия на образец со скоростью 5 Å/s. Таким способом были подготовлены образцы с покрытиями толщиной 25, 250 и 1000 nm. Самое тонкое покрытие толщиной 2.5 nm осаждалось при напряжении смещения на мишень 360 V и токе 0.14 A со скоростью 1.3 Å/s.

1.2. Наблюдение деградации палладиевого покрытия по приращению веса образцов при их нагреве на воздухе

Защитные свойства палладиевых покрытий оценивались по их способности предотвращать окисление ниобия кислородом воздуха. Образцы выдерживались на воздухе при атмосферном давлении при температуре 693 K в течение часа. Такая температура была выбрана исходя из того, что, согласно Буксбауму с соавторами [17], деградация палладиевых покрытий мембран из металлов 5-й группы начинает происходить уже при этой температуре. С другой стороны, в этой же работе утверждается, что температура 693 K является минимальной для предотвращения разрушения мембран из ниобия из-за водородного охрупчивания при их работе с давлениями выше атмосферного. Количество поглощенного кислорода измерялось по приращению веса образцов с помощью крутильных весов с погрешностью ± 0.01 mg.

На рис. 1 показано, что количество поглощенного кислорода с увеличением толщины палладиевого покрытия снижается и при толщине 1000 nm приращения веса не наблюдается. Для сравнения был исследован также образец из палладиевой фольги, который при той же процедуре не показал приращения веса, а также непо-

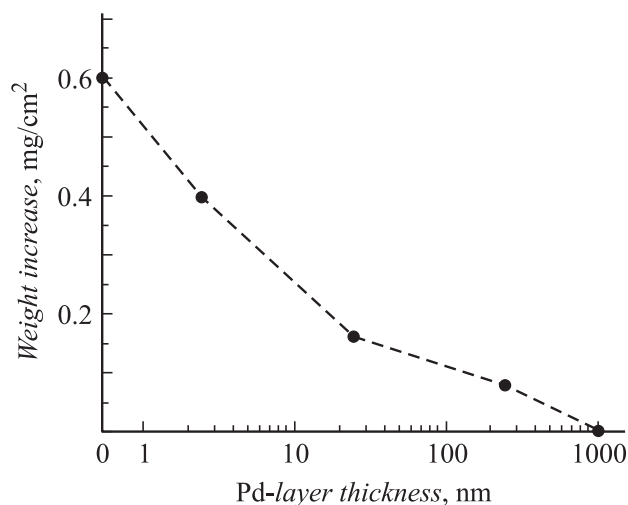


Рис. 1. Зависимость приращения веса образца палладированной фольги из ниобия в результате прогрева при 693 K на воздухе в течение одного часа от толщины покрытия.

крытый палладием образец ниобия, показавший максимальное приращение веса (точка, соответствующая нулевой толщине покрытия).

1.3. Изменение морфологии палладиевого покрытия при нагреве

Наблюдение палладированных образцов в сканирующем электронном микроскопе проводилось с целью установления связи между потерей защитных свойств покрытия и изменением его морфологии. Палладированные образцы, аналогичные тем, которые использовались для наблюдения поглощения кислорода, прогревались в вакууме при давлении остаточных газов ниже 10^{-2} Pa в течение 30 min. Прогрев в вакууме вместо прогрева на воздухе был выбран для получения более четкого изображения поверхности, не искаженного толстыми слоями окислов. Образцы толщиной 2.5, 25 и 250 nm прогревались при одной температуре, такой же, как в экспериментах по окислению (693 K). Образцы с более толстым покрытием (250 и 1000 nm) подвергались, кроме того, изохронному нагреву при нескольких постепенно возрастающих значениях температуры начиная от 693 K. После прогрева образцы помещались в сканирующий электронный микроскоп для анализа морфологии поверхности.

Нам не удалось наблюдать изменения морфологии самого тонкого используемого нами покрытия (2.5 nm), по всей видимости, из-за ограничений, связанных с разрешающей способностью нашего микроскопа. Покрытия толщиной 25 и 250 nm претерпели явные изменения (рис. 2). Покрытие толщиной 25 nm коалесцировало с образованием поверхностной структуры с характерным размером деталей рельефа порядка 100 nm. При этом обнажилась существенная часть поверхности образца (более темные участки на рис. 2, b). В покрытии толщиной 250 nm (рис. 2, d) образовались отдельные поры, в то время как большая часть поверхности осталась неизменной. Не было обнаружено каких-либо изменений морфологии покрытия толщиной 1000 nm.

Эти наблюдения хорошо коррелируют с данными по окислению образцов, приведенными выше, — больше кислорода поглощают те образцы, покрытие которых претерпело большие изменения. По всей видимости, окисление происходит в тех местах, где сошедшее палладиевое покрытие обнажило либо материал подложки, либо его сплав с палладием, образовавшийся в результате интердиффузии.

Далее были предприняты попытки более детально проследить за развитием дефектности покрытий при нагреве палладированных образцов ниобия на примере покрытий двух разных значений толщины: 250 и 1000 nm. На фотографиях, приведенных в таблице, можно видеть, как происходит развитие пористости палладиевых покрытий по мере повышения температуры изохронного нагрева. При температуре 693–723 K начинается образование пор диаметром масштаба десятой

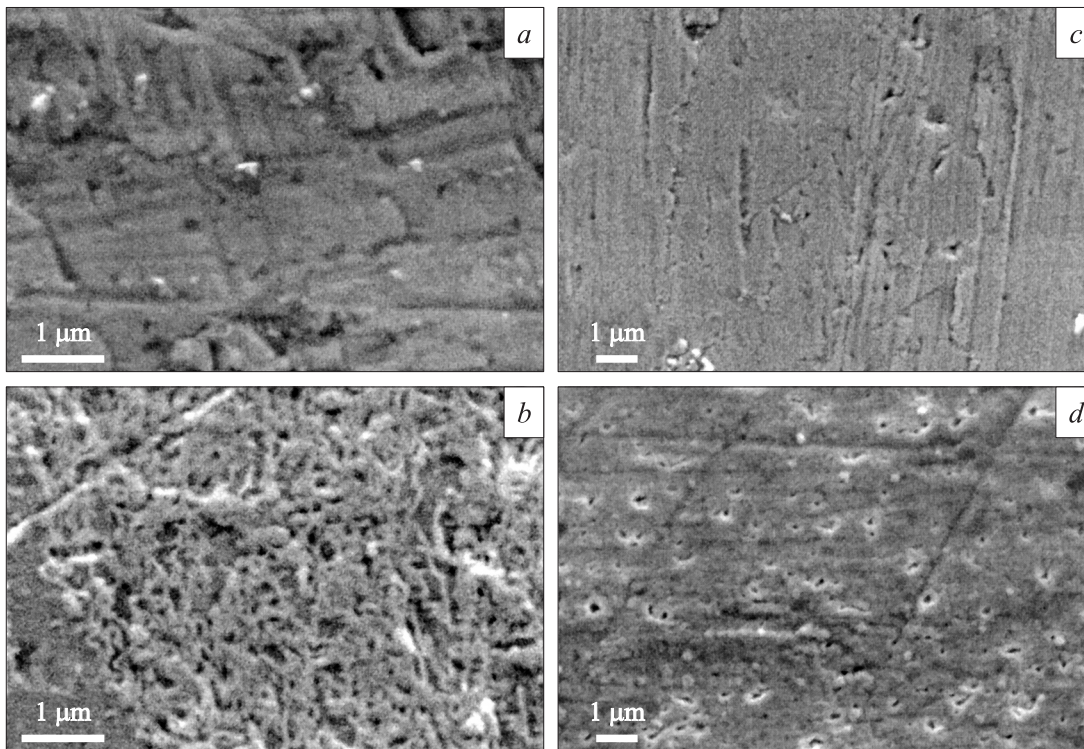


Рис. 2. Поверхность образцов ниобия, покрытых слоем палладия, толщиной 25 nm (*a, b*) и 250 nm (*c, d*) до (*a, c*) и после прогрева в вакууме при температуре 693 К в течение 30 min (*b, d*). Изображения получены с помощью сканирующего электронного микроскопа.

микрона. Повышение температуры приводит к росту концентрации пор. Наряду с глубокими появляются более мелкие поры, которые при дальнейшем нагреве углубляются. При температуре 873 К изначально сплошное покрытие становится губчатым. Такое губчатое покрытие оказывается стабильным и при дальнейшем нагреве до 1073 и 1273 К уже почти не изменяется. Визуально после прогрева при 873 К образец заметно „чернеет“, и действительно излучательная способность поверхности, измеренная при $T = 693$ К, увеличивается с 0.12 до 0.3.

Изменение морфологии покрытия при прогреве мало зависит от его толщины. Существенная разница наблюдается лишь в начале развития пористости. Так, например, при $T = 693$ К покрытие толщиной 25 nm сильно деформируется (рис. 2, *b*), при толщине 250 nm пористость только начинает появляться (рис. 2, *c*), а более толстое покрытие (1000 nm) остается неизменным. Едва заметные изменения морфологии покрытия толщиной 1000 nm начинают происходить при температуре 723 К (редкие поры диаметром около десятой микрона). Начиная с температуры прогрева 773 К покрытия всех исследованных значений толщины ведут себя сходным образом — концентрация пор увеличивается, их размер достигает нескольких десятых микрона (на более толстом покрытии поры несколько более крупные).

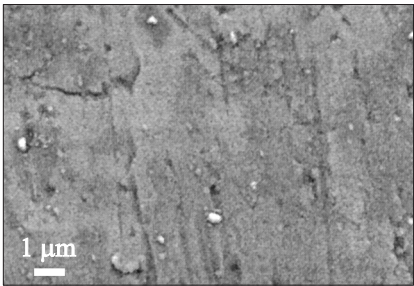
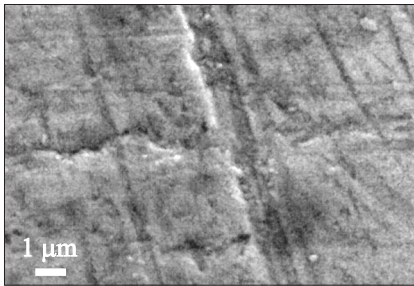
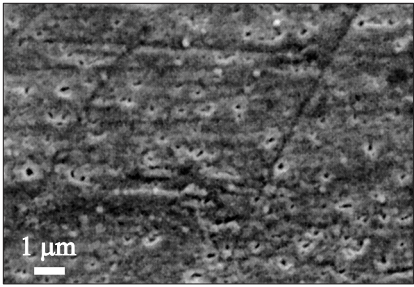
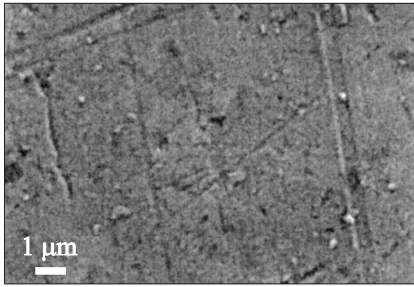
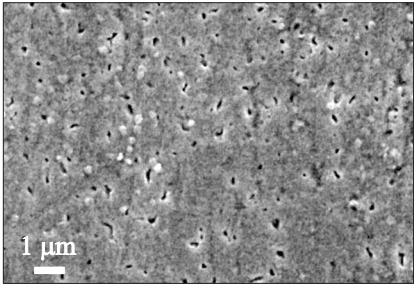
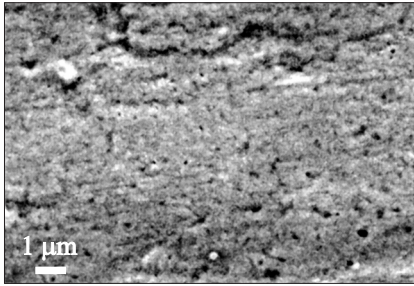
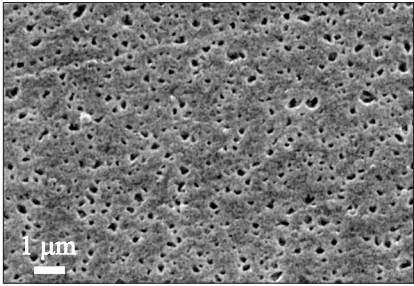
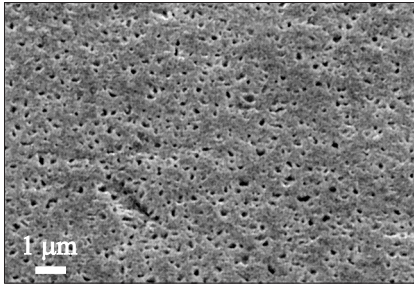
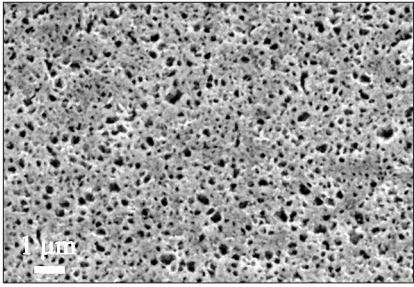
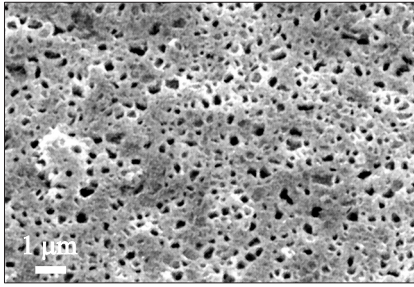
Подобная слабая зависимость характера изменения морфологии палладиевого покрытия при $T > 773$ К от его толщины в диапазоне 100–1000 nm наблюдалась нами и на образцах из ванадия и тантала.

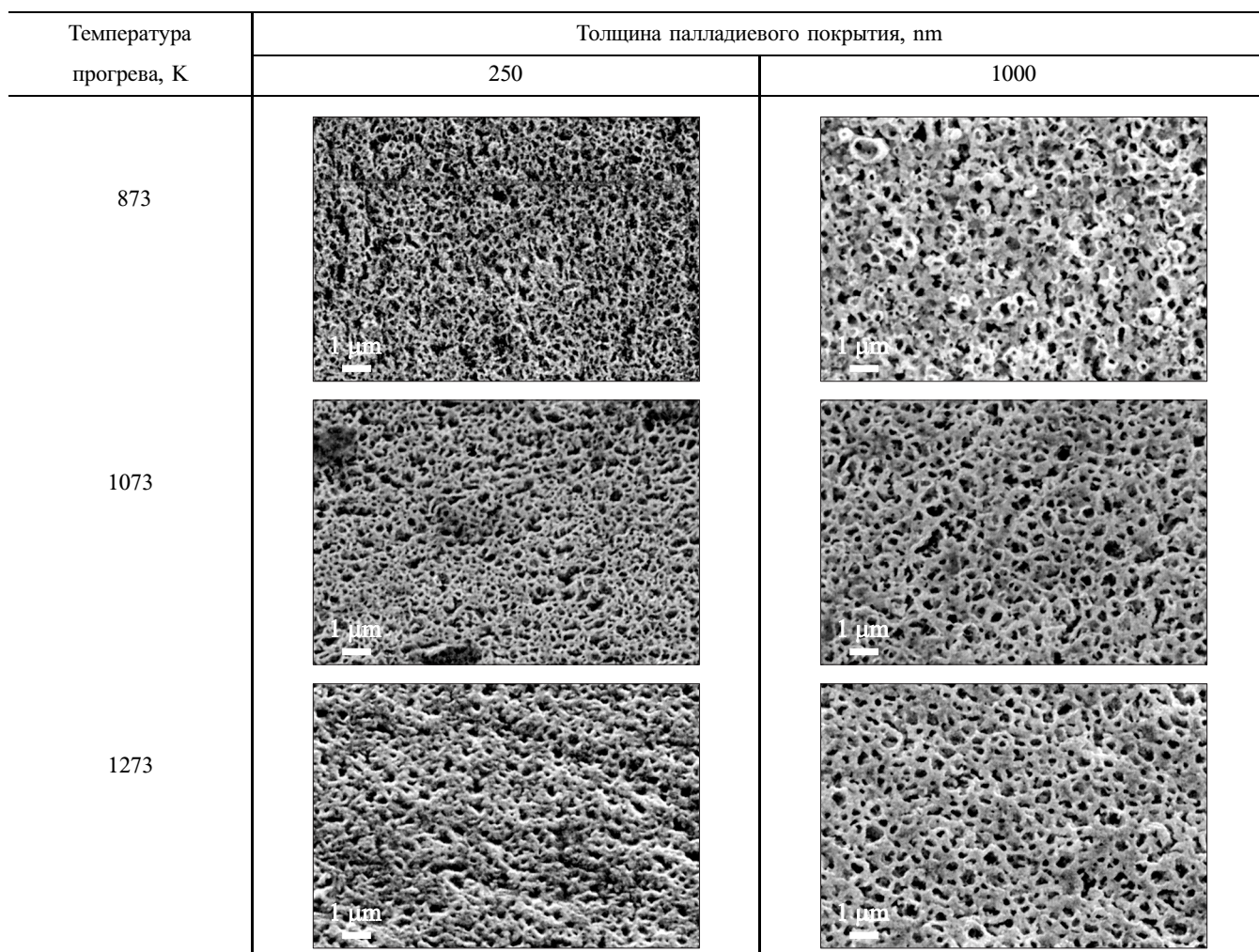
2. Обсуждение результатов

Обычно в качестве причины ограниченной термостабильности мембран из металлов 5-й группы с палладиевым покрытием называют интердиффузию между субстратом и покрытием (например, [13,14,16]). Соответственно предлагаются меры по предотвращению интердиффузии, например, введение барьерного слоя между покрытием и субстратом [14,22,23], разработка специальных сплавов на основе металлов 5-й группы, обладающих меньшей способностью к перемешиванию с Pd [24].

Из представленных выше данных видно, однако, что нагрев вызывает деструктивные изменения морфологии покрытия, которые приводят к утрате его защитных свойств. В случае более тонких покрытий эти изменения начинаются уже при 693 К. Эта температура представляется слишком низкой, для того чтобы интердиффузия происходила на всю глубину покрытия и могла бы таким образом отвечать за деградацию его защитных свойств. Например, для того чтобы заметная интердиффузия происходила между Pd и V, Эдлунду и Маккарти потребовался нагрев при 973 К, причем

Изображения поверхности палладирующей фольги из ниобия, подвергнутый изохронному нагреву в течение 30 min до разных температур. Представлены два значения толщины покрытия — 250 и 1000 nm. Все снимки сделаны под углом 30° к нормали

Температура прогрева, К	Толщина палладиевого покрытия, nm	
	250	1000
Исходное состояние		
693		
723		
773		
823		



обязательно при высокой концентрации растворенного водорода [14], который способен радикально ускорять диффузию, происходящую по вакансионному механизму [14,25].² Если предположить, что интердиффузия между Pd и Nb все-таки может происходить уже при температуре ~ 700 К, то это возможно лишь в очень тонком пограничном слое. Это могло бы привести к снижению скорости транспорта водорода сквозь композитную мембрану, если бы сплав Pd–Nb обладал резко выраженными барьерными свойствами в отношении пропускания водорода. Нам неизвестны данные в отношении водородопроницаемости сплава Nb–Pd. Сплав V–Pd, согласно Эдлунду и Маккарти, действительно пропускает водород существенно медленнее, чем Pd, но все-таки не настолько, чтобы тончайший слой

² Здесь все-таки следует отметить, что в опытах Эдлунда и Маккарти [14] палладиевое покрытие было образовано путем соединения листового Pd с листовым V (с помощью диффузионной сварки). При этом покрытие, скорее всего, было менее дефектным и более крупнокристаллическим, чем это получается при осаждении на субстрат атомов Pd как это обычно делается (и как это сделано, в том числе, и в данной работе).

сплава, который мог бы образоваться при ~ 700 К, был способен заметно снизить водородопроницаемость всей композитной мембраны.

Таким образом, приходим к заключению, что термическая стабильность исследованных образцов материала водородопроницаемых мембран из Nb, покрытого Pd, определяется, скорее всего, не интердиффузией, а деструктивными изменениями морфологии покрытия, которые начинаются с появления отдельных пор и заканчиваются образованием губчатой структуры покрытия с обнажением подложки.

Факт, что деструктивные изменения морфологии покрытия начинают происходить уже при температуре ~ 700 К, важен в том отношении, что это приблизительно та *минимальная* температура, при которой, согласно Гару и Бирнбауму [18], ниобий может оставаться пластичным при давлениях водорода выше 1 atm. Тем самым чрезвычайно сужается область рабочих температур для мембран из ниобия, ограниченная, с одной стороны, водородным охрупчиванием ниобия, а с другой стороны, термостабильностью защитного палладиевого

покрытия. Заметим, что, согласно Намбу с соавторами [19], минимальная температура, при которой Nb сохраняет пластичность в водородной среде, еще выше: она определяется из условия, что концентрация водорода H/Nb должна даже при высоких температурах оставаться ниже ~ 0.3 . Согласно фазовой диаграмме системы H₂-Nb [6], при давлении выше 1 atm это условие приводит к необходимости работать при $T > 873$ K. Если это так, то работа композитной ниобиевой мембраны невозможна без существенного повышения термостабильности палладиевого покрытия.

Физические причины наблюдаемого изменения морфологии палладиевых покрытий при нагреве не ясны. Агломерация однородных пленок в трехмерные острова наблюдались для различных биметаллических систем субстрат-пленка: Ta/Pd [26], W/Pd, W/Co [27,28], W/Pt, W/Ir, W/Rh [28]. В качестве основной причины называется несоразмерность решеток субстрата и покрытия. В частности, в работе [27] предполагается, что движущей силой агломерации палладиевого покрытия на W является разница объемных энергий решетки первых нескольких атомных слоев покрытия, растущих псевдоморфно по отношению к субстрату, и регулярной решетки палладия. Водородное разбухание материала подложки рассматривалось в качестве причины этого явления в работе [17], однако и в работах Хатано с соавторами [22,23], и в настоящей статье показано, что агломерация покрытия происходит и в отсутствие водорода.

Дискуссионным является вопрос о роли интердиффузии в деструктивном изменении морфологии покрытий. В некоторых работах наблюдалось развитие пористости палладиевых покрытий, и при этом не было замечено признаков интердиффузии [17,21]. Однако Хатано с соавторами [22,23] обнаружили методом рентгеноструктурного анализа появление сплава Pd₂Nb после прогрева в течение 3 h при температуре 873 K образцов ниобия, покрытых слоем палладия толщиной 100 nm. Делается предположение [22,23], что интердиффузия способствует развитию пористости. Ответ на вопрос о том, имеет ли значение интердиффузия в тонком пограничном слое для развития пористости, определяет направление, в котором следует искать способы повышения термостабильности защитного палладиевого покрытия.

Согласно представленным результатам, развитие деструктивных изменений морфологии палладиевого покрытия при нагреве существенно зависит от толщины покрытия: чем оно толще, тем выше температура, при которой эти изменения начинаются. Скорее всего, существует некоторая критическая толщина, при которой морфология покрытия не изменяется даже при самых высоких температурах, представляющих интерес для работы мембраны. Например, Эдлунд с соавторами [14] не отмечают никаких изменений морфологии палладиевого покрытия толщиной 25 μm на ванадии в результате работы в течение сотен часов при 973 K в атмосфере водорода, а наблюдаемая ими термическая деградация покры-

тия определялась целиком интердиффузией. С другой стороны, результаты настоящей работы показывают, что толщины 1 μm для предотвращения развития пористости недостаточно. В то же время палладиевое покрытие толще 1 μm может уже существенно снижать транспорт водорода сквозь композитную мембрану. Таким образом, приходим к выводу, что механизм, отвечающий за термическую деградацию палладиевого покрытия, зависит от его толщины. Для относительно тонких покрытий, не снижающих заметно транспорт водорода сквозь композитную мембрану, более вероятно деградация из-за развития пористости (которая, возможно, инициируется интердиффузией в тонком пограничном слое). Для более толстых — механизмом термической деградации является интердиффузия. При этом, разумеется, более толстое покрытие всегда является более термостабильным.

Заключение

Исследована термическая деградация защитных свойств палладиевого покрытия на ниобии в зависимости от температуры и толщины покрытия. Эксперименты по поглощению кислорода при нагреве образцов на воздухе показали, что термостабильность покрытия растет с его толщиной. Это коррелирует с результатами наблюдений морфологии поверхности прогретых в вакууме образцов с помощью сканирующего электронного микроскопа, показавшими тем меньше признаков нарушения целостности покрытия, чем оно толще.

Показано, что после появления признаков пористости палладиевого покрытия ее развитие при дальнейшем повышении температуры происходит сходным образом для покрытий разной толщины. При $T \approx 873$ K на покрытиях всех исследованных значений толщины (250–1000 nm) формируется чрезвычайно пористый губчатый слой. Это новое состояние покрытия оказывается весьма термостабильным и не изменяется видимым образом при нагреве до более высокой температуры (по крайней мере, вплоть до 1273 K).

Сделан вывод о том, что термическая стабильность исследованных образцов материала водородопроницаемых мембран из ниобия, покрытого палладием, определяется не интердиффузией, а деструктивными изменениями морфологии покрытия, приводящими к обнажению подложки.

Работа выполнена при поддержке Международного научно-технического центра, грант № 2854.

Список литературы

- [1] Sherman R., Birnbaum H.K. // Met. Trans. A. 1983. Vol. 14A. P. 203–209.
- [2] Livshits A.I., Notkin M.E., Samartsev A.A. // J. Nucl. Mater. 1990. Vol. 170. P. 74–94.
- [3] Livshits A., Sube F., Notkin M., Soloviev M., Bacal M. // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 84. P. 2558–2564.

- [4] *Busnyuk A., Nakamura Y., Nakahara Y. et al. // J. Nucl. Mater.* 2001. Vol. 290–293. P. 57–60.
- [5] *Hatano Y., Watanabe K., Livshits A. et al. // J. Chem. Phys.* 2007. Vol. 127. P. 204707-1–13.
- [6] *Gase und Kohlenstoff in Metallen / Ed. by E. Fromm, E. Gebhardt. Berlin: Springer, 1976. 747 p.*
- [7] *Livshits A.I., Yuchimchuk A.A., Samartsev A.A. et al. // Inv. paper at 8th Int. Conf. on Tritium Science and Technology. Rochester, New York, USA, 2007. P. 193.*
- [8] *Livshits A.I., Hatano Y., Watanabe K. // Fusion Science and Technology.* 2002. Vol. 41. P. 882–886.
- [9] *Makrides A.C., Wright M.A., Jewett D.N. Separation of Hydrogen by Permeation. US Patent 3350845. 1967.*
- [10] *Nishimura C., Komaki M., Amano M. // Mater. Trans. JIM.* 1991. Vol. 32. N 5. P. 501–507.
- [11] *Amano M., Komaki M., Nishimura C. // J. Less-Common Met.* 1991. Vol. 172–174. P. 727–731.
- [12] *Buxbaum R.E., Marker T.L. // J. Membr. Sci.* 1993. Vol. 85. P. 29–38.
- [13] *Edlund D.J., Friesen D., Johnson B., Pledger W. // Gas Sep. Purif.* 1994. Vol. 8. P. 131–136.
- [14] *Edlund D.J., McCarthy J. // J. Membr. Sci.* 1995. Vol. 107. P. 147–153.
- [15] *Peachey N.M., Snow R.C., Dye R.C. // J. Membr. Sci.* 1996. Vol. 111. P. 123–133.
- [16] *Moss T.S., Peachey N.M., Snow R.C., Dye R.C. // Int. J. Hydrogen Energy.* 1998. Vol. 23. N 2. P. 99–106.
- [17] *Buxbaum R.E., Kinney A.B. // Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. Vol. 35 P. 530–537.
- [18] *Gahr S., Birnbaum H.K. // Acta Metallurgica.* 1978. Vol. 26. P. 1781–1788.
- [19] *Nambu T., Shimizu K., Matsumoto Y. et al. // J. Alloys Comp.* 2007. Vol. 446–447. P. 588–592.
- [20] *Ozaki T., Zhang Yi, Komaki M., Nishimura C. // Int. J. Hydrogen Energy.* 2003. Vol. 28. P. 297–302.
- [21] *Rothenberger K.S., Howard B.H., Killmeyer R.P. // J. Membr. Sci.* 2003. Vol. 218. P. 19–37.
- [22] *Hatano Y., Ishiyama K., Homma H., Watanabe K. // J. Alloys Comp.* 2007. Vol. 446–447. P. 539–542.
- [23] *Hatano Y., Ishiyama K., Homma H., Watanabe K. // Int. J. Hydrogen Energy.* 2007. Vol. 32. P. 615–619.
- [24] *Buxbaum R. High Flux Metallic Membranes for Hydrogen Recovery and Membrane Reactors. DOE Hydrogen Program Presentation. PD43. 2008.*
- [25] *Iida T., Yamazaki Y., Kobayashi T. et al. // Acta Mater.* 2005. Vol. 53. P. 3083–3089.
- [26] *Ubojyi I., Kolaczkiwicz J. // Vacuum.* 1998. Vol. 49. N 2. P. 145–151.
- [27] *Wormeester H., Hüger E., Bauer E. // Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 54. N 23. P. 17108–17117.
- [28] *Kolodziej J.J., Madey T.E. // Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 65. P. 075413.