

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

На правах рукописи

Король Артем Алексеевич

**Материалы на основе многокомпонентных гидридообразующих сплавов для водородной
энергетики: синтез, физико-механические и водородсорбционные свойства**

2.6.17 – Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук,
Задорожный Владислав Юрьевич

Москва – 2026

Оглавление

Обозначения и сокращения	5
Введение	7
1 Аналитический обзор литературы	15
1.1 Способы хранения и очистки водорода. Виды, преимущества, недостатки.....	15
1.1.1 Классические способы хранения водорода	15
1.1.1.1 Хранение водорода в сжатом состоянии	15
1.1.1.2 Хранение водорода в сжиженном состоянии	18
1.1.1.3 Криогенное хранение водорода	20
1.1.2 Металлогидридный способ хранения водорода.....	20
1.1.2.1 Взаимодействие водорода с гидридообразующими СНВ.....	22
1.1.2.2 Хранение водорода с помощью чистого Mg	26
1.1.2.3 ИМС на основе LaNi_5 (типа AB_5)	27
1.1.2.4 ИМС на основе фаз Лавеса (типа AB_2)	28
1.1.2.5 ИМС на основе TiFe (типа AB).....	29
1.1.2.6 ИМС на основе A_2B	30
1.1.3 Металлогидридный способ хранения водорода с помощью МБК сплавов	30
1.1.4 Разработка новых МБК сплавов	34
1.1.4.1 Параметр, отвечающий за несоответствие атомных размеров.....	35
1.1.4.2 Омега параметр	37
1.1.4.3 Концентрация валентных электронов (VEC)	38
1.1.4.4 Термодинамическая оценка возможности формирования однофазного твердого раствора в МБК сплавах	39
1.2 Влияние легирующих элементов на водородсорбционные свойства СНВ.....	40
1.3 Выбор базовых компонентов для МБК сплавов	44
1.4 Газоочистка водорода от примесных газов с помощью мембран	45
1.5 Способы получения сплавов-накопителей водорода	48
1.5.1 Электродуговая плавка	48
1.5.2 Механохимический синтез.....	48
1.5.3 Электронно-лучевая выплавка.....	49
1.5.4 Использование СЛП для получения пористых СНВ	49
1.6 Выводы по главе 1	52
2 Материалы и методы исследований	54

2.1	Исходные материалы	54
2.2	Способы получения материала	55
2.3	Подготовка подложки для СЛП.....	59
2.4	Нанесение и исследование палладиевого покрытия.....	60
2.5	Пробоподготовка сплавов для исследования фазового состава и параметров субструктуры	61
2.6	Определение размера частиц	62
2.7	Исследования фазового состава и параметров субструктуры.....	62
2.8	Объемный (волнометрический) метод исследования водородсорбционных свойств.....	63
2.9	Исследование механических и теплофизических свойств.....	67
2.10	Получение и физико-механические испытания металлополимерных композитов.....	69
2.11	Методика расчета возможности формировать однофазные твердые растворы в МБК системах.....	70
2.12	Выводы по 2 главе.....	72
3	Исследование сплавов на основе системы Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf.....	73
3.1	Исследование исходных сплавов системы Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf.....	74
3.1.1	Механохимический синтез.....	74
3.1.2	Электродуговая плавка и электронно-лучевая плавка с экстракцией висящей капли расплава.....	78
3.1.3	Механические и теплофизические свойства объемных сплавов.....	88
3.2	Исследования сплавов системы Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf при взаимодействии с водородом	90
3.3	Влияние Pd покрытия на структуру сплавов системы Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf.....	97
3.4	Исследование процесса гидрирования в сплаве $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$	102
3.5	Выводы по 3 главе.....	108
4	Исследование сплавов на основе интерметаллических соединений $LaNi_5$ и $TiFe$	110
4.1	Сплавы на основе интерметаллического соединения $LaNi_5$	110
4.2	Сплавы на основе интерметаллического соединения $TiFe$	114
4.3	Выводы по 4 главе.....	121
5	Исследование металл-полимерных композитов, наполненных многокомпонентными гидридообразующими сплавами при взаимодействии с водородом.....	122
5.1	Металл-полимерные композиты, наполненные сплавом на основе интерметаллического соединения $LaNi_5$	122

5.2	Получение и исследование металл-полимерного композита, наполненной МБК сплавом.....	126
5.3	Выводы по 5 главе.....	131
6	Адаптация аддитивных методов формирования объёмных материалов	132
6.1	Адаптация аддитивных методов формирования объёмных материалов.....	132
6.1.1	Первоначальная отработка режимов на ферротитане и получение объемных образцов сплавов на основе интерметаллического соединения TiFe	133
6.1.2	Получение и исследование объемных образцов сплавов на основе интерметаллического соединения LaNi ₅	136
6.2	Выводы по 6 главе.....	145
	Выводы	147
	Список использованных источников.....	149
	ПРИЛОЖЕНИЕ А. ОБЪЕКТЫ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ.....	177
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б. АКТ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ	178

Обозначения и сокращения

- СНВ – сплавы-накопители водорода
- МБК сплавы – сплавы с множеством базовых компонентов
- МХС – механохимический синтез
- МА – механоактивация
- ЭВКР – экстракция висящей капли расплава
- ЭЛП – электронно-лучевая плавка
- РФА – рентгенофазовый анализ
- РСА – рентгеноструктурный анализ
- ОКР – области когерентного рассеяния
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
- ЭДС – энергодисперсионный рентгеновская спектроскопия
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- ДТА – дифференциальный термический анализ
- ДМА – динамический механический анализ
- ДСК – дифференциальный сканирующий калориметр
- РСТ / Р-С изотерма – pressure-composition temperature (изотермы давление-состав)
- VEC – valence electron concentration (концентрация валентных электронов)
- δ – среднеквадратичная относительная разница атомных радиусов
- ΔH_{mix} – энтальпия смешения
- ОЦК – объемцентрированная кубическая решетка
- ОЦТ – объемцентрированная тетрагональная решетка
- ГЦК – гранецентрированная кубическая решетка
- ГПУ – гексагональная плотноупакованная решетка
- СЛП – селективное лазерное плавление
- СЛС – селективное лазерное спекание
- КЧ – координационное число
- КМ – координационный многогранник
- РЗМ – редкоземельный металл
- ρ – плотность образца
- α – температуропроводность
- C_p – теплоемкость
- λ – теплопроводность

λ_r – длина волны рентгеновского излучения

ИПС – искровое плазменное спекание

DIC – Digital Image Correlation (корреляция цифровых изображений)

σ_b – предел прочности

$\sigma_{0,2}$ – предел текучести

δ – пластичность при растяжении

ПЭВП – полиэтилен высокой плотности

БНК – бутадиен-нитрильный каучук

FIB-SEM – Focused Ion Beam Scanning Electron microscopy (двухлучевой сканирующий электронно-ионный микроскоп)

TOF-SIMS – time of flight secondary ion mass spectrometry (времяпролетная масс-спектрометрия вторичных ионов)

GIS – gas injection system (системы инжектирования газов)

СЛС / SLM – селективное лазерное сплавление

FDM – Fused Deposition Modeling (моделирование методом наплавления)

SLA – Stereolithography Apparatus (лазерная стереолитография)

LCD – Liquid Crystal Display-based photopolymerization (фотополимерная печать с помощью жидкокристаллического экрана)

Введение

Водородная энергетика предполагает использование водорода как универсального носителя энергии. Постоянно растущий спрос на высокочистый водород является движущей силой в разработке эффективных методов хранения водорода [1]. Одной из главных проблем в этой сфере является разработка компактных и безопасных методов хранения водорода [2]. Перспективным решением данной задачи является использование усовершенствованных гидридообразующих сплавов. Такие сплавы способны накапливать в себе относительно высокое содержание водорода (больше, чем в баллонах с газообразным водородом или в криогенных системах со сжиженным водородом). Но у этих сплавов есть и свои недостатки [3, 4]: 1) при взаимодействии с водородом гидридообразующие сплавы переходят в порошкообразное состояние (гидридное диспергирование) с низкой теплопроводностью (менее $1 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$), что приводит к росту фоновой температуры в системе и снижает макрокинетику взаимодействия с водородом, увеличивая риски воспламенения; 2) диспергированный порошок может спекаться, вызывая тем самым разбухание из-за локального перегрева, создавая значительные напряжения на стенках контейнера; 3) вынос порошка из системы в процессе эксплуатации может привести к засорению элементов системы, "прожигу" мембран топливных элементов и выходу этих элементов из строя и другим техническим проблемам. Для **минимизации** вышеизложенных недостатков в настоящей работе предлагается применять материалы с объемными пористыми структурами, полученные аддитивными технологиями [2-7].

В настоящее время широко используемыми материалами в области хранения водорода являются гидридообразующие интерметаллические соединения (ИМС), например, LaNi_5 и TiFe . Преимуществами использования таких материалов является безопасность хранения и транспортировки, а также получение более высокой степени чистоты выделяемого водорода [8]. Особый интерес представляют многокомпонентные сплавы на основе LaNi_5 и TiFe , экономно легированные элементами, улучшающими водородсорбционные свойства, а также позволяющими нивелировать некоторые недостатки чистых ИМС, связанные с трудоёмкими процедурами их активации для начала взаимодействия с водородом или недостаточно подходящими для эксплуатации температурами и давлениями абсорбции и десорбции водорода. [9-11]. Следует отметить, что в настоящее время широкий интерес проявляется к сплавам-накопителям водорода (СНВ) на основе множественных базовых компонентов (МБК сплавы) или, так называемым, «высокоэнтропийным» сплавам. Данные сплавы характеризуют

преимущественно как однофазные твёрдые растворы, содержащие четыре и более основных компонентов, каждый из которых имеет атомную долю от 5 до 35 % [12]. В отличие от традиционных СНВ на базе ИМС, МБК сплавы представляют особый интерес из-за выдающегося комплекса физико-механических свойств. Они проще в изготовлении, обладают пластичностью, в отличие от хрупких ИМС, а также могут демонстрировать гораздо большие значения емкости по отношению к водороду, N/M – число атомов водорода, приходящихся на атом металла. Сильная деформация кристаллической решетки в МБК сплавах делает доступными для атомов водорода дополнительные междоузлия, частично заблокированные в более упорядоченных ИМС [11].

В связи с изложенной выше информацией следует отметить, что прогнозировать поведение формируемых объемных пористых структур, способных выдерживать многократные циклы гидрирования-дегидрирования без разрушения с сохранением макрокинетики взаимодействия с водородом, а также обладающих более высокими эксплуатационными характеристиками возможно посредством выполнения следующих действий. Первое – изучение фазового и структурного состояния в модифицированных перспективных гидридообразующих ИМС и новых многокомпонентных («высокоэнтропийных») сплавах в процессе их гидрирования. Второе – анализ зависимости физико-механических свойств и термодинамических параметров взаимодействия с водородом от способов получения гидридообразующих материалов в объёмном состоянии. Всё это актуально в направлении обратимого хранения водорода с использованием гидридообразующих сплавов.

В этой связи **целью данной диссертационной работы** является разработка новых многокомпонентных гидридообразующих сплавов и материалов на их основе с улучшенными эксплуатационными свойствами перспективных для потенциального использования в процессах обратимого взаимодействия с водородом.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Исследование влияния методов синтеза на формирование гидридообразующих многокомпонентных сплавов, сохраняющих однофазное состояние при взаимодействии с водородом.
2. Исследование способов модификации многокомпонентных сплавов для обеспечения их гидрирования при комнатной температуре без высокотемпературной активации.
3. Анализ фазовых переходов и термодинамики взаимодействия с водородом гидридообразующих многокомпонентных сплавов.

4. Разработка условий формирования объёмных материалов на основе многокомпонентных гидридообразующих сплавов с повышенными теплофизическими свойствами методом селективного лазерного плавления.

5. Исследование влияния водорода на фазовое и структурное состояния, а также механические свойства металл-полимерных композитов, с многокомпонентными гидридообразующими сплавами в качестве наполнителя.

Научная новизна работы:

1. Впервые показано, что характер изменения фазовых состояний МБК сплавов системы Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf при взаимодействии с водородом определяется не только их составом, но и термобарическими условиями реакции. В процессе дегидрирования при повышенной температуре было выявлено образование промежуточной фазы, отличной по структуре от исходного сплава и продукта гидрирования.

2. Разработаны режимы аддитивного формирования объёмных пористых структур методом селективного лазерного плавления (СЛП) порошков гидридообразующих сплавов. Полученные компактные образцы демонстрируют кратное повышение теплопроводности по сравнению с порошковыми материалами аналогичного состава.

3. Впервые установлено, что легирование ИМС TiFe хромом и серой приводит к формированию второй фазы в виде сегрегационных участков, что позволяет исключить стадию высокотемпературной активации.

4. Впервые установлено влияние водорода на механические свойства металл-полимерных композитов на основе гидридообразующих сплавов. Показано, что снижение прочности на растяжение таких композитных материалов может быть связано с охрупчиванием частиц металлического наполнителя в процессе его гидрирования.

Практическая значимость работы

1. Показано, что исключение высокотемпературной активации и проведение полного гидрирования при комнатной температуре МБК сплавов возможно благодаря нанесению каталитически активного слоя палладия, а в случае сплава TiFe – легированию хромом и серой. Это существенно упрощает условия эксплуатации данных материалов и повышает их конкурентоспособность по сравнению с другими гидридообразующими сплавами.

2. Разработаны основы методов аддитивного формирования объёмных образцов из порошков гидридообразующих многокомпонентных сплавов, позволяющей на порядок повысить значения теплопроводности по сравнению с порошками аналогичных составов. Это открывает перспективы использования таких объёмных структур в качестве материалов для хранения водорода благодаря улучшенным водородсорбционным и теплофизическим свойствам, а также повышенной безопасности системы хранения.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Установление закономерностей влияния технологии получения на структурное состояние многокомпонентных гидридообразующих сплавов. Использование электронно-лучевой плавки в сочетании с экстракцией висящей капли расплава позволяет получить сплавы, сохраняющие однофазное состояние в процессе гидрирования/дегидрирования.

2. Закономерности изменения структуры в процессе взаимодействия водорода с гидридообразующими многокомпонентными сплавами. В сплавах системы Ti-Zr-V-Nb-Ta было выявлено различие в структурном состоянии в процессе гидрирования и дегидрирования и формирование промежуточной фазы со структурой, отличающейся от исходного материала и продукта гидрирования.

3. Развитие принципов аддитивного формирования объёмных материалов на основе многокомпонентных гидридообразующих сплавов. Определение оптимальных условий селективного лазерного плавления при формировании объёмных структур, способных выдерживать процесс гидрирования/дегидрирования без разрушения.

4. Использование каталитически активного покрытия и легирующих элементов для облегчения протекания процесса гидрирования. Показано, что взаимодействие с водородом происходит при комнатной температуре без ухудшения водородсорбционных свойств.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, пробоподготовке образцов и проведении рентгеноструктурных и микроскопических исследований, в анализе и обсуждении полученных результатов исследований, подготовке научных статей и докладов на конференциях, а также текста диссертационной работы. Лично или при непосредственном участии автора были получены все исходные образцы, на их

поверхность нанесены различные функциональные покрытия, проведены исследования водородсорбционных, теплофизических и механических свойств образцов. Формулировка цели, постановка задач, обсуждение всех научных результатов и положений, изложенных в настоящей работе и выносимых на защиту, проводились совместно с научным руководителем.

Достоверность научных результатов:

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных методов исследований и испытаний с большим количеством проведенных экспериментов для получения достоверных данных, а также соответствием полученных результатов результатам других исследований по схожей тематике. Кроме того, достоверность результатов подтверждается наличием публикаций соискателя в высокорейтинговых рецензируемых научных журналах, входящих в первый и второй квартили международных наукометрических баз Web of Science (Core Collection) и Scopus, а также выступлениями на научных конференциях и полученным патентом.

Апробация работы

Результаты настоящей работы были представлены на всероссийских и международных семинарах и конференциях:

28-я Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021» (12-23 апреля 2021 г, г. Москва), 29-я Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2022». (11-22 апреля 2022 г, г. Москва), 6th International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion (mESC-IS 2022) (5-8 July 2022, Croatia), IX Международная конференция с элементами научной школы для молодежи "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества" – ФНМ 2022 (3-7 октября 2022 г, г. Суздаль), Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики (21-23 ноября 2022 г, г. Санкт-Петербург), VIII Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО2023» (21-24 ноября 2023 г, г. Иваново), IX Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы» и II Молодежная школа «Водородные и металлгидридные энерготехнологии» (20-23 июня 2023 г, г. Иваново), Международная конференция и VI школа молодых ученых «Перспективные высокоэнтропийные материалы» (2-3 октября 2024 г, г. Санкт-Петербург,), Научная конференция с международным участием и Третья

Всероссийская школа-семинар молодых ученых «Водородные энерготехнологии с использованием металлгидридов» (1-4 октября 2024 г, г. Черноголовка), V Всероссийская научно-практическая конференции с международным участием «Водород. Технологии. Будущее» (24-25 октября 2024 г, г. Пермь), Лунинские чтения (12 февраля 2025 г, г. Москва), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2025» (11-25 апреля 2025 г, г. Москва), VII Международная школа-конференция «Перспективные многокомпонентные («высокоэнтروпийные») материалы», посвященная 100-летию со дня рождения профессора Юрия Александровича Скакова (6-10 октября 2025 г, г. Москва).

Публикации:

По результатам исследований было опубликовано 8 научных статей в изданиях, входящих в базы данных Web of Science и Scopus:

1. Mechanical spectroscopy of metal/polymer composite membranes for hydrogen separation / V. Zadorozhnyy, V. Soprunyuk, S. Klyamkin, ..., **A. Korol** et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 866. – 159014. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159014>.
2. Influence of a Hydride-Forming Multi-Component Alloy on the Carbonization Behavior of Vulcanized Elastomer Composites, M. Zadorozhnyy, I. Savvotin, E. Berdonosova, ..., **A. Korol** et al. // Metals. – 2022. – V. 12 (11). – 1847. – URL: <https://doi.org/10.3390/met12111847>.
3. Composition design, synthesis and hydrogen storage ability of multiprincipal-component alloy TiVZrNbTa / V. Zadorozhnyy, I. Tomilin, E. Berdonosova, ..., **A. Korol** et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V. 901. – 163638. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163638>.
4. Production of multi-principal-component alloys by pendent-drop melt extraction / **A. Korol**, V. Zadorozhnyy, M. Zadorozhnyy et al. // International Journal of Hydrogen Energy – 2024. – V. 54. – P. 161-175. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.302>.
5. Thermochemical Analysis of Hydrogenation of Pd-Containing Composite Based on TiZrVNbTa High-Entropy Alloy / I. Savvotin, E. Berdonosova, **A. Korol** et al. // Applied Sciences. – 2023. – V. 13. – 9052. – URL: <https://doi.org/10.3390/app13169052>.
6. Evaluation of hydrogen storage performance of Ti_{0.25}Zr_{0.25}V_{0.15}Nb_{0.15}Ta_{0.2} high-entropy alloy using calorimetric technique / I. Savvotin, E. Berdonosova, **A. Korol** et al. // Journal

of Alloys and Compounds. – 2024. – fV. 1005. – 176022. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.176022>.

7. Hydrogen storage in TiFe-based alloys doped with Cr and S: thermodynamic and structural peculiarities / **A. A. Korol**, E. A. Berdonosova, P. D. et al. // Energy & Fuels. – 2025. – V. 39 (51). – P. 24396-24403. – URL: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5c04484>.

8. Production of durable metal hydride bulk materials via additive technology and pressing: effect of prior mechanical activation / V. Zadorozhnyy, S. Chernyshikhin, **A. Korol** et al. // Journal: Journal of Alloys and Compounds. – 2026, – V. 1054. – 186215. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2026.186215>.

Результаты интеллектуальной деятельности:

1. Патент № 2 840 528. Российская Федерация, МПК C22C 1/08 (2025.01), C22C 14/00 (2025.01), C01B 3/0031 (2025.01), C22C 38/14 (2025.01). Гидридообразующий сплав на основе TiFe для обратимого хранения водорода: № 2024118430: заявл. 02.07.2024. опублик. 26.05.2025 / Задорожный В.Ю., Король А.А., Задорожный М.Ю., Клямкин С.Н., Бердонослова Е.А.; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС». – 9 с.

Благодарность:

Автор выражает благодарность сотрудникам химического факультета МГУ в лице Клямкина С.Н., Бердонословой Е.А и Саввотину И.М. за помощь в проведении экспериментов по исследованию водородсорбционных образцов и обсуждению полученных результатов, сотрудникам МАИ в лице Серова М.М. и НИТУ МИСИС в лице Базлова А.И. за помощь в получении исходных материалов, а также сотрудникам НИТУ МИСИС в лице Могильникова П.С. за помощь в проведении исследований ДСК и Степашкина А.А. за помощь в проведении теплофизических исследований, Чернышихина С.В. за помощь с 3D печатью образцов. Автор также благодарит родных и близких за бесконечную веру и поддержку, благодаря которым данная диссертация увидела свет.

Объем и структура диссертации

Объем диссертации 178 страниц. Работа состоит из введения, 6 глав, выводов и списка использованных источников, состоящего из 267 наименования. В работе содержатся 26 формул, 26 таблиц и 67 рисунков.

1 Аналитический обзор литературы

1.1 Способы хранения и очистки водорода. Виды, преимущества, недостатки

Водород признан чистым, безопасным и экономически эффективным носителем энергии с нулевыми выбросами в момент использования, что вносит значительный вклад в достижение целей углеродной нейтральности к 2050 году. Водород, как носитель энергии, сокращает разрыв между ископаемыми видами топлива, которые приводят к выбросам парниковых газов, глобальному изменению климата и негативному воздействию на здоровье, и возобновляемыми источниками энергии, которые часто являются непостоянными и не отличаются устойчивостью. Однако широкому распространению водорода в качестве носителя энергии препятствуют проблемы с хранением. Различные методы хранения, включая сжатый газ, сжиженный водород, криокомпрессионное хранение, подземное хранение и твердотельное хранение (например, на основе металлогидридов), обладают как уникальными преимуществами, так и недостатками [13-16].

1.1.1 Классические способы хранения водорода

1.1.1.1 Хранение водорода в сжатом состоянии

Сжатый водород при давлении 350 и 700 атм и температуре 288 К имеет плотность 24,5 и 41,5 г/л соответственно и теплотворную способность 2,94 и 4,97 МДж/л, соответственно [13]. Объемная плотность энергии для хранения сжатого водорода составляет 4,5 МДж/л, объемная емкость – 10-15 г/л, а весовая емкость - 1-2 %. Приблизительная стоимость хранения составляет от 500 до 1000 \$/кг водорода [17]. Принцип хранения сжатого водорода заключается в повышении давления газа путем сжатия для увеличения его объемной энергетической плотности. Однако это требование к высокому давлению создает риски для безопасности и требует использования примерно 13-

18 % от все запасаемой энергии из-за более низкой удельной теплоты сгорания водорода, что влияет на общую экономическую эффективность подхода [18,19]. Кроме того, его главный недостаток заключается в том, что этот процесс неэффективен с точки зрения объема и гравиметрии. Процесс сжатия также требует значительных затрат энергии для сжатия водорода из окружающей среды до требуемого уровня высокого давления, что снижает общую эффективность использования водорода в качестве источника энергии [15, 20]. С термодинамической точки зрения минимальная работа, необходимая для сжатия, может быть достигнута за счет изотермического обратимого сжатия, которое может быть оценено в предположении о поведении идеального газа [21]. Несмотря на эти проблемы, хранение сжатого водорода остается важнейшей технологией в более широком контексте систем водородной энергетики.

Баллоны для хранения сжатого водорода обычно изготавливаются из стали, алюминия или композитных материалов. Водород обычно хранится в стальных емкостях при давлении от 15 до 70 МПа. Однако, при использовании стальных емкостей можно достичь только 1,5 % массовых долей весовой плотности и 10-12 кг/м³ (г/л) объемной плотности. К недостаткам метода хранения сжатого водорода относятся низкие объемные и весовые плотности, даже при высоких давлениях (70 МПа) [22]. Во время быстрой заправки бака с водородом высокого давления температура водорода может существенно повыситься, что может привести к выходу бака из строя. Кроме того, это повышение температуры снижает плотность водорода в баке, что приводит к уменьшению массы хранящегося водорода. Следовательно, емкости для хранения должны быть изготовлены из легких и экономичных материалов, способных выдерживать высокое давление. Кроме того, выбранный материал должен обладать устойчивостью к проникновению водорода и снижать риск охрупчивания, вызванного хранящимся водородом. Исходя из этих критериев и производственного процесса, для хранения сжатого газообразного водорода используются пять различных типов емкостей (тип I, II, III, IV и V, находящийся в разработке) [23].

К первому типу баллонов относят стальные бесшовные баллоны, являющиеся наиболее распространёнными, дешевыми и тяжелыми. Обычно такие баллоны используют для постоянного (стационарного) складского хранения и использовании при низком давлении. Подвержены водородному охрупчиванию и внутренней коррозии. Максимально допустимое давление водорода в этих баллонах достигает 20 МПа, объемная плотность энергии 1,4 МДж/л и низкая весовая плотность энергии 4-5 МДж/кг делают невозможным их применение где-либо еще.

Ко второму типу баллонов относят стальные или алюминиевые баллоны, покрытые композитным слоем из стекловолокна. Благодаря дополнительному покрытию нагрузки равномерно распределены между баллоном и покрытием, тем самым увеличивая максимально допустимое давление водорода до 30 МПа, а гравиметрическая плотность около 1 % массовой доли [24], а объемная плотность энергии 2,9 МДж/л. При этом вес самого баллона снижается до 40 %, а стоимость увеличивается в 1,5 раза. Основной проблемой, связанной с металлическими резервуарами высокого давления, является коррозия и водородное охрупчивание, которые возникают, когда водород проникает в металл, ослабляя его связи. Это может привести к замедленному разрушению и снижению пластичности металла. Есть работы посвященные изучению влияния различных полимерных покрытий на устойчивость к коррозии, износу и водородному охрупчиванию.

В третьем типе баллонов решили отказаться от стали в сторону алюминия в угоду уменьшения веса конструкции. Вместо композитного слоя из стекловолокна решили применять карбон, полностью покрывающий алюминиевые баллон и принимающий большую часть нагрузок. Третьим, дополнительным, слоем идет полимерный материал, выступающий в качестве теплоизоляционного материала (аэрогель, полиуретановая пена, полиэтиленовая пена, перлит, минеральная вата [24]). Таким образом, вес таких баллонов вдвое меньше баллонов 2 типа а цена в 2 раза выше. Они способны выдерживать давление водорода до 70 МПа и имеют гравиметрическая плотность 4,21 (13,749 % [24] массовой доли) а объемная плотность 80 г/л [24]. Учитывая все достоинства этих баллон, они могут широко использоваться в тяжелых транспортных средствах, особенно в автобусах и грузовиках. Баллоны типа III обладают превосходными водородозащитными свойствами [25].

Четвёртый тип, в отличии от всех предыдущих типов (но близки по схеме к 3 типу), полностью состоит из композиционных материалов (иногда все-таки используют небольшие вставки металла) [16]. Вместо алюминия в основном используют ПЭВП (полиэтилен высокой плотности), и они также способны выдерживать давления водорода до 70 МПа. Однако, обычно используемый для сосудов IV типа облицовочный материал - полиэтилен - может стать хрупким при температурах ниже 200 К, что ставит под угрозу безопасность сосудов [26]. Более того вода была признана основным компонентом, который может дегазировать полимерную оболочку. Баллоны IV типа, поскольку она обеспечивает термостойкость до 120 °С, отличную химическую стойкость и прочность конструкции резервуара. Таким образом, он способен сохранять свои свойства в течение большого количества циклов зарядки и разрядки [13]. Содержание воды в полимере зависит от его химической природы. Термогравиметрический анализ показал, что

водопоглощением полиэтилена можно пренебречь, в то время как водопоглощение полиамида составляет несколько весовых процентов (весовой процент зависит от вида полиамида) [27]. Баллоны для хранения водорода IV типа известны своим малым весом, высокой плотностью хранения водорода (весовая плотность до 5,7 % массовой доли), объемной плотностью энергии (4,9 МДж/л) и хорошими усталостными характеристиками. Он снижает вес на 75 % по сравнению с полностью металлическим типом I. Он используется в современных электромобилях на топливных элементах для хранения водорода [13].

В настоящий момент идут разработки 5 типа баллонов для хранения водорода, который является модификацией 4 типа укрепляющие каркасы, заполняющие пространство [15] и способные накапливать еще большее количество водорода. Отсутствие металлической облицовки исключает риск водородного охрупчивания. Ожидается, что данные баллоны смогут выдерживать больше 70 МПа и быть еще на 20 % легче в сравнении с предыдущим поколением. Полимер устойчив к коррозии и является естественным барьером для водорода, однако они все еще уязвимы к внезапным ударам, приводящим к взрыву. Но, использование бортовых баллонов под давлением ограничено из-за потенциального риска взрыва в результате внезапных ударов током. Тем не менее, исследование показало, что утечка бензина в горящем транспортном средстве может иметь более катастрофические последствия, чем утечка водорода в электромобиле на топливных элементах.

1.1.1.2 Хранение водорода в сжиженном состоянии

Хранение водорода в жидком состоянии подразумевает его охлаждение до температуры минус 253°C (температура сжижения водорода). Следовательно, появляется необходимость в постоянном поддержании постоянной температуры посредством дополнительных установок, увеличивая стоимость его хранения, которая варьируется от 1500 \$/кг до 3000 \$/кг [17]. Процесс сжижения чрезвычайно энергозатратен и потребляет более 30 % всей энергии, содержащейся в водороде.

Для хранения обычно используют высоковакуумные адиабатические контейнеры низкого давления, позволяющие минимизировать испарение жидкого водорода. Обычно предпочтительны цилиндрические или сферические формы из-за их меньшего отношения площади поверхности к объему. Внутренняя часть баллона, контактирующая с жидким

водородом, должна быть выполнена из материала, способного сохранять высокие механические характеристики при низких температурах (обычно это нержавеющие стали). Также должен быть внешний изолирующий слой, исключающий выкипание газа и поддержание эффективности. Пространство между этими слоями послойно заполняют высокоэффективными теплоизоляционными материалами, чтобы свести радиационные потери тепла к минимуму, и дополнительно вакуумируют, уменьшение конвективной и контактной теплопередачи от любого остаточного газа, присутствующего в изоляционных слоях [28]. Несмотря на высокий уровень изоляции в криогенных емкостях-хранилищах, “выкипание” является неизбежным явлением, приводящим к потере 2-3 % водорода в день. потеря водорода в результате “выкипания” влияет на энергоэффективность и стоимость, а также создает проблему безопасности, особенно в замкнутых пространствах, где может произойти утечка водорода [29]. Такие строительные материалы должны обладать способностью выдерживать низкие температуры жидкого водорода, предотвращать проникновение газообразного водорода и противостоять водородному охрупчиванию. Современные крупногабаритные криогенные резервуары могут эффективно смягчить эффект “выкипания”, снизив его до 0,1 % в сутки от общего объема хранящегося водорода [30].

Такой метод в основном используют для длительного хранения и перевозки в больших объемах (аэрокосмический и ядерный сектора [13]), поскольку они обладают высокой гравиметрической плотностью порядка 71 кг/м^3 , а объемная плотность может достигать $8,5 \text{ МДж/л}$ [31]. Работает при давлении меньше 1 МПа. Кроме того, хранение жидкого водорода характеризуется низкой энергоэффективностью, высокими общими затратами и значительным потреблением энергии в процессе сжижения, известным как потеря энергии при сжижении. Несмотря на то, что системы хранения жидкого водорода являются устоявшейся технологией, они требуют постоянного совершенствования материалов для решения таких задач, как снижение веса резервуара, повышение коррозионной стойкости, минимизация потерь при испарении и повышение прочности резервуара [32]. Хранение жидкого водорода имеет ряд недостатков, одним из которых является низкая эффективность процесса сжижения. В процессе сжижения расходуется от 30 до 35 % энергетической ценности водорода, что примерно в три раза превышает энергию, необходимую для сжатия водорода [13].

Однако серьезной проблемой сегодня и в ближайшем будущем является отсутствие инфраструктуры для производства и хранения жидкого водорода. Для создания системы мобильности на основе водорода необходимы значительные изменения в водородной инфраструктуре.

1.1.1.3 Криогенное хранение водорода

Данный способ хранения водорода представляет из себя комбинацию преимуществ сжатого и сжиженного способов хранения. Водород хранится при криогенной температуре (до минус 163°C) и относительно низком давлении (25-35 МПа) и имеет объемную плотность около 80 г/л, что больше, чем для сжиженного водорода. В работе [33] было обнаружено, что в течение 7 дней не было испарений водорода при заполнении контейнера на 85 % от общего объема. Однако следует использовать более дорогой сосуд с двойными стенками, тип III [27], что требует увеличения энергозатрат [16]. Для мобильного использования таких контейнеров они должны выдерживать экстремально низкие температуры и высокие давления.

Исключительные конструктивные особенности сосудов для криосжатия, такие как двойная изоляция корпуса и системы регулирования давления, повышают их безопасность и эффективность. Несмотря на то, что криокомпрессионное хранилище водорода позволяет достичь длительности хранения, а также высокой весовой и объемной плотности, оно не дотягивает по эффективности использования и затратам на производство. Кроме того, основной проблемой при хранении водорода с помощью криогенного сжатия является значительное повышение температуры в процессе наполнения, что снижает плотность водорода и ставит под угрозу безопасность резервуара для хранения [14].

1.1.2 Металлогидридный способ хранения водорода

Водород вступает в химическую реакцию с металлами и металлическими сплавами, образуя гидриды металлов. Метод хранения водорода с использованием гидридов металлов обеспечивает практичное решение для длительного хранения без необходимости постоянного энергозатрат, для высвобождения накопленного водорода требуется только тепловая энергия. Из-за прочной связи между гидридами металлов и водородом для выделения водорода необходима температура в диапазоне 120-200 °С. Гидриды металлов – это водородные соединения, образующиеся в результате взаимодействия металла с водородом и придающие им уникальные свойства. Кроме того, свойства и характеристики гидридов металлов в качестве накопителей водорода описаны ниже [16, 34]:

- Превосходная безопасность,

- Хорошие характеристики реверсивного циклирования,
- Высокая емкость хранилища водорода (по сравнению с физическим хранилищем),
- Высокая плотность водорода,
- Высокая чистота хранимого водорода,
- Низкие эксплуатационные расходы, затраты на техническое обслуживание и электроэнергию.

В основе металлгидридного способа хранения водорода лежит способность ряда металлов, интерметаллических соединений и сплавов обратимо взаимодействующие с водородом с образованием химических соединений - гидридов. В металлгидридных материалах достигается экстремально высокая объемная плотность водорода [35]. Образующиеся гидриды не являются взрывоопасными материалами, что делает их более безопасными для хранения и транспортировки. Более того, повышенная чистота выделяемого газа при разложении гидрида обеспечивается за счет селективного поглощения водорода из газа (когда как остальные газы не поглощаются). Обладая этими свойствами такие сплавы-накопители водорода (СНВ) востребованы в различных технологиях водородной энергетики, и их адаптация к решению конкретных технических задач является актуальной [35]. Однако, как и классические варианты способы хранения водорода, сплавы-накопители обладают серьезным препятствием в практическом использовании [3, 9]:

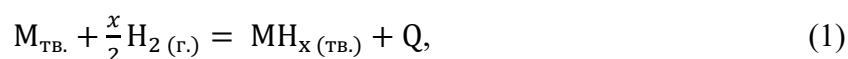
- 1) они склонны к охрупчиванию и, как следствие, образованию ультрадисперсных порошков при взаимодействии с водородом.
- 2) Ультрадисперсный порошок обладает довольно малой теплопроводностью $1 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, что усложняет теплообмен при работе систем и становится возможно самовозгорание при взаимодействии с воздухом.
- 3) Склонность пассивации многих СНВ ведущая к резкому снижению их водородсорбционных характеристик при работе в газовой среде, содержащей примесные газы (O_2 , CO , SO_2 , H_2S и др.).
- 4) Малая массовая емкость накопленного водорода (из-за относительно высокой плотности СНВ) по сравнению с классическими способами хранения.
- 5) При гидрировании диспергированный порошок может спекаться, вызывая тем самым разбухание из-за локального перегрева, создавая значительные напряжения на стенках контейнера.
- 6) Высокая стоимость некоторых СНВ затрудняет повсеместное промышленное применение.

Стоит отметить, что при многократном проведение цикла гидрирования/дегидрирования СНВ возникает эффект деградации, который выражается в уменьшении водородсорбционной емкости с каждым циклом [9]. Снижение максимальной емкости называется пассивацией и связано с образованием стабильных оксидов (взаимодействии с кислородом) или карбидов (взаимодействие окисью углерода) на поверхности сплава, затрудняющих диффузии водорода вглубь объема сплава. Деградация СНВ в большинстве своем обратима и может быть устранена последующей активационной обработкой (высокотемпературным отжигом в атмосфере водорода) [9, 36, 37]. Исключение процесса активации возможно путем легирования, добавления катализаторов (например, Pd) и использования различных методов получения (интенсивная пластическая деформация, МХС,) [9, 36, 37].

Следует подчеркнуть, что среди чистых металлов только магний способен эффективно функционировать в качестве материала для хранения водорода [9, 36, 38]. Классические СНВ на основе интерметаллических соединений обычно делят на типы по соотношению концентрации используемых в соединении металлов: AB_5 AB_3 AB_2 AB A_2B . Однако, наиболее интересными среди них являются AB_5 , AB_2 , AB и A_2B , в частности представляющие собой наиболее распространенные сплавы $LaNi_5$, ZrV_2 (или $TiCr_2$), $TiFe$ и Mg_2Ni . Также интерес представляют гидриды на основе гидридообразующих металлов Mg и Ti .

1.1.2.1 Взаимодействие водорода с гидридообразующими СНВ

Металлогидридный способ хранения водорода основан на способности ряда металлов, сплавов и интерметаллических соединений обратимо поглощать водород с образованием негорючего гидрида. Данный процесс происходит по простой экзотермической реакции (1) [9, 37]:



где M – ИМС или МБК сплав;

MH_x – образуемый гидрид ИМС или МБК сплава;

x – число атомов водорода в образуемом гидриде;

Q – тепловой эффект реакции, кДж.

Из уравнения (1) видно, что обратная реакция (дегидрирования) идет, наоборот, с поглощением тепла. Стоит отметить, что для смещения равновесия в экзотермической реакции в сторону прямой нужно либо увеличить давление, либо уменьшить температуру. Обратное действие, соответственно, приведет к смещению равновесия в сторону обратной реакции, а именно разложения гидрида [39].

В общем случае поглощение водорода из газовой среды состоит из пяти последовательных этапов [9, 39]:

1 этап – массоперенос газообразного водорода к поверхности металла.
 2 этап – адсорбция и хемосорбция водорода на поверхности металла.
 3 этап – диссоциация водорода и переход его атомов в приповерхностный слой металла.

4 этап – диффузия в глубину объема металла и образование в нем твердого раствора атомарного водорода (образование α -фазы).

5 этап – при достижении критического уровня концентрации атомов водорода происходит их упорядочение в кристаллической решетке металла и переход в гидрид (образование β -фазы).

Процесс образования гидридов ИМС изучают на изотермах абсорбции водорода или P-C изотермах (рисунок 1), на которых выделяются три ключевые области. Первоначальный резкий скачок соответствует растворению водорода в металле или ИМС и отвечает образованию α -фазы. Данный участок подчиняется закону Генри-Сивертса и может быть рассчитан по формуле (2) [37]:

$$C = K(T)\sqrt{p}, \quad (2)$$

где C – равновесная концентрация водорода, Н/М;

p – давление газообразного водорода, кПа;

K – коэффициент, зависящий от температуры T .

Протекание любой химической реакции является благоприятным с термодинамической точки зрения при уменьшении свободной энергии Гиббса ($\Delta G < 0$, Дж), которая, в свою очередь зависит от изменения энтальпии (ΔH , Дж) и энтропии (ΔS , Дж/К), а также температуры процесса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (3)$$

Таким образом получается, что при $\Delta G < 0$ происходит образование гидрида, а при $\Delta G > 0$, наоборот, происходит обратная реакция выделения водорода из металла. Учитывая уравнение (3), температура T_0 , при которой будет достигаться химическое равновесие ($\Delta G = 0$), равняется:

$$T_0 = \Delta H / \Delta S, \quad (4)$$

Из уравнения (4) получается, что при температуре $T < T_0$ происходит образование гидрида, а при $T > T_0$ его разложение. Изменение энтальпии зависит от энергий взаимодействия водород-металл и металл-металл. Оценка энтальпии ИМС может быть произведена исходя из расчетов суммы значений энтальпий образования гидрида каждого компонента и значения энтальпии образования гидрида самого ИМС [40].

Второй областью P-C изотерм является плато, существующее при определенном значении давления водорода (P_d) в широком диапазоне концентраций водорода, отвечающем обратимой емкости сплава. Появление плато, согласно правилу фаз Гиббса, отвечает равновесному состоянию системы [37, 41]. На данной стадии происходит переход из насыщенного твердого раствора водорода (α -фазы) в гидрид ИМС (β -фазы). Поскольку гидрирование многих ИМС происходит при относительно небольших давлениях (меньшее 100 атм), а область плато отвечает равенству химических потенциалов водорода в газовой фазе и двух твердых фаз, то для описания температурной зависимости давления плато можно воспользоваться уравнением Вант-Гоффа [40, 41]:

$$\ln P_d = -\frac{\Delta S^\circ}{R} + \frac{\Delta H^\circ}{RT}, \quad (5)$$

где ΔS° – стандартная энтропия образования 1 моль гидрида, Дж/К

ΔH° – стандартная энтальпия образования 1 моль гидрида, Дж;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(К·моль);

T – температура протекания реакции, К.

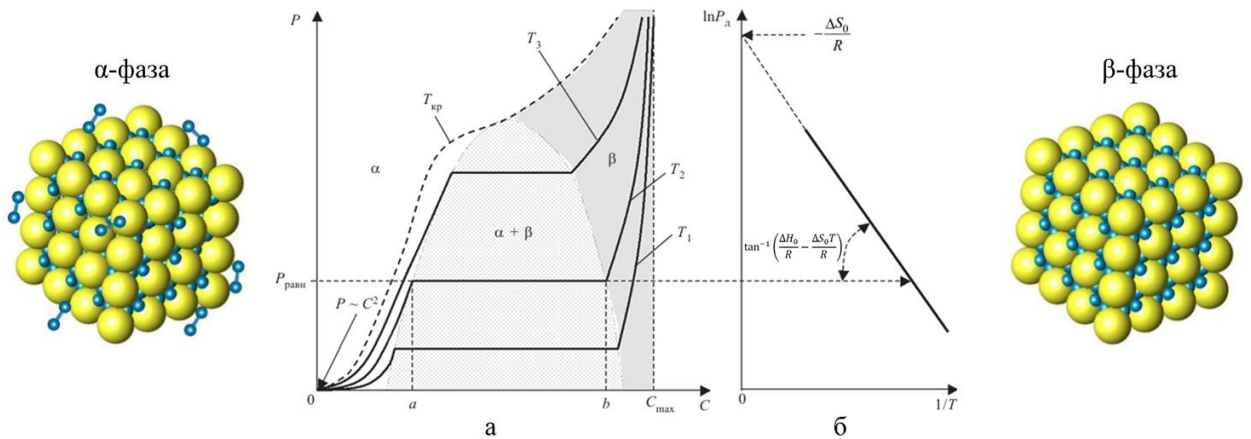


Рисунок 1 – P-C изотерма системы «металл-водород»: а – изотермы реакции взаимодействия ИМС с водородом при температурах $T_1 < T_2 < T_3 < T_{кр}$; б – температурная зависимость давления десорбции; С – сорбционная ёмкость, Р – давление, $P_{равн}$ – равновесное давление, a – содержание водорода в α -фазе; b – содержание водорода в β -фазе [12]

При этом в реальных P-C изотермах наблюдается отклонение от горизонтального плато (рисунок 2, а) и гистерезис (рисунок 2, б) между процессами гидрирования и дегидрирования (рисунок 2, а). Наклон плато может возникать по двум причинам [40, 41]. Первой причиной является наличие напряжений, возникающих при резком увеличении объема кристаллической решетки ИМС. Второй причиной является неоднородность химического состава (рисунок 2, а) ИМС. Эти причины, могут проявляться как вместе, так и по одиночке и приводят к изменению значений энергии Гиббса $\alpha \rightarrow \beta$ перехода. Более того, напряжения, которые сопровождают образование гидрида, вызывают гистерезис. Сорбция водорода происходит при более высоком значении давления водорода, чем при десорбции, что также связано с увеличением объема кристаллической решетки [40, 41]. В случае МБК сплавов, которые содержат компоненты с большой разницей атомных радиусов, наиболее вероятно наличие наклонного плато, благодаря наличию обоих вышеперечисленных факторов. Из этого следует, что оптимальные значения обратимой емкости таких сплавов сильно зависят от рабочих температур и давления водорода [40, 41].

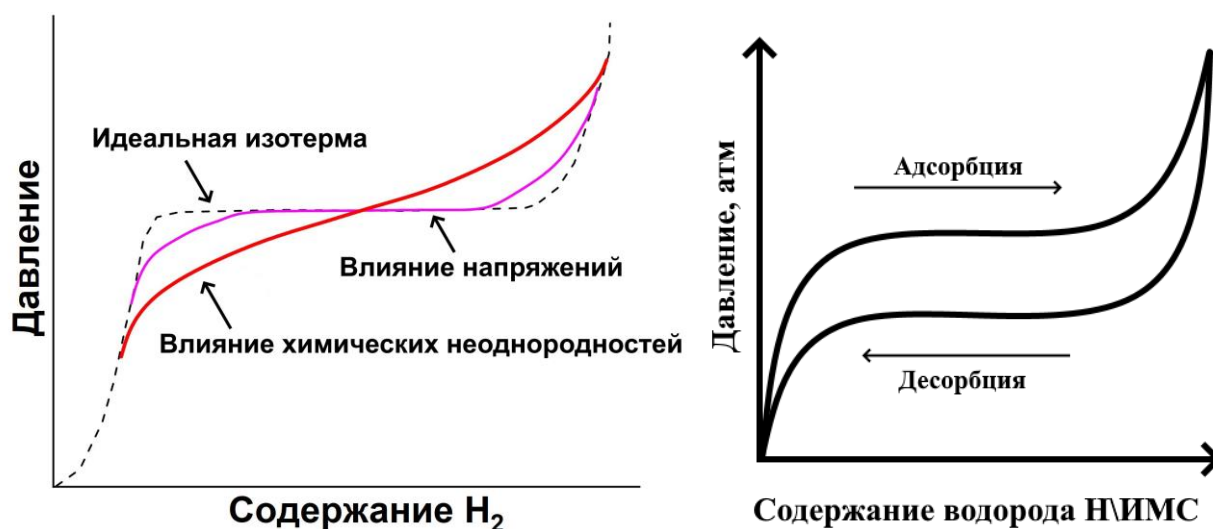


Рисунок 2 – Схематическое изображение P-C-изотерм (а) и эффект гистерезиса (б) в системе металл-водород [40]

1.1.2.2 Хранение водорода с помощью чистого Mg

MgH₂ - один из наиболее перспективных гидридов металлов, обладающий значительной способностью накапливать водород. Энтальпия реакции (ΔH) соединения составляет $74,1 \pm 0,4$ кДж моль⁻¹ H₂, а энтропия (ΔS) минус $133,4 \pm 0,7$ кДж К⁻¹ моль⁻¹ H₂. Эти значения ограничивают его способность подвергаться гидрированию и дегидрирование при условиях, близких к комнатной температуре, в результате чего он может работать при температуре 500°C [42]. Гидрирование магния происходит при 277-377°C, а водород занимает положения тетраэдрических пор с образованием ионного соединения с максимальной емкостью по водороду достигает 7,6 % массовой доли [43] или в пересчете на атом магния (H/Mg) – $1,99 \pm 0,01$ [44]. Однако его повсеместное применение ограничивается, поскольку реакция гидрирования-дегидрирования в чистом магнии, происходящая при температурах 350-400°C и давлении водорода больше 3 МПа, идет крайне медленно [44]. Это обуславливается образованием оксидной пленки на поверхности чистого магния [45] (высокая реакционная способность по отношению к воздуху и кислороду [34]) и низкая скорость диссоциации молекул водорода на поверхности металла [46]. Исходя из перечисленных недостатков, многие работы посвящены исследованию снижению температуры гидрирования и повышения скорости реакции гидрирования-дегидрирования. С одной стороны, достичь этого возможно с помощью МХС изменить микроструктуру магния, увеличение площади поверхности, образование микро- или

наноструктур и дефектов на поверхности и внутри материала. Далее две задачи способствуют диффузии водорода в материалах за счет обеспечения множества участков с низкой энергией активации диффузии тем самым снижая гистерезис. Помимо этого, МХС в атмосфере водорода позволяет гидрировать магний вместе с его активацией. С другой стороны, легирование магния также является довольно распространённым методом решения его недостатков [47]. Однако, добавление многих элементов хоть и приводит к улучшению кинетических свойств при гидрировании магния, сильное снижение емкости ставит под вопрос целесообразность их применения.

1.1.2.3 ИМС на основе LaNi_5 (типа AB_5)

Эталонным соединением в этом типе СНВ является LaNi_5 , обладающий гексагональной примитивной решеткой типа CaCu_5 . Большой атом (обычно редкоземельный, РЗМ) занимает положение 1a $[[0;0;0]]$, а меньший атом (обычно переходный металл) - положение 2c $[[1/3;2/3;0]]$ и 3g $[[0,5;0;0,5]]$. Данное соединение обладает быстрой кинетикой и способно обратимо накапливать водород при температуре близкой к комнатной и давлении в 0,1 МПа. Дороговизна его компонентов, большая плотность и относительно низкая емкость (около 1,4 % массовой доли) данного сплава ограничивает сферу его применения до стационарных (стационарный резервуар для водорода, компрессия, криоохлаждение, разделение или очистка газа). Несмотря на это, существуют работы посвященные использованию LaNi_5 в качестве аккумулятора смартфонов [48], персональные источники энергии [49], коммунальные транспортные средства и вилочные погрузчики [50, 51]. Поэтому, в отличии от чистого магния, работы по исследованию LaNi_5 были направлены на его удешевление и повышение емкости водорода. Эта структура, хотя и довольно простая, может вместить в себя множество заменяющих элементов (о которых будет сказано ниже) в больших количествах, что позволяет по желанию и в значительной степени изменять свойства соединения [52].

1.1.2.4 ИМС на основе фаз Лавеса (типа AB_2)

В данном классе в основном формируются соединения металлов Zr, Ti, V, Cr со структурами фаз Лавеса (C14, C15 и C36), причем первые два компонента являются А элементами, а вторые два – В. В частности, наибольшее распространение получили сплавы ZrV_2 – C14 $TiCr_2$ – C15, т.к. их использование вместо РЗМ металлов сильно удешевляло стоимость сплавов. Для повышения водородсорбционных характеристик и уменьшения стоимости, их дополнительно легируют Mn, Fe или Ni, которые замещают В элементы. Ряд ИМС типа фаз Лавеса привлекла большое внимание в последнее десятилетие благодаря своей высокой сорбционной емкостью и быстрой кинетикой. Большинство фаз Laves обладают относительно высокой производительностью, более быстрой кинетикой, более длительным сроком службы и относительно низкой стоимостью по сравнению с системами, аналогичными $LaNi_5$ [53].

Уже в ходе самых ранних исследований было установлено, что фазы Лавеса могут поглощать относительно большое количество водорода (до 2 % массовой доли) и обладать высокой стабильностью цикла гидрирования/дегидрирования. Поскольку фазы Лавеса принадлежат к классу тетраэдрических плотноупакованных фаз (ТПУ), все возможные участки междоузлий имеют четырех ближайших соседей, что приводит к образованию тетраэдрических междоузлий A_2B_2 , AB_3 или B_4 . Преимущественное заселение атомами водорода определенных участков междоузлий фазовых решеток Лавеса C14 и C15 и относительная стабильность атомарного водорода в различных участках междоузлий, определяемая энергией связи, являются предметом нескольких исследований [54-57]. В соответствии с некоторыми простыми критериями, сформулированными Уэстлейком [54], поры в стабильных гидридах должны иметь радиус не менее 40 мкм, а расстояние между водородом и водородной кислотой должно составлять не менее 210 мкм. Shoemaker и Shoemaker [55] провели подробный теоретический анализ кристаллической решетки фазы Лавеса в отношении различных промежуточных участков и обнаружили максимально возможное содержание примерно шести атомов водорода на единицу формулы AB_2 [57]. Поскольку заняты только определенные промежуточные участки, может происходить упорядочение водорода в таких участках, что приводит к кристаллографической симметрии гидрида, отличной от кристаллографической симметрии исходной фазы Лавеса. Более детальная информация о кристаллографических аспектах упорядочения водорода в гидридах фаз Лавеса приведена в обзорах Кольмана и Штейна [56, 57].

Различные группы исследовали сорбцию водорода и физические свойства большого количества соединений, формирующих фазы Лавеса AB_2 [58], но гидриды оказались слишком стабильными, чтобы иметь практическое значение, и имели такие недостатки, как вес и стоимость металлов. Гидриды с малым весом подходят для применения в автомобильных хранилищах. Сплавы данного типа также крайне чувствительны к воздуху и кислороду, причем их максимальная емкость значительно уменьшается по сравнению с $LaNi_5$ [34].

Различное количество доступных подрешеток (т.е. кристаллографически различных узлов симметрии) трех фазовых структур Лавеса C15 (1 узел A и 1 узел B), C14 (1 узел A и 2 узла B) и C36 (2 узла A и 3 узла B) и наличие предпочтительных узлов, т.е. предпочтительное использование определенных подрешеток приводит к неодинаковой стабильности трех типов структур в случае нестехиометрии. Такая повышенная структурная гибкость типов гексагональной структуры может, по крайней мере, качественно объяснить наблюдение о том, что фазы Лавеса $A(B,C)_2$ в тройных системах в большинстве случаев имеют структуру C14, а фазы типа $(A,B)C_2$, как правило, имеют структуру C36 [57].

1.1.2.5 ИМС на основе TiFe (типа AB)

Среди перспективных гидридообразующих сплавов, способных заменить $LaNi_5$, особое внимание следует уделить интерметаллическому соединению (ИМС) TiFe и его производным сплавам, которые сочетают в себе хорошую емкость для хранения водорода при низкой стоимости. Количество запасаемого водорода в сплаве TiFe может варьироваться от 1 % до 1,8 % в массовых долях водорода, а стабильность запасаемого водорода сохраняется в течение до 3000 циклов сорбции/десорбции. [58, 59]. Однако сплавы на основе TiFe, полученные традиционными методами (например, дуговой плавкой), имеют важную проблему, связанную с долгой и сложной процедурой активации, необходимой для инициирования процесса гидрирования [60]. Низкая водородсорбционная емкость сплава TiFe при комнатной температуре может быть объяснена наличием естественного пассивирующего слоя на его поверхности. Этот оксидный слой действует как значительный барьер для диффузии водорода, предотвращая диссоциацию молекул водорода и последующее проникновение атомарного водорода в объем материала. В результате необходимо применять различные обработки (механическая или

температурная), чтобы либо разрушить этот защитный поверхностный слой, либо предотвратить его образование [61]. Для достижения этой цели исходные образцы TiFe обычно подвергаются высокотемпературной обработке (активации) при температуре 400°C. Состав оксидной пленки, в зависимости от чистоты исходных компонентов, атмосферы синтеза и термообработки, может варьироваться от простого диоксида титана до сложных двойных оксидов типа $Ti_{10}Fe_7O_3$ [62-64]. Активация в атмосфере водорода позволяет восстановить оксиды до чистых металлов и создать сегрегационные области, облегчающие диффузию водорода внутрь сплава. Поверхностная сегрегация может способствовать преобразованию оксидного слоя в фазу Ti_4Fe_2O , которая, поглощает водород, тем самым преодолевая барьер на поверхности [65, 66]. Улучшение активационных свойств можно добиться путем легирования сплава (как металлами, так и неметаллами), изменения способа синтеза (например, механохимический синтез), изменения атомного соотношения Ti/Fe и поверхностной модификацией сплава.

1.1.2.6 ИМС на основе A_2B

Сплавы данного типа в основном относятся к сплавам на основе магния с различными переходными металлами (например, Co, Cr, Mn, Ni, Fe). В большинстве своем данная категория относится к поиску вариантов улучшения водородсорбционных свойств чистого магния, но сталкивается с сильным понижением сорбционной емкости сплавов (например, Mg_2Ni 3,67 % массовой доли при рабочей температуре 300°C), делая эти сплавы неприемлемыми для низкотемпературных способов хранения водорода [67].

1.1.3 Металлогидридный способ хранения водорода с помощью МБК сплавов

В настоящее время огромное внимание приковано к новому классу, так называемых высокоэнтропийных сплавов, включающих до 6 основных (базовых) компонентов, каждый в большой атомной концентрации (от 5 до 35 %) [12]. Свой интерес они получили за счет комплекса уникальных физико-механических свойств (высокая прочность и твердость [12, 68, 69], выдающаяся износостойкость, исключительная жаропрочность [70], неплохая структурная стабильность, хорошая стойкость к коррозии и окислению [12,71]). Поскольку

данные сплавы являются частью СНВ, они также способны формировать безопасные гидриды, обладающие лучшим комплексом водородных свойств [11, 12]. Поскольку, термин «высокоэнтропийные сплавы» не совсем подходящий [40, 69, 72, 73] поэтому в настоящей работе данные сплавы будут называться сплавами с множеством базовых компонентов (МБК сплавы) [12, 39].

Учитывая вышеперечисленные свойства МБК сплавы находят свое применение во многих сферах человеческой деятельности (начиная от корпусов смартфонов и заканчивая различными конструкционными и жаропрочными материалами) [39]. С точки зрения выполнения функции сплава-накопителя водорода, они являются многообещающими для формирования гидридов и, следовательно, перспективными для обратимого хранения водорода благодаря приобретенным из-за разницы в атомных размера элементов искажениям в кристаллической решетке и деформации на границах зерен [12, 69]. В зависимости от соотношения размеров и орбитальных взаимодействий соседних атомов в координационной сфере возникает положительное или отрицательное химическое давление. Это означает, что в простой многоэлементной структуре ОЦК, ГЦК или ГПУ, такой как МБК сплавы, с КЧ (координационным числом) равное $8 + 6$ или 12 атомов, будет иметь место не только нарушение атомарного размера, но и противоречивое нарушение электронной упаковки. Явления локального упорядочения и/или отклонения от равноатомного химического состава могут частично снизить это химическое давление, противодействуя максимизации конфигурационной энтропии [74].

Известно, что интерметаллические соединения, а также объемно-центрированные кубические (ОЦК) металлы являются перспективными материалами для хранения водорода [12]. Координационный многогранник (КМ) любого атома в структуре типа ОЦК ($cI2-W$) или В2 ($cP2-CsCl$) соответствует ромбододекаэдру. По углам куба (длина ребра a) на расстоянии $3/2$ от центрального атома расположены 8 атомов, и еще 6 атомов находятся на расстоянии a . Координационное число (КЧ) равно $KЧ = 8 + 6 = 14$, а плотность упаковки равных сфер составляет 0,680. В случае ГЦК ($cF4-Cu$) и ГПУ ($hP2-Mg$) структур, соответственно, $KЧ = 12$, центральный атом находится на расстоянии $2/2$ от каждого координирующего атома, а плотность упаковки составляет 0,740. КМ ГЦК-структуры представляет собой кубооктаэдр, а ГПУ-структуры – гексагональный кубооктаэдр. Более того, ОЦК кристаллическая решётка содержит 6 больших по объему тетраэдрических участков и 3 меньших октаэдрических поры, которые способен занять водород [75]. Следовательно, простая ОЦК-структура имеет больше пространства для тепловых колебаний решетки, что приводит к большей колебательной энтропии, чем в случае плотноупакованных структур. ОЦК-структуры также могут вмещать более крупные атомы

с меньшими искажениями, чем плотно упакованные решетки [76]. При низкой концентрации водорода атомы водорода занимают тетраэдрические поры случайным образом, но при высокой концентрации они имеют тенденцию занимать определенные октаэдрические поры (обычно O_z), вызывая искажение решетки: удлинение трансляции «с» (рисунок 3), которое приводит к искажению кубической. Такие искажения приводят к образованию ОЦТ структуры [77] с удлинением в направлении «с» порядка 10-15 %.

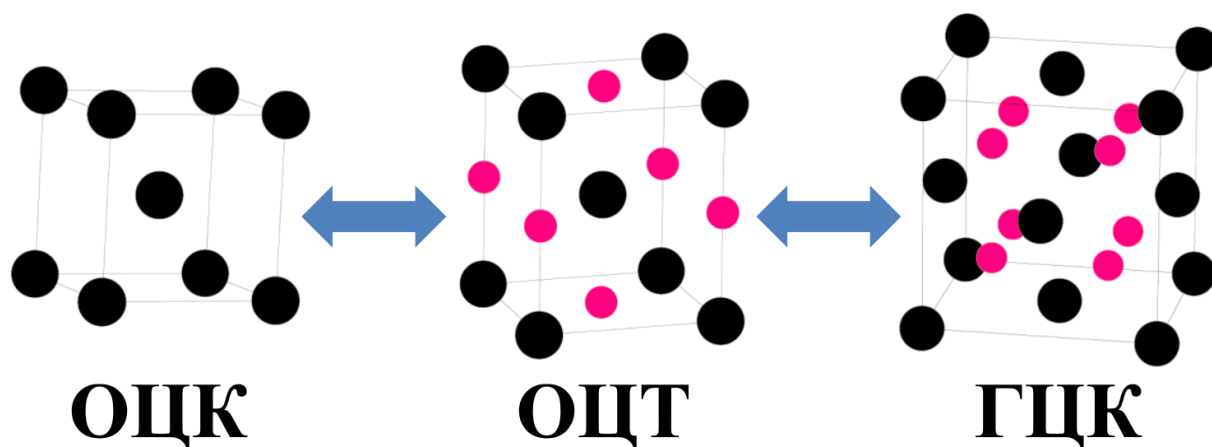


Рисунок 3 – Схема двухстадийного образования дигирида в МБК сплавах с ОЦК структурой

Таким образом, происходит образование моногирида с ОЦТ кристаллической решеткой. Дальнейшее увеличение концентрации водорода приводит к образованию ГЦК-дигиридной фазы, в которой водород полностью занимает тетраэдрические поры ГЦК кристаллической решетки [78].

Более того, МБК сплавы, полученные сплавлением нескольких гидридообразующих металлов (имеющих близкое сродство по водороду) в эквиатомном соотношении, обладают принципиально высокой обратимой водородной ёмкостью, то есть теоретически способны абсорбировать чрезвычайно большие количества водорода, по сравнению с обычными элементами способными накапливать водород и интерметаллическими соединениями (Н/М до 2,5 или до 3 % в массовых долях) [12]. Достижению высоких параметров достигается из-за эффектов, перечисленных ниже [39, 69, 79, 80]:

1) Эффект высокой энтропии. В МБК высокая энтропия смешения уменьшает свободную энергию твердых растворов и облегчает их образование, особенно при высоких температурах. Энтропия может стабилизировать фазу с более высокой энтропией, при условии, что температура будет достаточно высокой.

2) Эффект медленной диффузии. Из-за разных размеров соседних атомов в узлах решетки появляется разная локальная энергия каждого узла. В связи с этим, когда атом

прыгает в вакансию, он может попасть либо в низкоэнергетический узел, в котором он будет «захвачен» и шанс уйти оттуда будет ниже, либо в высокоэнергетический узел, откуда атом, имея более высокий шанс, вернется обратно в свой узел. Оба эти случая замедляют процесс диффузии.

3) Эффект сильно искаженной решетки. Из-за сильного искажения решетки растет общая свободная энергия. Искажение решетки замедляет движение дислокаций и приводит к явному упрочнению твердой фазы. Также это приводит к увеличению рассеяния распространяющихся электронов и фононов, что объясняет низкую электрическую и термическую проводимости.

4) Эффект коктейля. Суть заключается в том, что свойства МБК схожи со свойствами компонентов сплава. Нужно учитывать не только 15 свойство отдельно взятого компонента, но и также межкомпонентное взаимодействие. Поэтому макроскопические свойства МБК имеют среднее значение свойств составляющих сплав компонентов и также включают эффекты из-за избытка интерметаллических связей и искажения решетки.

Стоит отметить, что минимальный размер поры, занимаемой водородом, представляет собой сферу радиусом 0,04 нм, а минимальное расстояние между 2 атомами водорода в соседних порах должно составлять 0,21 нм [81]. Таким образом, учитывая сильное искажение исходной кристаллической решетки ОЦК-структуры более благоприятны для накопления водорода, чем плотноупакованные (ГЦК или ГПУ структуры) за счет изменения размеров пор.

К недостаткам МБК сплавом можно отнести низкую гравиметрическую плотность, кинетику сорбции водорода, высокую стабильность гидрированных сплавов, а также необходимость в продолжительной процедуре высокотемпературной активации и [39, 69, 79, 80, 82-85].

Традиционная дуговая плавка является наиболее распространенным и простым методом синтеза МБК сплавов. Однако сплавы, полученные таким образом, имеют окисленную поверхность, которая препятствует взаимодействию с водородом. Активация этих сплавов требует предварительной высокотемпературной (573-973 К) обработки [78, 86]. В процессе активации происходит частичное восстановление поверхностных оксидов (до субоксидов, с последующим восстановлением до гидроксидов, являющихся каналами для диффузии атомов водорода), образование трещин и дефектов (дислокаций, границ зерен, нарушений атомной упаковки), что в сочетании способствует образованию гидридов [87-89]. Ключевыми факторами, влияющими на параметры активации МБК сплавов,

являются валентное состояние поверхностных атомов и разница в атомных размерах составляющих сплав элементов [89].

Другим способом избавления от оксидной пленки является модификация поверхности сплава путем нанесения тонкого слоя палладия, тем самым позволяя исключить стадию предварительной высокотемпературной обработки и обеспечить взаимодействие водорода с МБК сплавами при комнатной температуре. Палладиевое покрытие — это известный подход к улучшению различных характеристик сплавов при взаимодействии с водородом. Было показано, что для сплава AB_5 ($A = La_{0,34}Ce_{0,5}(Pr,Nd)_{0,16}$; $B = Ni_{0,63}Co_{0,13}Mn_{0,12}Al_{0,12}$), что модификация поверхности палладием, полученная путем электроосаждения из раствора, значительно улучшает характеристики активации и устойчивость к закоксуыванию при взаимодействии с водородом. В частности, скорость поглощения водорода после длительного воздействия воздуха увеличивается примерно в 100 раз для материалов с модифицированной поверхностью по сравнению с немодифицированным сплавом [87]. Кроме того, для сплавов на основе $TiFe$ [90] и $TiMn_{1,52}$ [91] наблюдалось увеличение скорости поглощения водорода и более легкая активация после нанесения палладиевого покрытия.

1.1.4 Разработка новых МБК сплавов

Поскольку вышеперечисленные свойства предполагают широкий спектр использования МБК сплавов, то необходимость в разработке сплавов с улучшенными свойствами (в особенности водородсорбционными) является критически важной для их потенциального применения в различных сферах жизни. Их использование в водородной энергетике ограничено из-за высокой температуры десорбции, медленной кинетики, плохой обратимой емкостью и низкой циклической стабильностью. Важным параметром, влияющим на эти свойства, является получаемая структура МБК сплава, которая, как будет описано ниже, зависит от его элементного состава. Следовательно, в материалы-кандидаты (а также учитывая их концентрацию) следует подбирать такие материалы, позволяющие контролировать изменение водородсорбционных свойств.

Эффективность МБК тесно связана с их химическим составом и свойствами составляющих их элементов, включая концентрацию валентных электронов (VEC – valence electron concentration), разницу в размерах атомов (δ), параметр взаимодействия между атомами компонентом (Ω), разницу в электроотрицательности ($\Delta\chi$), энтальпию смешения

(ΔH_{mix}), энтропию смешения (ΔS_{mix}), Φ параметр, геометрический параметр (Λ) [12, 92-94]. В этом разделе будут рассмотрены три ключевых параметра, а именно с VEC, δ и Ω — параметром, которые предсказывают характеристики водородсорбционных свойств и влияние конструктивных особенностей.

1.1.4.1 Параметр, отвечающий за несоответствие атомных размеров

Согласно правилу Юм-Розери для бинарных систем, образование твердого раствора возможно при соблюдении ряда правил [95]:

1. растворённый элемент и растворитель должны быть изоморфными
2. атомные радиусы растворённого элемента и растворителя отличаются не более, чем на 15%,
3. растворённый элемент и растворитель должны иметь близкую электроотрицательность, в противном случае рассматриваемые элементы вместо твёрдых растворов склонны к образованию интерметаллических соединений.

Однако, из-за наличия в составе МБК сплавов большего количества базовых компонентов, обладающих одинаковой вероятностью (в случае эквиатомного состава) занять позицию в кристаллической решетке, каждый компонент можно рассматривать как атом растворенного вещества. Учитывая также искажения в кристаллической решетке, вызванные большой разницей в атомных радиусах компонентов, структура твердого раствора МБК сплава отличается от классических сплавов. Для описание этого искажения используется параметр δ , рассчитываемый по формуле (6) [12, 92, 93]:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (6)$$

где $\bar{r} = \sum c_i \cdot r_i$;

c_i – концентрация компонента i , атомные доли;

r_i – атомный радиус i -го компонента, нм;

\bar{r} – средний радиус атомов, нм;

Экспериментальный анализ показал, что легче образуются фазы твердых растворов, когда $\delta \leq 6,5\%$ [73].

Традиционный эффект атомного размера неприменим к МБК сплавам, поэтому Wang и др. [96] подчеркивают, что из-за того, что атомы в твердом растворе намного больше или меньше других, необходимо учитывать нестабильность топологической упаковки. Этот параметр более полезен, чем δ , для различения твердых растворов от интерметаллических соединений, поскольку он более точно отражает общую тенденцию выбора фазы в многокомпонентных сплавах.

Для этой цели они ввели параметр γ , который рассчитывается как (7):

$$\gamma = \frac{w_s}{\omega_L} = \frac{1 - \sqrt{\frac{(r_s + \bar{r})^2 - \bar{r}^2}{(r_s + \bar{r})^2}}}{1 - \sqrt{\frac{(r_L + \bar{r})^2 - \bar{r}^2}{(r_L + \bar{r})^2}}} \quad (7)$$

где w_s – телесный угол вокруг наименьшего атома по отношению к окружающим атомам, ср;

ω_L – телесный угол наибольшего атома по отношению к окружающим атомам, ср;

r_s – радиус наименьшего атома, нм

r_L – радиус наибольшего атома, нм

\bar{r} – средний радиус атомов, нм;

Таким образом, правило Юм-Розери, согласно которому разница в атомных размерах бинарных сплавов составляет 15 %, соответствует критическому значению несоответствия упаковки, равному $\gamma = 1,167$. Конечно, помимо фактора размера атомов, решающую роль играют также различия в электроотрицательности, концентрация валентных электронов, энтропия смешивания и энтальпия смешивания, которые определяют, образуется ли МБК сплав или интерметаллическая фаза. МБК сплав с большей вероятностью образует твердый раствор, когда $\gamma < 1,175$.

1.1.4.2 Омега параметр

Поскольку правило Юм-Розери является эмпирическим, невыполнение условий в некоторых системах все равно позволяет формировать однофазные твердые растворы. Следовательно, необходимо дополнительно использовать дополнительные факторы формирования однофазных твердых растворов. Одним из таких является омега параметр (Ω), учитывающий изменения энтальпии и энтропии по уравнению (8) [97]:

$$\Omega = T_m \frac{\Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \quad (8)$$

где T_m – температура плавления сплава, К;

ΔS_{mix} – энтропия смешивания сплава кДж/К;

ΔH_{mix} – энтальпия смешивания сплава, кДж/моль

Чем меньше абсолютное значение этого параметра, тем более вероятно образование идеального однофазного раствора в системе. Прямые значения энтальпии образования МБК сплавов практически недоступны. В то же время они могут быть рассчитаны из суммы всех парных взаимодействия в соответствующих бинарных системах (9) [12]:

$$\Delta H_{mix} = \sum \Delta H_{ij} = \sum_{i=1, j \neq i}^n \Omega_{ij} \cdot x_i \cdot x_j, \quad (9)$$

где ΔH_{mix} – энтальпия образования сплава, кДж/моль;

ΔH_{ij} – энтальпия бинарного сплава, кДж/моль;

Ω_{ij} – параметр, характеризующий взаимодействие компонентов в ij бинарной системе, кДж/моль;

n – количество компонентов в системе;

x_i, x_j – атомные доли соответствующих компонентов в многокомпонентном сплаве.

Правильные значения Ω_{ij} являются основной проблемой в случае разных структурных типов и возможных образовании интерметаллических соединений [12]. Высокая энтропия смешивания может значительно снизить свободную энергию Гиббса при одновременном упрощении получения стабильных фаз, которую можно рассчитать по формуле (10):

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \cdot \sum_{i=1}^n c_i \cdot \ln c_i, \quad (10)$$

где c_i – концентрация компонента i , мольные доли;

R – газовая постоянная, Дж/(К·моль);

Экспериментальный анализ показал, что легче образуются стабильные твердые растворные фазы, когда $-15 \text{ кДж/моль} < \Delta H < 5 \text{ кДж/моль}$ и $12 \text{ Дж/(К·моль)} < \Delta S < 17,5 \text{ Дж/(К·моль)}$ и $\Omega \geq 1,1$ [73].

1.1.4.3 Концентрация валентных электронов (VEC)

Параметр VEC является критическим для прогнозирования структур МБК сплавов поскольку отвечает за стабильность однофазных твердых растворов, формирующих ОЦК/ГЦК кристаллические решетки [65, 92]. Его можно рассчитать по формуле (11) [92]:

$$VEC = \sum c_i \cdot VEC_i, \quad (11)$$

где c_i – концентрация компонента i , атомные доли;

VEC_i – концентрация валентных электронов в i -м компоненте.

VEC представляет собой общее количество электронов на самой внешней оболочке атома для отдельного элемента и, применительно к сплавам, рассчитывается как средневзвешенное значение, основанное на концентрациях и соответствующем VEC составляющих элементов. Когда $5,7 < VEC < 6,87$, МБК сплав с большей вероятностью сформирует структуру ОЦК, а когда $VEC > 8$, МБК сплав с большей вероятностью сформирует структуру ГЦК. Кроме того, параметры VEC также могут быть использованы для прогнозирования эффективности систем хранения водорода в МБК сплавах. Nygard и др. [98] указали, что при значении $VEC > 4,75$ дигидрид дестабилизируется и дегидрирование происходит при комнатной температуре, если общее значение VEC в МБК сплавах установлено равным 6,4. Кроме того, их исследование также показало, что при $VEC > 5$ максимальная емкость хранилища водорода уменьшается. Они также отметили, что объемное расширение на атом металла линейно возрастает с увеличением значения VEC теплоты от сплава ОЦК до соответствующего гидрида. И наоборот, когда VEC падает

ниже этого порога, выделение водорода становится более затруднительным, что приводит к неудовлетворительным характеристикам обратимости [67]. В конце концов, сегодня все больше исследователей обращаются к расчету значения VEC [99-101] для прогнозирования влияния изменений химического состава имеет важное значение для руководства будущими исследованиями МБК сплавов для хранения водорода. Согласно [102] образование ОЦК твердых растворов может ожидать при $\delta < 4,27 \%$, минус $7,27 \text{ кДж/моль} < \Delta H_{\text{mix}} < 4 \text{ кДж/моль}$ и $\text{VEC} < 6,87$ [12].

1.1.4.4 Термодинамическая оценка возможности формирования однофазного твердого раствора в МБК сплавах

В настоящей работе при исследовании системы использовалась модель Миедемы, которая учитывает все вышеперечисленные параметры [12]. В отличие от бинарных твердых растворов, где параметр Ω_{12} является достаточным для определения энтальпии смешения ΔH_{mix} , в многокомпонентных системах необходим набор Ω_{ij} . Эти значения потенциально противоположны по знаку, что может приводить к их частичной компенсации и малой конечной сумме. Однако присутствие сильно отрицательных компонентов указывает на предпочтительных соседей разного сорта среди компонентов сплава. Как следствие, близкий порядок и даже формирование бинарных интерметаллических соединений становится правдоподобным. Поэтому, маленькое значение суммарной ΔH_{mix} , недостаточно для образования гомогенного однофазного твердого раствора [12]. Здесь, чтобы оценить возможности однофазного МБК сплава, был продуман полный набор параметров, характеризующих бинарные металл-металл взаимодействия. Основные уравнения и параметры для расчета были взяты из [103]. Очевидно, описанный метод предоставляет только расчет желаемых значений ΔH_{mix} и ΔH_{ij} . Это не выходит за рамки модели регулярных растворов; тройные и более сложные взаимодействия остаются вне поля зрения [12].

Входящие в величину ΔH_{mix} слагаемые могут отличаться по знаку, и возможна их, по крайней мере, частичная компенсация. Отрицательные слагаемые суммы указывают на тенденцию к предпочтительному соседству атомов компонентов i и j , а положительные на тенденцию к предпочтительному соседству атомов одного сорта. Значения и знаки дают качественное представление о принципиальной возможности формирования ближнего порядка в сплавах [12]. Отрицательные значения указывают на возможность существования

в сплаве большего числа соседствующих атомов соответствующих компонентов и даже образования из них интерметаллических фаз. Положительные значения указывают на возможность существования в сплаве меньшего числа соседствующих атомов соответствующих компонентов и возможность расслоения твердого раствора [12].

1.2 Влияние легирующих элементов на водородсорбционные свойства СНВ

Наиболее распространённым вариантов комплексного улучшения свойств и удешевления СНВ является их легирование 3 или 4 (иногда даже 5) компонентами. Для LaNi_5 испробовали множество вариантов легирующих элементов, причем для замещения La подойдет любой другой РЗМ (Ce, Y, Gd, Tm, Lu, Mm), а для уменьшения стоимости обычно используют Ce и Mm. Если мишметалл довольно дешев, то его использование приводит к использованию высокого давления водорода для активации (120 атм при температуре 298 К), а большое значение давления образования гидрида (30-60 атм при температуре 298 К), большой гистерезис давлений в процессе гидрирования и сниженное на 20 % по сравнению с LaNi_5 значение максимальное емкости водорода затрудняют его использование [104]. В свою очередь, легирование Ce приводит к меньшему увеличению давления плато гидрида, увеличению гистерезиса давлений, а в больших концентрациях уменьшает емкость водорода (образование второй фазы) [105], делая его лучшим легирующим элементом для использования LaNi_5 в качестве СНВ. Обычно в качестве заменителя Ni используют Al, Co и Mn в малых концентрациях, но также в качестве возможных кандидатов выступают Cu, Cr, Sn, Fe, Ga, Ge, Zn, Pt [52]. Легирование Al, Co и Mn приводит к снижению давления равновесия гидрида, улучшает устойчивость к циклированию и коррозии, повышает активационную способность, но слегка снижает максимальную ёмкость [106-109]. Похожим образом, но в худшую сторону влияют Zn [110], Sn [111] (хотя он и повышает стабильность при циклировании), Cu [112], Fe [113] (хотя в более ранней работе показаны обратные результаты [114]). Влияние части легирующих элементов также было исследовано в работе [115].

Поскольку имеются две доступных позиции (2c и 3g), замещение, в принципе, может происходить либо в одной из двух этих позиций, либо в обоих одновременно. Детальное кристаллографическое исследование показывает, что замещение только позиции 2c никогда не наблюдается, а в позиции 3g такое возможно. Однако, наиболее частым случаем является то, что это происходит на обоих позициях с предпочтением позиции 3g. В

некоторых случаях (замещение Co или Cu) предпочтения не наблюдается, и распределение почти статистическое.

В кристаллической структуре LaNi_5H_6 атомы водорода расположены в октаэдрических порах, координируемых двумя атомами La и четырьмя атомами Ni; тетраэдрические поры координируются двумя атомами La и двумя атомами Ni. В октаэдрических и тетраэдрических порах концентрация атомов водорода составляет 96 % в 3c (октаэдрические поры) и 52 % в 6d (тетраэдрические поры) [116]. Четыре позиции имеют разное окружение атомов: A2B2 для 6m, AB3 для 12n и 12o и B4 для 4h. Участок, координируемый A2B2, всегда имеет наибольшее содержание водорода из-за более высокого химического сродства, связанного с большим количеством РЗМ в координационной сфере, что коррелирует с большим размером промежуточного участка [52].

Что касается TiFe, также множество работ посвящено исследованию взаимосвязи состав-свойства. Так, например, в обзоре [59] описаны влияние на водородсорбционные (емкость, цикличность, величину гистерезиса и устойчивость к отравлению поверхности), термодинамические и кинетические свойства легированием щёлочноземельными металлами (Mg, Be), переходными металлами 3-7 группы (Zr, Hf, V, Nb, Ta), переходными металлами 8-11 группы (Cr, Mn, Mo, Co, Ni, Pd, Cu), РЗМ (Y, La, Ce, Mm), p-элементами (Al, Si, Sn) и неметаллами (B, C, N, O, S). Было показано, что легирование позволяет решить проблему активации и кинетики сплава TiFe, но вместе с этим снижает максимальную емкость водорода. Авторы называют марганец и ванадий ключевыми элементами для улучшения свойств TiFe, но известно, что ванадий является дорогостоящим металлом. Также обстоят дела с большинством переходных и всеми редкоземельными металлами. Неметаллические включения (от бора до кислорода) являются нежелательными примесями и их содержание должно строго контролироваться [59] Авторы [59] относят Cr и S к отрицательным легирующим элементам, сильно снижающих емкость водорода. Однако, существует ряд работ опровергающие эти заявления. Например, небольшие концентрации серы [117, 118] позволяют облегчить активационный процесс сплавов и улучшить их циклическую стабильность. А небольшая концентрация хрома [119] способствует улучшению кинетики накопления водорода и снижения гистерезиса сорбции без снижения емкости сплава.

Хоть исследованию влияния легирующих элементов посвящено множество работ, существует острая потребность в комплексных исследованиях, включающих данные о составе, структуре, микроструктуре, активации, кинетике и термодинамике. Следует уделять больше внимания определению замещения элементов в TiFe, возможно, с помощью

электронного микронзондового анализа или комбинированного сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) для аналитического определения точного состава сплава (TiFe-фазы). Структурные исследования должны также включать экспериментальные или расчетные доказательства возможного замещения элементов в позиции Ti или Fe. Определение параметра ячейки TiFe и относительного содержания вторичных фаз, определенных методами микроскопии и рентгеновской дифракции (в сочетании с анализом Ритвельда), являются полезной информацией для понимания геометрического значения замещения. Нейтронные исследования являются дополнительными для полного понимания кристаллической структуры замещенных систем. Циклические свойства и устойчивость к закоксуыванию редко упоминаются в литературе, но они представляют большой интерес для реального применения этих материалов. Некоторые другие свойства, которые не были включены в этот обзор, также представляют большой интерес для реального применения. Они включают в себя определение тепловых свойств (теплопроводности, теплоемкости), плотности и пористости. Определение этих параметров поможет повысить качество и разработать прототипы резервуаров для твердотельного хранения водорода на основе ИМС TiFe, которые в настоящее время ограничены несколькими примерами, использующими в качестве легирующих элементов Mn и V для стационарного хранения водорода в умеренных условиях температуры и давления.

В ряде работ [64, 117-131] показаны различные улучшения водородсорбционных свойств за счет легирования сплава TiFe различными металлами (Mg, Cr, S, Ni, V, Al, Cu, Y, Co) без снижения водородсорбционной емкости [60]. Данные легирующие металлы можно разделить на 2 группы: А – элементы, заменяющие Ti (Y, Zr, V, Nb) и Б – Fe (Co, Ni, V, Al, Cu, Ni, Cr, S, Mg, Mn) [8, 60]. Элементы группы А обычно используются для улучшения прочности металлических и водородных связей, а элементы группы Б – для улучшения электрокаталитической активности и способности сплава накапливать водород. Частичное замещение Fe на Mg [117], S [117, 118], Cu [64, 119], Cr [120, 122, 123, 131], Mn [64, 119, 121-123], Co [125, 126], Ni [124, 130], Al [127, 131], Si [59] приводит к улучшению активационной способности сплава, уменьшению гистерезиса, увеличению сорбционной емкости водорода, снижению давления плато и улучшению циклических свойств. Однако высокая концентрация этих элементов приводит к значительному снижению сорбционной емкости водорода, снижению стабильности при циклических нагрузках и увеличению гистерезиса [8, 60]. Согласно [64], одновременное легирование сплавов на основе TiFe Mn и Cu подходит для хранения водорода при низких давлениях. В работе [117] было показано, что введение 1 % в массовых долях S приводит к чрезвычайному упрощению процесса

активации водорода. Добавление 1-5 % в массовых долях Cr в сплав TiFe приводит к повышению твердости и хрупкости, что облегчает измельчение [8, 60]. Это может быть причиной улучшения кинетики накопления водорода и снижения гистерезиса сорбции [60, 122]. Однако, модифицирование TiFe дополнительными металлами может привести к образованию новых фаз. Например, Suzuki и др. [118] продемонстрировали образование сетчатой фазы Ti₂S (пространственная группа Pnnm), которая предотвращает измельчение сплава и служит катализатором для ускорения и упрощения активации, но при этом уменьшает количество запасаемого водорода. В работе [132] TiCr₂ (структурный тип фазы Лавеса C14) и TiMn_{1,5} (фаза η) были обнаружены с помощью метода рентгеновской дифракции. Небольшое количество марганца позволяет получить однофазный сплав на основе TiFe, в то время как даже небольшое количество Cr приводит к образованию дополнительной фазы. Оба элемента повышают скорость поглощения водорода, что связано с образованием второй фазы. Равномерное распределение второй фазы вдоль матрицы обеспечивает предпочтительный путь для водорода, что приводит к увеличению объема ячейки. В их следующей работе [133] была получена только фаза TiCr₂. Было продемонстрировано, что увеличение количества Cr приводит к увеличению количества вторичной фазы, снижению равновесного давления и ускорению активации без потери кинетики гидрирования в последующих циклах. Park и др. [123] получили аналогичные результаты, но при этом широко осветили процесс гидрирования. Улучшенная кинетика гидрирования сплавов на основе TiFe со вторичной фазой TiCr₂ обусловлена образованием трещин, вызванных расширением объема кристаллической решетки TiCr₂. Также, одновременное замещение Fe двумя элементами приводит к улучшению кинетики при комнатной температуре и устраняет необходимость в высокотемпературной активации. Помимо этого, в сплавах на основе TiFe можно наблюдать фазу TiFe₂ (структурный тип фазы Лавеса C14), которая не взаимодействует с водородом, и ее появление снижает водородсорбционную емкость сплава [134-136]. В работе [137] авторы объяснили улучшение начальной кинетики гидрирования образованием TiFe₂ фазы, связывая ее присутствие с охрупчиванием образца. Однако, Jain и др. [130] в своей работе установили только снижение водородсорбционной емкости в присутствии фазы TiFe₂.

1.3 Выбор базовых компонентов для МБК сплавов

Первым компонентом обычных сплавов, накапливающих водород, является гидридообразующий элемент А (металлы 1-5 групп, большинство РЗМ), который легко взаимодействует с водородом с образованием стабильного гидрида, выделяющего большое количество тепла во время процесса ($\Delta H < 0$). Этот компонент регулирует количество водорода, содержащегося в сплаве. Другим компонентом является негидридообразующий элемент В. Этот элемент обычно не вступает в реакцию с водородом и обладает минимальным сродством к нему, но, когда водород растворяется в этом металле, он поглощает тепло ($\Delta H > 0$) и регулирует обратимость поглощения и выделения водорода [86]. Был проведен всесторонний анализ свойств гидрирования и дегидрирования многих МБК сплавов с различным химическим составом. Эти сплавы варьируются по составу от тех, которые полностью состоят из элементов группы В, которые имеют более низкое сродство к водороду (добавление которых обычно используют для огнеупорных материалов или обладающих высокими значениями механических свойств), до тех, которые полностью состоят из чистых элементов группы А, которые имеют более высокое сродство к водороду.

Элементы Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zr, Ni, Nb, Hf, Co и Mo встречались в 20 и более научных работах, а четыре элемента (V, Ti, Cr и Mn) – в более чем 100 (рисунок 4). Ti и Zr являются наиболее часто используемыми элементами (за счет их высокого сродства к водороду), которые участвуют практически во всех известных МБК сплавах, формирующих как ОЦК структуру, так структуру фаз Лавеса [40]. Это может быть связано с тем, что переходные металлы с большей вероятностью будут выбраны из-за их высокого сродства к водороду. Частота появления активных гидридообразующих элементов в ОЦК-сплавах (73,2 %; в основном, Ti, V, Nb и Zr) выше, чем в фазах Лавеса типа AB_2 (57,6 %; в основном, Zr, Ti и V), что подтверждает общее наблюдение о том, что ОЦК-сплавы обладают высокой активностью. Обычно образуют более стабильные гидриды, чем гидриды на основе фаз Лавеса. В другом исследовании было обнаружено, что увеличение содержания Cr способствует переходу двухфазных структур ОЦК и структурного типа фазы Лавеса $C14$ в однофазный ОЦК-сплав [138]. Поэтому, огромное количество работ посвящены исследованию систем TiTaZrNb [89, 139, 140], TiZrVNb [141, 142] и TiHfZrVNb [143, 144, 98, 145, 146], TiVZrNbTa [147].

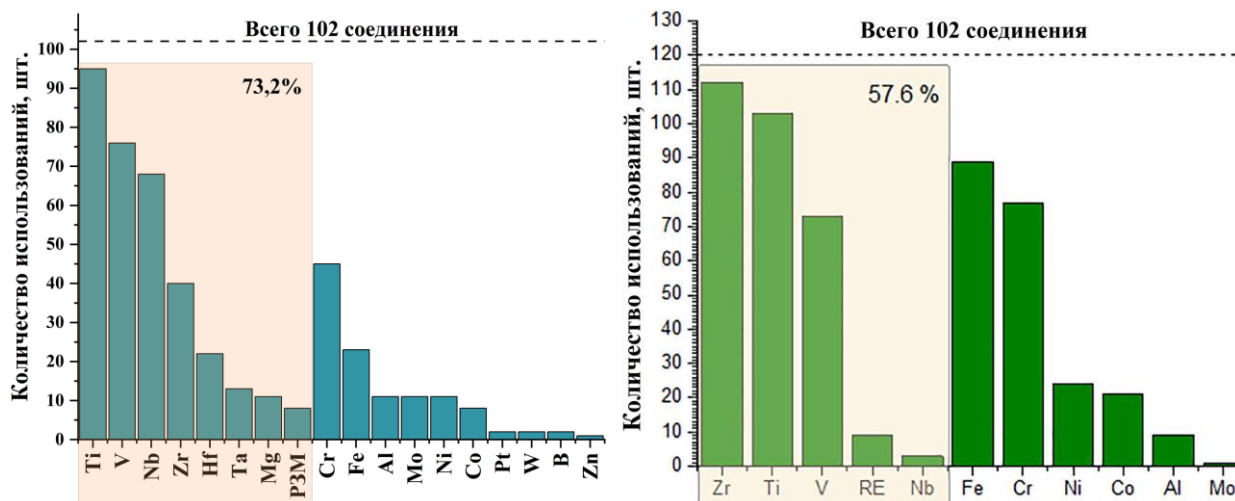


Рисунок 4 – Частоты, с которыми элементы участвуют в образовании гидридов МБК сплавов: слева – ОЦК, справа – АВ₂ (структурный тип фаз Лавеса) [40]

Однако, учитывая, что для хранения водорода с высокой весовой плотностью в МБК сплавов следует уделять внимание таким легким элементам, как Mg и Al, и также следует использовать соответствующий метод получения [73].

1.4 Газоотчистка водорода от примесных газов с помощью мембран

Очистка водорода с помощью мембран основана на селективной проницаемости полимерных материалов и наполнителей (например ИМС или МБК сплавы) для молекул водорода по сравнению с другими газами, например кислородом и загрязняющими примесями (например, CO, CO₂, CH₄, H₂O) [148]. Поток газа проникает через мембрану за счет механизма растворения и диффузии и характеризуется проницаемостью. Она учитывает толщину мембраны и поток (молярный или объемный), нормируемый на площадь мембраны и движущую силу процесса выделения водорода из смеси [148]. За счет селективности (способности избирательно пропускать определенные молекулы вещества) мембраны при прохождении через нее потока газа молекулы водорода хорошо диффундируют насквозь, а кислород и другие загрязнители – хуже, тем самым обеспечивает выделения чистого водорода [148]. Помимо оценки эффективности к мембранам также предъявляют требования по износостойкости и механической прочности [148].

В современных технологиях мембранного газоразделения около 80 % занимают полимерные мембраны ввиду их огромных функциональных возможностей и дешевизны

производства [149]. Полимерные мембраны обладают рядом преимуществ (формирования мембран различной толщины и формы, улучшение устойчивости частиц ИМС к примесным газам, улучшение механической стабильности мембраны) и недостатков (высокая проницаемость O_2 , низкая T_g полимера) однако несмотря на отличную проницаемость таких мембран, они обладают низкой селективностью по сравнению с неорганическими мембранами [148, 150].

В настоящий момент основным неорганическим материалом мембран для выделения водорода из газовой среды является палладий-содержащие сплавы, поскольку они обладают высокой селективностью по водороду. К недостаткам использования палладиевых мембран можно отнести так называемый феномен водородного охрупчивания, проявляющийся ниже критической точки ($T = 298^\circ\text{C}$ и $P = 2 \text{ МПа}$), склонность к закоксуыванию, низкую проницаемость водорода при большой толщине мембраны и дороговизну самого палладия [151-154]. Эти недостатки сильно тормозят использование данных мембран в промышленном масштабе. Для снижения стоимости мембраны палладий легируют серебром [155], иттрием [151], золотом [156], никелем [155, 157] и медью [156, 157], но стоимость остается все еще высокой. Также существуют экономически доступных сплавов на основе ИМС ($LaNi_5$, $TiFe$) и МБК сплавов на основе гидридообразующих металлов. Хотя данные материалы близки по параметрам к палладиевым сплавам, возможность использования их в качестве металлических мембран малоприспособно поскольку гораздо сильнее подвержены водородному охрупчиванию. Использование дисперсных частиц ИМС (или МБК сплавов) позволяет повысить водородсорбционные свойства за счет развития удельной поверхности, а покрытие их полимерным материалом позволит защитить поверхность от окисления [158, 159].

Поэтому, для получения преимуществ обоих типов мембран и нивелирования их недостатков предлагается использовать новый тип полимерных мембран, названный металл-полимерные композиционные мембраны [158, 159]. Совместное использование полимерных материалов и металлических части ИМС или МБК сплава предоставляет возможность производить более эффективные композиты с улучшенными показателями физических и механических свойств. Так, например, наполнение мембран микрочастицами $LaNi_5$ позволяет уменьшить T_g и сдвинуть начало термического разрушения полиэфиримидной матрицы в сторону более низких температур, избежать измельчения $LaNi_5$ в порошок после циклов сорбции-десорбции водорода, а также увеличить ее селективность [158, 160]. Однако, поскольку многие исследования были направлены на изучение Mg и $LaNi_5$ включений, сплавы на основе $TiFe$ и МБК сплавы мало исследованы и представляют интерес в качестве материала-наполнителя [150].

Использование однофазных МБК сплавов с ОЦК структурой в качестве мембран для выделения водорода представляется перспективным по ряду причин. Как было показано выше, наибольшие интерес представляют многокомпонентные сплав, в составе которых используются металлы 5 группы (Ta, V, Nb), поскольку проницаемость водорода для этих элементов растет с уменьшением температуры [161-163]. Как видно из рисунка 5, значения проницаемости этих элементов гораздо выше значения проницаемости палладия. Однако, применение этих металлов в качестве металлических мембранных материалов затруднено из-за возникающих в них процесса пассивации и/или водородного охрупчивания и, как следствие, снижения механических свойств вместе с разрушением самой мембраны [164], что затрудняет их промышленное использование [165]. В настоящее время ведется много работ по созданию мембран на основе МБК сплавов, которые по своим свойствам могут превзойти традиционные сплавы на основе Pd. Например, при температуре 673 К МБК сплав $Nb_{40}Ti_{18}Zr_{12}Ni_{25}Co_5$ продемонстрировал более высокую ($3,8 \times 10^{-8}$ моль $H_2 \cdot м^{-1} \cdot с^{-1} \cdot Па^{-0,5}$) проницаемость, чем $Pd_{75}Ag_{22}Au_3$ ($1,0 \times 10^{-9}$ моль $H_2 \cdot м^{-1} \cdot с^{-1} \cdot Па^{-0,5}$) [151, 166].

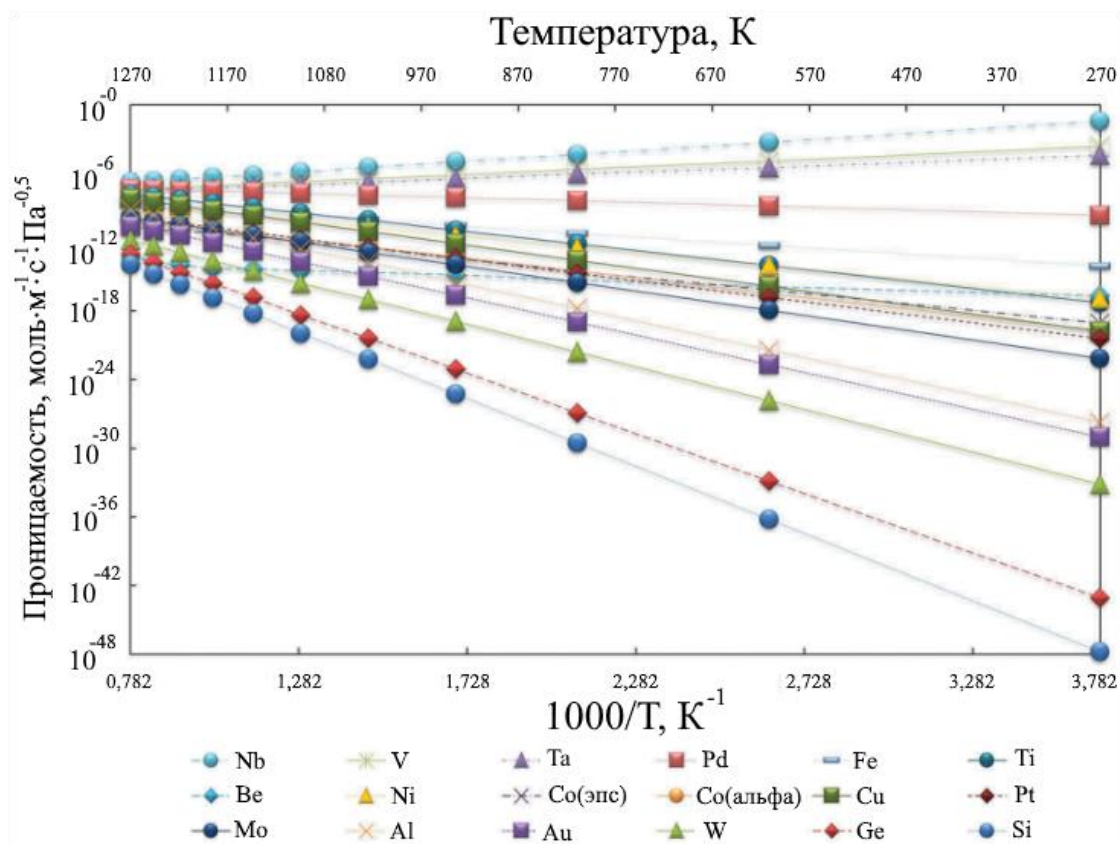


Рисунок 5 – Температурная зависимость проницаемости водорода для различных металлов [161]

1.5 Способы получения сплавов-накопителей водорода

1.5.1 Электродуговая плавка

Наиболее распространен способ вакуумно-дугового плавления в атмосфере инертного газа, чаще аргона. Зачастую данный способ применяют для плавления сплавов, содержащих тугоплавкие элементы. Суть электродуговой выплавки заключается в плавлении кусков высокочистых металлов при температуре выше 1000°C с помощью электрической дуги. Как правило, полученный сплав переплавляют от 3 до 10 раз (при этом слиток переворачивают перед переплавом) для обеспечения химической гомогенности. Также стоит отметить, что перед плавлением в атмосфере инертного газа основных компонентов расплавляют титановый геттер для еще большего уменьшения концентраций примесных газов [12, 69, 167, 168].

1.5.2 Механохимический синтез

Механохимический синтез (МХС) в высокоэнергетической шаровой мельнице является вторым по популярности методом для синтеза МБК сплавов [12]. Это эффективный и интенсивно развивающийся метод получения новых функциональных материалов, основанный на высокоэнергетическом воздействии, который позволяет синтезировать химические соединения и твердые растворы с расширенным по сравнению с равновесным состоянием концентрационным интервалом существования, а также композиты из элементов, которые не взаимодействуют между собой при обычных условиях [12, 169-171]. Данный метод препятствует разделению сплава, способствует гомогенности композиции и позволяет получать сплавы в наноструктурном состоянии [12, 172]. Обычно для синтеза МБК сплава хватает 1-3 часов измельчения при скорости вращения водила около 800 об/мин, а увеличение времени синтеза не приводит к улучшению свойств сплава и, более того, вызывает аморфизацию [12, 92, 173, 174].

1.5.3 Электронно-лучевая выплавка

В настоящее время интересен метод получения сплавов с множеством компонентом с помощью методов быстрой закалки [12]. Одним из таких методов является электронно-лучевая выплавка (ЭЛП) в сочетании с экстракцией висящей капли расплава (ЭВКР). В данном методе нижний конец вертикально расположенной заготовки оплавляется с образованием висящей капли расплава. Образовавшаяся капля контактирует с вращающимся поглотителем тепла и после затвердевания разрезается в виде равнобедренного треугольника. Поскольку поглотитель тепла вращается, затвердевший материал удаляется из расплава в виде волокон за счет действия центробежной силы. Этот режим бестигельной выплавки подходит для материалов с высокой температурой плавления. Кроме того, это приводит к образованию микрокристаллических или аморфных структур из-за сверхвысоких скоростей охлаждения расплава (до 10^6 К/с) [12, 175-177].

1.5.4 Использование СЛП для получения пористых СНВ

Селективное лазерное плавление (СЛП) – представляет собой современную технологию аддитивного производства металлов, при которой послойно расплавляется порошковый материал с помощью лазерного источника тепла для создания сложных металлических изделий [178]. В процессе СЛП используется высокоэнергетический лазер, способствующий локализованному плавлению и соединению частиц металлических порошков в заданных областях слоя. Данная технология позволяет точно управлять основными процессными параметрами: скоростью подачи порошка, мощностью лазерного излучения, сканирующей скоростью, высотой слоя, а также шагом между формируемыми линиями. Такой контроль обеспечивает получение конечных изделий с заранее заданными механическими и структурными свойствами, что особенно важно для функциональных материалов, включая сплавы для хранения водорода [2].

Использование гидридообразующих ИМС имеют ряд недостатков [2-4, 12, 179-181]:

- 1) при взаимодействии с водородом они переходят в порошкообразное состояние с очень низкой теплопроводностью ($< 1 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1} \text{ К}^{-1}$), что снижает безопасность, поскольку увеличивает риск воспламенения при контакте с воздухом. Снижает

макрокинетику и способность к переносу водорода, повышает вероятность самонагрева и воспламенения по сравнению с металлическими порошками с аналогичным размером частиц, но более высокой теплопроводностью.

2) В случае аварийной разгерметизации системы хранения локальный перегрев в процессе окисления (из-за низкой теплопроводности) может привести к повышенной пирофорности;

3) образование мелкодисперсного порошка способствует удалению частиц из системы, что потенциально может привести к засорению вакуумных насосов, разрушению ("выгоранию") мембран топливных элементов.

Решение вышеуказанных проблем возможно путем использования объемных материалов с пористой структурой, полученных с помощью аддитивного производства [4]. Такие материалы обычно обладают повышенной теплопроводностью, что улучшает динамику сорбции водорода, а также снижает риск воспламенения при взаимодействии с воздухом [3, 182]. В обзорах [183, 184] технологий аддитивного производства металлов подчеркивают, что параметры процесса, термическая предыстория и характеристики порошка определяют достижимую механическую стабильность и термические свойства печатных деталей. Авторы подчеркивают как потенциал, так и ограничения аддитивного производства в отношении функциональных материалов, указывая на то, что не все сплавы могут выдерживать переплавку, быстрое затвердевание и остаточные напряжения, присущие обработке СЛП/СЛС. Недавние исследования показали, что эти ограничения могут быть частично устранены путем целенаправленного проектирования внутренней архитектуры гидридных слоев. Например, использование структур в виде сот, напечатанных на FDM-принтере, способствует более равномерному распределению температуры и уменьшает накопление внутренних напряжений при поглощении водорода в материалах на основе LaNi_5 [185]. Эти результаты свидетельствуют о том, что регулирование температуры процесса печати является важнейшим конструктивным параметром, который может быть эффективно решен с помощью специально разработанных клеточных архитектур. Ранее [186-189] уже были попытки получить объемные пористые структуры с помощью консолидации порошков ИМС сплавов, синтезированных методом механической активации, которые были успешно протестированы в качестве материалов для обратимого хранения водорода [2-4]. Несколько исследований показали, что сочетание механической активации с последующим уплотнением (холодное прессование, горячее изостатическое прессование или аддитивные методы) позволяет получать объемные пористые структуры с изменяемой архитектурой [2-

4, 190, 191]. Такие конструкции обладают высокой теплопроводностью, механической стабильностью и увеличенной площадью активной поверхности, что делает их перспективными кандидатами для создания компактных и безопасных систем хранения водорода нового поколения [2-4].

Многочисленные исследования, посвященные анализу процессов СЛП и СЛС, показали, что нестабильность ванны расплава, большие температурные градиенты, морфология порошка и динамика кристаллизации сильно влияют на микроструктуру получаемых сплавов. Эти факторы определяют пористость, остаточные напряжения и образование дефектов, которые имеют решающее значение для таких материалов, как гидридообразующие сплавы, которые подвергаются многократному расширению кристаллической решетки [192-195].

Традиционные методы получения сплавов, предназначенных для обратимого хранения водорода (такие как литье или спекание), значительно уступают аддитивным технологиям производства, которые позволяют создавать объемные пористые структуры с контролируемыми размерами пор, тем самым улучшая тепло- и массообмен внутри гидридного слоя [196-200]. Многочисленные исследования показали [201-205], что СЛП позволяет получать материалы с улучшенными микроструктурными характеристиками, высокой однородностью, развитой пористой структурой и заданным размером зерен. Это увеличивает общую емкость по водороду и оптимизирует кинетику сорбции и десорбции водорода. Однако высокие температурные градиенты и скорости охлаждения 10^3 - 10^6 К/с приводят к неравновесным фазам, сегрегациям фаз, столбчатым зернам и остаточным напряжениям. Такие дефекты приводят к образованию трещин и могут ускорить разрушение при повторных циклах гидридообразования [206].

Для металлгидридных реакторов (например, LaNi_5 в корпусах $\text{AlSi}_{10}\text{Mg}/\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$) основной задачей является обеспечение высокой теплопередачи и механической стабильности во время циклического набухания и осаждения порошка при сохранении герметичности и предотвращении утечки водорода через поры и дефекты печати. СЛП обеспечивает высокую точность, сложную геометрию и контролируемую микроструктуру, что имеет решающее значение для корпусов реакторов и тонкостенных конструкций [206, 207]. Также важно учитывать конструкцию металлгидридного реактора, поскольку низкая теплопроводность порошкообразных гидридов приводит к перегреву и значительным перепадам температур, тем самым увеличивая время загрузки и выгрузки [208, 209]. Например, в работе [207] были исследованы различные каркасные структуры для сорбции водорода. Была изучена способность каждой решетчатой структуры к теплопередаче и накоплению водорода, и было установлено, что бипирамидная геометрия решетки,

изготовленная из материала Ti_6Al_4V , обладает наиболее эффективными свойствами. Более того, было обнаружено, что в реакторе традиционного производства материалу $LaNi_5$ требуется по меньшей мере 5 циклов зарядки-разрядки, в то время как реакторы полученные с помощью аддитивного производства активируются за короткое время после 2 циклов зарядки-разрядки.

1.6 Выводы по главе 1

Аналитический обзор литературы показал, что существующие классические методы хранения – сжатый, сжиженный и криогенный – обладают значительными недостатками, такими как низкая плотность хранения, высокая энергоемкость процессов, требования к надежным и тяжелым емкостям, а также значительные потери водорода. Металлогидридный способ хранения водорода представляет собой эффективное и безопасное решение за счет обратимого образования гидридов металлов с высокой объемной плотностью водорода и высокой чистотой выделяемого газа. Среди чистых металлов выделяется магний как наиболее перспективный материал-аккумулятор водорода, способный поглощать значительное количество водорода, однако характеризуется высокой температурой гидрирования вместе с медленной кинетикой гидрирования-дегидрирования.

На данный момент существует большая вариативность в методах хранения водорода. Так, СНВ являются наиболее перспективными материалами с точки зрения безопасности. Однако, подклассы этих сплавов обладают разными преимуществами и недостатками, что позволяет им закрывать различные сферы производства. Многие исследования проводятся с целью улучшить водородсорбционные и технологические свойства сплавов. Так проводятся исследования сплавов на основе ИМС, которые демонстрируют улучшенные кинетические характеристики, стабильность циклов и повышенную водородсорбционную емкость и стойкость к загрязнениям поверхности. Также рассмотрен новый перспективный класс СНВ – сплавы с множеством базовых компонентов (МБК сплавы) известные как «высокоэнтропийные». Были рассмотрены параметры, влияющие на структуру и предсказания комплекса свойств (водородсорбционных, механических и теплофизических) в сплавах этого класса.

Был рассмотрен феномен гидридного диспергирования, возникающий в СНВ в циклах гидрирования-дегидрирования и приводящий к разрушению объемных сплавов в дисперсный порошок. Аддитивные технологии, такие как селективное лазерное плавление

(СЛП), открывают новые возможности для получения пористых, с оптимальной микроструктурой металлических материалов, что способствует улучшению кинетики гидрирования и повышению водородсорбционной емкости.

Рассмотренные полимерные и металлические материалы для газоочистки водорода. Использование мембран на основе палладиевых сплавов, имеют высокую проницаемость и селективность, однако ограничены стоимостью и проблемами водородного охрупчивания, а полимерные мембраны обладают низкой селективностью. Было показано, что использование композитных мембран является перспективным благодаря сочетанию преимуществ полимерных матриц и дискретных металлических частиц, обеспечивает высокую селективность и одновременно улучшенную проницаемость для водорода. Помимо этого, показано, что такие мембраны обладают улучшенными теплофизическими и механическими свойствами, включая устойчивость к термическому и механическому воздействию. Это повышает их долговечность в условиях эксплуатации, а полимерная оболочка предотвращает разрушение структуры материала при циклической сорбции-десорбции водорода.

Таким образом, данная диссертационная работа ставит перед собой цель в разработке новых многокомпонентных гидридообразующих сплавов и материалов на их основе с улучшенными эксплуатационными свойствами перспективных для потенциального использования в процессах обратимого взаимодействия с водородом [12].

2 Материалы и методы исследований

2.1 Исходные материалы

В качестве объектов исследования в данной работе исследовались ИМС на основе TiFe и LaNi₅, а также МБК сплавы системы Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf. Ниже представлена более подробная информация об исходном сырье и методах получения [3, 12, 60, 92, 162]:

1. Кусочки Zr (99,5 %), Ti (99,5 %), V (99,7 %), Nb (99,95 %), Hf (99,8%) и Ta (99,95 %) использовались для получения сплавов с помощью электродуговой выплавки и электронно-лучевой выплавки. Те же порошки использовались для получения сплавов с помощью механохимического синтеза. Сплавы имели следующие составы: Ti₂₀Zr₂₀V₂₀Nb₂₀Ta₂₀, Ti₂₀Zr₂₀V₁₅Nb₁₅Ta₁₅Hf₁₅, Ti₂₅Zr₂₅V₁₅Nb₁₅Ta₂₀, и Ti₂₀Zr₂₀V₂₀Nb₂₀Hf₂₀. Для получения МБК сплавов использовались различные способы, касающиеся электродуговой выплавки, механохимического синтеза (МХС) и электронно-лучевой выплавки с экстракцией висящей капли расплава. МХС проводили в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице Активатор-2S с водяным охлаждением. Порошковую смесь обрабатывали в атмосфере аргона в течение 120 минут при скорости вращения 800 об/мин. Использовались барабаны из нержавеющей стали и мелющие шары диаметром 4 мм. Массовое соотношение шаров и порошка составляло 10:1;

2. Интерметаллическое соединение TiFe, полученное механическим синтезом из порошка Fe (чистота 99,5 %, размер частиц 5-10 мкм) и порошка Ti (чистота 99,4 %, размер частиц 50-100 мкм) с атомным соотношением Fe/Ti = 50/50. Механическое легирование TiFe проводили в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2У с водяным охлаждением. Порошковую смесь обрабатывали в атмосфере аргона в течение 120 минут при скорости вращения 840 об/мин. Использовались барабаны из нержавеющей стали и мелющие шары диаметром 4 мм. Массовое соотношение шаров и порошка составляло 10:1;

3. Кусочки металлов высокой чистоты (Ti (99,4 %), Fe (99,5 %), Cr (99,4 %) и FeS (99 %)) использовались для получения ИМС на основе TiFe с помощью электродуговой выплавки. Сплавы составов TiFe_{0,92}Cr_{0,08} и TiFe_{0,9}Cr_{0,08}S_{0,02} получали в вакуумно-дуговой печи Arg 200 с пятью циклами переплава для гомогенизации и последующей заливки в медную форму;

4. ИМС на основе LaNi_5 ($\text{LaNi}_{2,5}\text{Co}_{2,4}\text{Mn}_{0,1}$) получали с помощью электродуговой выплавки в атмосфере аргона. Для компенсации потерь в процессе плавки был добавлен избыток редкоземельного металла в 0,5 % массовой доли. Учитывая высокое давление паров расплавленного марганца, этот компонент был введен в качестве лигатуры NiMn для предотвращения потери марганца в процессе синтеза, согласно работе [115];

5. Промышленный ферротитановый порошок (размер частиц менее 1 мм) использовался для оптимизации печати объемных СНВ. Порошок содержал Fe и Ti в массовом соотношении 60:40 с незначительной примесью Al (менее 2 % массовой доли).

Для композитных материалов в качестве полимерной основы использовались линейный полиэтилен высокой плотности (плотность $0,95 \text{ г/см}^3$, температура плавления $130 \text{ }^\circ\text{C}$ [210]), бутадиен-нитрильный синтетический каучук (марка БНКС-18АМН), шунгитовый наполнитель Карбосил Т-20 (средний размер частиц 5 мкм) и дикумилпероксид (средний размер частиц 3-5 мкм).

2.2 Способы получения материала

Исследуемые сплавы в виде шайб диаметром 3-5 см и высотой 5-8 мм были получены выплавкой из исходных элементов в электродуговой печи Arc Melter AM 500 (рисунок 6). Масса одного слитка составляла 10 граммов. Параметры выплавки: вакуум до 10^{-3} Па с последующим нагнетанием давления аргона (чистота марки 5,0, т.е. объёмная доля аргона в баллоне не менее 99,999 %) до 0,05 Па. Мощность дуги 300 Вт. Ток 30 мА. Температура расплава $3000 \text{ }^\circ\text{C}$ [12].

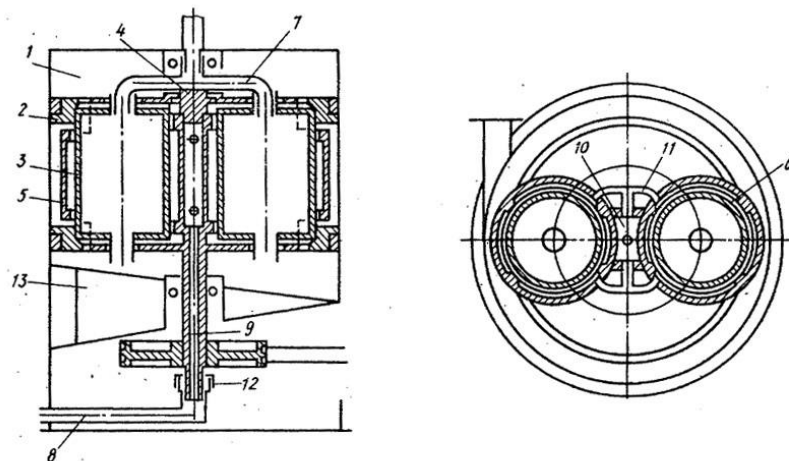
Выплавка образца производилась в атмосфере аргона в медном, охлаждающемся водой, тигле. Для достижения большей чистоты атмосферы, непосредственно перед выплавкой атмосфера печи дополнительно очищалась с помощью титанового геттера. Важно заметить, что для обеспечения гомогенности распределения элементов сплавы были переплавлены 5 раз [12].



Рисунок 6 – Внешний вид установки для электродуговой выплавки Arc Melter AM 500 [12, 211]

Механохимический синтез проводился в высокоэнергетической водоохлаждаемой планетарной мельнице Активатор-2S («Активатор») [212] для МБК сплавов. Механоактивация проводилась на высокоэнергетической водоохлаждаемой планетарной мельнице АГО-2У. Смеси исходных порошков помещалась в барабаны из хромистой стали в атмосфере аргона в боксе “Delix”. На рисунке 7 изображена схема устройства планетарной мельницы Активатор-2S [12].

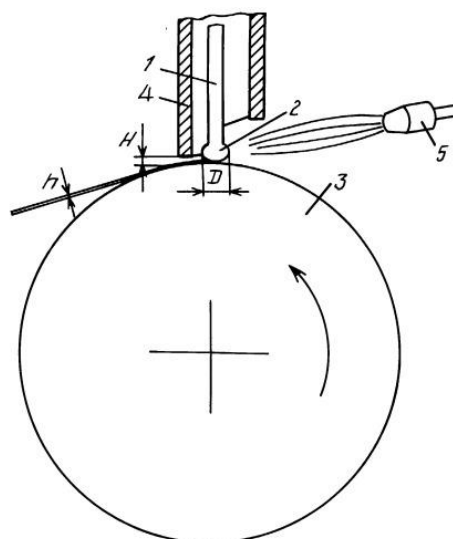
Барабаны сделаны из стали 40X13, размольные тела – металлические шары диаметром 4 мм (Активатор-2S) и 6 мм (АГО-2У) из стали ШХ15. Соотношение масс закладываемых в барабан размольных тел к порошку составляло 10:1. Барабаны наполнялись аргоном (давление 0,3 МПа). Длительность обработки составляла 120 мин для получения металлических частиц размером 10-15 мкм со скоростью вращения водила 800 об/мин. Механоактивация проводилась со скоростью вращения водила 840 об/мин длительностью до 3 мин [12].



1 – корпус; 2 – направляющие; 3 – барабаны; 4 – водило; 5 – обоймы; 6 – карманы; 7 – трубопроводы загрузочного устройства; 9 и 10 – канал водила; 11 – трубопровод водила; 12 – уплотнительное устройство; 13 – кольцевой бункер

Рисунок 7 – Схема устройства планетарной мельницы на примере Активатор-2S с гидростатическими обоймами [12]

Электронно-лучевая выплавка (ЭЛП) в сочетании с экстракцией висящей капли расплава (ЭВКР) использовалась для получения непрерывных и дискретных волокон меньшего размера, чем в случае порошков, полученных традиционными методами распыления [12, 213, 214]. Формирование быстрозакаленных волокон осуществлялось в вакуумной установке (рисунок 8) при электронно-лучевой выплавке материала заготовки, предварительно синтезированной традиционным дуговым плавлением. Параметры выплавки: скорость вращения диска – 3000 об/мин; объем капли – 0,05 мл; зазор между трубкой и кристаллизатором – 2 мм. Вакуум до 10^{-3} Па с последующим нагнетанием давления аргона (чистота марки 5,0, т.е. объемная доля аргона в баллоне не менее 99,999 %) до 0,05 Па [12].



1 – пруток сплава; 2 – капля расплава; 3 – кристаллизатор; 4 – кварцевая трубка; 5 – распылитель; h – толщина волокон; H – расстояние до кристаллизатора; D – диаметр капли расплава

Рисунок 8 – Внешний вид установки (слева) и схема электронно-лучевой выплавки (справа) [12]

Получение объемных образцов методом СЛП происходило на 3D-принтере AddSol D250 (AddSol, Россия), оборудованного лазерным источником YLR-400-WC (IPG Photonics, Россия) с длиной волны 1070 нм. Диаметр лазерного гауссова пучка составил 80 мкм, а размеры цилиндрических образцов составили 5 мм в диаметре и 150 мм высотой. Образцы печатались в защитной атмосфере аргона с остаточным содержанием кислорода меньше 100 ppm с различными параметрами печати: мощность лазера составила 100 и 150-250 Вт с шагом 15 Вт, скорость сканирования варьировалась с шагов 200 мм/с в диапазоне от 400 мм/с до 1200 мм/с. Остальные параметры оставались неизменными и имели следующие значения: расстояние между соседними треками – 80 мкм, толщина слоя – 30 мкм, сканирование с использованием шахматного рисунка с поворотом слоя на 67° . Процедура нарезки и подготовка исполнительных файлов выполнялись с помощью процессора Glicer build processor (ATSS, Россия).

2.3 Подготовка подложки для СЛП

Подложку из ферротитана на которой методом СЛП получали объемные образцы СЛП изготавливали на установке для искрового плазменное спекание (ИПС) (рисунок 9) Labox-650. Для этого использовался следующие параметры процесса: температура 1100 °С, давление 50 МПа, скорость нагрева 50 °С/мин, выдержка 10 минут, охлаждение с печью[3].

В данном методе электрический ток проходит через графитовую матрицу и прессованный электропроводящий порошок. В ходе процесса основным механизмом уплотнения выступает джоулев нагрев, который обеспечивает равномерное внутреннее распределение теплоты по всему объёму компакта. Это способствует достижению плотности материала, близкой к теоретической, а спекание происходит при существенно более низких температурах, нежели при традиционных термических методах прессования.



Рисунок 9 – Установка Labox 650 для ИПС

В отличие от классических технологий, где нагрев осуществляется извне, тепло в ИПС-методе генерируется непосредственно внутри образца за счёт прохождения тока. Такая схема позволяет реализовать экстремально высокие скорости нагрева и/или охлаждения (до 1000 К/мин), ускоряя процесс спекания до нескольких минут [215]. Кратковременность температурного воздействия делает возможным получение высокоплотных наноразмерных и наноструктурных порошковых материалов,

предотвращая укрупнение частиц вследствие термической агломерации, часто встречающееся при стандартных режимах консолидации [216].

2.4 Нанесение и исследование палладиевого покрытия

Палладиевое покрытие было нанесено с помощью лабораторного распылителя SPI Module, SPI®, США. Источником палладия служила пластина (99,99 %) диаметром 50 мм и толщиной 0,5 мм [217]. После загрузки МБК сплава камеру вакуумировали в течение 5 мин до давления около 0,01 Па [217]. Распыление проводили в атмосфере Ag (99,99 %). Для нанесения палладия распыленный образец помещали на расстоянии приблизительно 5 см от источника палладия. Время нанесения составляло 60 секунд с переворотом образца через 30 секунд, чтобы обеспечить полное покрытие поверхности волокон. Осаждение палладиевой пластины осуществлялось при токе $I = 30$ мА и напряжении $U = 1$ кВ. Толщину покрытия можно оценить, используя следующее уравнение [217]:

$$d=KIUt, \quad (12)$$

где d - толщина покрытия, Å;

K – постоянная, зависящая от распыляемого материала и расстояния от мишени до образца (в нашем случае $\approx 2,5$);

I – сила тока плазмы, мА;

U – подаваемое напряжение, кВ.

Для анализа получаемого покрытия на поверхность образца был нанесен защитный слой платины с помощью вспомогательной системы инжектирования газов GIS (gas injection system) двулучевого сканирующего электронно-ионного микроскопа (FIB-SEM) Amber [217]. Для его нанесения использовались следующие параметры: режим ионного осаждения, ток пучка 150 пА, энергия приземления пучка 30 кВ, толщина 2 мкм, ширина 2 мкм и длина 10 мкм. Поперечное сечение материала было протравлено ионным пучком с помощью FIB-SEM и используемым напряжением 30 кВ и 2,5 пА с последующей полировкой ионным пучком напряжением 30 кВ и 250 пА [217].

Времяпролетная масс-спектрометрия вторичных ионов (TOF-SIMS) в сочетании с методом FIB-SEM использовалась для подтверждения толщины и состава покрытия Pd

Принцип этого метода основан на поэтапном вторичном извлечении ионов с поверхности образца путем его травления с помощью сфокусированного ионного пучка (FIB) [217]. Это позволяет получать трехмерные распределения ионов с учетом однородного послойного травления, что требует некоторых процедур калибровки FIB. TOF-SIMS измерения проводились при следующих условиях: напряжение ионного пучка 30 кВ, ток ионного пучка 250 пА (для получения мягкого травления с небольшой глубиной проникновения), положительная полярность ионов, время выдержки 20 мкс, разрешение 1024×1024 пикселей и поле обзора 20 мкм [217].

2.5 Пробоподготовка сплавов для исследования фазового состава и параметров субструктуры

Шлифование производилось с водяным охлаждением на магнитных дисках с наклеенной на них наждачной бумагой различной зернистостью (120, 240, 360, 600, 1200, 2500 grit). Полировка проводилась в два этапа без использования водяного охлаждения. На первом этапе полировка проводилась на бархатном тканевом диске типа VelTex с использованием алмазной эмульсии (MetaDi Supreme, Poly type) (размер абразивных частиц 3 мкм) и масла (MetaDi Fluid type). На втором этапе использовали тканевый диск WhiteFelt™ с суспензией Al₂O₃ типа MicroPolish Alumina (размер абразивных частиц 0,05 мкм) и небольшим количеством воды.

Скорость вращения диска составляла 120 об/мин, а насадок с держателем образца – 60 об/мин. Направление вращения держателя образцов противоположно по отношению к направлению движения диска. Индивидуальное усилие, прилагаемое к каждому образцу в держателе во время шлифования, составляет 10 Н на первом этапе и 5 Н на втором. Во время полирования нагрузку увеличили до 15 Н.

2.6 Определение размера частиц

Определение размера частиц полученных металлических порошков проводили методом гранулометрии на лазерном анализаторе размеров частиц Fritsch Analysette-22 Nanotech [12, 92].

2.7 Исследования фазового состава и параметров субструктуры

Рентгеновская дифракция проводилась на дифрактометре типа ДРОН-4 (АО «ИЦ Буревестник», Россия) с кобальтовым излучением ($\lambda_r = 0,179$ нм) и ДРОН-3М (АО «ИЦ Буревестник», Россия) с медным излучением ($\lambda_r = 0,154$ нм). Погрешности определения параметров кристаллической решетки и объемной доли фаз составили $\pm 0,0005$ нм и 5 % соответственно [12, 218]. Размер блоков когерентного рассеяния (зерен) и микронапряжение рассчитывали аппроксимационным методом по уширению дифракционных линий, используя функцию Коши [219]. Содержание аморфной фазы определяли методом эталона, в качестве которого выступал порошок никеля. Погрешность определения размеров областей когерентного рассеяния и микронапряжений составляла ± 5 нм и 0,005 % соответственно [12, 219].

Условия съемки МБК сплавов и сплавов на основе ИМС LaNi_5 были следующие: излучение – $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_r = 0,154$ нм). Рабочие условия рентгеновской трубки следующие: напряжение – 50 кВ, ток – 30 мА [12]. В дифрактометре использовались щели, размеры которых составляли 12 мм (от трубки) и 1 мм (приёмная на окружности гониометра), 1 мм (перед счетчиком); графитовый монохроматор; диапазон съемки углов 2θ составил от 30° до 100° (для МБК сплавов) и от 20° до 50° (для сплавов на основе ИМС LaNi_5); шаг равнялся $0,1^\circ$; экспозиция на точку съемки равна 3 секундам [12].

Условия съемки ИМС на основе TiFe были следующие: излучение – $\text{Co-K}\alpha$ ($\lambda_r = 0,179$ нм). Рабочие условия трубки: напряжение – 40 кВ, ток – 24 мА; графитовый монохроматор; диапазон углов съемки составил $30\text{-}140^\circ$ с шагом $0,1^\circ$ и временем экспозиции 3 секунды [3].

Полученные дифракционные спектры обрабатывались с помощью программ кафедры физического материаловедения НИТУ МИСИС SPECTRUM (расчет теоретических дифракционных спектров фаз и занесение их в банк фаз), PHAN (проведение

качественного фазового анализа), PHAN% (проведение количественного анализа), OUTSET (отбор линий для качественного и количественного анализа фаз) [12].

Количественный анализ проводился по разработанной методике, являющейся модификацией метода Ритвельда, и которая базируется на минимизации суммы квадратов отклонений интенсивностей между экспериментальным спектром, снятым по точкам на дифрактометре, и модельным (расчетным) спектром, который был отобран из имеющихся в банке фаз. Форма линий описывается лоренцианом соответствующей кратности. Результаты операции вводились в файл, адекватность результатов описания экспериментального графика моделью проводилось визуально путем выведения на экран. Подгоночные спектры соответствовали реальным на минимум на 98 %, чего добивались путем отбора статистически значимых вариантов [12].

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) проводилась на микроскопе “Philips CM 12” при ускоряющем напряжении 120 кВ, оборудованном приставкой для энергодисперсионного анализа (разрешение $\approx 0,1$ кэВ). Образцы для ПЭМ делались из суспензии порошка в этаноле, с последующей осадкой на углеродную сетку [12].

Микроструктура сплавов была исследована на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) “Tescan Vega 3” (ускоряющее напряжение 15 кВ), оборудованном приставкой для энергодисперсионного анализа “Oxford”. Энергодисперсионный анализ использовался для определения химического состава образцов [12].

Микроструктура объемных образцов, полученных методом аддитивных технологий, была исследована на оптическом микроскопе AXIOSCOP 40 с увеличением 100 и 200 крат.

2.8 Объемный (волюметрический) метод исследования водородсорбционных свойств

Для количественного измерения абсорбированного водорода в объемном методе были построены изотермы давление-состав, измеренные на установке типа Сивертса (рисунок 10) [12, 220]. Данная установка была соединена с калориметром, который позволял определять энтальпию реакции во время взаимодействия водорода со сплавом. В качестве источника водорода высокой чистоты (99,999 %) был использован металлогидридный сплав (на основе LaNi_5). Калориметрические измерения проводились в изотермическом режиме при температуре 308 К; температура в калориметре поддерживалась с точностью 0,2 К.

Перед проведением измерений реактор с тестируемым образцом был дегазирован до остаточного давления 0,5 Па при комнатной температуре. Для первоначального взаимодействия с водородом активация не требовалась. Изотермы РС были измерены после трех циклов абсорбции-десорбции водорода, чтобы обеспечить полную активацию и воспроизводимость РС кривых. Гидрирование и дегидрирование проводили при комнатной температуре, а в промежутках между измерениями образцы дополнительно нагревали до 523 К для полного удаления водорода. Во время измерений поглощения водород подавался в систему порциями по 0,0002-0,001 моль H_2 с одновременной регистрацией дифференциального сигнала термоэлектрического элемента калориметра, который относится к тепловому потоку, возникающему в результате реакции. Интегрирование теплового потока с течением времени дает, таким образом, общее количество тепла, выделившегося на определенной стадии реакции. Количество поглощенного газа определяли по изменению давления в калиброванном объеме. Состав гидрида определяли с точностью $\pm 0,05$ % в массовых долях.

Для оценки процесса десорбции водород выделяли порциями из образца в предварительно откачанный калиброванный объем с регистрацией соответствующего теплового эффекта. Калориметрические данные были получены из трех независимых серий измерений.

Для изучения равновесных термодинамических параметров МБК образцы были активированы в вакууме при 670 К и затем были подвержены 3 циклам гидрирование-дегидрирование [12].

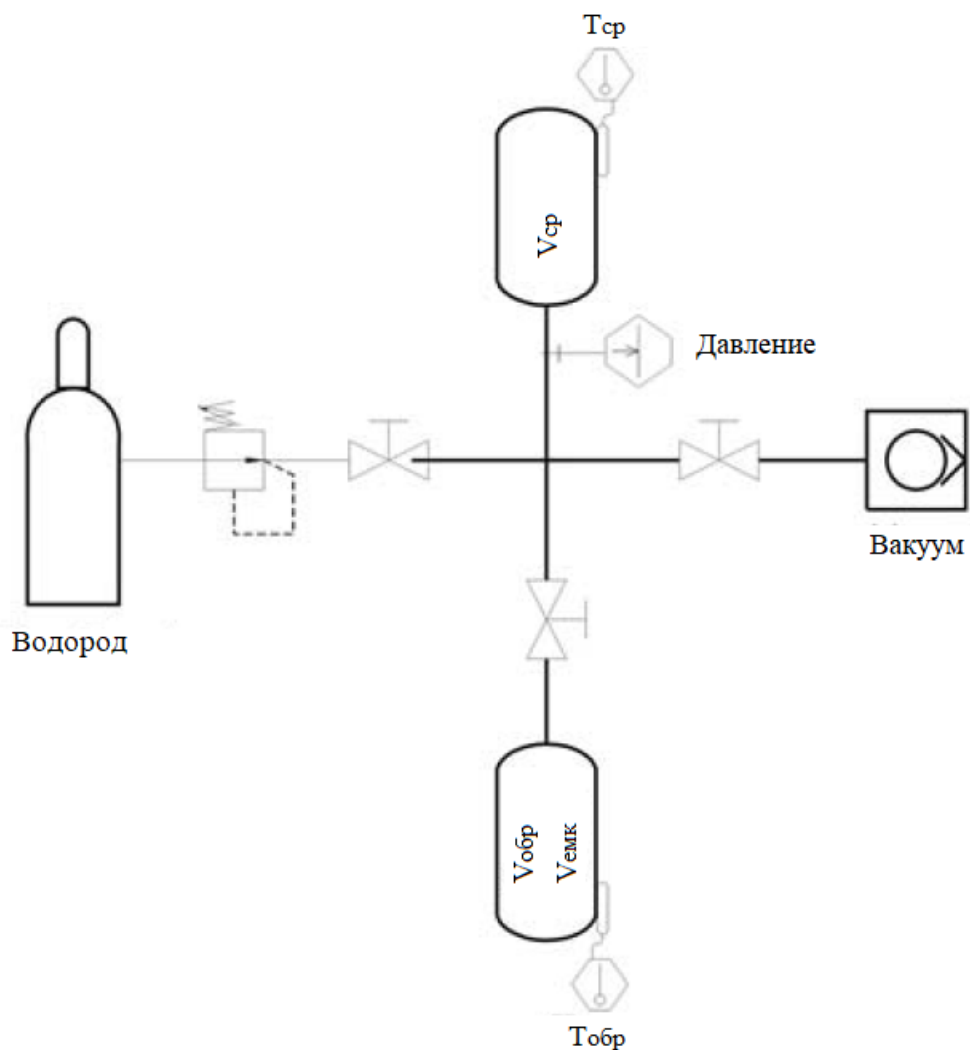


Рисунок 10 – Схема установки, для анализа водородсорбционных свойств объемным методом [12, 220]

Образец помещался в стальной реактор, соединенный с одной из 2 частей измерительной системы. Другая, пустая часть заполнена водородом. Перед экспериментом образец дегазировался в вакууме (остаточное давление $P = 0,1$ Па). Исходное количество газообразного водорода можно посчитать, зная давление, объем и температуру. Из-за абсорбции газообразного водорода происходит увеличение объема образца и, следовательно, уменьшение давления. Окончание реакции гидрирования при определенной температуре фиксировали по прекращению изменения значения давления. Расчет количества поглощенного водорода в молях происходил из полученных значений объема системы, установившихся давления и температуры [12].

Количество абсорбированного водорода для каждого значения давления в данном методе рассчитывается по следующей формуле (13) [12]:

$$\Delta n_i = \Delta n_{\text{ср},i} - \Delta n_{\text{емк}} = \left(\frac{p_i}{zRT_{\text{ср}}} - \frac{p_{\text{равн},i}}{zRT_{\text{ср}}} \right) V_{\text{ср}} - \left(\frac{p_{\text{равн},i}}{zRT_{\text{обр}}} - \frac{p_{\text{равн},i-1}}{zRT_{\text{обр}}} \right) (V_{\text{емк}} - V_{\text{обр}}), \quad (13)$$

где p_i – начальное давление в баллоне с образцом без баллона сравнения, Па;

$p_{\text{равн},i}$ – равновесное давление для i температуры с баллоном сравнения, Па;

$p_{\text{равн},i-1}$ – равновесное давление для $i-1$ температуры с баллоном сравнения, Па;

z – коэффициент сжимаемости водорода;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(К·моль);

$T_{\text{ср}}$ – температура в баллоне сравнения, К;

$T_{\text{обр}}$ – температура образца, К;

$V_{\text{ср}}$ – объём баллона сравнения, м³;

$V_{\text{обр}}$ – объём образца, м³;

$V_{\text{емк}}$ – объём баллона с образцом, м³;

Δn_i – количество абсорбированного водорода при определенном p_i , моль;

$\Delta n_{\text{ср},i}$ – количество водорода в баллоне сравнения при определенном p_i , моль;

$\Delta n_{\text{емк}}$ – количество водорода в баллоне с образцом при определенном p_i , моль;

Полное количество молей абсорбированного водорода есть сумма всех адсорбированных молей водорода для каждого p_i (14) [12]:

$$n_{\text{полн}} = \sum_i \Delta n_i, \quad (14)$$

Главной особенностью дифференциального теплопроводящего калориметра Тиана-Кальве является наличие двух измерительных калориметрических ячеек, в которых поддерживается одинаковая и строго постоянная температура на протяжении всего эксперимента, тем самым позволяя проводить калориметрическое титрование. Исследуемый образец массой 0,9 г сначала измельчают до частиц размером менее 2-3 мм и помещают в рабочую ячейку калориметра. Контрольная ячейка аналогичного объема (служащая эталоном) заполнена веществом с аналогичной теплоемкостью, которое является инертным по отношению к водороду (например, сплавом Ni-Mn) [60, 221]. В отсутствие тепловых явлений в калориметрической камере устанавливается постоянный «экспериментальный ноль». Возникновение тепловых явлений в рабочей ячейке приводит к регистрации разности температур между ее внутренней оболочкой и эталоном. Таким образом дифференциальный термоэлектрический сигнал относится исключительно к теплоте взаимодействия водорода с исследуемым образцом [60, 221]. На кривой

тепловыделения это явление проявляется в возникновении пиков, численные значения которого можно получить из площади этого пика (S_i). Значение дифференциальной энтальпии (ΔH_{dif}) растворения определённого количества молей водорода Δn_i в ИМС на каждом этапе реакции рассчитывают по уравнению (15) [221]:

$$\Delta H_{dif} = \frac{S_i A}{\Delta n_i}, \quad (15)$$

где S_i – площадь под кривой тепловыделения, у.е.,

A – коэффициент электрической калибровки для каждой температуры, Дж/у.е.,

Δn_i – количество молей поглощенного водорода на определённом этапе, моль.

2.9 Исследование механических и теплофизических свойств

Динамический механический анализатор Q800 использовался для определения динамического модуля Юнга при комнатной температуре и частоте 3 Гц [12].

Испытания на сжатие и растяжение проводились при комнатной температуре на стандартных машинах Zwick/Roell Z020 со скоростью растяжения $8,3 \cdot 10^{-3}$ мм/с. Для испытаний на сжатие размеры образцов составляли длиной 4 мм и диаметром 2 мм. В испытаниях на растяжение использовались нитевидные образцы диаметром 60-90 мкм и длиной рабочей части 50 мм [12].

Распределение размеров частиц (общее количество и объем скоплений частиц с определенным размером) определялись на анализаторе Analysette 22 NanoTeclaser [12].

Теплоемкость исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix. Образцы массой 10-15 мг анализировались со скоростью нагрева в 10 К/мин в температурном диапазоне от 300 до 570 К (для теплоемкости) с погрешностью 5 Дж/(кг·К) [12].

Температуропроводность измерялась импульсным методом (методом лазерной вспышки) в диапазоне от 298 до 573 К в соответствии с ASTM E1461-07 (Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method) [222] с использованием NETZSCH LFA447 NanoFlash device (Netzsch GmbH, Selb, Germany). на цилиндрических образцах диаметром 12,7 мм и толщиной 1-1,5 мм (в случае МБК сплавов) и на тетрагональных призмах шириной 8 мм и толщиной 2 мм (в случае образцов, полученных методом СЛП). Погрешность измерений составила $3 \cdot 10^{-8}$ м²/с [12].

Удельную теплоемкость C_p композитных материалов в диапазоне температур от 298 до 573 К исследовали на ДСК NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix в соответствии с ISO 11357–4: 2021 (Plastics – Differential scanning calorimetry (DSC)) [223]. В качестве эталона сравнения использовали сапфир. Образцы массой 10-15 мг анализировались со скоростью нагрева 10 К/мин в атмосфере аргона [12].

Теплопроводность рассчитывалась по следующей формуле [12, 224] (16):

$$\lambda(T) = a(T) \cdot \rho \cdot C_p(T), \quad (16)$$

где, $\lambda(T)$ – коэффициент теплопроводности при определенной температуре T , Вт/(м·К);

$a(T)$ – температуропроводность при определенной температуре T , м²/с;

ρ – плотность материала, кг/м³;

$C_p(T)$ – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К).

Определение плотности исследуемых образцов проводилось методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 20018-74 [225]. Определение массы для расчёта плотности производилось на весах AND GR-202 (рисунок 11) [2].



Рисунок 11– Весы электронные AND GR-202

Для расчета плотности использовалась формула ниже (17):

$$\rho = \frac{m_B}{m_B - m_{H_2O}} \rho_B, \quad (17)$$

где ρ_B – плотность воды, $г \cdot см^{-3}$,

ρ – плотность образца, $г \cdot см^{-3}$,

m_B – масса на воздухе, г,

m_{H_2O} – масса в воде, г.

2.10 Получение и физико-механические испытания металлополимерных КОМПОЗИТОВ

Для получения композитных материалов из смеси исследуемых сплавов и полимеров термопресовали на вулканизационном прессе (АПВМ-904, рисунок 12) в атмосфере воздуха. Усилием прессы составило 2,1 МПа, температура прессования для БНК составила 370 °С, а для ПЭВП – 140 °С. После выдержки под давлением и температурой выше плавления композиты остывали вместе с прессом. Толщина получаемых металлополимерных композитов равнялась 100-200 мкм [226], а их составы указаны в таблице 1.



Рисунок 12 – Вулканизационный пресс гидравлический АПВМ-904

Таблица 1 – Составы исследуемых металл-полимерных композитов

Полимер/Сплав	ПЭВП/LaNi _{2,5} Co _{2,4} Mn _{0,1}	БНК / Ti ₂₀ Zr ₂₀ Nb ₂₀ V ₂₀ Hf ₂₀
Массовая доля металла, %	0	0
	10	6
	-	8
	-	12

2.11 Методика расчета возможности формировать однофазные твердые растворы в МБК системах

Расчеты и полное определение энтальпии смешения парных компонент, необходимых для анализа возможности формирования однофазного твердого раствора, в МБК сплаве выполнялись на скомпилированном императивном языке программирования «Fortran» [12].

Схема расчета энтальпии образования однофазного твердого раствора в многокомпонентном сплаве по модели Миедымы представляет собой следующий процесс. Сначала составляется программа вычисления энтальпии ΔH_{ij} для бинарных сплавов из каждой пары компонентов (например, для пятикомпонентной системы Ti-Zr-V-Nb-Ta это составит вычисление для 10 систем – Ti-Zr, Ti-V, Ti-Nb, Ti-Ta, Zr-V, Zr-Nb, Zr-Ta, V-Nb, V-Ta, Nb-Ta) с шагом по концентрации 0,1 [12]. В этой полуэмпирической модели по уравнению (19) вычисляют энтальпию образования бинарного сплава ΔH_{ij} в зависимости от концентрации компонентов x_i и $x_j = 1 - x_i$ и затем, по соотношению (20) находят величину Ω_{ij} . Уравнение Миедымы, основанное на использовании разности электроотрицательности компонентов i и j ($\Delta\Phi$), их атомных объемов (V_i, V_j), электронной плотности [$n_{ws}(i), n_{ws}(j)$] и содержащее коэффициенты, эмпирически подобранные на основании различных экспериментальных данных о бинарных системах, имеет вид [12]:

$$\Delta H_f^0 = \varphi \cdot P \cdot \left\{ -(\Delta\Phi)^2 + Q \left[\Delta n_{ws}^{1/3} \right]^2 - R \right\}, \quad (18)$$

где $\varphi = f(x) \cdot g$;

$\Delta\Phi$ – разность электроотрицательностей для компонентов i и j ;

ΔH_f^0 – теплота образования твердого раствора, кДж/моль;

P, Q – эмпирически определенные постоянные;

R – константа, зависящая от группы металла;

Δn_{ws} – разность электронной плотности на границах ячеек Вигнера-Зейтца для компонентов i и j ;

V_i, V_j – атомные объемы компонентов i и j .

$$\Delta H_{mix} = \sum \Delta H_{ij} = \sum_{i=1, j \neq i}^n \Omega_{ij} \cdot x_i \cdot x_j, \quad (19)$$

где ΔH_{mix} – энтальпия образования сплава, кДж/моль;

ΔH_{ij} – энтальпия бинарного сплава, кДж/моль;

Ω_{ij} – параметр, характеризующий взаимодействие компонентов в ij бинарной системе, кДж/моль;

n – количество компонентов в системе;

x_i, x_j – атомные доли соответствующих компонентов в многокомпонентном сплаве.

Значения Φ , $n^{1/3}$ и $V^{1/3}$ брались из работ [103, 227]. Параметр $\varphi=f(x) \cdot g$ учитывает разницу атомных объемов компонентов по соотношениям (21) для неупорядоченной фазы и (22) для упорядоченной фазы [12]:

$$g = \frac{2 \cdot \left(x_i \cdot V_i^{\frac{2}{3}} + x_j \cdot V_j^{\frac{2}{3}} \right)}{n_{ws}(i)^{-\frac{1}{3}} + n_{ws}(j)^{-\frac{1}{3}}}, \quad (20)$$

$$f(x) = x_i^s \cdot x_j^s, \quad (21)$$

$$f(x) = x_i^s \cdot x_j^s \cdot (1 + 8 \cdot (x_i^s \cdot x_j^s)^2), \quad (22)$$

$$x_i^s = \frac{x_i \cdot V_i^{\frac{2}{3}}}{x_i \cdot V_i^{\frac{2}{3}} + x_j \cdot V_j^{\frac{2}{3}}}, \quad (23)$$

$$x_j^s = \frac{x_j \cdot V_j^{\frac{2}{3}}}{x_i \cdot V_i^{\frac{2}{3}} + x_j \cdot V_j^{\frac{2}{3}}}. \quad (24)$$

Далее из полученных значений энтальпий по соотношению (19) вычисляются значения Ω_{ij} для каждого состава. Вычисленные значения Ω_{ij} показывают небольшую зависимость от концентрации (не более 10 %) [12]. Поскольку эта погрешность лежит в

пределах погрешности вычислений ΔH_{ij} , то для проведения последующих расчетов ΔH_{ij} следует найти средние величины Ω_{ij} . После этого вычисляют вклад каждой пары компонентов в общую энтальпию образования сплава с множеством базовых компонентов по следующей формуле [12]:

$$\Delta H_{ij} = \Omega_{ij} \cdot x_i \cdot x_j, \quad (25)$$

Последним шагом является вычисление общей энтальпии образования однофазного твердого раствора в МБК сплавах по формуле (19) суммированием значений, полученных в формуле (25) [12].

2.12 Выводы по 2 главе

Во второй главе были рассмотрены исследуемые материалы вместе с методами их получения и исследования. Использовались как относительно современные, так и классические методы исследования и получения сплавов и композитных материалов. Достоверность получаемых результатов не должна вызывать сомнений, поскольку они использовались для апробации работ, а также в публикациях в международных рецензируемых изданиях Q1 и Q2.

3 Исследование сплавов на основе системы Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf

Согласно результатам, полученными в работе [12], значения параметров бинарных подсистем шестикомпонентной системы представлен в таблице 2. По данным таблицы все значения парных взаимодействий можно разделить на 3 группы в зависимости от их взаимодействия [92]. Так, к первой группе можно отнести положительное отклонение от идеальных растворов (Nb-Zr, Ta-Zr, Nb-Ti), в которых затрудняет образование твердого раствора [12]. Ко второй группе – отрицательное отклонение от идеальных растворов (V-Ti, V-Zr, V-Nb, V-Ta), в которых, наоборот, образование твердого раствора облегчено [12]. К третьей же группе относится взаимодействие с почти идеальным смешением с $\Delta H_{ij} \approx 0$ (Zr-Ti, Zr-Ta, Ti-Nb). Для исследуемых систем максимальное значение ΔH_{ij} по модулю не превосходит 4 кДж/моль [12]. Поскольку данная система обладает низким значениями энтальпии, в получаемых сплавах будет вероятнее формироваться однофазная структура. Однако, даже при таких малых значениях возможно негетогенное распределение атомов компонентов в сплаве, которое должно привести к появлению отталкивающих сил между атомами этих компонентов. Следовательно, влияние на энергию взаимодействия и склонность к установлению близкого порядка в расположение атомов компонентов в сплаве преобладает над склонностью их случайного распределения [12].

Таблица 2 – Расчетные параметры бинарного взаимодействия в системе Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf по модели Миедемы

Система	Ti-Zr	Ti-V	Ti-Nb	Ti-Ta	V-Zr
Ω_{ij} , кДж/моль	-0,83	-6,69	+ 7,92	-0,88	-12,94
Система	Nb-Zr	Ta-Zr	V-Nb	V-Ta	Nb-Ta
Ω_{ij} , кДж/моль	+13,62	+9,397	-4,174	-4,063	+0,1067
Система	V-Hf	Hf-Zr	Ti-Hf	Ta-Hf	Nb-Hf
Ω_{ij} , кДж/моль	-8,76	-0,73	-0,44	+11,64	+15,68

Таким образом были рассчитаны и исследованы 4 состава: $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$, $Ti_{20}Zr_{20}V_{15}Nb_{15}Ta_{15}Hf_{15}$, $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$ и $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Hf_{20}$.

3.1 Исследование исходных сплавов системы Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf

3.1.1 Механохимический синтез

РСА выявил однофазную ОЦК структуру с довольно симметричными пиками (рисунок 13, а), которые указывают на гомогенность распределения компонентов без заметной дендритной ликвации [12, 92]. Малый размер ОКР (таблица 3) вместе с относительно широкими пиками свидетельствуют о нанокристаллическом состоянии образца. Это подтверждается микрофотографиями частиц порошков (рисунок 14, а), исследованием порошков на лазерном анализаторе размеров частиц (рисунок 14, б) и ПЭМ изображениями (рисунок 14, в-д). Из этих данных видно, что по размеру частиц порошок достаточно однородный, а средний размер частиц составляет 5 мкм [12].

Таблица 3 – Фазовый состав и структурные параметры МХС сплава $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$ и его гидридов

Состояние	Пространственная группа	Параметры решетки, нм	ОКР, нм	Массовая доля, %	Объем элементарной ячейки V, нм ³	$\Delta V/V_0$, %
Исходное	$Im\bar{3}m$	$a = 0,3294 \pm 5$	60	100	0,0357	-
Гидрирование	$Fm\bar{3}m$	$a = 0,4541 \pm 5$	100	65	0,0936	31
	$Ccsm$	$a = 0,3368 \pm 7$ $b = 0,4829 \pm 4$ $c = 0,5069 \pm 2$	100	15	0,0824	15,5
	Аморфная	-	-	20	-	-
Дегидрирование	$Im\bar{3}m$	$a = 0,3375 \pm 5$	90	65	0,0384	7,7
	$Im\bar{3}m$	$a = 0,3402 \pm 5$	30	15	0,0394	10,4
	Аморфная	-	-	20	-	-

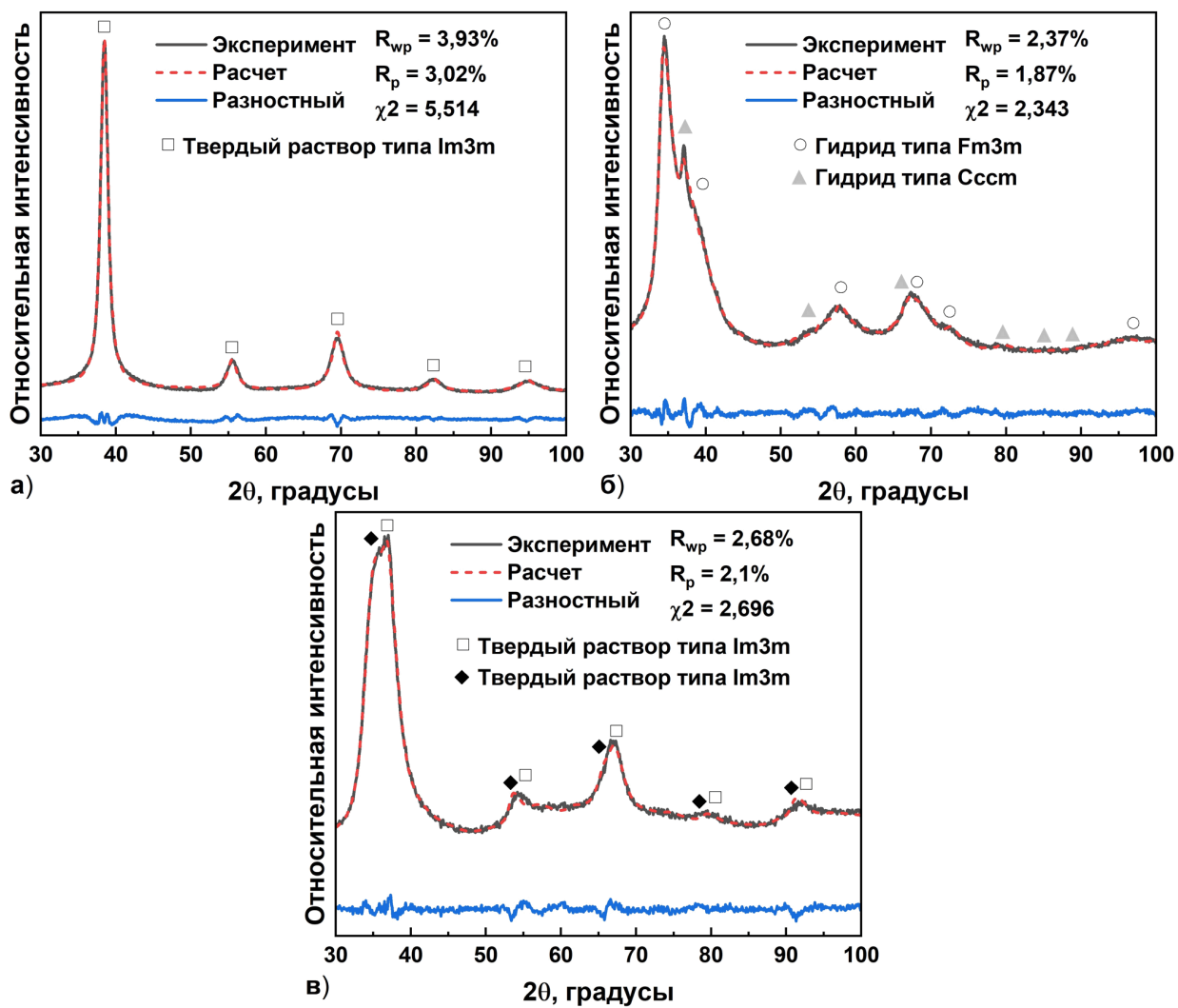


Рисунок 13 – Дифрактограммы сплава $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$, полученных МХС в исходном состоянии (а), после гидрирования (б) и после дегидрирования (в)

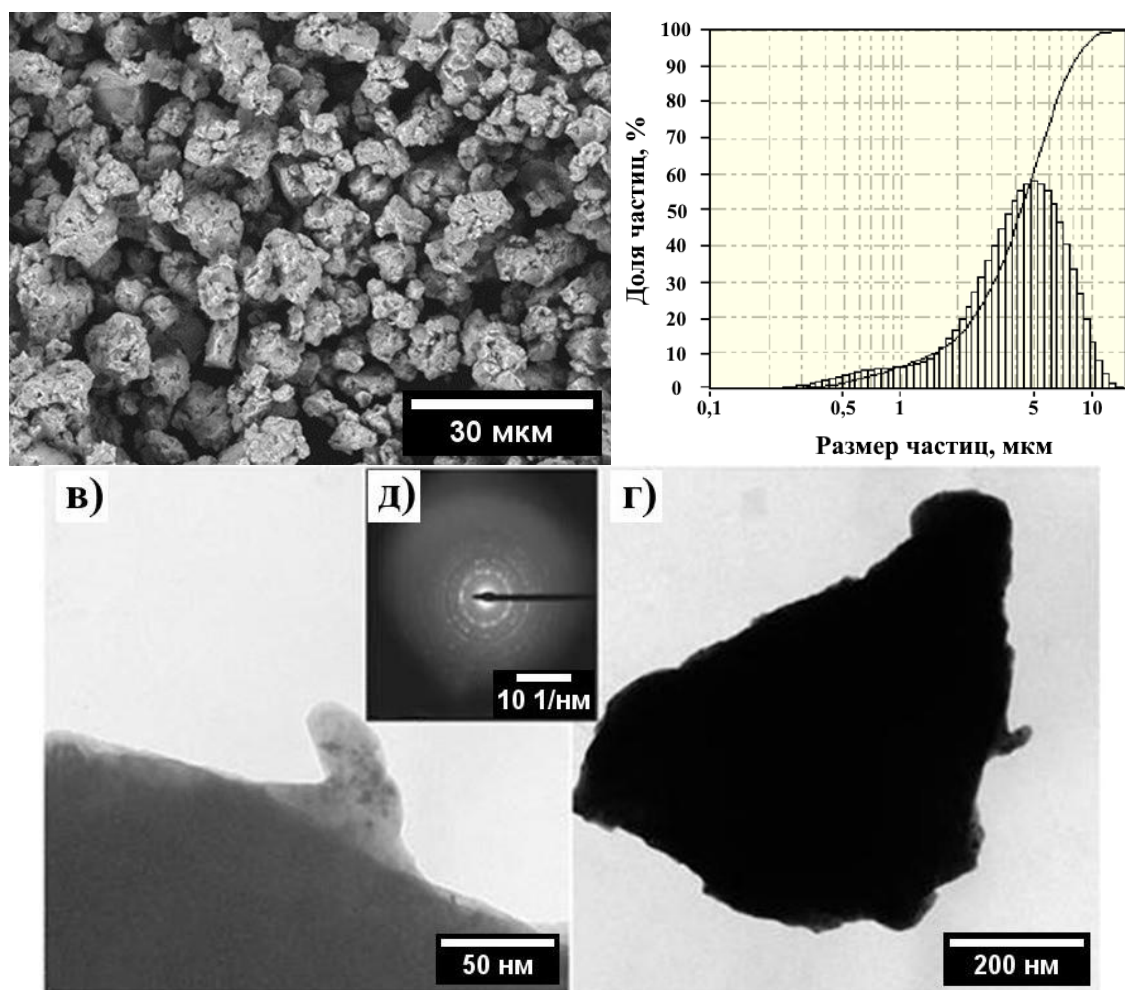


Рисунок 14 – МХС порошок сплава $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$: а) – СЭМ изображение, б) – распределение частиц, ПЭМ изображения в светлом (в) и темном поля (г), кольцевой электронограммы (д) [12, 92]

Химический состав МХС сплава $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$ представлен в таблице 4. Видно, что реальный химический состав сплава отличается от закладываемого, но близок к нему [12, 92].

Таблица 4 – Химический состав МХС сплава $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$

Состав		Элемент				
		Ti	Zr	V	Nb	Ta
Атомная доля, %	закладываемый	20	20	20	20	20
	реальный	19,1	19,3	18,1	23,8	19,7

МХС сплавы не взаимодействуют с водородом при комнатной температуре, поэтому необходимо проводить высокотемпературную активацию, разрушающую оксидный слой на поверхности сплавов, при температуре 493 К и давлении водорода в 40 атм [92]. При гидрировании сплава (рисунок 13, б) формируется ГЦК гидрид (пространственная группа $Fm\bar{3}m$), а также присутствует вторичная фаза с ромбической структурой (пространственная

группа $C_{\text{сст}}$). Данный процесс соответствует объемному расширению на 31 % и 15,5 % (таблица 3) [12, 92]. Согласно этим значениям ГЦК фазу можно отнести к дигидриду [147], а ромбическую фазу к моногидриду [78]. Максимальная емкость водорода в данном сплаве составляет 0,9 % массовой доли.

Более того, гидрирование сопровождается частичной аморфизацией с формированием аморфных наноразмерных частиц, чей размер меньше 50 нм (рисунок 15, а). Это подтверждается темнопольным изображением и присутствием гало на электронограмме (рисунок 15, б, в). Аморфизация кристаллических ИМС во время гидрирования (аморфизация, вызванная водородом) известный феномен, описанный К. Аоки, Т. Masumoto [228]. В данной работе было показано, что отношение атомных радиусов является решающим фактором, контролирующим возникновение аморфизации, вызванной водородом. Если отношение больше 1,37 (как в нашем случае), то имеется тенденция к аморфизации сплавов [12, 92]. Стоит отметить, что МХС основан исключительно на твердофазных превращениях и приводит к образованию сильно деформированной и неупорядоченной кристаллической структуры, что способствует аморфизации. Дегидрирование приводит к образованию исходной и новой ОЦК фаз (объемное расширение 7,7 % и 10,4 % соответственно) с увеличенным периодом решетки из-за неполного высвобождения водорода, которое связано с высокой термической стабильностью гидридной фазы и низким равновесным давлением водорода.

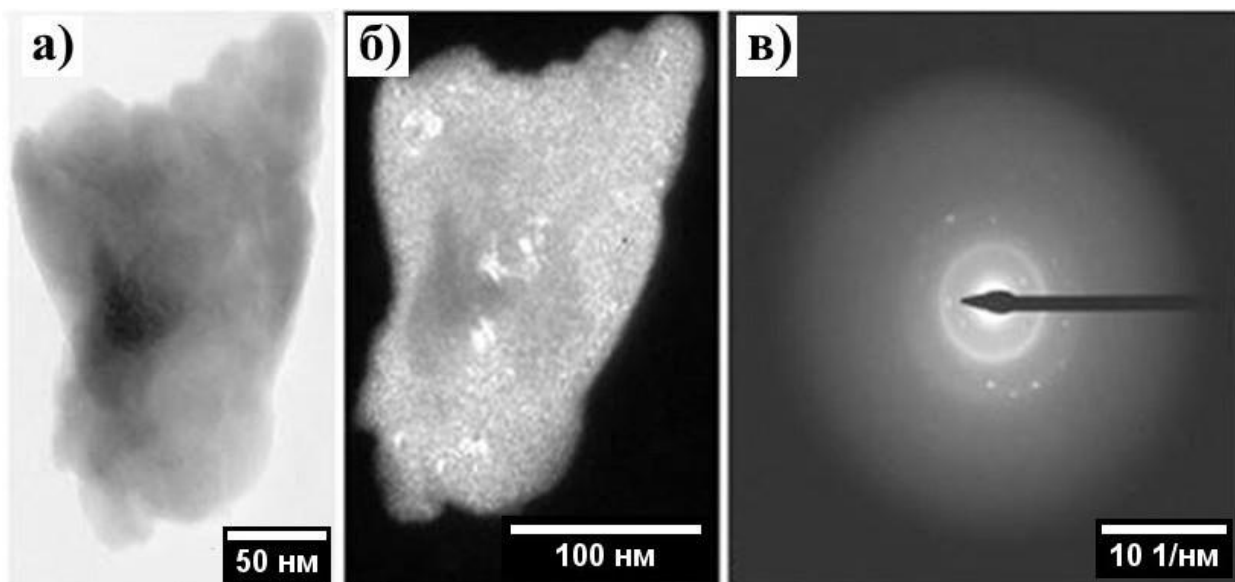


Рисунок 15 – ПЭМ изображения МХС сплава $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$ после гидрирования: светлое поле (а), темное поле (б) и кольцевая электронограмма (в).

3.1.2 Электродуговая плавка и электронно-лучевая плавка с экстракцией висящей капли расплава

Электродуговой плавкой (рисунок 16) были синтезированы все сплавы в однофазном состоянии с ОЦК структурой (пространственная группа $Im\bar{3}m$). Из дифрактограммы видно, что в литых сплавах $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$ и $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$ наблюдается асимметрия большеугловых пиков дифрактограмм (рисунок 16, а, в). Это свидетельствует о дендритной ликвации (неоднородности химического состава по объёму зерна), подтверждаемой ЭДС (рисунок 3), а также СЭМ изображениями в обратно рассеянных электронах. Она возникает из-за наличия элементов с большой разницей в температурах плавления ($T_{Ti} = 1670^{\circ}C$, $T_{Ta} = 3020^{\circ}C$, $T_{Nb} = 2468^{\circ}C$ [229]). Было выявлено, что в сплаве $Ti_{20}Zr_{20}V_{15}Nb_{15}Ta_{15}Hf_{15}$ (рисунок 16, б) дендритная ликвация выражена не столь ярко, по сравнению со сплавами $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$ и $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$, а ветви дендритных кристаллов практически не заметны на микрофотографиях СЭМ (рисунок 15, б) [12]. Аналогичная картина ранее наблюдалась в работе [230] для серии «высокоэнтропийных» сплавов с ОЦК структурой. Согласно РСА в литом сплаве $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Hf_{20}$ (рисунок 16, г) формируется небольшое количество примесной фазы с пространственной группой $Fd\bar{3}m$, хотя в работе [143] удалось получить в однофазном состоянии. Возникновение второй фазы, возможно, связано с низкой скоростью охлаждения во время плавки, что привело к кристаллизации двойного или тройного ИМС [12, 92]. Зависимость параметров элементарной ячейки (таблица 5) исследованных сплавов от состава хорошо коррелируют со значением атомных радиусов компонентов ($r_{Ti} = 147$ нм, $r_{Ta} = 149$ нм, $r_V = 134$ нм, $r_{Nb} = 146$ нм, $r_{Zr} = 160$ нм, $r_{Hf} = 167$ нм [92]). Сплавы были получены с довольно большими значениями ОКР (таблица 2), что характерно для используемого метода, а наибольшее значение не превышало 40 нм. Химический состав сплавов, полученных электродуговым переплавом, представлен в таблице 6.

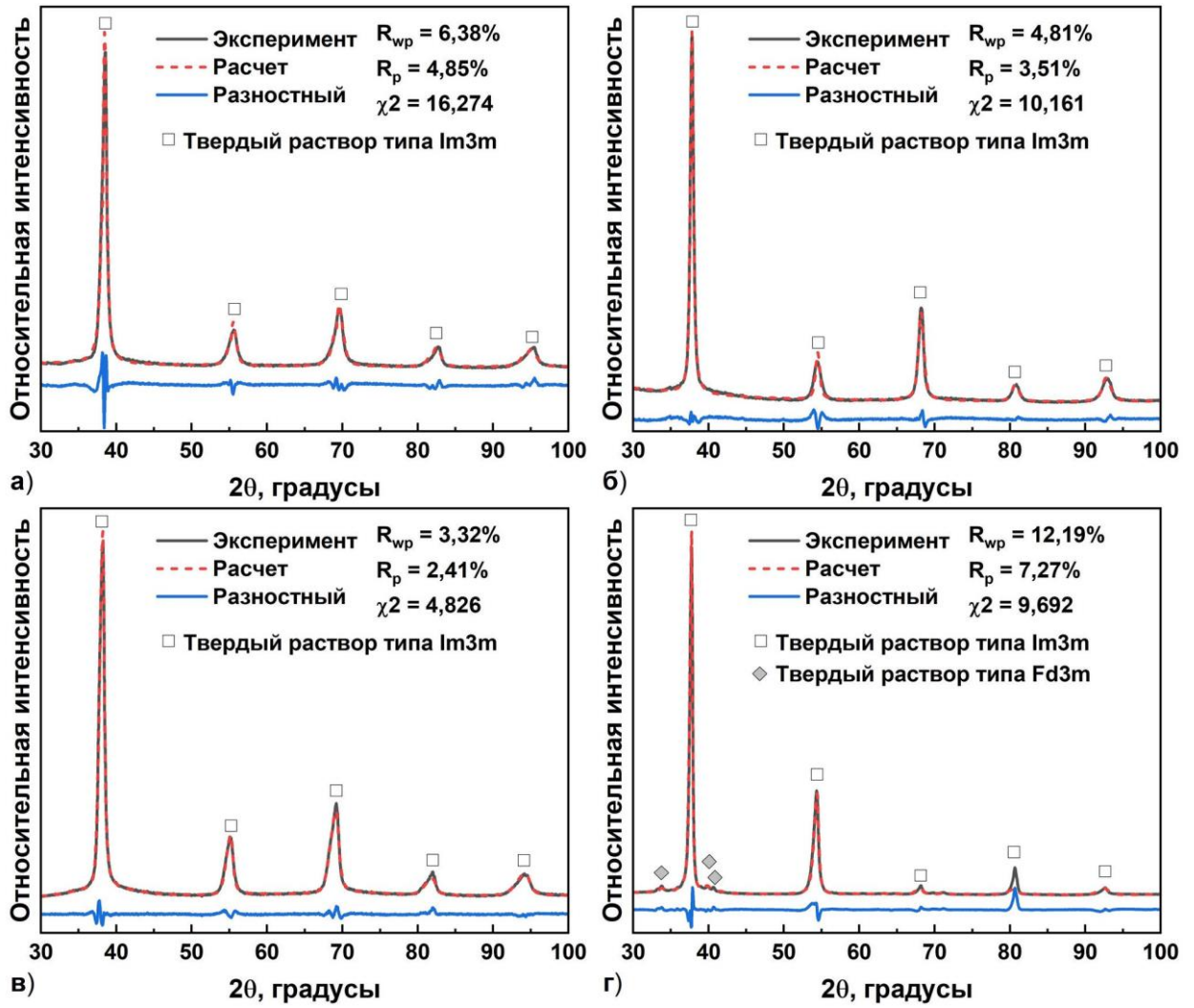


Рисунок 16 – Дифрактограммы исходных литых сплавов: а) $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$, б) $Ti_{20}Zr_{20}V_{15}Nb_{15}Ta_{15}Hf_{15}$, в) $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$, г) $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Hf_{20}$

Таблица 5 – Фазовый состав и структурные параметры литых сплавов

Сплав	Пространственная группа	Параметры решетки, нм	Размер ОКР, нм	Массовая доля, %	Объем элементарной ячейки V , нм ³
$Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$	Im3m	$a = 0,3298 \pm 6$	>20	100	0,0362
$Ti_{20}Zr_{20}V_{15}Nb_{15}Ta_{15}Hf_{15}$	Im3m	$a = 0,3368 \pm 2$	>20	100	0,0382
$Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$	Im3m	$a = 0,3330 \pm 8$	>20	100	0,0369
$Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Hf_{20}$	Im3m	$a = 0,3370 \pm 3$	>20	95	0,0383
	Fd3m	$a = 0,8428 \pm 7$	>20	5	0,5881

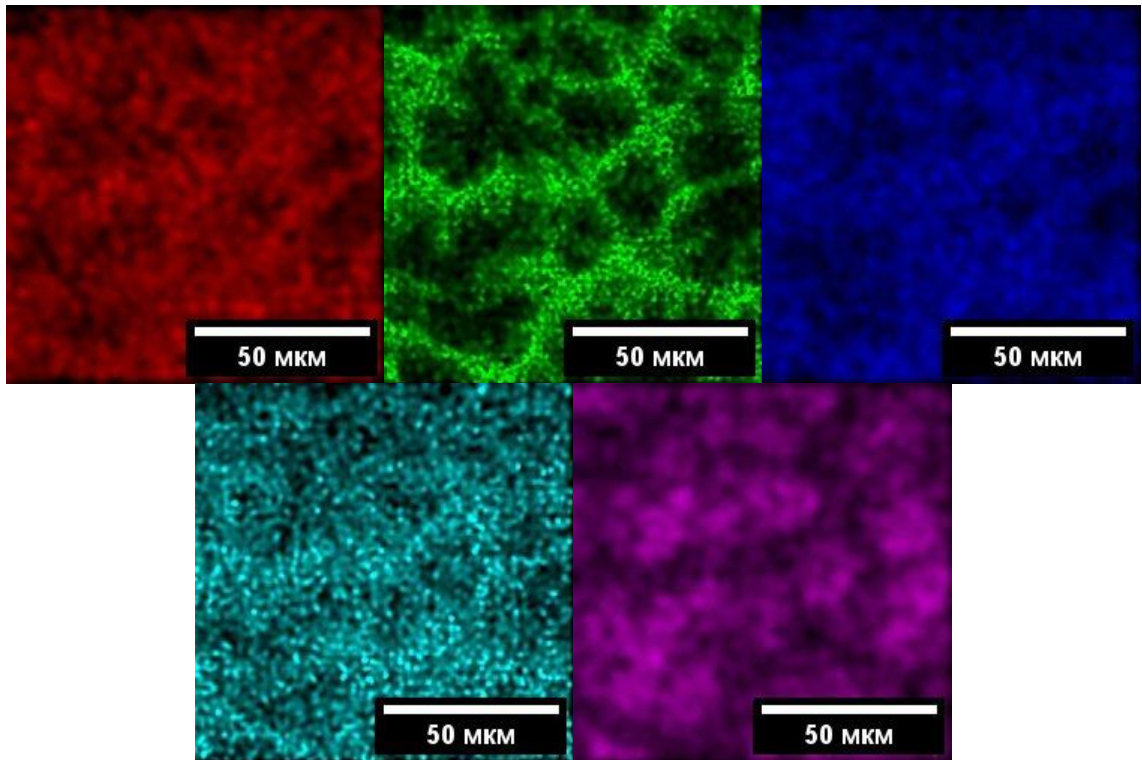


Рисунок 17 – ЭДС сплава $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$, полученного электродуговой выплавкой: а) Ti-K α , б) Zr-L α в) V-K α г) Nb-L α д) Ta-L α

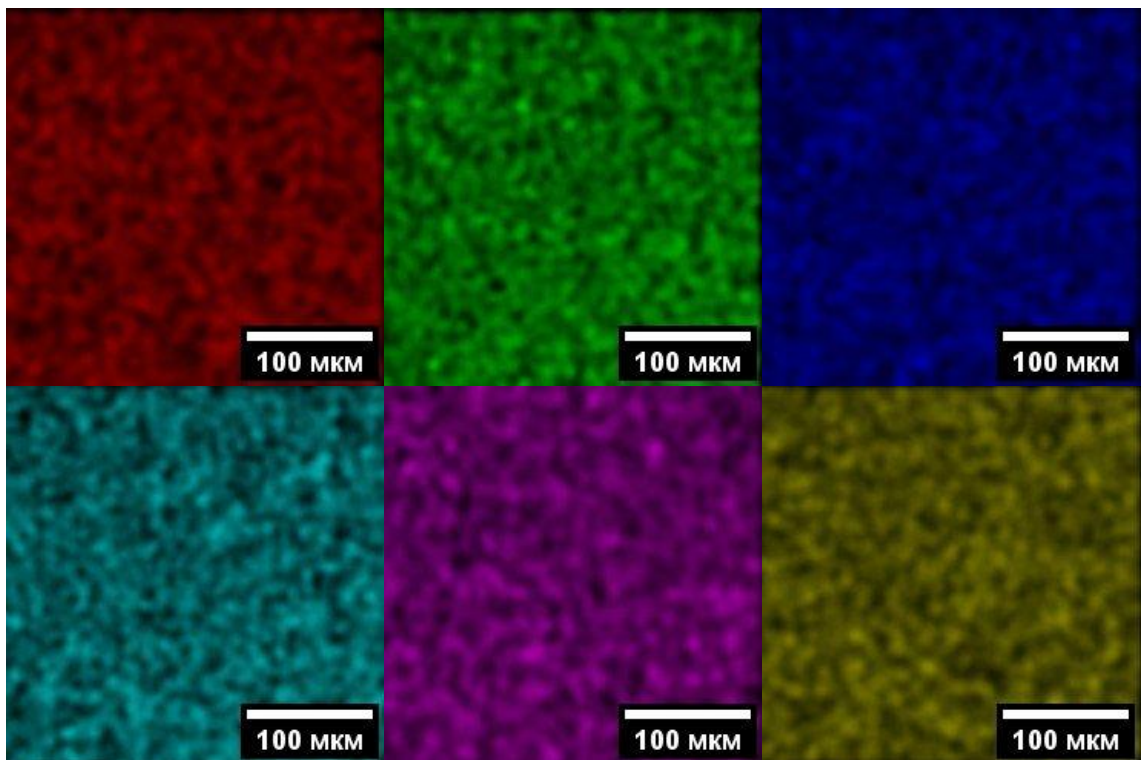


Рисунок 18 – ЭДС сплава $Ti_{20}Zr_{20}V_{15}Nb_{15}Ta_{15}Hf_{15}$, полученного электродуговой выплавкой: а) Ti-K α , б) Zr-L α в) V-K α г) Nb-L α д) Ta-L α е) Hf-L α

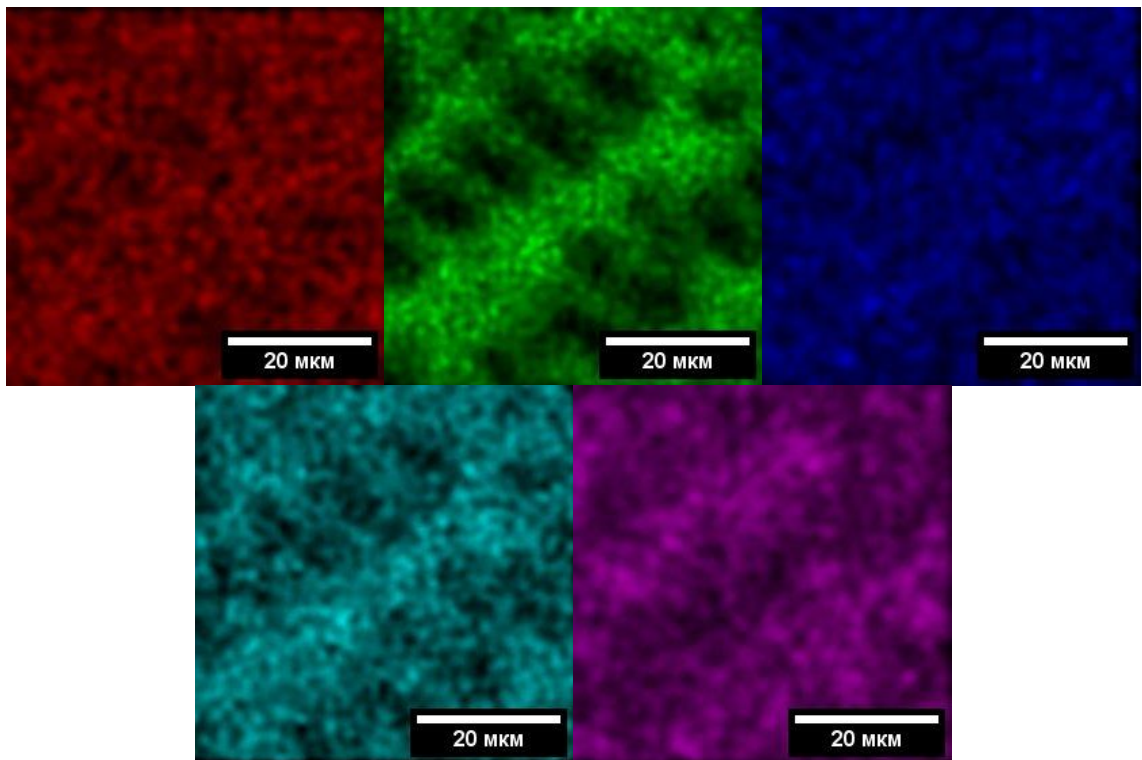


Рисунок 19 – ЭДС сплава $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$, полученного электродуговой выплавкой: а) Ti-K α , б) Zr-L α в) V-K α г) Nb-L α д) Ta-L α

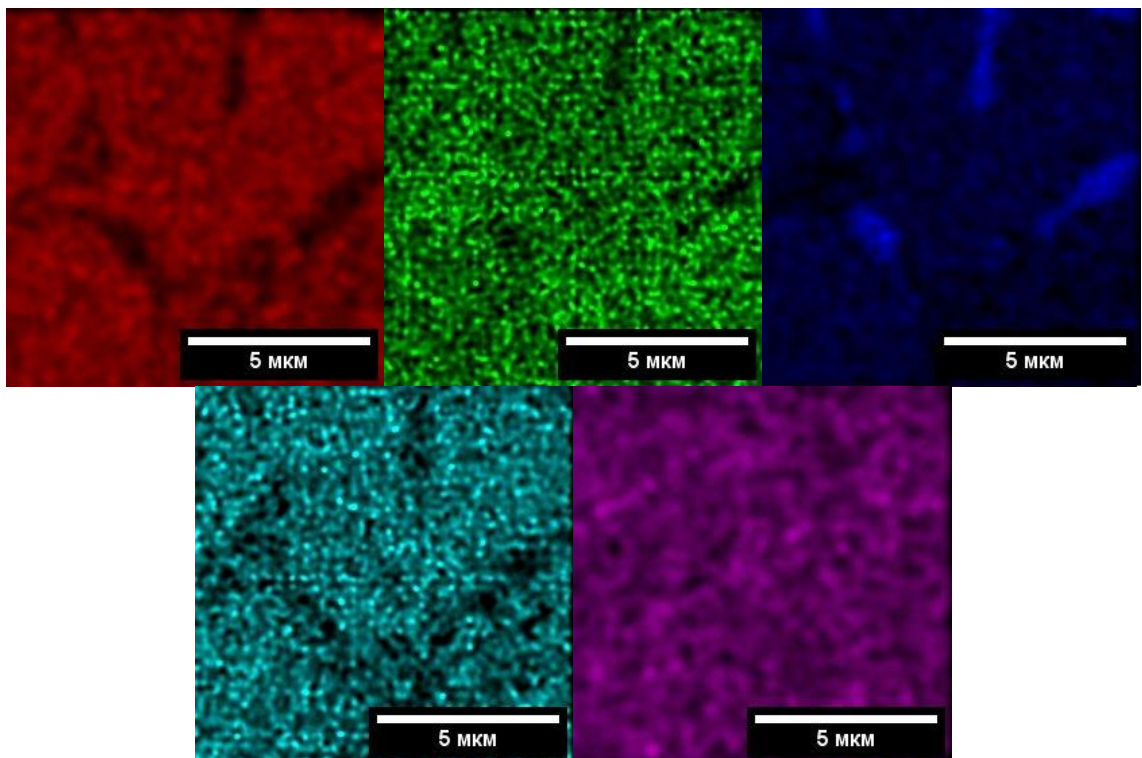


Рисунок 20 – ЭДС сплава $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Hf_{20}$, полученного электродуговой выплавкой: а) Ti-K α , б) Zr-L α в) V-K α г) Nb-L α д) Ta-L α

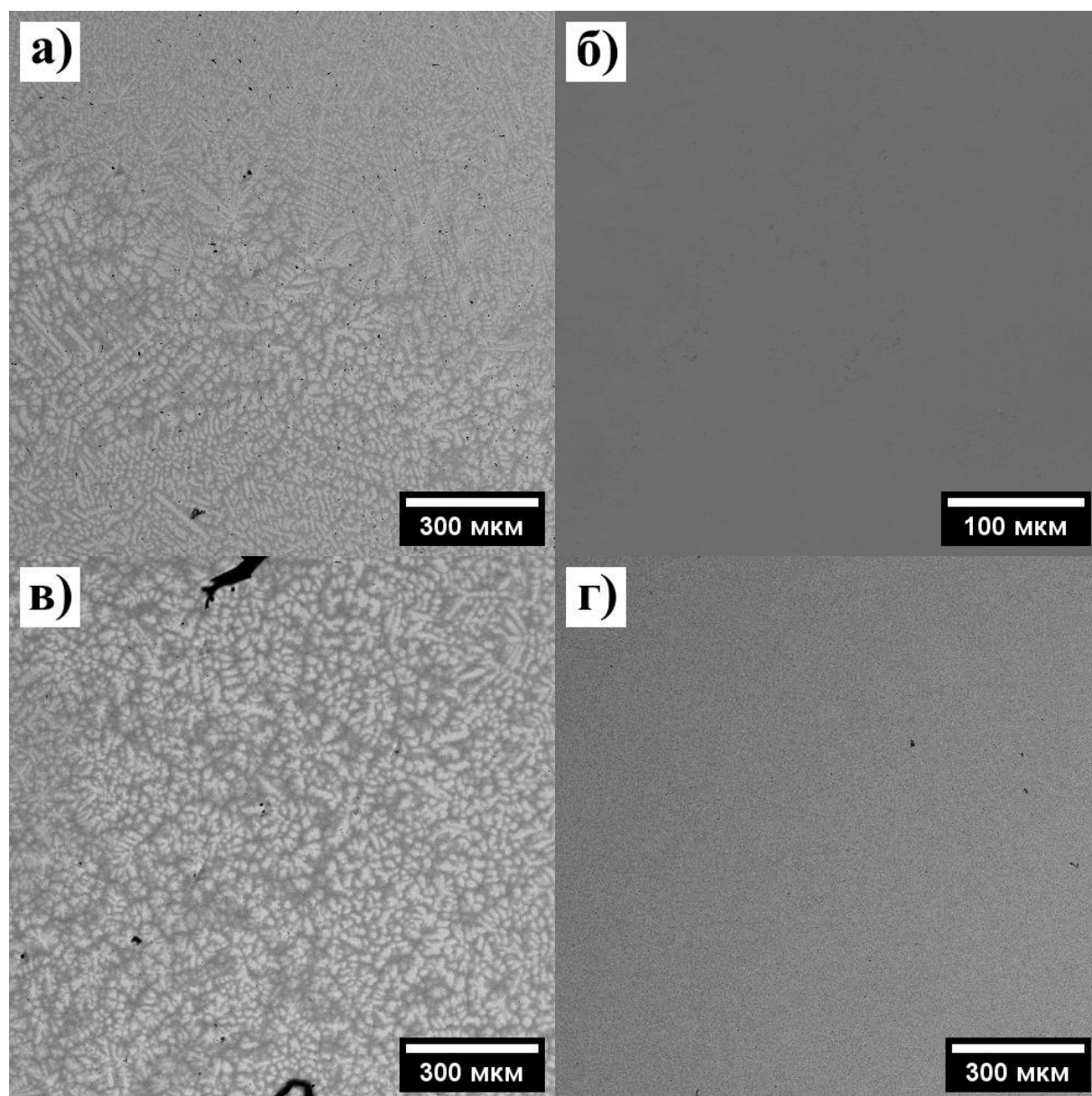


Рисунок 21 – СЭМ изображения литых сплавов а) $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$, б) $Ti_{20}Zr_{20}V_{15}Nb_{15}Ta_{15}Hf_{15}$, в) $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$, г) $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Hf_{20}$

Реальный химический состав всех сплавов несколько изменился, по сравнению с изначально заложенным, но тем не менее рано близок к нему [162]. Это также может быть связано с относительно медленным охлаждением сплавов при электродуговой плавке.

Дополнительная обработка сплавов методом ЭЛП-ЭВКР позволила синтезировать волокна со средним диаметром в 100 мкм (рисунок 22, а-г) и с размером зерен в 1-3 мкм (рисунок 22, г). Все сплавы формировались в однофазном состоянии с ОЦК структурой (пространственная группа $Im\bar{3}m$), без дендритной ликвации, что подтверждается довольно симметричными пиками на дифрактограммах и ЭДС (рисунки 23-27). Структурные параметры сплавов, определенные с помощью РСА, слегка меньше, чем для литых образцов и представлены в таблице 7. Также сохраняется тенденция увеличения параметра

элементарной ячейки при более высокой концентрации крупных по размеру атомов (Zr, Hf и Ta по сравнению с Ti и V соответственно) [162].

Таблица 6 – Химический состав сплавов, полученных электродуговым переплавом

Сплав и метод получения	Элемент	Концентрация в % атомной доли	
		закладываемый	реальный
Ti ₂₀ Zr ₂₀ V ₂₀ Nb ₂₀ Ta ₂₀	Ti	20	19,9
	Zr	20	20,8
	V	20	18,4
	Nb	20	25,1
	Ta	20	15,8
Ti ₂₀ Zr ₂₀ V ₁₅ Nb ₁₅ Ta ₁₅ Hf ₁₅	Ti	20	20,19
	Zr	20	18,97
	V	15	14,99
	Nb	15	17,53
	Ta	15	14,06
	Hf	15	14,26
Ti ₂₅ Zr ₂₅ V ₁₅ Nb ₁₅ Ta ₂₀	Ti	25	25,38
	Zr	25	24,01
	V	15	14,31
	Nb	15	17,14
	Ta	20	19,16
Ti ₂₀ Zr ₂₀ V ₂₀ Nb ₂₀ Hf ₂₀	Ti	20	20,78
	Zr	20	18,79
	V	20	18,82
	Nb	20	21,93
	Hf	20	19,68

Таблица 7 – Фазовый состав и структурные параметры ЭЛП-ЭВКР сплавов

Сплав	Пространственная группа	Параметры решетки, нм	Размер ОКР, нм	Массовая доля, %	Объем элементарной ячейки V, нм ³
Ti ₂₀ Zr ₂₀ V ₂₀ Nb ₂₀ Ta ₂₀	Im3m	a = 0,3301±5	>20	100	0,0359
Ti ₂₀ Zr ₂₀ V ₁₅ Nb ₁₅ Ta ₁₅ Hf ₁₅	Im3m	a = 0,3361±4	>20	100	0,0379
Ti ₂₅ Zr ₂₅ V ₁₅ Nb ₁₅ Ta ₂₀	Im3m	a = 0,3328±5	>20	100	0,0369
Ti ₂₀ Zr ₂₀ V ₂₀ Nb ₂₀ Hf ₂₀	Im3m	a = 0,3361±4	>20	100	0,0382

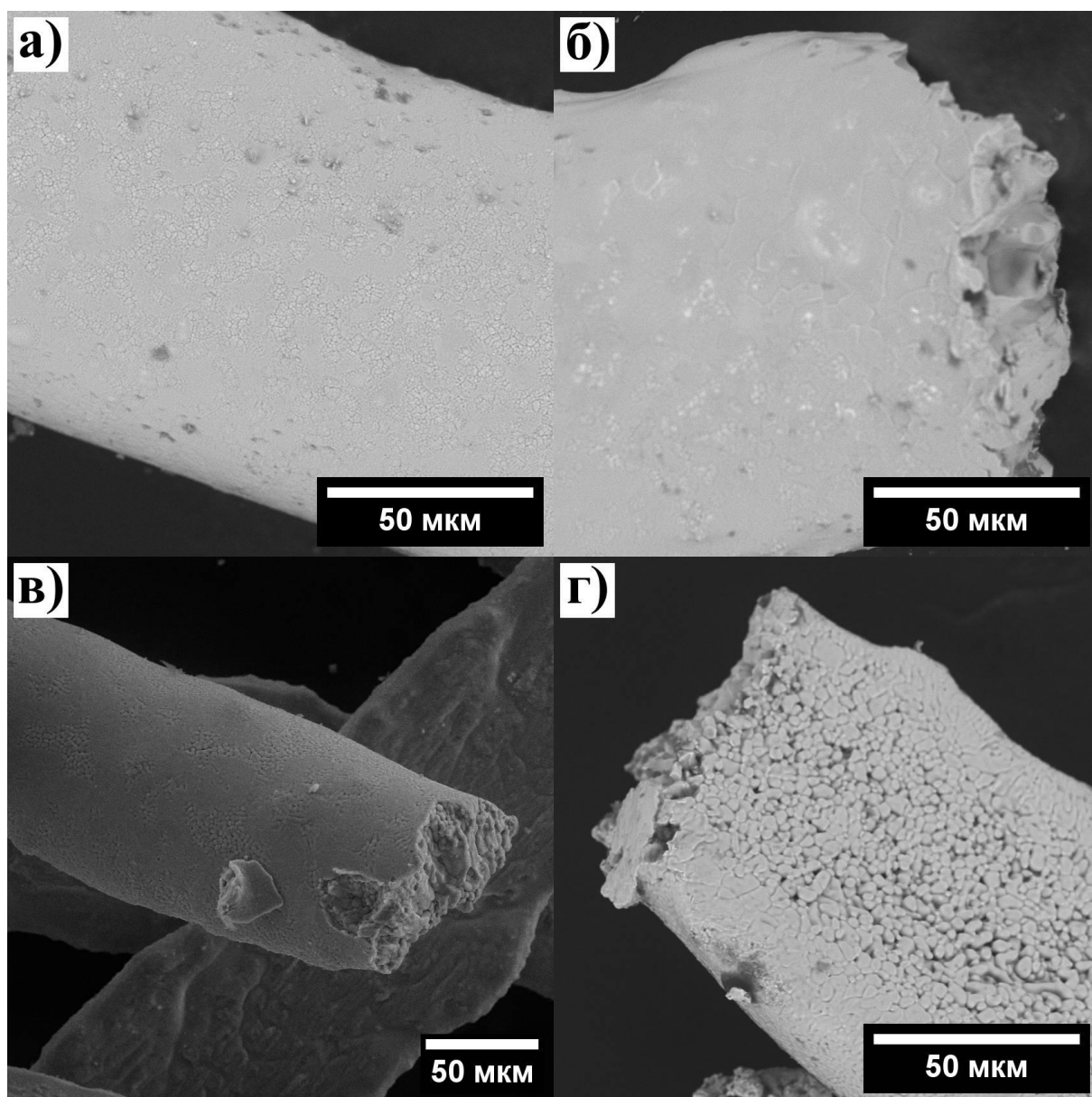


Рисунок 22 – Макрофотографии волокон: а) $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$, б) $Ti_{20}Zr_{20}V_{15}Nb_{15}Ta_{15}Hf_{15}$, в) $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$, г) $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Hf_{20}$. Хорошо видна мелкодисперсная структура (г)

Изменение концентрации больших атомов в 1 и 2 координационных сферах должно влиять на заполнение пустот кристаллической решетки атомами водорода и, следовательно, на его максимальную концентрацию, с относительно большими значениями ОКР (таблица 7), что характерно для используемого метода, а наибольшее значение достигало 40 нм. Химический состав сплавов, полученных ЭЛП-ЭВКР, представлен в таблице 8. Реальный химический состав всех сплавов несколько изменился, по сравнению с изначально заложенным, но все рано близок к нему [162]. Стоит отметить, что дополнительная обработка методом ЭЛП-ЭВКР позволяет уменьшить этот разброс по химическому составу за счет больших скоростей охлаждения по сравнению с электродуговым переплавом.

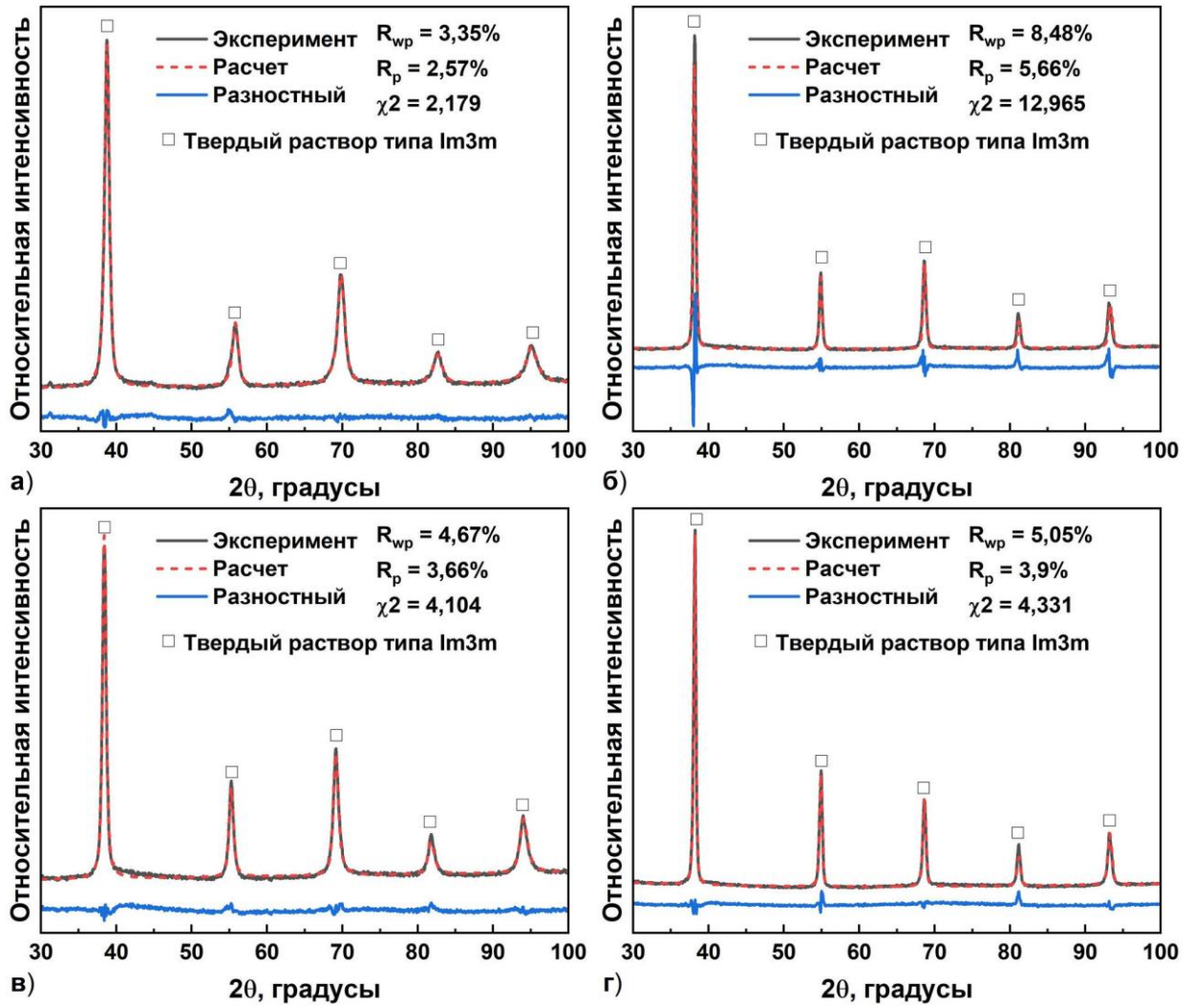


Рисунок 23 – Дифрактограммы исходных ЭЛП-ЭВКР сплавов: а) $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$, б) $Ti_{20}Zr_{20}V_{15}Nb_{15}Ta_{15}Hf_{15}$, в) $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$ г) $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Hf_{20}$

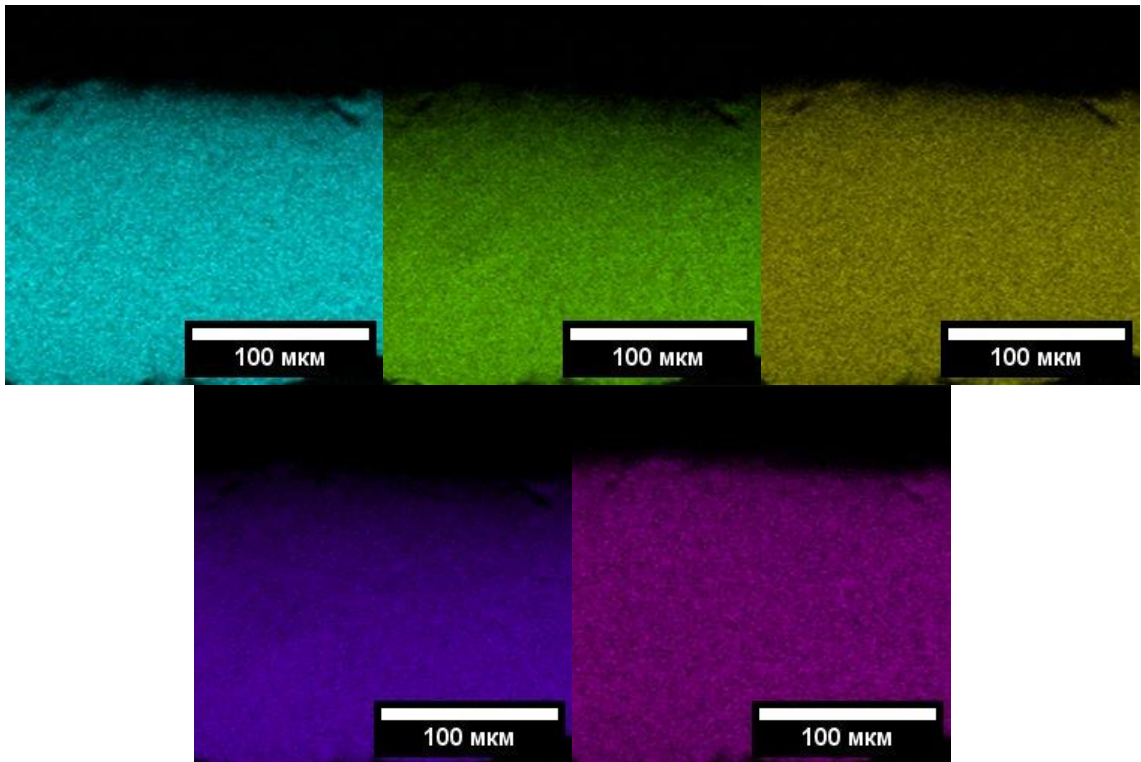


Рисунок 24 – ЭДС сплава $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$, полученного ЭЛП-ЭВКР: а) Ti-K α , б) Zr-L α
в) V-K α г) Nb-L α д) Ta-L α

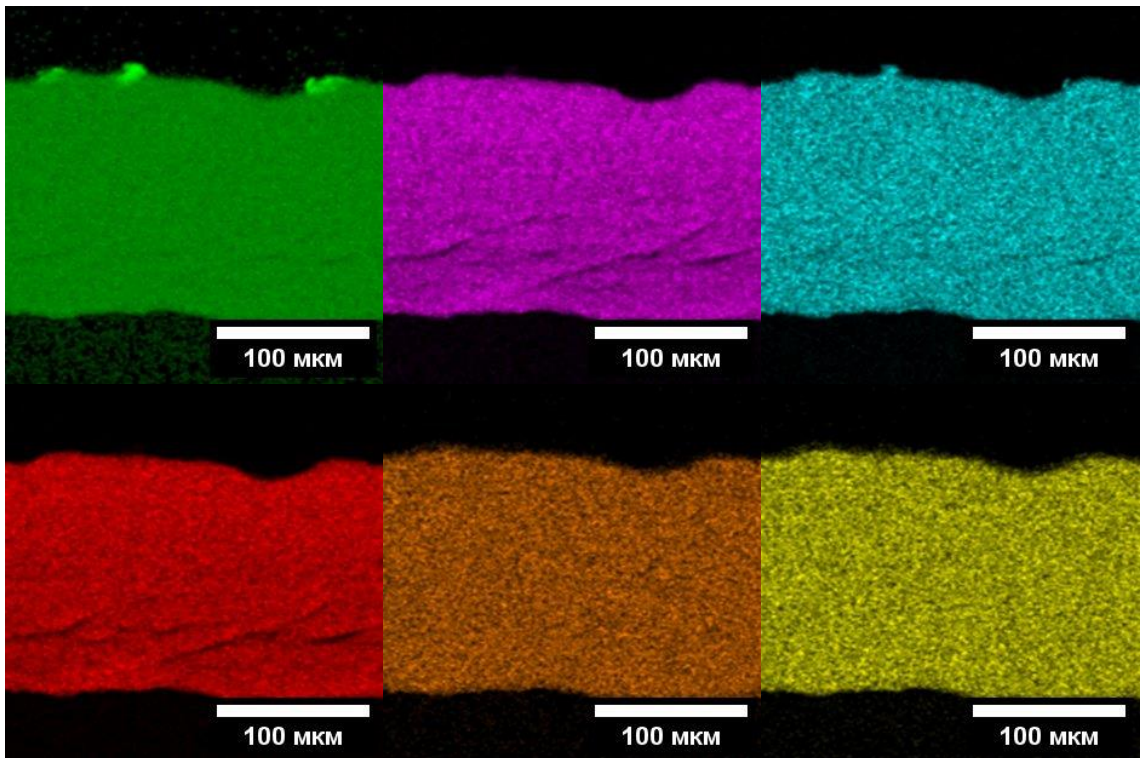


Рисунок 25 – ЭДС сплава $Ti_{20}Zr_{20}V_{15}Nb_{15}Ta_{15}Hf_{15}$, полученного ЭЛП-ЭВКР: а) Ti-K α , б)
Zr-L α в) V-K α г) Nb-L α д) Ta-L α

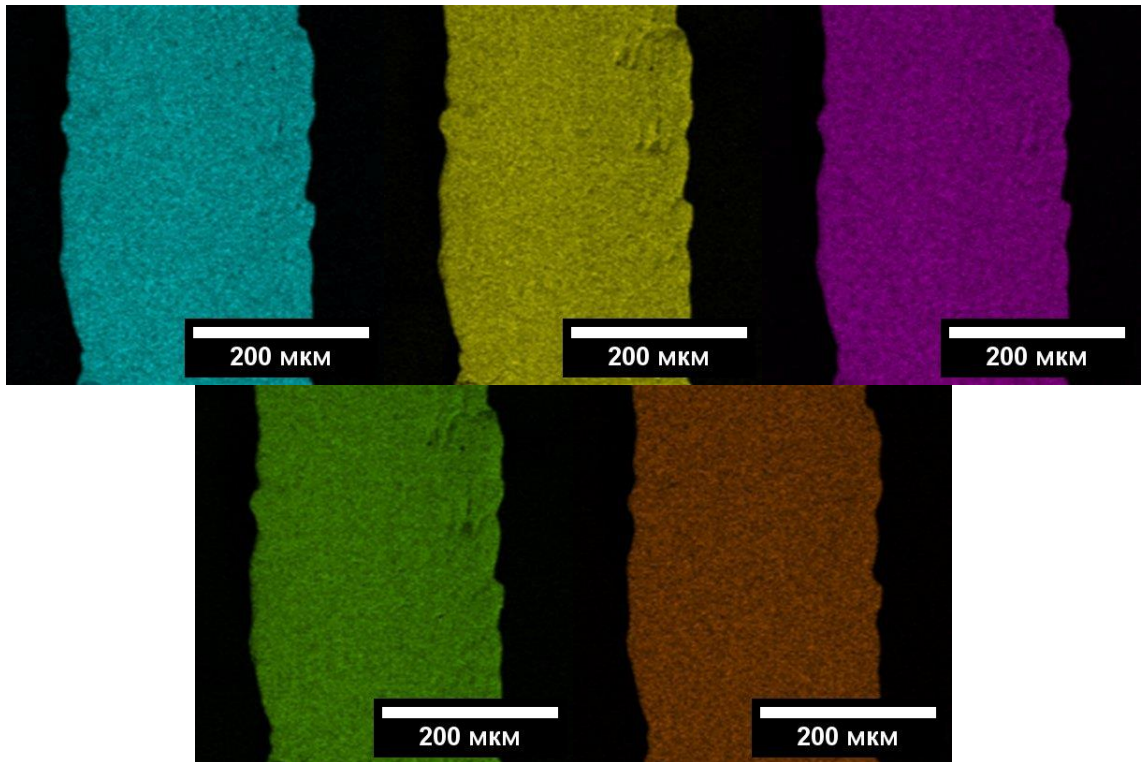


Рисунок 26 – ЭДС сплава $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$, полученного ЭЛП-ЭВКР: а) Ti-K α , б) Zr-L α
в) V-K α г) Nb-L α д) Ta-L α

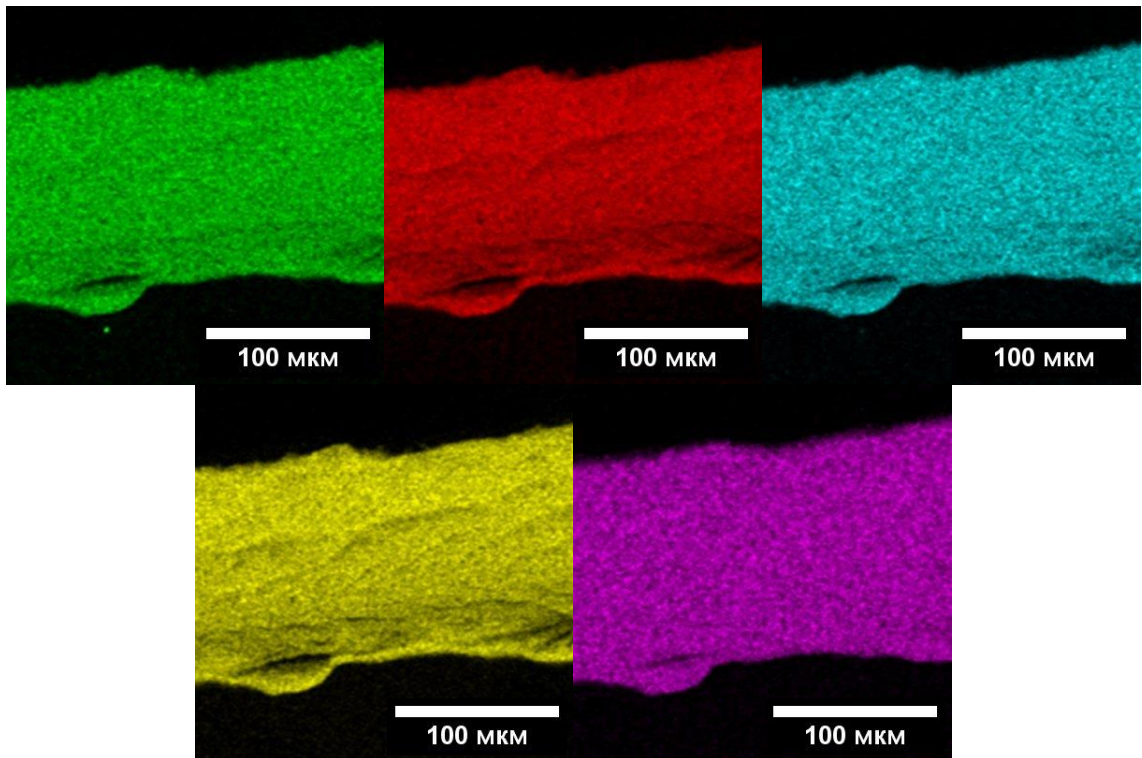


Рисунок 27 – ЭДС сплава $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Hf_{20}$, полученного ЭЛП-ЭВКР: а) Ti-K α , б) Zr-L α
в) V-K α г) Nb-L α д) Ta-L α

Таблица 8 – Химический состав сплавов, полученных ЭЛП-ЭВКР

Сплав и метод получения	Элемент	Атомная доля, %	Атомная доля, %
		закладываемый	реальный
Ti ₂₀ Zr ₂₀ V ₂₀ Nb ₂₀ Ta ₂₀ ЭЛП-ЭВКР	Ti	20	19,1
	Zr	20	19,3
	V	20	18,1
	Nb	20	23,8
	Ta	20	19,7
Ti ₂₀ Zr ₂₀ V ₁₅ Nb ₁₅ Ta ₁₅ Hf ₁₅ ЭЛП-ЭВКР	Ti	20	19,59
	Zr	20	20,88
	V	15	14,70
	Nb	15	15,80
	Ta	15	13,53
	Hf	15	15,50
Ti ₂₅ Zr ₂₅ V ₁₅ Nb ₁₅ Ta ₂₀ ЭЛП-ЭВКР	Ti	25	24,2
	Zr	25	26
	V	15	14,4
	Nb	15	15,9
	Ta	20	19,5
Ti ₂₀ Zr ₂₀ V ₂₀ Nb ₂₀ Hf ₂₀ ЭЛП-ЭВКР	Ti	20	19,85
	Zr	20	19,74
	V	20	19,86
	Nb	20	19,95
	Hf	20	20,60

3.1.3 Механические и теплофизические свойства объемных сплавов

Для оценки механических свойств однофазных литых сплавов, полученных электродуговой выплавкой, и микроволокон, полученных ЭЛП-ЭВКР были проведены испытания на сжатие и растяжение, соответственно [12, 162]. Результаты испытаний представлены в таблице 9. По результатам испытаний на сжатие было выявлено, что предел прочности при сжатии для полученных образцов составил минимум 1600 МПа в случае сплава Ti₂₀Zr₂₀V₂₀Nb₂₀Ta₂₀, а в случае сплава Ti₂₅Zr₂₅V₁₅Nb₁₅Ta₂₀ наблюдалось сверхпластичное состояния, приводящие к сжатию образца в плоский диск без разрушения [12, 162]. В остальных образцах, когда нагрузка составляла 1000 МПа, начиналось образование плоскостей скольжения, расположенных под углом 45° к направлению приложенной нагрузки, по которым в дальнейшем, при достижении максимального значения напряжения, образцы разрушались [12, 162]. При испытании на растяжение исследуемые волокна подчиняются закону Гука до нагрузки в 800 МПа и относительному удлинению в 1,5 %, а максимальное относительное удлинение составило 5 % в случае сплав Ti₂₀Zr₂₀V₂₀Nb₂₀Ta₂₀. Полученные значения механических свойств превосходят многие МБК сплавы с близкими составами (HfNbTiVZr, HfNbTaTiZr, CrNbTiVZr, CoCrFeMnNi [162], CoCrFeNi [69, 231]). Однако пластичность при сжатии исследованных сплавов значительно

выше, и в некоторых случаях она близка к значениям более легких и пластичных МБК сплавах ($\text{Al}_{0,4}\text{Hf}_{0,6}\text{NbTaTiZr}$, AlNbTaTiV , $\text{AlNb}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$ [69, 162] и TaNbVMoW , TaNbVW [162, 232]. Значения пластичности при растяжении близки к титановым сплавам и даже к мартенситным сталям [233].

Таблица 9 – Механические свойства полученных образцов

Состав сплава	Испытание на сжатие (образец, полученный методом электродуговой выплавки)			Испытание на растяжение (образец, полученный методом электронно-лучевой выплавкой)		
	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$	1600	1100	28,7	1005	860	5,0
$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{Hf}_{15}$	2100	1200	37,1	1140	900	3,5
$\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{20}$	>2000*	880	>50*	875	850	2,7
$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}$	2000	1050	11,8	1000	880	3,0

Примечание. * – Пластическая деформация без разрушения начинается при усилии около 2000 МПа

Определяемые тепловые свойства представлены в таблице 10. По значениям теплопроводности сплав $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$ близок к нержавеющей сталям или сплавам на основе титана. Сплав обладает маленькой теплоемкостью, которая при комнатной температуре составила 212 Дж/(кг·К), что минимум в 2 раза меньше теплоемкости большинства конструкционных сталей и титановых сплавов (450-550 Дж/(кг·К)) [12, 162]. Оно близко к значениям теплоемкостей тугоплавких компонентов, входящих в этот состав – тантал (151 Дж/(кг·К)), цирконий (291 Дж/(кг·К)) и ниобий (268 Дж/(кг·К)) [229]. Теплопроводность образцов возрастала с увеличением температуры. Такое же поведение [12, 162] демонстрируют нержавеющей стали (10-15 Вт/(м·К)), никелевые сплавы (7-8 Вт/(м·К)) [162, 229], сплавы системы Al-Co-Cr-Fe-Ni и Al-Cr-Fe-Mn-Ni-Mo (10-27 Вт/(м·К)) [162, 233]. Комбинация низкой теплопроводности и теплоемкости делают этот материал привлекательным для высокотемпературных применений, где есть необходимость в низких тепловых потерях в конструкции (например, тепловые экраны нагревательных печей или получение стабильных тепловых полей). Также можно отметить, что теплопроводность порошка LaNi_5 равно 0,2-2 Вт/(м·К), а слитка – 30 Вт/(м·К) [234, 235]. У палладия теплопроводность равна 75,2 Вт/(м·К), а теплоемкость – 245 Дж/(кг·К) [229]. Таким образом, значения теплопроводности всех сплавов в девять раз ниже по сравнению с Pd и в четыре раза выше, чем у LaNi_5 [162].

Таблица 10 – Тепловые свойства исследуемых МБК образцов

Т, К	Ti ₂₀ Zr ₂₀ V ₂₀ Nb ₂₀ Ta ₂₀		Ti ₂₀ Zr ₂₀ V ₁₅ Nb ₁₅ Ta ₁₅ Hf ₁₅		Ti ₂₅ Zr ₂₅ V ₁₅ Nb ₁₅ Ta ₂₀		Ti ₂₀ Zr ₂₀ V ₂₀ Nb ₂₀ Hf ₂₀	
	C _p , Дж/(кг·К)	λ, Вт/(м·К)	C _p , Дж/(кг·К)	λ, Вт/(м·К)	C _p , Дж/(кг·К)	λ, Вт/(м·К)	C _p , Дж/(кг·К)	λ, Вт/(м·К)
298	212 ± 5	8,3 ± 0,1	264 ± 5	7,9 ± 0,1	276 ± 5	9,1 ± 0,1	275 ± 5	7,8 ± 0,1
323	217 ± 5	9,0 ± 0,1	265 ± 5	8,4 ± 0,1	278 ± 5	9,6 ± 0,1	279 ± 5	8,3 ± 0,1
348	221 ± 5	9,6 ± 0,1	267 ± 5	8,9 ± 0,1	279 ± 5	10,1 ± 0,1	283 ± 5	8,8 ± 0,1
373	226 ± 5	10,3 ± 0,1	269 ± 5	9,4 ± 0,1	281 ± 5	10,7 ± 0,1	286 ± 5	9,4 ± 0,1
398	230 ± 5	10,8 ± 0,1	271 ± 5	9,9 ± 0,1	282 ± 5	11,2 ± 0,1	290 ± 5	9,9 ± 0,1
423	235 ± 5	11,5 ± 0,1	273 ± 5	10,3 ± 0,1	284 ± 5	11,7 ± 0,1	294 ± 5	10,4 ± 0,1
448	240 ± 5	12,1 ± 0,1	276 ± 5	10,9 ± 0,1	286 ± 5	12,2 ± 0,1	298 ± 5	11,0 ± 0,1
473	244 ± 5	12,7 ± 0,1	279 ± 5	11,4 ± 0,1	287 ± 5	12,7 ± 0,1	302 ± 5	11,6 ± 0,1
498	249 ± 5	13,3 ± 0,1	282 ± 5	11,9 ± 0,1	289 ± 5	13,3 ± 0,1	306 ± 5	12,1 ± 0,1
523	253 ± 5	14,0 ± 0,1	285 ± 5	12,4 ± 0,1	290 ± 5	13,7 ± 0,1	310 ± 5	12,6 ± 0,1
548	258 ± 5	14,6 ± 0,1	289 ± 5	12,9 ± 0,1	292 ± 5	14,2 ± 0,1	314 ± 5	13,1 ± 0,1
573	263 ± 5	15,2 ± 0,1	292 ± 5	13,4 ± 0,1	294 ± 5	14,6 ± 0,1	318 ± 5	13,7 ± 0,1
ρ, г/см ³	8,33 ± 0,02		8,77 ± 0,02		8,33 ± 0,02		8,21 ± 0,02	

3.2 Исследования сплавов системы Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf при взаимодействии с водородом

Для оценки сорбционной способности сплава TiZrVNbTa по поглощению водорода были проведены волюметрические измерения в широком диапазоне давлений и температур. Исследованные сплавы не взаимодействуют с водородом при комнатной температуре и нуждаются в специальной активирующей обработке перед гидрированием. Ни раскалывание образцов, полученных электродуговой выплавкой, в прессе, ни использование более дисперсных образцов (МХС порошок и ЭЛП-ЭВКР волокна) не привело к взаимодействию с водородом без предварительной активации (преодоления прочного оксидного слоя). Поэтому для активации была использована длительная (5-20 часов) термообработка в вакууме (давление 1 Па) при температуре 493-673 К [92]. Большую температуру активации демонстрируют образцы в виде волокон, скорее всего, из-за более однородного химического состава и совершенной структурой. Затем реактор заполняли водородом под давлением 40 атм при той же температуре. Образцы подвергали ступенчатому нагреву для определения минимальной температуры, необходимой для инициирования процесса гидрирования [92, 162]. Температура фиксировалась, когда начинался процесс поглощения водорода. Стоит отметить, что такая термическая обработка необходима только для первого гидрирования. Последующие циклы абсорбции водорода

легко протекают при комнатной температуре. Однако, из-за высокой термической стабильности образующихся гидридов и низкого равновесного давления водорода полное дегидрирование очень затруднено кинетически и требует длительного времени и применения повышенных температур. Так, например, дегидрирование волокон при температуре 673 К в течение 24 часов позволило удалить максимально возможное количество водорода и охарактеризовать продукты дегидрирования [92, 162].

Исследование водородсорбционных свойств выявили максимальное значение поглощенного водорода (таблица 11) в диапазоне 1,5-2 % в массовых долях в литых сплавах. Дополнительная обработка ЭЛВ-ЭВКР позволила увеличить емкость с 1,6 % до 2 % в массовых долях в случае $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$ и $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Hf_{20}$. Схожее поведение в поглощении водорода обусловлено тем, в качестве исходного материала в методе ЭЛП-ЭВКР выступали образцы, полученные электродуговой выплавкой. Кроме того, удельная поверхность дисперсных волокон намного больше, чем у литых сплавов, поэтому для активации волокон иногда требуются более жесткие условия. Сочетание высокотемпературной активации, низкого равновесного давления десорбции водорода и неполного удаления водорода в процессе дегидрирования значительно усложняет комплексное исследование эффективности хранения водорода в МБК сплавах. В частности, правильное измерение обычных изотерм адсорбции и десорбции и изучение циклической стабильности являются крайне сложными задачами.

Согласно РСА (рисунок 28), гидрирование всех исследуемых сплавов приводит к формированию гидрида с ГЦК решеткой (пространственная группа $Fm\bar{3}m$), называемого дигидридом, тем самым демонстрирую устойчивость сплавов к сегрегации [92, 162]. Следует отметить, что образование гидрида с ГЦК решёткой хорошо согласуется с данными работы [11]. В литых сплавах $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$, $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$, и $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Hf_{20}$ наблюдается вторая фаза моногидрида (пространственная группа $Ccsm$) в количестве 7 %, 5 % и 2 % в массовых долях, соответственно (таблица 12). Наличие промежуточной фазы, скорее всего, можно объяснить не завершённым полностью процессом гидрирования.

Также стоит отметить, что процесс гидрирования образцов сопровождается значительным увеличением кристаллической решетки (объемное расширение превышает 30 %). Такое явление приводит к растрескиванию образца с последующим разрушением слитков в порошок в процессе дегидрирования. Значение периодов кристаллической решетки ГЦК фазы в сплавах сохраняет такую же тенденцию как в исходных образцах, а размер ОКР снижается до 10 нм (таблица 12).

Таблица 11 – Водородсорбционные свойства сплавов системы Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf

Состав сплава	Метод получения			
	Электродуговая плавка		ЭЛП-ЭВКР	
	Массовая доля поглощённого водорода, %	Температура активации, К	Массовая доля поглощённого водорода, %	Температура активации, К
Ti ₂₀ Zr ₂₀ V ₂₀ Nb ₂₀ Ta ₂₀	1,6	493	1,6	673
Ti ₂₀ Zr ₂₀ V ₁₅ Nb ₁₅ Ta ₁₅ Hf ₁₅	1,5	673	1,5	673
Ti ₂₅ Zr ₂₅ V ₁₅ Nb ₁₅ Ta ₂₀	1,7	473	2,0	633
Ti ₂₀ Zr ₂₀ V ₂₀ Nb ₂₀ Hf ₂₀	1,6	503	2,0	613
Состав сплава	Массовая доля поглощённого водорода, %		Температура активации, К	
Ti ₂₀ Zr ₂₀ V ₂₀ Nb ₂₀ Ta ₂₀ (МХС)	0,9		493	

Таблица 12 – Фазовый состав и структурные параметры продуктов гидрирования и дегидрирования литых сплавов

Сплав	Состояние	Пространственная группа	Параметры решетки, нм	ОКР, нм	Массовая доля, %	V, нм ³	$\Delta V/V_0$, %
Ti ₂₀ Zr ₂₀ V ₂₀ Nb ₂₀ Ta ₂₀	Гидрид	Fm3m	a = 0,4518±5	10	95	0,0461	27,3
		Cccm	a = 0,3410±2 b = 0,4901±5 c = 0,4930±5	10	5	0,0412	13,8
	Дегидрид	Im3m	a=0,3314±2	20	95	0,0384	0,5
		Im3m	a=0,3325±7	20	5	0,0435	1,5
Ti ₂₀ Zr ₂₀ V ₁₅ Nb ₁₅ Ta ₁₅ Hf ₁₅	Гидрид	Fm3m	a = 0,4587±1	10	100		26,3
	Дегидрид	Im3m	a = 0,3376±1	25	100		0,6
Ti ₂₅ Zr ₂₅ V ₁₅ Nb ₁₅ Ta ₂	Гидрид	Fm3m	a = 0,4548±2	10	95		27,3
		Cccm	a = 0,3370±2 b = 0,5140±4 c = 0,4795±7	10	5		12,4
	Дегидрид	Im3m	a = 0,3385±1	10	60		3,7
		Im3m	a = 0,3329±1	10	40		0,1
Ti ₂₀ Zr ₂₀ V ₂₀ Nb ₂₀ Hf ₂₀	Гидрид	Fm3m	a = 0,4582±3	10	95	0,0481	25,6
		Cccm	a = 0,339±4 b = 0,52±1 c = 0,485±3	10	5		12,6
	Дегидрид	Im3m	a = 0,3388±2	30	90		1,6
		Fd3m	a = 0,8378±2	25	10		1,8

Поскольку литые сплавы при гидрировании распадались на несколько фаз, дегидрирование привело к образованию в образцах новых фаз, структурно похожих на исходные. Таким образом, в сплавах Ti₂₀Zr₂₀V₂₀Nb₂₀Ta₂₀ и Ti₂₅Zr₂₅V₁₅Nb₁₅Ta₂₀ (рисунок 29, а, б) наряду с исходной фазой (пространственная группа Im3m) формируется новая фаза с увеличенным параметром элементарной ячейки (таблица 12). В Ti₂₀Zr₂₀V₂₀Nb₂₀Hf₂₀ (рисунок 29, г) происходит дегидрирование, которое приводит к превращению в исходные фазы со слегка увеличенным параметром элементарной ячейки. После дегидрирования объем элементарной ячейки незначительно увеличивается по сравнению с объемом

элементарной ячейки на начальной стадии (не более чем на 4 %). Как и в исходных сплавах, наблюдается тенденция с изменением параметров кристаллической решетки от сплава к сплаву. Во время дегидрирования во всех сплавах происходит незначительное увеличение ОКР, но оно остается меньшим, чем в исходных (от 10 до 30 нм).

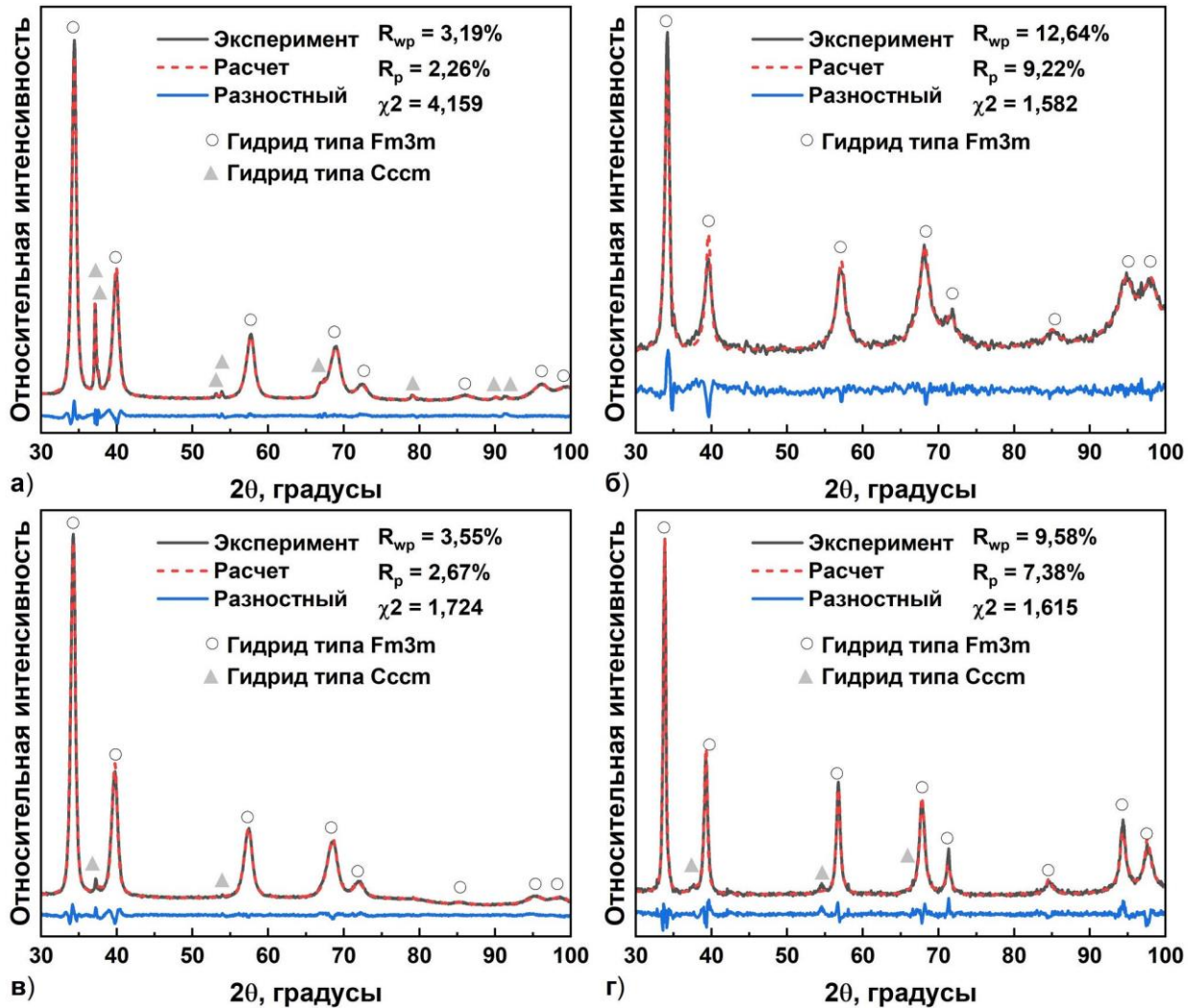


Рисунок 28 – Дифрактограммы гидроксида литых сплавов: а) $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$, б) $Ti_{20}Zr_{20}V_{15}Nb_{15}Ta_{15}Hf_{15}$, в) $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$ г) $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Hf_{20}$

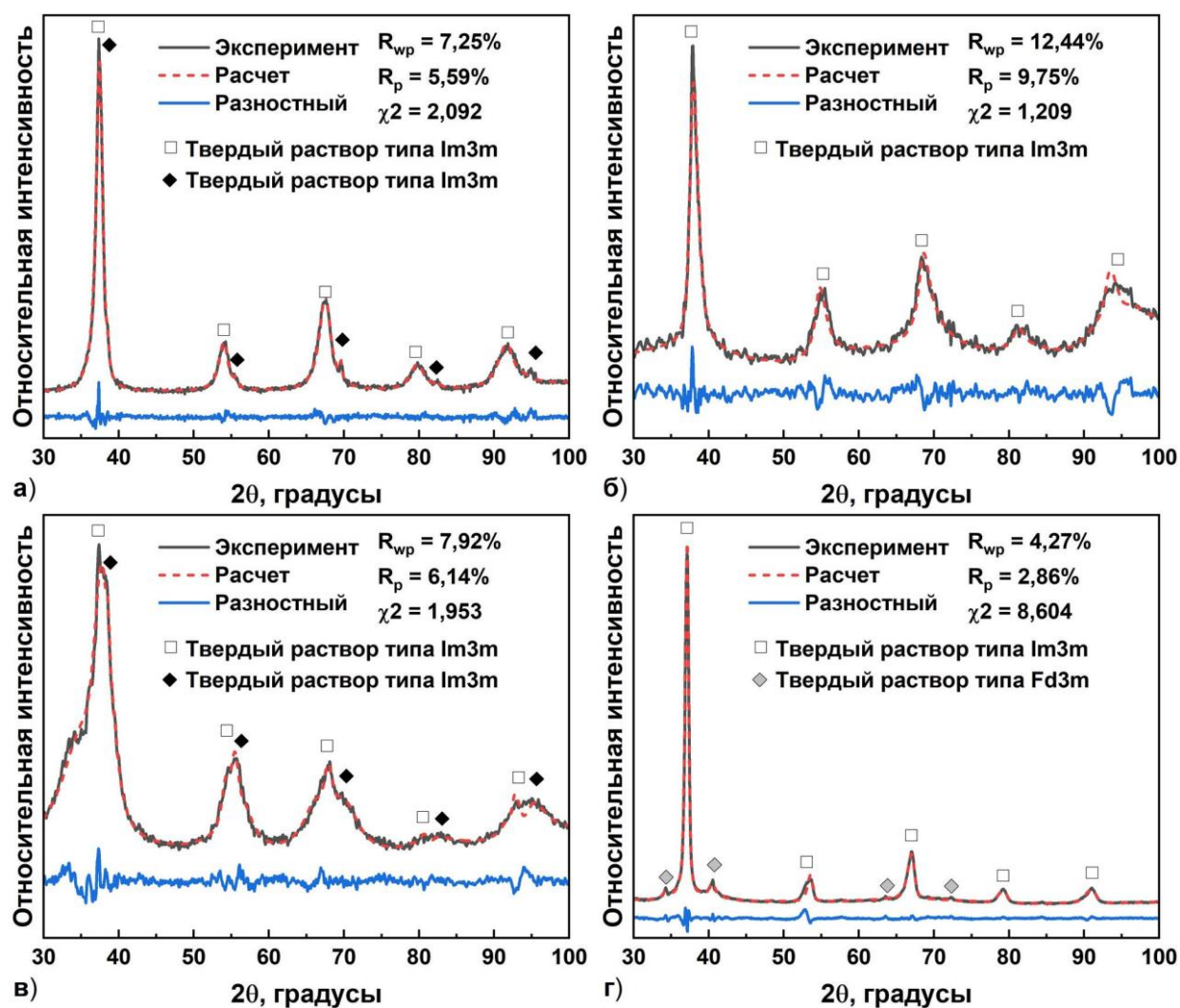


Рисунок 29 – Диффрактограммы дегидридов литых сплавов: а) $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$, б) $Ti_{20}Zr_{20}V_{15}Nb_{15}Ta_{15}Hf_{15}$, в) $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$ г) $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Hf_{20}$

Анализ диффрактограмм продуктов гидрирования волокон, полученных методом ЭЛВ-ЭВКР (рисунок 30), выявил однофазное состояние с формированием такого же ГЦК дигидрида, как и в литых образцах. Таким образом, наблюдаемый переход ОЦК-ГЦК происходит полностью, что создает положительный эффект на способности сплавов накапливать водород. Для данных образцов увеличение объема кристаллической решетки происходит в более узком диапазоне, но с более высокими значениями – 26-30 % (таблица 13). Несмотря на более высокие значения объемного расширения, образцы после гидрирования сохранили объемное состояние, но с образованием трещин (рисунок 31). Для волокон также сохраняется тенденция с увеличением периода, как и в исходных сплавах и также снижается размер ОКР до значений 10-25 нм. При десорбции водорода все гидрированные сплавы ЭЛВ-ЭВКР подвергаются обратимому превращению в исходную ОЦК-фазу (рисунок 32). Небольшое увеличение параметров элементарной ячейки по

сравнению с исходными сплавами, скорее всего, связано с неполным удалением водорода из кристаллической решетки (таблица 13) [92, 162].

Таблица 13 – Фазовый состав и структурные параметры продуктов гидрирования и дегидрирования ЭЛП-ЭВКР сплавов

Сплав	Состояние	Пространственная группа	Параметры решетки, нм	ОКР, нм	Массовая доля, %	V, нм ³	$\Delta V/V_0$, %
Ti ₂₀ Zr ₂₀ V ₂₀ Nb ₂₀ Ta ₂₀	Гидрид	Fm3m	a = 0,4539±3	25	100	0,0467	27,0
	Дегидрид	Im3m	a = 0,3321±2	20	100	0,0366	1,8
Ti ₂₀ Zr ₂₀ V ₁₅ Nb ₁₅ Ta ₁₅ Hf ₁₅	Гидрид	Fm3m	a = 0,4565±3	25	100	0,0476	27,0
	Дегидрид	Im3m	a = 0,3378±2	25	100	0,0385	1,8
Ti ₂₅ Zr ₂₅ V ₁₅ Nb ₁₅ Ta ₂	Гидрид	Fm3m	a = 0,4561±3	15	100	0,0474	28,7
	Дегидрид	Im3m	a = 0,3347±1	20	100	0,0375	1,7
Ti ₂₀ Zr ₂₀ V ₂₀ Nb ₂₀ Hf ₂₀	Гидрид	Fm3m	a = 0,4578±2	25	100	0,0479	26,3
	Дегидрид	Im3m	a = 0,3368±1	25	100	0,0382	0,6

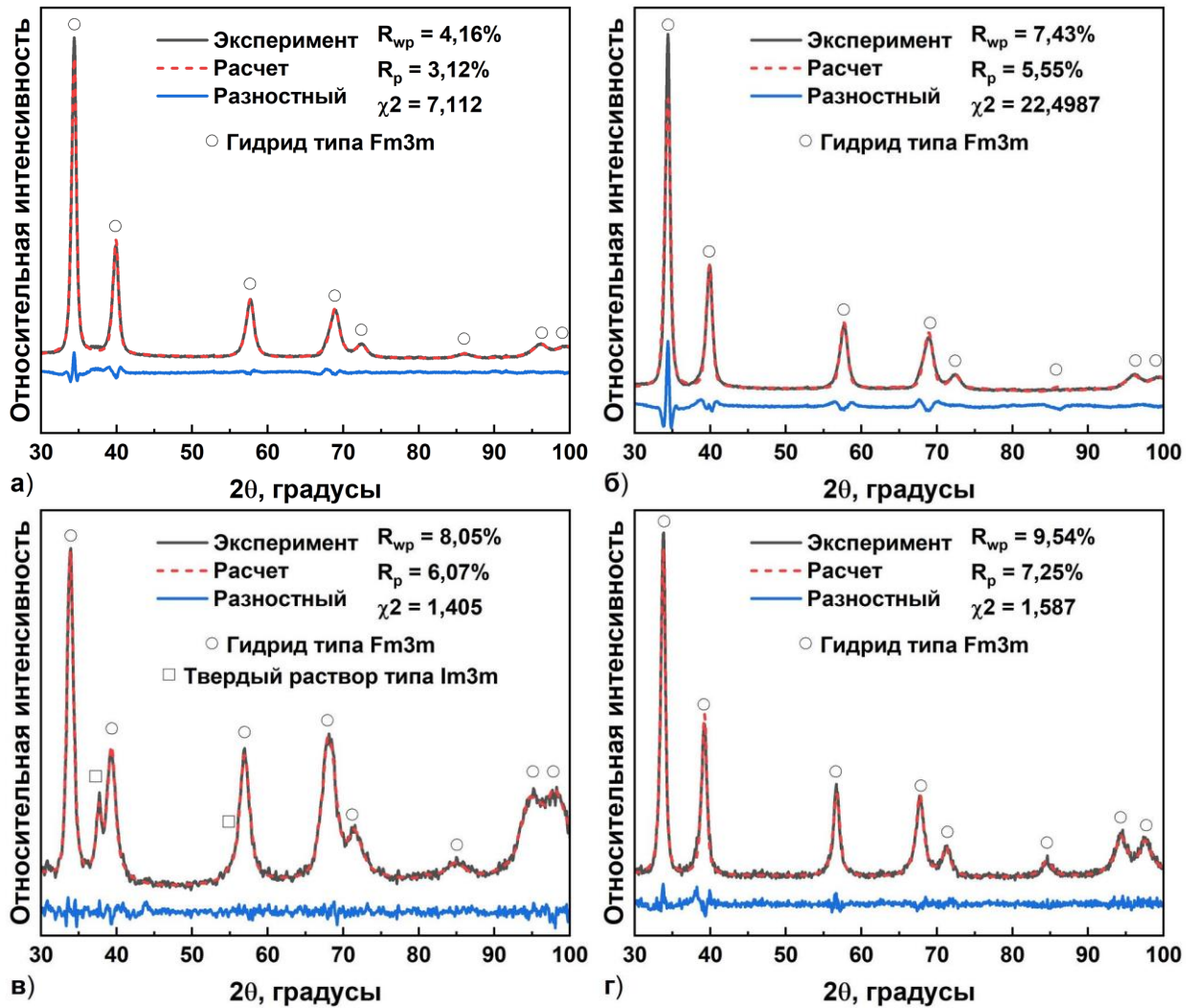


Рисунок 30 – Дифрактограммы гидроида ЭЛП-ЭВКР сплавов: а) Ti₂₀Zr₂₀V₂₀Nb₂₀Ta₂₀, б) Ti₂₀Zr₂₀V₁₅Nb₁₅Ta₁₅Hf₁₅, в) Ti₂₅Zr₂₅V₁₅Nb₁₅Ta₂ г) Ti₂₀Zr₂₀V₂₀Nb₂₀Hf₂₀

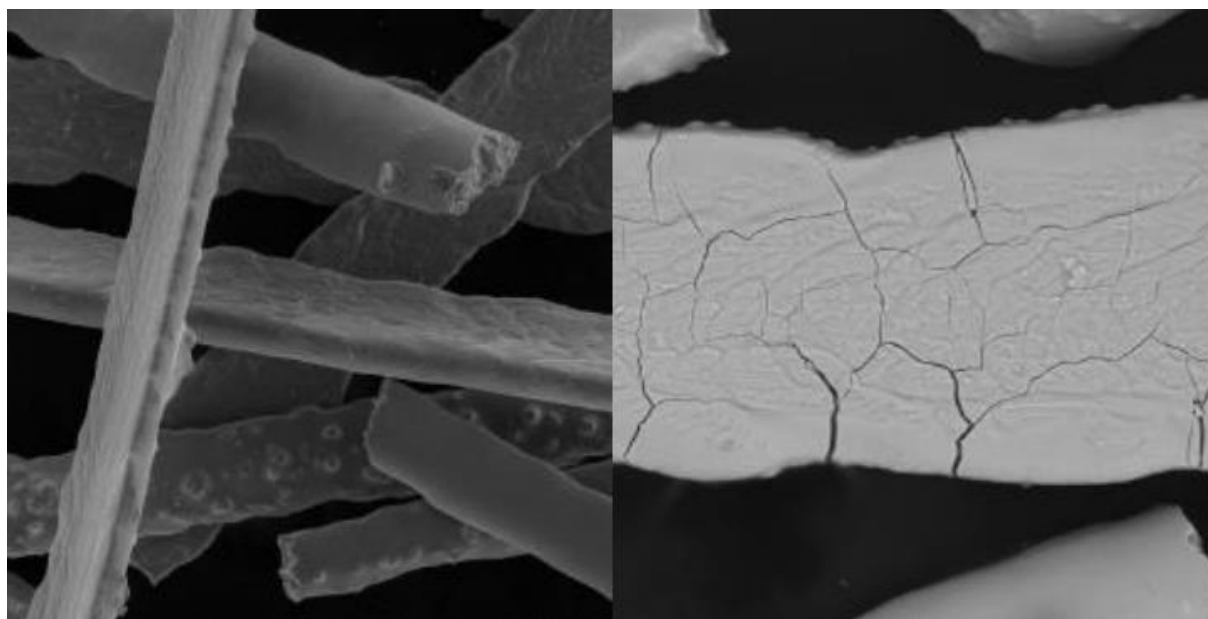


Рисунок 31 – СЭМ изображение образцов, полученных методом ЭЛП-ЭВКР до гидрирование (слева) и после (справа)

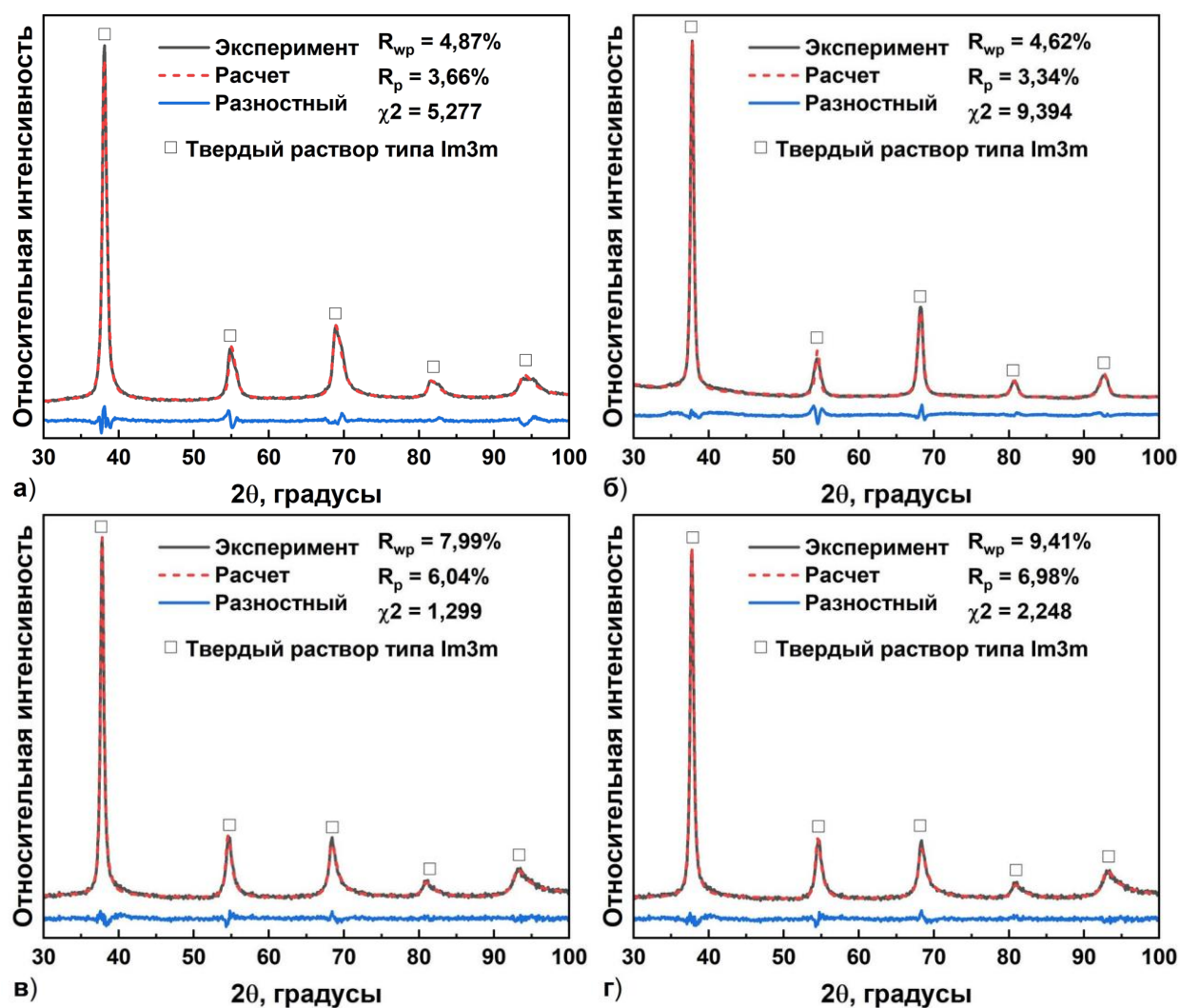


Рисунок 32 – Дифрактограммы продуктов дегидрирования ЭЛП-ЭВКР сплавов: а) $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$, б) $Ti_{20}Zr_{20}V_{15}Nb_{15}Ta_{15}Hf_{15}$, в) $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$ г) $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Hf_{20}$

По результатам ПЭМ и электронографии было выявлено формирование крупнозернистой структуры с малым количеством ГЦК фазы, присутствующей в образце, полученном электродуговой выплавкой, наравне с доминирующим ОЦК твердым раствором. В электронографии эти фазы окрашены красной и зеленой сеткой соответственно (рисунок 33, а). На рисунке 33, б отображено когерентное взаимодействие доминирующей ОЦК (красная сетка) и минорной ГЦК (рефлексы с индексом F) кристаллических решеток, идущей по направлениям: $\langle 001 \rangle$ ОЦК $\parallel \langle 116 \rangle$ ГЦК и $\langle 001 \rangle$ ОЦК $\parallel \langle 011 \rangle$ ГЦК [12].

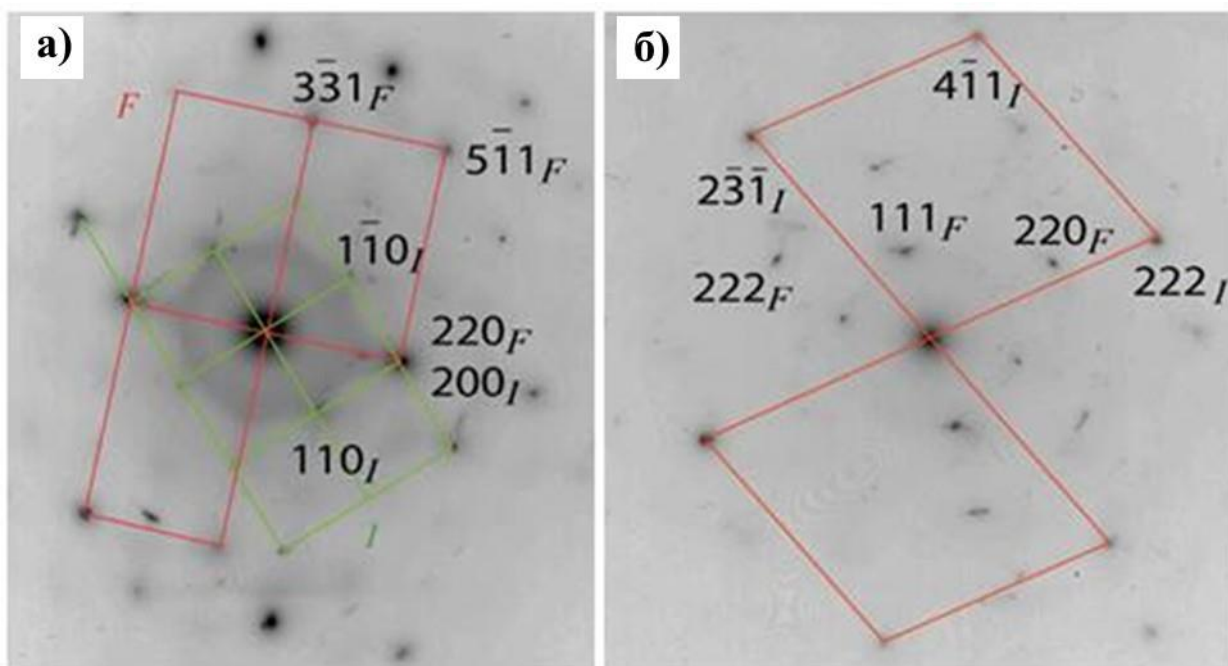


Рисунок 33 – ПЭМ изображения сплава $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$, полученного электродуговой выплавкой: исходная фаза с ОЦК решеткой (а); фаза с ГЦК решеткой (б) [12]

3.3 Влияние Pd покрытия на структуру сплавов системы Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf

Как было отмечено выше исследуемые МБК сплавы взаимодействуют с водородом только после длительного процесса высокотемпературной активации. Поэтому было решено нанести методом магнетронного напыления тонкое покрытие из палладия для улучшения кинетики взаимодействия с водородом. С помощью ЭДС анализа было установлено равномерное распределение палладия на поверхности волокон (рисунок 34, а, б). Однако, разрешение используемого СЭМ не позволяло охарактеризовать морфологию сформированного покрытия очень тонкой толщины. С помощью метода FIB-SEM была

проведена оценка толщины нанесенного слоя палладия (рисунок 34, в), значения которой составило 240 нм.

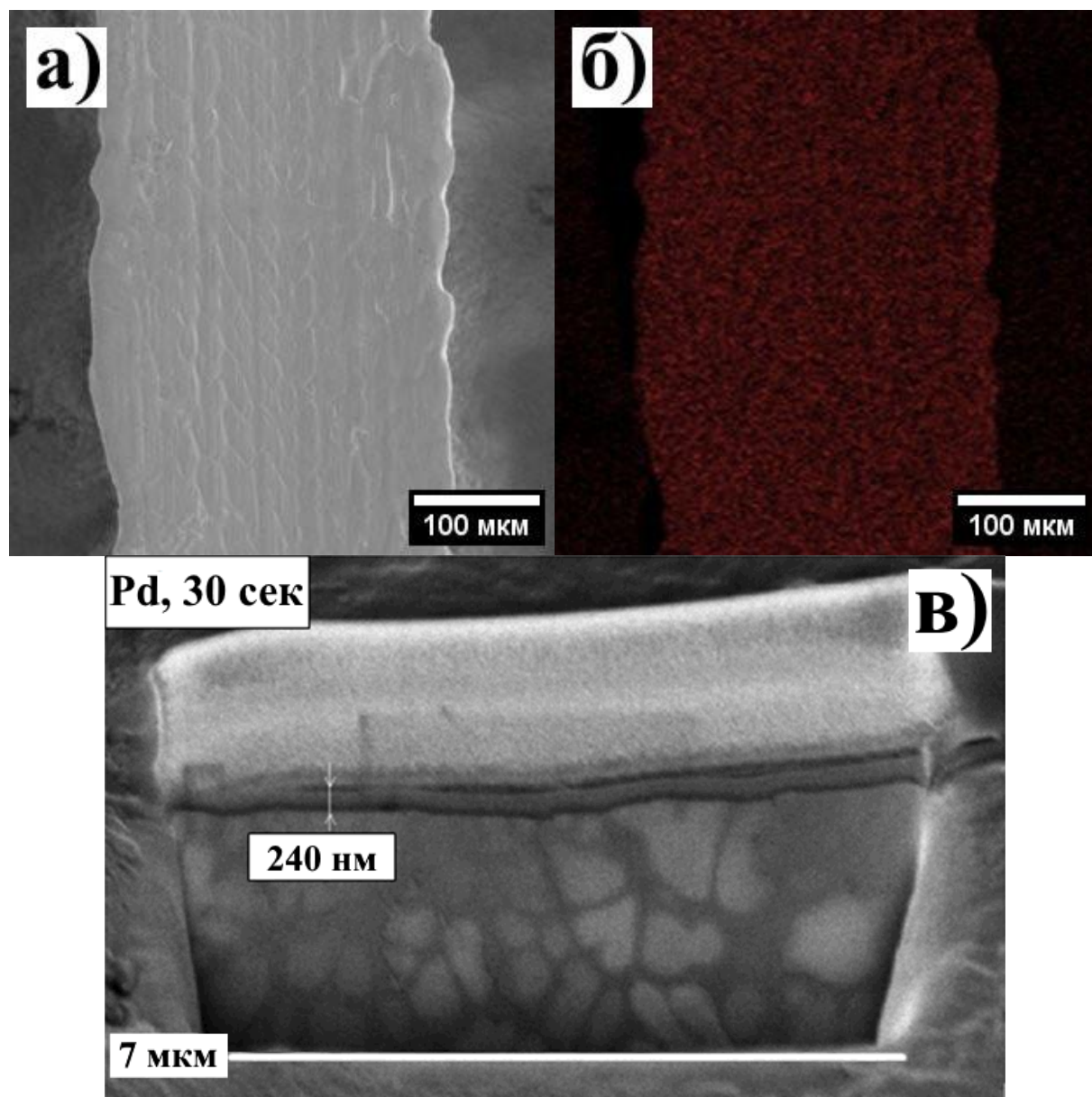


Рисунок 34 – СЭМ изображения ЭЛП-ЭВКР сплава $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$ во вторичных электронах (а), в излучении Pd-L α (б) и поперечного сечения образца (в)

Полученное распределение ионов Pd⁺ после измерений с помощью TOF-SIMS (рисунок 35, а) дополнительно позволило доказать гомогенное распределение покрытия по толщине (рисунок 35, а, красная кривая) и правильность оценки толщины покрытия. Для расчета значения последнего усредняли значения интенсивности по оси ординат на полученной ранее карте (рисунок 35, б). По расчетам было получено, что Pd-покрытие имеет толщину около 240 нм, а его массовая доля не превышает 1 % [236].

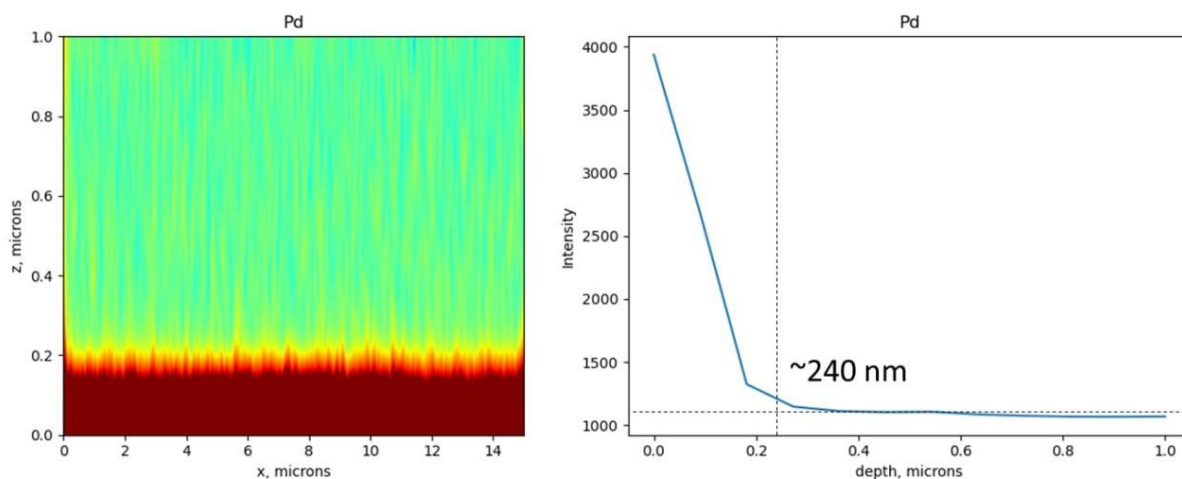


Рисунок 35 – Распределение толщины покрытия палладия (слева, красная кривая) и зависимость интенсивности сигнала от этой толщины (справа) в ЭЛП-ЭВКР сплаве $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$ [236]

Изотерма поглощения водорода для палладированных микроволокон TiZrVNbTa показана на рисунок 36. Гидрирование при температуре 308 К происходит без необходимости в проведении высокотемпературной активации, с максимальной массовой долей поглощённого водорода в 1,8 %. Однако на ней отсутствует четко видимое плато, которое позволило бы различать отдельные фазовые превращения по мере увеличения количества поглощенного водорода. РС-изотерма палладированных волокон демонстрирует повышенное значение давления поглощения водорода, что часто наблюдается в металлгидридных системах и, которое может быть связано с необходимостью преодоления энергетического барьера для инициирования первичного акта взаимодействия сплава с водородом.

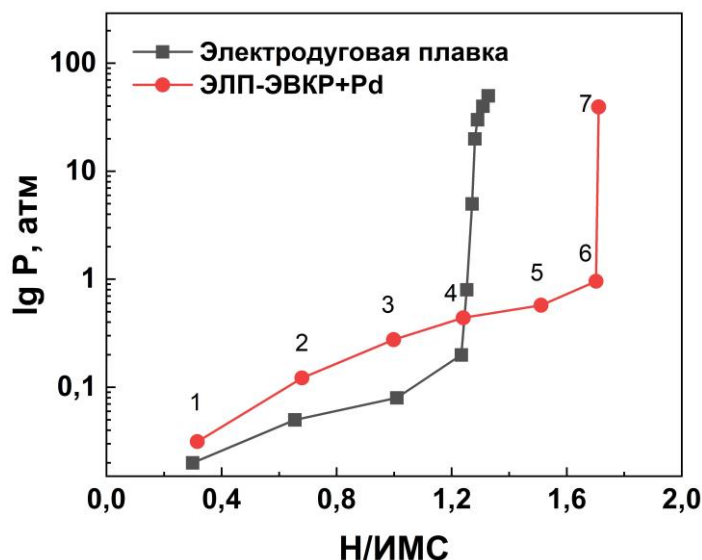


Рисунок 36 – РС изотерма МБК сплава $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$. Гидрирование 1 цикл при $T = 308$ К для волокон и 2 цикл при $T=295$ К для литого сплава

Согласно рентгеноструктурному анализу, сплав, полученный методом ЭЛП-ЭВКР, является однофазным (рисунок 37, а) с ОЦК-решеткой (таблица 13). Стоит отметить, что на получаемых дифрактограммах отсутствуют характерные для палладия пики, поскольку ее содержание, как было показано выше, очень мало. Каталитически активное палладиевое покрытие позволяет гидрировать исследуемый сплав при комнатной температуре без необходимости проводить процесс высокотемпературной активации. РСА продуктов гидрирования (таблица 13) выявил формирование одиночной фазы ГЦК гидроксида (пространственная группа $Fm\bar{3}m$). Таким образом наблюдается полное превращение кристаллической решетки из ОЦК в ГЦК без образования дополнительных фаз. Увеличение объема элементарной ячейки после образования гидроксида составило 30,2 %, что несколько выше по сравнению с литературными данными для похожих сплавов $TiVZrNbTa$ [147].

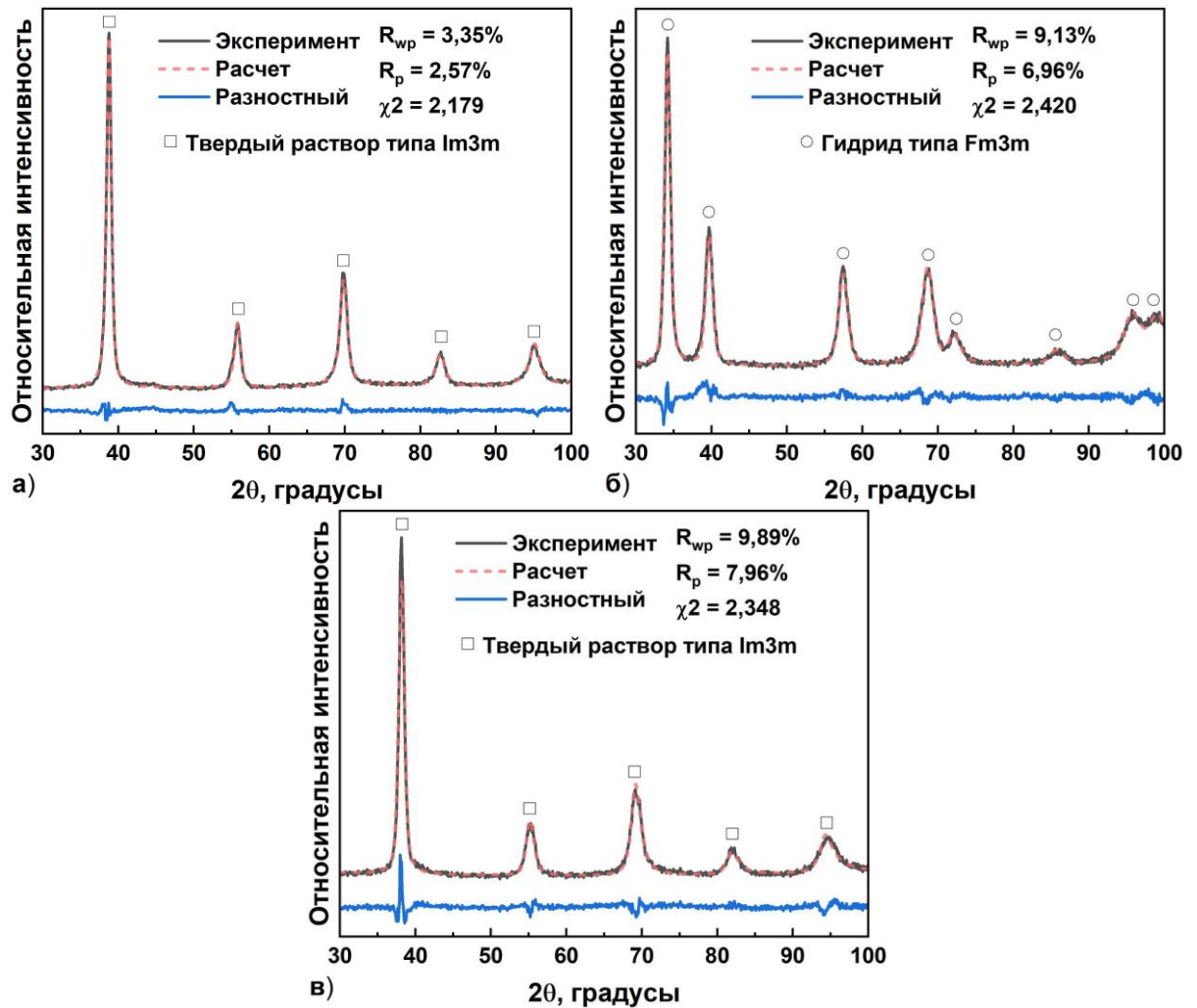


Рисунок 37 – Дифрактограммы волокон МБК сплава $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$: (а) исходный; (б) с Pd-покрытием после гидрирования и (д) дегидрирования

Таблица 14 – Фазовый состав и структурные параметры палладированного сплава $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$ и его гидридов

Образец	Состояние	Пространственная группа	Параметры решетки, нм	Объемная доля, %	Объем элементарной ячейки V , нм ³	$\Delta V/V_0$, %
Без Pd покрытия	Исходный	Im3m	$a = 0,3301 \pm 5$	100	$0,0359 \pm 3$	-
	Гидрид	Fm3m	$a = 0,4539 \pm 3$	100	$0,0935 \pm 2$	30,2
	Дегидрид	Im3m	$a = 0,3366 \pm 1$	100	$0,0366 \pm 6$	1,9
С Pd покрытием	Исходный	Im3m	$a = 0,3299 \pm 2$	100	$0,0359 \pm 1$	-
	Гидрид	Fm3m	$a = 0,4538 \pm 1$	10	$0,0935 \pm 1$	30,2
	Дегидрид	Im3m	$a = 0,3314 \pm 4$	100	$0,0364 \pm 2$	1,4

Как было показано ранее, дегидрирование такого сплава приводит к образованию исходной ОЦК структуре, но со слегка увеличенным параметром элементарной ячейки, свидетельствующим о наличии остаточного водорода с концентрацией около 0,1 Н/М.

Дегидрирование палладированного сплава в таких же условиях происходит аналогичным образом. Однако, в этом случае значение объемное расширение составляет 1,4 % и указывает на более полный процесс дегидрирования, благодаря определенному каталитическому эффекту палладия во время дегидрирования.

3.4 Исследование процесса гидрирования в сплаве $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$

Исследование процесса гидрирования МБК сплавов представляет собой интерес, поскольку с помощью рентгеновской дифракции фиксируется только исходная ОЦК фаза и продукт гидрирования в виде ГЦК фазы, отвечающей полному процессу гидрирования с образованием дигирида. Согласно литературному обзору, сплавы с ОЦК решеткой на начальных этапах гидрирования должны испытывать тетрагональное искажение кубической решетки из-за заполнения z-октаэдрических пор. Одноступенчатый обратимый переход от ОЦК-сплавов к ОЦТ/ГЦК-гидридам легко протекает для $TiZrNb$, $TiZrNbHf$, $TiVZrNb$, $TiVZrNbHf$, независимо от методов синтеза [237, 238]. Однако нет никакой очевидной корреляции между составом сплава и типом образующейся кристаллической решетки гидрида. В случае $TiZrNbHfTa$ образуется промежуточная фаза моногидрида ОЦТ, но только в процессе дегидрирования. Стоит отметить, что, согласно экспериментальным данным, приведенным в [78], как абсорбция, так и десорбция водорода в одном и том же МБК сплаве происходят в две стадии: ОЦК \leftrightarrow моногидрид ОЦТ \leftrightarrow дигидрид ГЦК. Авторы [86, 143] объясняют более сложный многостадийный процесс десорбции перераспределением атомов водорода из тетраэдрических пор в октаэдрические. Однако из-за экспериментальных трудностей информация о промежуточных состояниях при взаимодействии МБК сплава с водородом очень ограничена. Дополнительные надежные данные о фазовых превращениях в системах МБК- H_2 на различных стадиях гидрирования необходимы для понимания поведения водорода в многокомпонентных структурах и разработки передовых материалов для сфер, связанных с водородом. Для исследования процесса гидрирования в данной системе МБК сплавов был выбран сплав $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$, также легированный Pd. Толщина напыленного слоя, как и в вышеописанном случае, составила 240 нм, что также соответствует массовой доли палладия в образце меньше 1 %. Поскольку реакция гидрирования протекает медленно, это позволяет проводить РСА при достижении определенной концентрации водорода в сплаве.

Согласно данным РСА (рисунок 38, а), сплав $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$, покрытый палладием, является однофазным с ОЦК решеткой (пространственная группа $Im\bar{3}m$). Стоит отметить, что фаза палладия также не обнаруживается из-за ее очень малой концентрации. Параметр элементарной ячейки составляет 0,3328 нм; это согласуется со значением, ранее указанным в [162]. Взаимодействия сплава с водородом происходит при комнатной температуре ($T = 308$ К), а максимальная массовая доля поглощённого водорода составляет 1,76 % [236]. Ступенчатое гидрирование (рисунок 38, а-в) на начальных стадиях сохраняет однофазное состояние твердого раствора водорода в сплаве с ОЦК кристаллической решеткой (пространственная группа такая же, как в исходном состоянии), а период решетки увеличивается вместе с увеличением содержания водорода в этой фазе (таблица 15) [236]. Анализ следующего этапа гидрирования (концентрация водорода равна 0,46 Н/М) выявил образование небольшого количества (около 10 %) вторичной ГЦК фазы с пространственной группой $Fm\bar{3}m$, который можно охарактеризовать дигидридом. Значение параметра решетки дигидрида составило 0,4465 нм ($\Delta V/V_0 = 20,8\%$) и близко к типичным значениям продукта гидрирования схожих МБК сплавов [147, 236]. Когда степень гидрирования достигает 1,2 Н/М, наблюдается равное содержание фаз ОЦК твердого раствора и ГЦК дигидрида, причем обе фазы обладают большими значениями периодов решетки (таблица 15) по сравнению с предыдущим этапом гидрирования. Такие изменения соотношения фаз и их периодов свидетельствуют о неравновесном протекании реакции первичного гидрирования, которое характерно для многих металлгидридных систем. Процесс гидрирования можно считать завершенным, когда формируется однофазное состояние с фазой ГЦК дигидрида, период решетки которого равен 0,4558 нм ($\Delta V/V_0 = 28,5\%$) и который отвечает наибольшему количеству растворенного водорода в решетке МБК сплава [236].

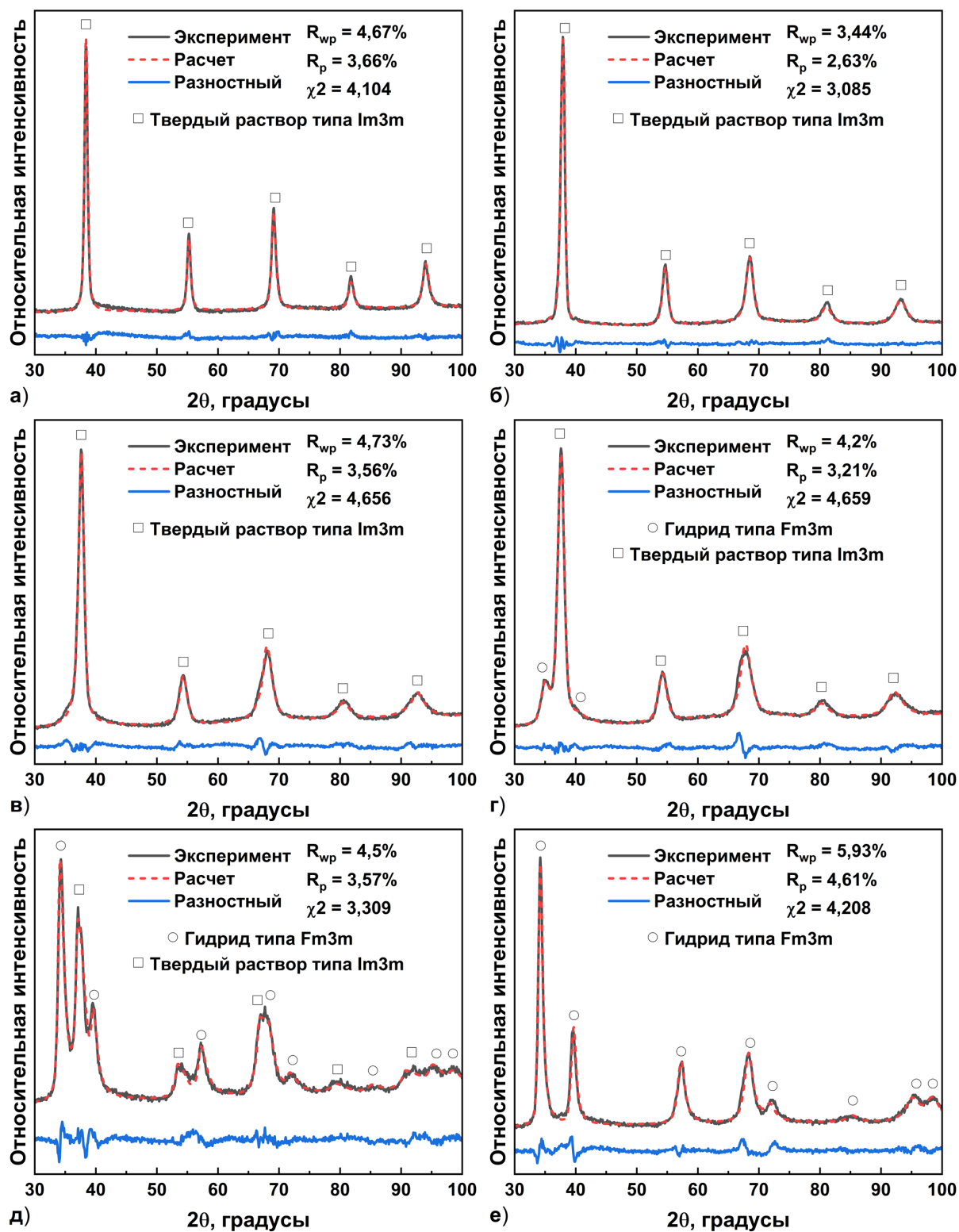


Рисунок 38 – Дифрактограммы ЭЛП-ЭВКР сплава $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$ на различных стадия цикла гидрирования: а) Н/ИМС = 0, б) Н/ИМС = 0,17, в) Н/ИМС = 0,37, г) Н/ИМС = 0,46, д) Н/ИМС = 1,2, е) Н/ИМС = 1,76

Таблица 15 – Фазовый состав и структурные параметры сплава $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$ и его гидридов

Степень гидрирования, Н/М	Пространственная группа	Параметры решетки, нм	Объемная доля, %	Объем элементарной ячейки V , нм ³	$\Delta V/V_0$, %
0	$Im\bar{3}m$	$a = 0,3328 \pm 3$	100	0,0369	-
0,17	$Im\bar{3}m$	$a = 0,3353 \pm 1$	100	0,0377	2,2
0,37	$Im\bar{3}m$	$a = 0,3366 \pm 1$	100	0,0381	3,5
0,46	$Im\bar{3}m$	$a = 0,3379 \pm 1$	90	0,0386	4,7
	$Fm\bar{3}m$	$a = 0,4465 \pm 1$	10	0,0890	20,8
1,2	$Im\bar{3}m$	$a=0,3421 \pm 1$	45	0,0400	8,6
	$Fm\bar{3}m$	$a=0,4560 \pm 1$	55	0,0948	28,6
1,76	$Fm\bar{3}m$	$a=0,4558 \pm 1$	100	0,0947	28,5
1,5 (дегидрирование 308 К)	$Fm\bar{3}m$	$a = 0,4519 \pm 1$	100	0,0923	25,1
0,9 (дегидрирование 493 К)	$I4/mmm$	$a = 0,3374 \pm 1$ $c = 0,3713 \pm 1$	100	0,0423	14,5
0,1 (дегидрирование 673 К)	$Im\bar{3}m$	$a = 0,3341 \pm 1$	100	0,0373	1,1

Анализ калориметрического исследования взаимодействия палладированных волокон с водородом (рисунок 39) вместе с РСА выявил наличие двух, накладывающихся друг на друга, пиков, отвечающих за образование ОЦК твердого раствора водорода и перехода из этого твердого раствора в фазу ГЦК дигидрида, соответственно [236]. Экспериментально полученное значение энтальпии ($\Delta H = - 110$ кДж/моль H_2) процесса гидрирования несколько отличаются от литературных значений, рассчитанных по уравнению Вант-Гоффа для близких по составу сплавов [142, 144, 236]. Это расхождение можно объяснить различием в методике расчета, которое учитывает только участок, которые отвечает за фазовый переход. Такой расчет не содержит информацию о вкладе образования ОЦК твердого раствора водорода, значения энтальпии которого, исходя из полученных данных (рисунок 39, оранжевая кривая), составляет минус 145 кДж/моль H_2 [236]. Вклад перехода из ОЦК твердого раствора в ГЦК фазу был оценен как минус 70 кДж/моль H_2 . Значения с помощью уравнения Вант-Гоффа были подтверждены с помощью калориметрического титрования (рисунок 40, а) [236]. Более того, было обнаружено уменьшение значения удельной энтальпии на заключительном этапе реакции

(степень гидрирования больше 1,5 Н/М), которое можно связать с дополнительной сорбцией водорода в ГЦК фазе дигидрида [236]. Оно дает поглощение водорода 0,3 Н/М, что, по-видимому, соответствует превращению ГЦК_(Н/М=1,5) → ГЦК_(Н/М=1,8) с наименьшим тепловым эффектом в 20-30 кДж/моль H₂ (рисунок 40, б). Полученные значения совпадают со значениями, полученными калориметрически титрованием (рисунок 40, а) [236].

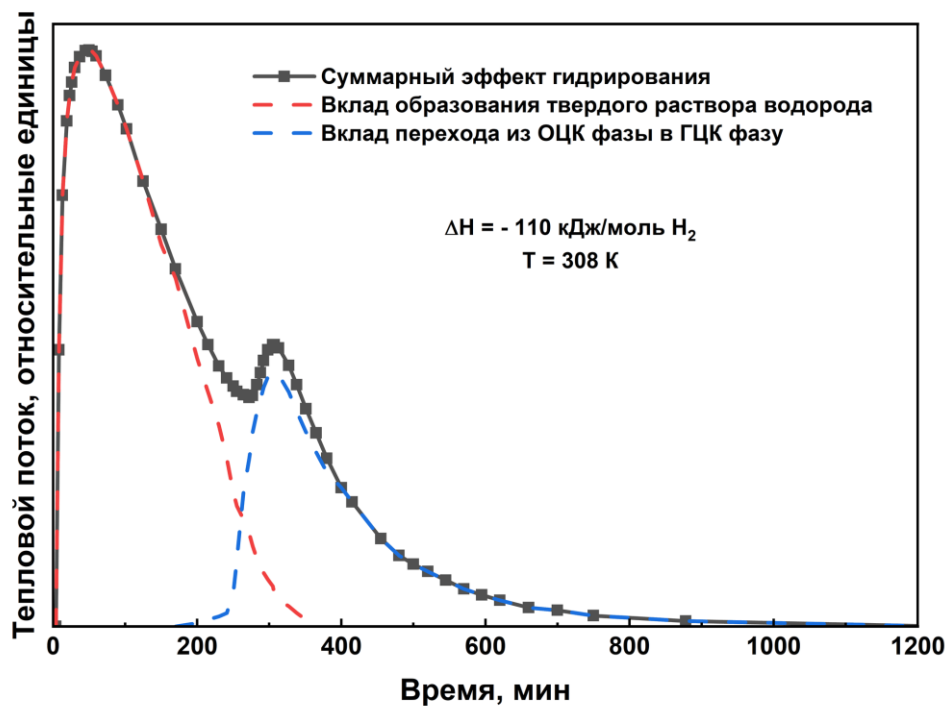


Рисунок 39 – Кривая тепловыделения первичного гидрирования для палладированных волокон МБК сплава Ti₂₅Zr₂₅V₁₅Nb₁₅Ta₂₀ [236]

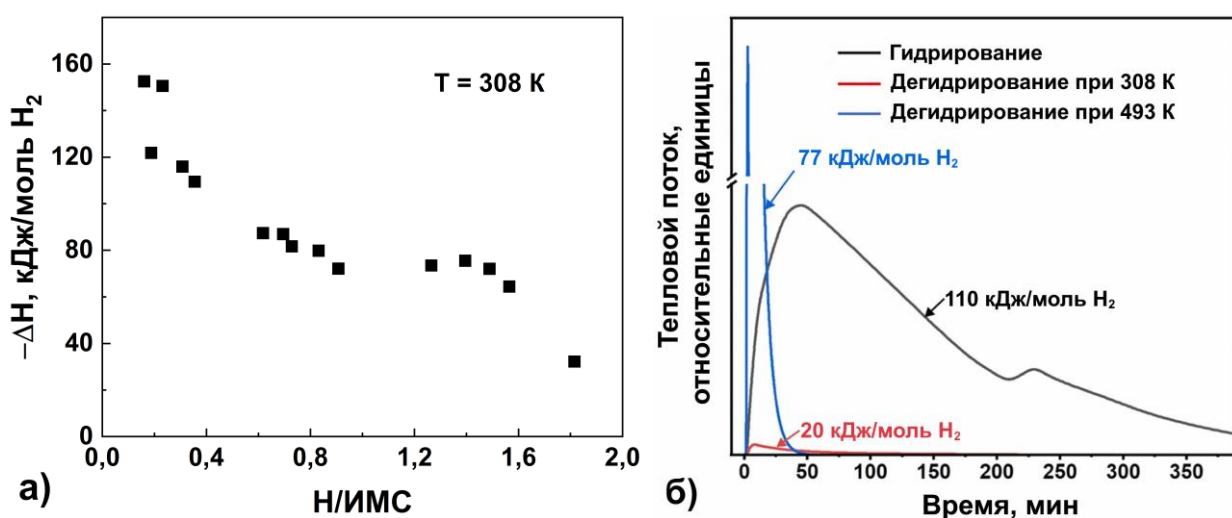


Рисунок 40 – Дифференциальная молярная энтальпия (а) и кривые тепловыделения сорбции водорода (б) волокнами палладированного МБК сплава Ti₂₅Zr₂₅V₁₅Nb₁₅Ta₂₀ в процессе гидрирования [236]

Помимо исследования процесса поэтапного гидрирования, также было исследовано влияние температуры дегидрирования (308, 493 и 673 К) (рисунок 41, а-в). Как было показано выше, полная десорбция водорода в этих сплавах затруднена из-за высокой термической стабильности твердого раствора в области низких концентраций водорода как с термодинамической, так и с кинетической точек зрения [236].

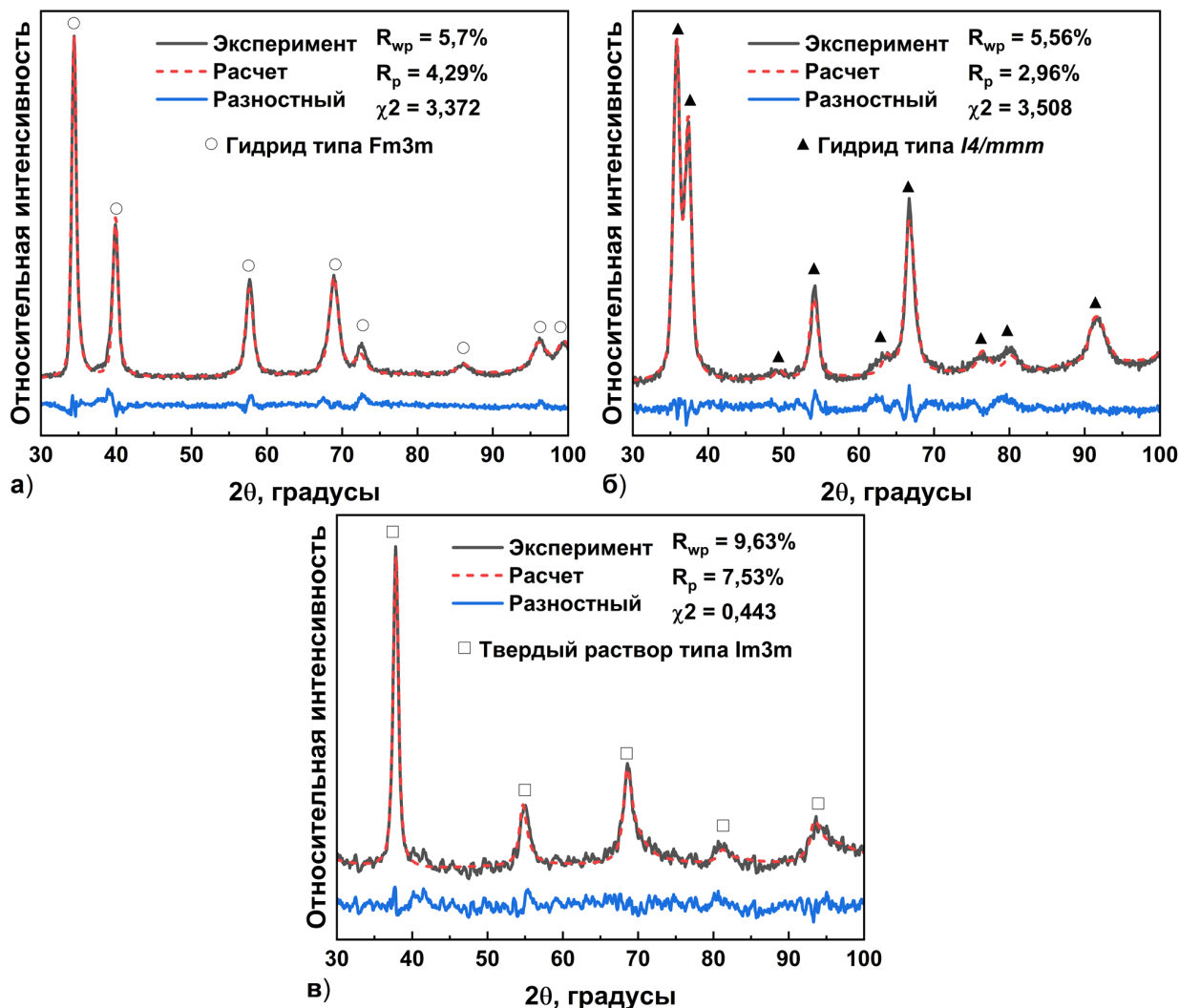


Рисунок 41 – Дифрактограммы ЭЛП-ЭВКР сплава $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$ на различных стадия дегидрирования: а) $T = 308$ К, Н/ИМС = 1,5, б) $T = 493$ К, Н/ИМС = 0,9, в) $T = 673$ К, Н/ИМС = 0,1

В этой связи низкотемпературное дегидрирование при температуре 308 К (рисунок 41, а) приводит к незначительному снижению параметра решетки ГЦК дигидрида (с 0,4558 нм до 0,4519 нм) без изменение структурного состояния, что соответствует десорбции из сплава малого количества водорода [236]. При повышении температуры дегидрирования до 493 К (рисунок 41, б) с помощью РСА (таблица 15) было выявлено формирование ОЦТ фазы моногидрида с пространственной группой $I4/mmm$ ($a = 0,3374$ нм,

$c = 0,3713$ нм, $c/a = 1,1$) вместо ожидаемой ОЦК фазы твердого раствора водорода в сплаве. Относительное объемное расширение элементарной ячейки данной промежуточной фазы составило 14,5 %, значение которого хорошо коррелирует с литературными данными о моногидриде в близких по составу МБК сплавах [238]. С помощью проведенного ранее калориметрического исследования (острый пик на рисунке 44, б) были оценены тепловой эффект ОЦТ \rightarrow ГЦК перехода ($\Delta H = 77$ кДж/моль H_2) и концентрация водорода в ОЦТ гидриде (0,9 Н/М). Оцененное количество водорода в моногидриде также хорошо коррелирует с литературными данными [238]. Высокотемпературное дегидрирование (при 673 К) приводит к трансформации ГЦК дигирида в ОЦК фазу схожую с исходным твердым раствором (рисунок 44, в) [236]. Период решетки ОЦК фазы после дегидрирования составил 0,3341 нм, что несколько больше периода исходного твердого раствора ($a = 0,3328$ нм). Такое небольшое увеличение периода решетки ($\Delta V/V_0 = 1,1$ %) подтверждает наличие малого количества остаточного водорода, которое можно оценить как 0,1 Н/М [236].

Таким образом, было выявлено, что прямая реакция при комнатной температуре при первом гидрировании и обратная реакция при высокотемпературном дегидрировании протекают разными путями [236]. Примечательно, что ОЦК твердый раствор водорода и ОЦТ моногидрид содержат одинаковое количество водорода около 0,9 Н/М вместе с близкими значениями теплот (73-77 кДж/моль H_2) фазовых превращений этих фаз в дигидрид [236].

3.5 Выводы по 3 главе

В данной главе проведены исследования шести- и пятикомпонентных МБК сплавов системы Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf. Установлено, что метод ЭВКР обеспечивает максимальную устойчивость сплавов к сегрегации в процессе гидрирования благодаря сочетанию упорядоченной кристаллической структуры и минимальной зеренной ликвации. Выявлено, что сплавы, полученные всеми использованными методами, не взаимодействуют с водородом при комнатной температуре и нуждаются в активации (высокотемпературном отжиге при 473-673 К), которая способствует разрушению оксидной пленки. Модификация поверхности тонким слоем каталитически активного палладия позволят исключить необходимость проводить активацию сплавов и позволяет реализовать полное гидрирование при комнатной температуре. Такое гидрирование

позволило провести поэтапное исследование взаимодействия водорода и определить тепловые эффекты разных стадий этого процесса в системе. Выявлено образование ОЦТ фазы в процессе дегидрирования при повышенной температуре, и впервые показано, что температура является фактором, определяющим путь прямой и обратной реакции.

4 Исследование сплавов на основе интерметаллических соединений LaNi₅ и TiFe

4.1 Сплавы на основе интерметаллического соединения LaNi₅

Стехиометрия полученных сплав на основе ИМС была определена с ЭДС (таблица 16). Измерения проводились в 3 отдельных точках. Результаты показывают, что химический состав всех образцов является стехиометрическим и соответствует заданным значениям.

Таблица 16 – Химический состав сплава LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1} в % атомных долей

Время МА, мин	La	Ni	Co	Mn
1	16,0	41,3	39,7	2,3
2	16,6	41,7	40,0	1,7
3	16,7	41,1	40,2	2,0

Морфология частиц образцов изменяется в процессе механической активации и гидрирования для всех исследованных сплавов (Рисунок 42). Отчетливо видно разрушение больших частиц после гидрирования сплава. Даже кратковременного измельчения в планетарной мельнице приводит к образованию мелких частиц. Более длительная обработка и последующее гидрирование приводят к увеличению фракции мелкодисперсного порошка снижая среднюю размера частиц со 100 мкм до 10 мкм.

Рентгеноструктурный анализ (таблица 17, рисунок 43) выявил однофазное состояние в сплавах LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1} с формирующейся структурой LaNi₅ (пространственная группа R $\bar{6}$ /mmm) в исходном состоянии без образования дополнительных фаз. По сравнению с чистым LaNi₅ параметры элементарной ячейки естественным образом увеличиваются при частичном замещении никеля на Co и Mn (таблица 17), поскольку их радиусы равны 0,124, 0,125 и 0,127 нм соответственно. Механоактивационная обработка не влияет на фазовый состав образцов, но приводит к уширению дифракционных пиков и увеличению параметров элементарной ячейки. Первое связано с измельчением частиц порошка (размера ОКР) и возрастанию микронапряжений, а второе скорее всего связано с заполнением пустот атомами кислорода. Гидрирование сплавов приводит к формированию однофазного гидрида LaNi₅H_{6-x} (пространственная группа R $\bar{3}$ m) независимо от наличия и времени обработки. Уменьшение объема элементарной ячейки в процессе МА приводит к снижению ёмкости

по водороду, что подтверждается исследованием водородсорбционных свойств, описанным ниже.

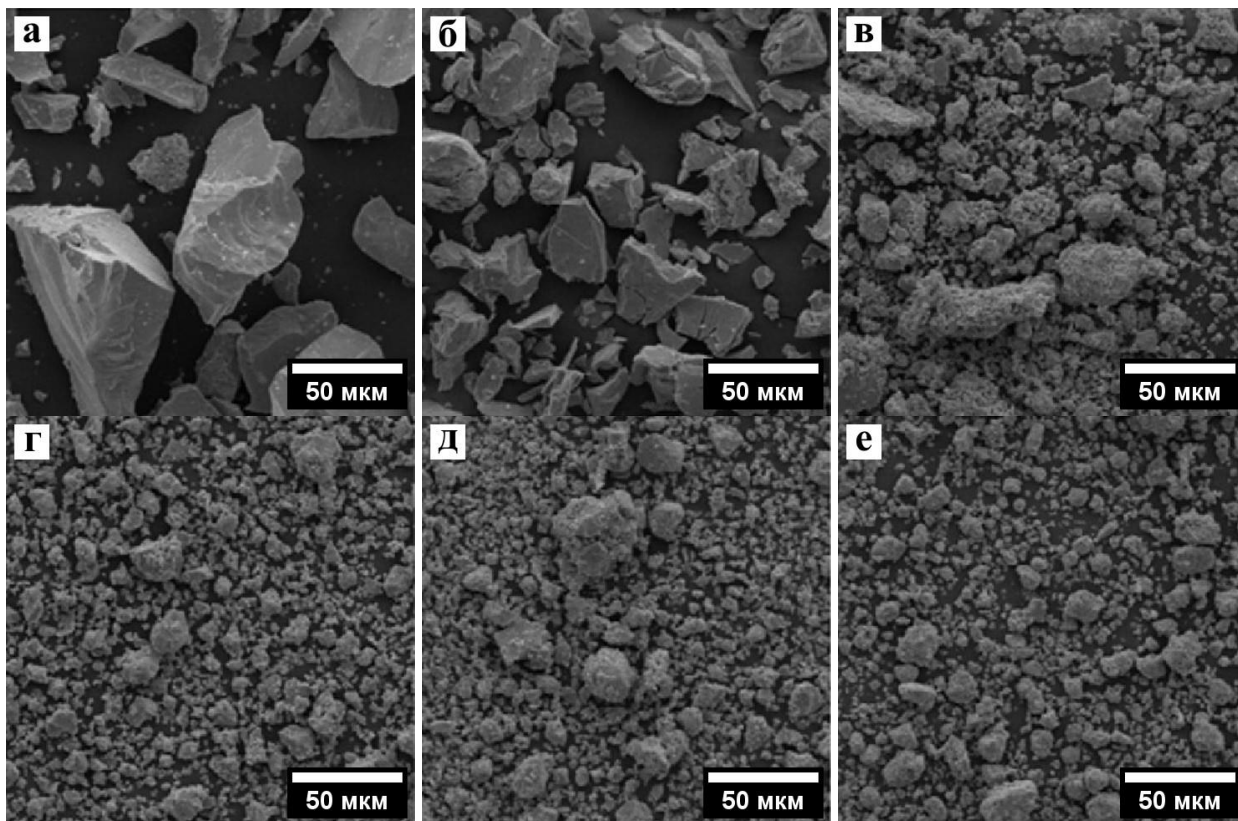


Рисунок 42 – СЭМ изображение порошка сплав $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Mn}_{0.1}$: исходный до (а) и после (г) гидрирования, 1 минута МА до (б) и после (д) гидрирования, 3 минуты МА до (в) и после (е) гидрирования

Исследования водородсорбционных свойств показали уменьшение длины плато и общей максимальной емкости сплавов от времени механоактивации (рисунок 44). Такой эффект, появляющийся в процессе МА, неоднократно отмечался в других работах [187, 239]. Это можно связать с присутствием остаточного кислорода, атомы которого в процессе синтеза адсорбируются на поверхности порошка, занимая позиции, предпочтительные для атомов водорода. Более того, сплав $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Mn}_{0.1}$ формирует кристаллическую решетку с большим объемом нежели другие похожие сплавы [239], тем самым обладая увеличенным размером пор, которые может занять кислород.

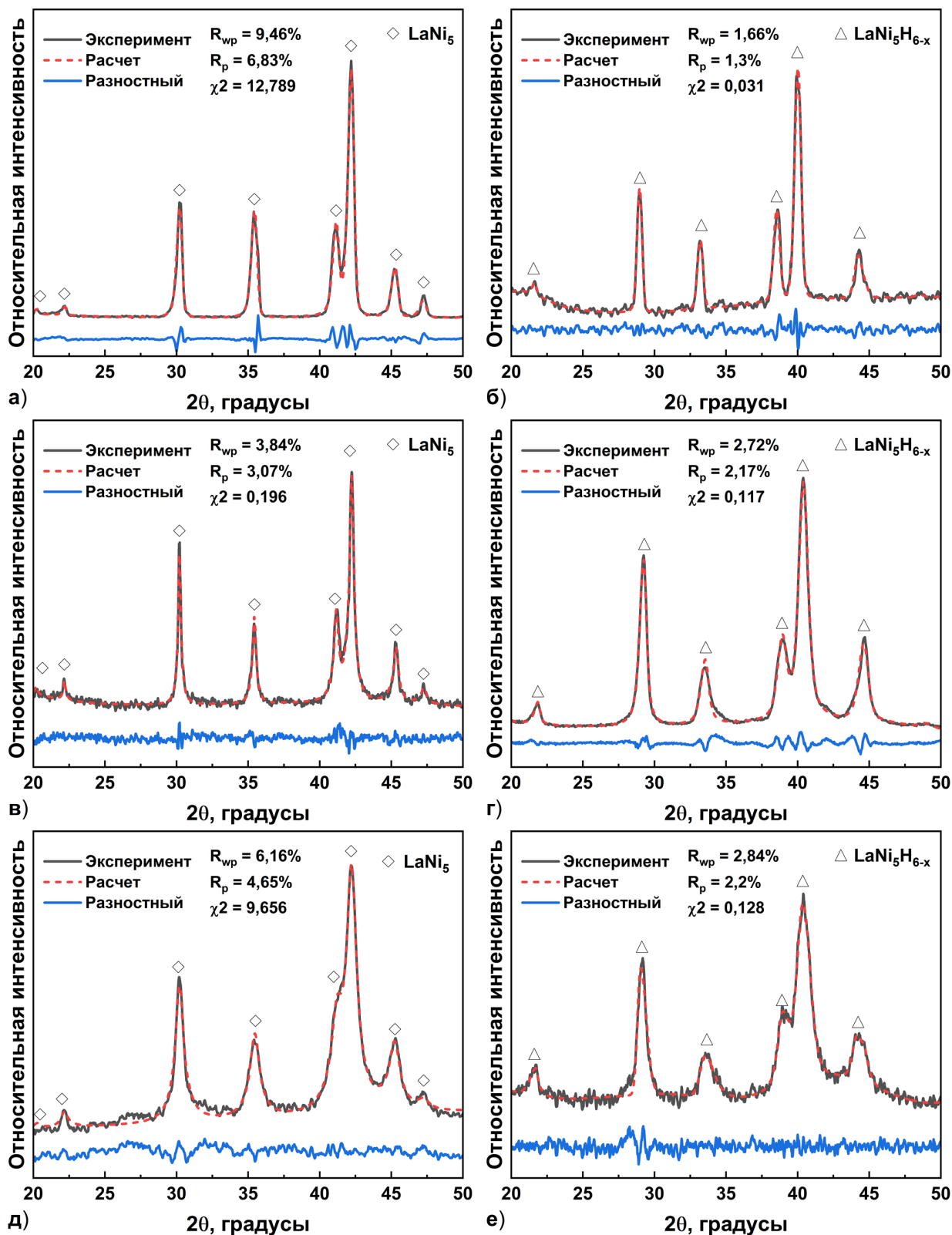
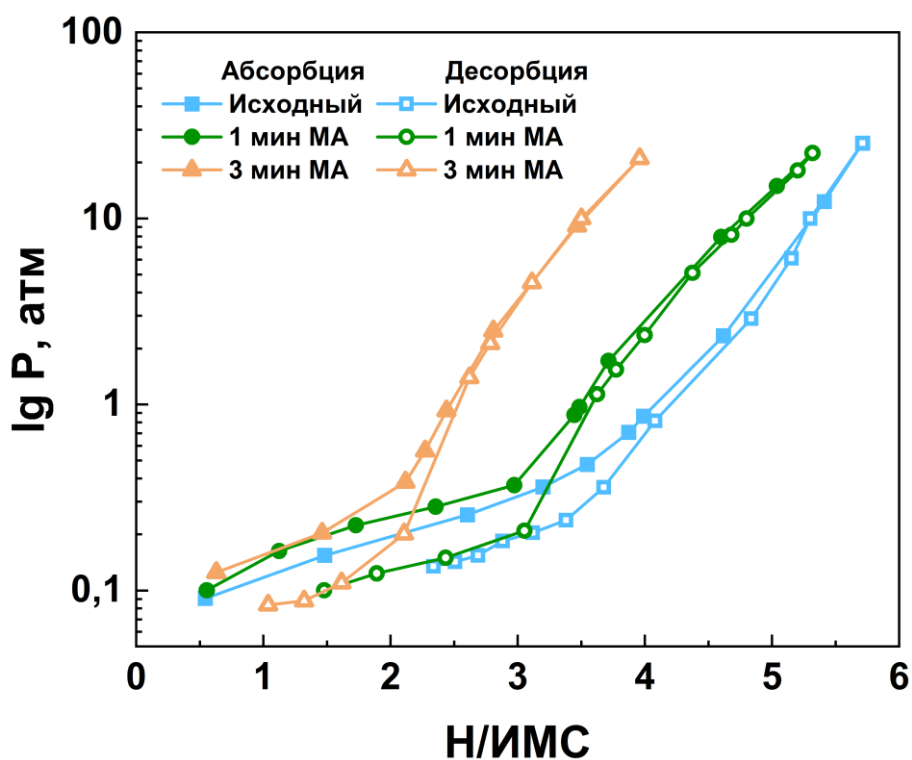


Рисунок 43 – Дифрактограммы исследуемого сплава $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Mn}_{0.1}$: а) исходный сплав, б) то же после гидрирования, в) МА 1 мин, г) МА 1 мин и гидрирование, д) МА 3 мин, е) МА 3 мин и гидрирование [60]

Таблица 17 – Параметры кристаллической структуры сплава $\text{LaNi}_{2,5}\text{Co}_{2,4}\text{Mn}_{0,1}$ и его гидроксида

Состояние	Время МА, мин	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, нм	V , нм ³	$\Delta V/V_0$, %	ОКР, нм	ε , %
Исходное	0	P6/mmm	$a = 0,5054 \pm 4$ $c = 0,3994 \pm 3$	0,0884	-	80	0,02
	1		$a = 0,5057 \pm 2$ $c = 0,3998 \pm 2$	0,0885	-	20	0,16
	3		$a = 0,5059 \pm 1$ $c = 0,4007 \pm 1$	0,0888	-	10	0,28
Гидрирование	0	P3 _{1m}	$a = 0,5384 \pm 2$ $c = 0,4088 \pm 2$	0,1026	15,9	30	0,48
	1		$a = 0,5329 \pm 1$ $c = 0,4059 \pm 1$	0,0998	12,9	15	0,43
	3		$a = 0,5307 \pm 1$ $c = 0,4083 \pm 1$	0,0996	12,1	10	0,59

Рисунок 44 – P-C-изотерма порошка $\text{LaNi}_{2,5}\text{Co}_{2,4}\text{Mn}_{0,1}$ после механоактивации, $T = 298 \text{ K}$

4.2 Сплавы на основе интерметаллического соединения TiFe

После выплавки сплавов составов $\text{TiFe}_{0,92}\text{Cr}_{0,08}$ и $\text{TiFe}_{0,9}\text{Cr}_{0,08}\text{S}_{0,02}$ в электродуговой печи РСА демонстрирует образование двухфазных сплавов (рисунок 45, а, б), основной фазой (80 %) которых была идентифицирована как TiFe (пространственная группа $R\bar{m}3m$). Согласно ЭДС анализу (таблица 18 и рисунок 46), он относится к $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Cr})$ с концентрацией хрома, близкой к 2 % в атомных долях. Вторичная фаза (20 % массовой доли) кристаллизуется в структурном типе фазы Лавеса с пространственной группой $R\bar{6}_3/mmc$ и может быть описана в виде $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Cr})_{2-x}$ с содержанием Cr, близким к 7 % в атомных долях. Параметры кристаллической решетки фазы типа TiFe составляли $a=0,2987$ нм для хромсодержащего сплава и $a=0,2980$ нм для серосодержащего сплава. Эти значения несколько выше, чем у индивидуального ИМС TiFe, и согласуются с большим атомным радиусом хрома ($R_{\text{Cr}} = 0,130$ нм) в качестве заместителя железа ($R_{\text{Fe}} = 0,126$ нм) [131]. Стоит отметить, что в серосодержащем сплаве, сера в основном расположена вдоль границ зерен (рисунок 47) в виде соединения титана, которое не обнаруживается с помощью рентгенографии из-за низкой концентрации этой фазы.

Как было показано в работах [123, 132, 133] образование хромсодержащей фазы Лавеса, распределенной вдоль матрицы TiFe, улучшает кинетику сорбции водорода: она действует как катализатор и способствует проникновению водорода в образец на большую глубину. Распределение серы в сплаве аналогично описанному ранее в работе [118], и это также должно улучшить кинетику сорбции водорода вместе с циклической стабильностью.

Сплавы $\text{TiFe}_{0,92}\text{Cr}_{0,08}$ и $\text{TiFe}_{0,9}\text{Cr}_{0,08}\text{S}_{0,02}$ взаимодействовали с водородом при комнатной температуре без высокотемпературной активации, обладая максимальной емкостью в 1,9 % и 1,3 % массовой доли H_2 , соответственно (рисунок 48). Вероятно, это связано с атомами серы, которые занимают некоторые междоузлия в решетке TiFe и, таким образом, блокируют их для атомов водорода. На рисунке 48 показано, что равновесное давление водорода $\alpha+\beta$ для обоих сплавов уменьшилось по сравнению с чистым TiFe. Более того, этот эффект более выражен для хромсодержащего сплава нежели серосодержащего.

Взаимодействие с водородом без предварительной высокотемпературной активации можно объяснить образованием сегрегационных участков фазы Лавеса $\text{Ti}(\text{FeCr})_{2-x}$ на поверхности сплавов, служащих катализатором. [123, 132, 133]. Во время гидрирования (рисунок 48, в,г) в хром- и серосодержащих сплавах фаза $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Cr})$ превращается в β -гидрид (объемное расширение 13,5 % и 14,9 %, соответственно) с пространственной группой $P222_1$ и γ -гидрид (объемное расширение 17,2 % и 18 %, соответственно) с пространственной

группой $Cm\bar{m}$. Объемы элементарных ячеек β - и γ -гидридов в обоих сплавах был несколько больше (таблица 18), чем в чистом сплаве TiFe, [240] вероятно, из-за присутствия Cr и S в качестве легирующих элементов.

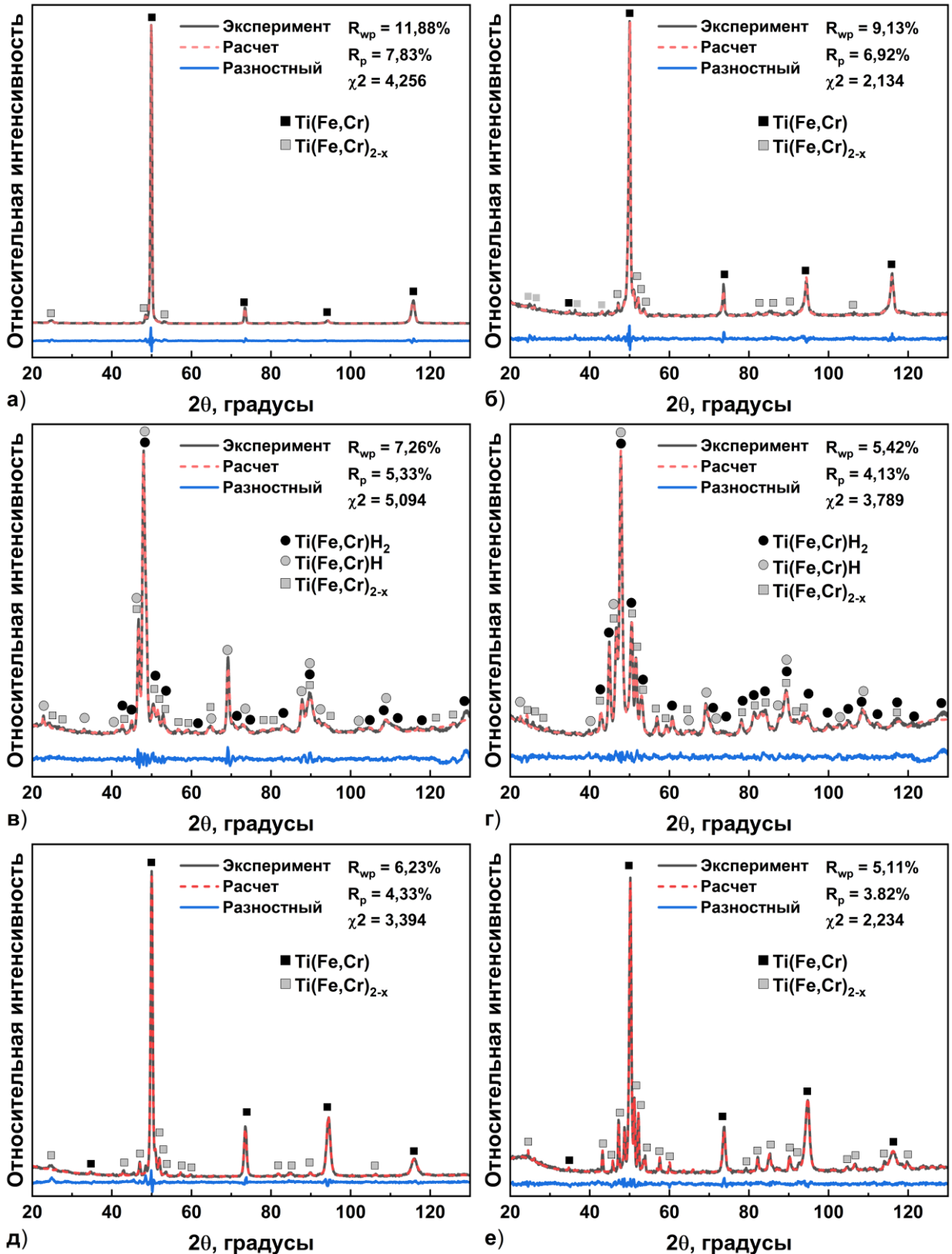


Рисунок 45 – Дифрактограммы сплавов TiFe-Cr и TiFe-Cr,S в исходном состоянии (а,б), после гидрирования (в,г) и дегидрирования (д,е), соответственно

Таблица 18 – Химический состав основных фаз в исследуемых сплавах, в % атомных долей

Сплав	Ti(Fe,Cr)				Ti(Fe,Cr) ₂			
	Ti	Fe	Cr	S	Ti	Fe	Cr	S
TiFe-Cr	51,1	46,1	2,8	-	41,0	52,3	6,7	-
TiFe-Cr,S	52,2	41,9	2,8	3,1	40,6	52,8	6,6	0

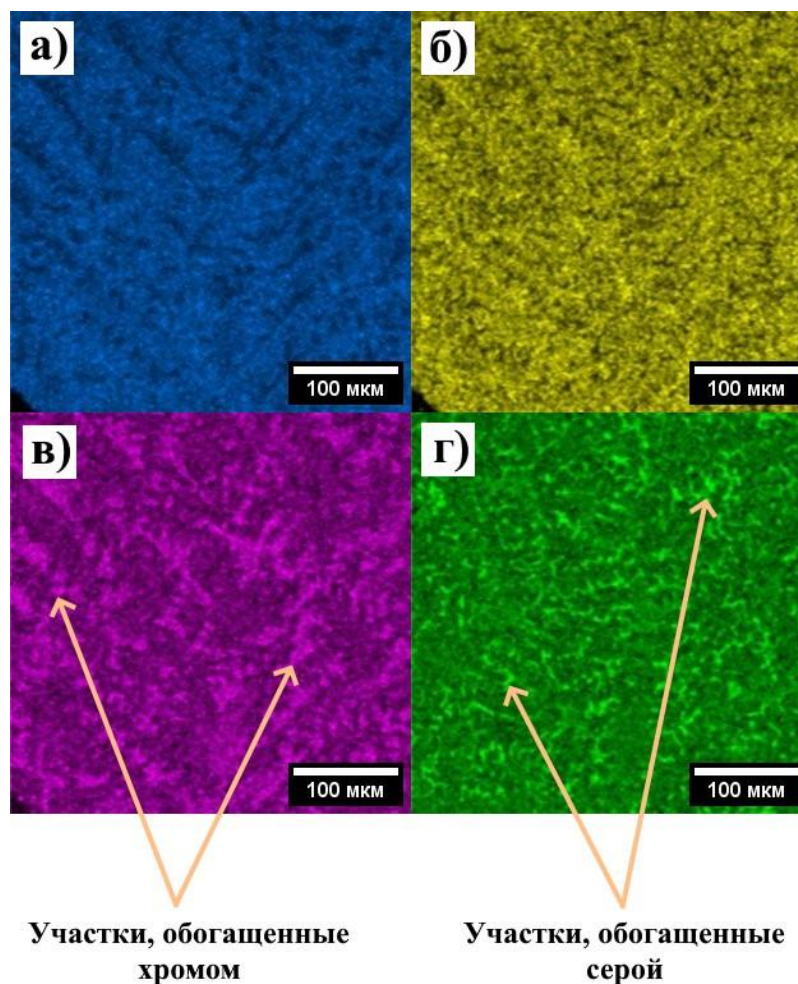


Рисунок 46 – Карта распределения элементов в сплаве TiFe-Cr,S: а) Ti, б) Fe, в) Cr, г) S

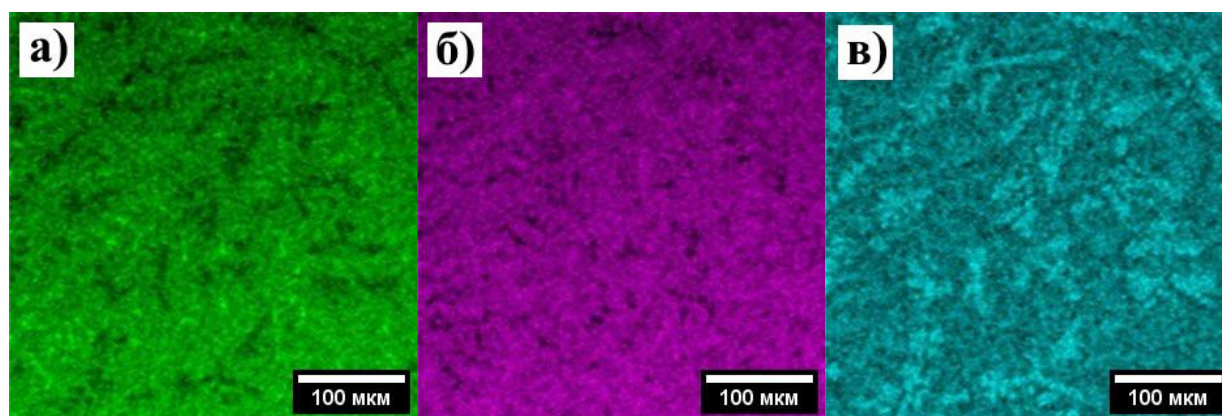


Рисунок 47 – Карта распределения элементов в сплаве TiFe-Cr: а) Ti, б) Fe, в) Cr

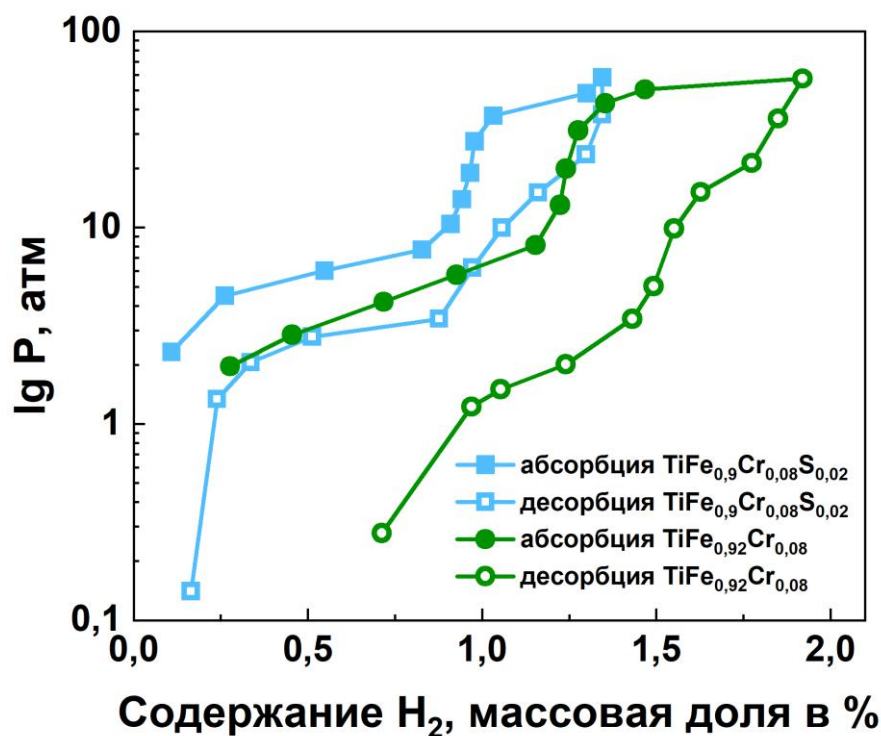


Рисунок 48 – Р-С-изотермы для сплавов $\text{TiFe}_{0,92}\text{Cr}_{0,08}$ и $\text{TiFe}_{0,9}\text{Cr}_{0,08}\text{S}_{0,02}$ при температуре 308 К [60]

Для фазы Лавеса наблюдается только твердый раствор с небольшим количеством растворенного водорода (объемное расширение 3,2 %) [60]. Скорее всего, было зафиксировано состояние после частичной десорбции водорода из твердого раствора в фазе Лавеса, которое связано с частичным разложением его гидроксида в процессе подготовки образцов к рентгеновскому дифракционному анализу [60]. Учитывая, что данная фаза каталитически активна, то такие участки облегчают диссоциацию и рекомбинацию молекулярного водорода, а также препятствует полной пассивации поверхности гидроксида.

Дегидрирование (рисунок 8, д, е) приводит к образованию исходных фаз $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Cr})$ (объемное расширение 0,2 %) и $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Cr})_{2-x}$ (объемное расширение 1,5 % и 0,2 %, соответственно) со слегка увеличенным периодом решетки. Несмотря на то, что не проводилось отдельное исследование циклической стабильности рассматриваемых сплавов, каждый образец был подвергнут по меньшей мере 10 циклам гидрирования-дегидрирования, в ходе которых не наблюдалось заметных изменений в водородсорбционных свойствах. Возможно, это обусловлено присутствием серосодержащих включений (Ti_2S) по границам зерен [59, 118], предотвращающих измельчение сплава, а также повышающих устойчивость к окислению поверхности.

Метод прямого экспериментального определения теплового эффекта поглощения/десорбции водорода (рисунки 49) позволяет получить гораздо более точные

значения дифференциальной молярной энтальпии, ΔH процессов, протекающих в системе, по сравнению с полученными с использованием уравнения Вант-Гоффа, используемого в основном в методе РСТ.

Таблица 19 – Фазовый состав и параметры структуры сплавов на основе сплава TiFe и их гидридов

Состав	Состояние	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, нм**	Содержание фазы, %**	V, нм ³	$\Delta V/V_0$, %
TiFe [2]	Исходное	Pm3m	a=0,2976	100	0,0264	-
	Гидрид	P222 ₁	a=0,2956 b=0,4543 c=0,4388	100*	0,0589	11,6
		Cmmm	a=0,7029 b=0,6233 c=0,2835	100*	0,1242	17,6
TiFe-Cr	Исходное	Pm3m	a=0,2987 ± 3	80	0,0267	-
		P6 ₃ /mmc	a=0,4855 ± 8 c=0,7877 ± 9	20	0,1608	-
	Гидрид	P222 ₁	a=0,3055 ± 1 b=0,4508 ± 2 c=0,4401 ± 2	70	0,0606	13,5
		Cmmm	a=0,7047 ± 4 b=0,6265 ± 4 c=0,2835 ± 2	10	0,1252	17,2
		P6 ₃ /mmc	a=0,4924 ± 8 c=0,8054 ± 8	20	0,1643	2,2
	Дегидрид	Pm3m	a=0,2989 ± 3	80	0,0267	0,2
		P6 ₃ /mmc	a=0,4875 ± 8 c=0,7926 ± 9	20	0,1632	1,5
	TiFe-Cr,S	Исходное	Pm3m	a=0,2980 ± 2	80	0,0265
P6 ₃ /mmc			a=0,4853 ± 4 c=0,7918 ± 8	20	0,1615	-
Гидрид		P222 ₁	a=0,3081 ± 2 b=0,4509 ± 3 c=0,4397 ± 2	50	0,0609	14,9
		Cmmm	a=0,7060 ± 3 b=0,6244 ± 4 c=0,2838 ± 3	30	0,1251	18
		P6 ₃ /mmc	a=0,4903 ± 8 c=0,8006 ± 4	20	0,1667	3,2
Дегидрид		Pm3m	a=0,2982 ± 2	80	0,0266	0,2
		P6 ₃ /mmc	a=0,4856 ± 1 c=0,7926 ± 2	20	0,1618	0,2

Примечания: * 100% образуется либо моногидрид, либо дигидрид.

** Все погрешности относятся к последней цифре значения

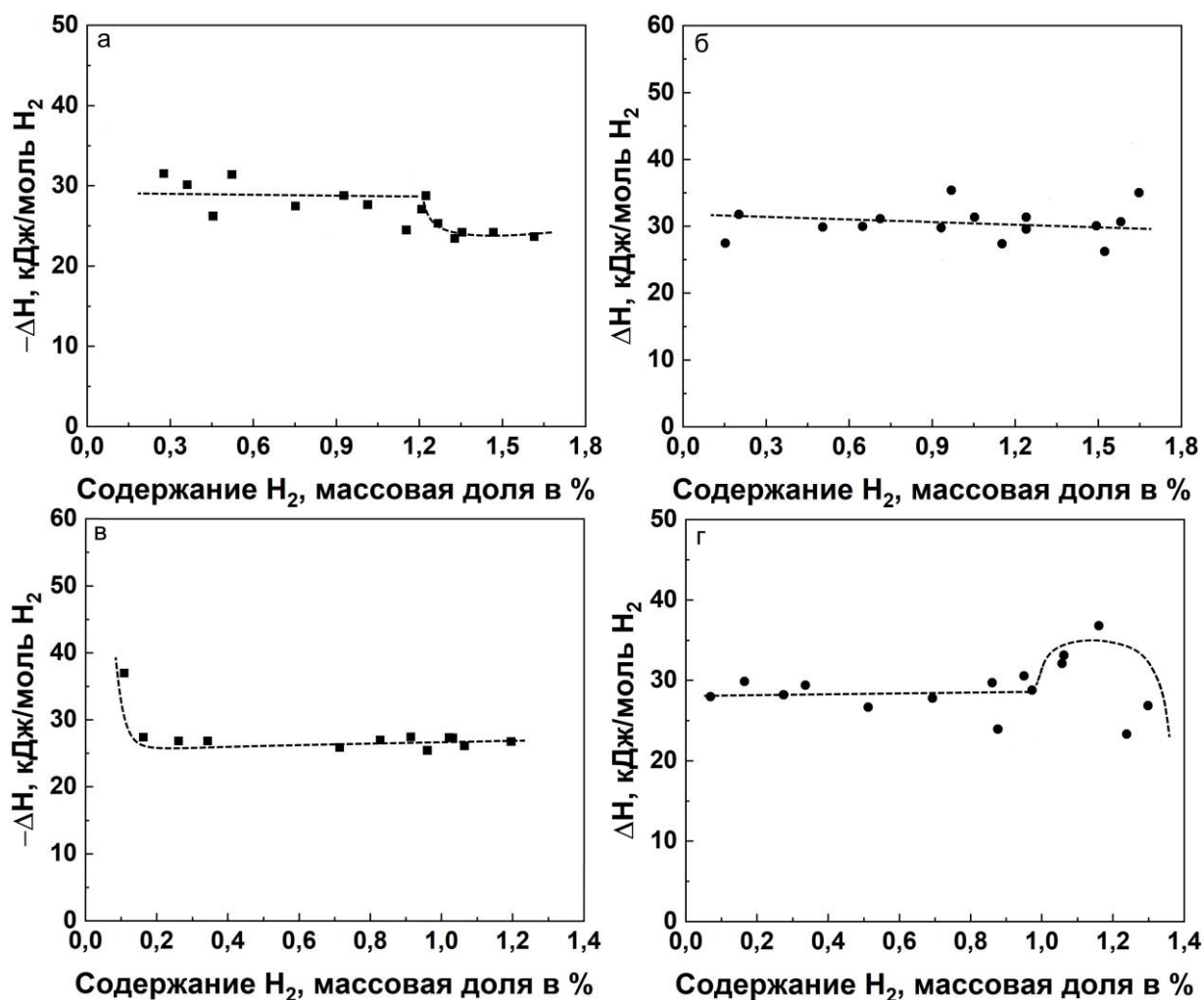


Рисунок 49 – Зависимость дифференциальной молярной энтальпии поглощения (а,в) и десорбции (б,г) от содержания водорода в сплавах TiFe_{0,92}Cr_{0,08} и TiFe_{0,9}Cr_{0,08}S_{0,02} соответственно при температуре 308 К

Метод калориметрического титрования характеризует исследуемую систему в каждой точке РС-изотермы. Значения теплоты реакции строго зависят от содержания водорода в гидриде. Кроме того, эксперимент может быть проведен при одной температуре (в данном случае 308 К). Следует отметить, что из-за небольшого размера области второго плато необходимы дополнительные исследования для точного определения значения энтальпии фазового перехода $\beta \leftrightarrow \alpha$. В таблице 20 представлены значения термодинамических характеристик, полученные с помощью микрокалориметра Тиан-Кальве.

Легирование TiFe хромом улучшает стабильность β -гидрида и снижает давление диссоциации водорода. Однако добавление S дестабилизирует гидридную фазу и увеличивает давление плато. В отличие от большинства металлогидридных систем [241, 242], для TiFe абсолютное значение изменения энтальпии на втором плато (переход $\beta \leftrightarrow \gamma$) выше по сравнению с первым (переход $\alpha \leftrightarrow \beta$). Для первого и второго плато сорбции

водорода в хромсодержащем сплаве получено, что $\Delta H_1 = -28,4$ кДж/моль H_2 и $\Delta H_2 = -24,9$ кДж/моль H_2 . Серосодержащий сплав демонстрирует выравнивание энтальпий плато ($\Delta H_1 = -26,4$ кДж/моль H_2 и $\Delta H_2 = -26,9$ кДж/моль H_2). Исследуемые сплавы нарушают эту ранее наблюдавшуюся особенность: во время гидрирования значения абсолютной энтальпии для второго плато приблизительно равны (серосодержащий сплав) или даже ниже (хромсодержащий сплав), чем для первого. Такой неожиданный эффект, вероятно, обусловлен различием в расположении атомов водорода в β - и γ -фазах. Согласно предыдущим структурным исследованиям [58], в моногидриде водород занимает только октаэдрические поры типа $[Ti_4Fe_2]$, а в дигидриде как октаэдрические поры типа $[Ti_4Fe_2]$, так и типа $[Ti_2Fe_4]$. Очевидно, что для хрома и серы в качестве заместителей железа влияние на энергию связи водород-металл более выражено в случае расположения водорода в порах типа $[Ti_2Fe_4]$, что мы наблюдаем при термохимическом анализе фазового перехода $\beta \leftrightarrow \gamma$.

Таблица 20 – Термодинамические свойства сплавов на основе ИМС TiFe

Состав сплава	Метод измерения	Фазовый переход	$\Delta H_{абс}$, кДж/моль H_2	$\Delta H_{дес}$, кДж/моль H_2	Источник
TiFe _{0,92} Cr _{0,08}	Калориметрия, 308 К	$\alpha \leftrightarrow \beta$	$-28,4 \pm 1,6$	$30,0 \pm 1,5$	Настоящая работа
		$\beta \leftrightarrow \gamma$	$-24,9 \pm 0,8$	$30,2 \pm 1,6$	
TiFe _{0,9} Cr _{0,08} S _{0,02}	Калориметрия, 308 К	$\alpha \leftrightarrow \beta$	$-26,4 \pm 1,1$	$28,8 \pm 1,2$	Настоящая работа
		$\beta \leftrightarrow \gamma$	$-26,9 \pm 0,6$	$32,1 \pm 2,4$	
TiFe	Калориметрия, 308 К	$\alpha \leftrightarrow \beta$	$-23,0 \pm 1,1$	$27,2 \pm 0,8$	[241]
		$\beta \leftrightarrow \gamma$	$-33,9 \pm 0,5$	$35,2 \pm 2,5$	
TiFe	Калориметрия, 308 К	$\alpha \leftrightarrow \beta$	$-23,4 \pm 0,8$	$23,4 \pm 0,8$	[242]
		$\beta \leftrightarrow \gamma$	$-27,8 \pm 1,0$	$30,2 \pm 1,8$	
TiFe	Вант-Гофф, 274-344 К	$\alpha \leftrightarrow \beta$	$-25,4 \pm 1,6$	$25,6 \pm 1,0$	[242]
		$\beta \leftrightarrow \gamma$	$-32,2 \pm 4,2$	$38,8 \pm 4,0$	
Ti _{1,05} FeS _{0,02}	Вант-Гофф, 298-353 К	$\alpha \leftrightarrow \beta$	-21,8	-	[118]
TiFe _{0,9} Cr _{0,1}	Вант-Гофф, 298-353 К	$\alpha \leftrightarrow \beta$	-27,2	34,2	[122]
TiFe _{0,8} Cr _{0,2}	Вант-Гофф, 303-343 К	$\alpha \leftrightarrow \beta$	$-35,39 \pm 1,00$	$36,34 \pm 1,99$	[123]
TiFe	Вант-Гофф, 278-357 К	$\alpha \leftrightarrow \beta$	-21,8	27,6	[243]
TiFe _{0,9} Cr _{0,1}	Вант-Гофф, 278-357 К	$\alpha \leftrightarrow \beta$	-	30,1	
TiFe _{0,8} Cr _{0,2}	Вант-Гофф, 278-357 К	$\alpha \leftrightarrow \beta$	-33,1	35,6	

4.3 Выводы по 4 главе

В данной главе были проведены исследования водородсорбционных свойств и структуры классических СНВ на основе ИМС. В качестве исследуемых материалов были выбраны LaNi_5 , легированный Co и Mn, а также TiFe , легированный Cr и S.

На сплаве $\text{LaNi}_{2,5}\text{Co}_{2,4}\text{Mn}_{0,1}$, сохраняющего структуру чистого LaNi_5 , было продемонстрировано явление гидридного диспергирования, эффект которого усиливался от краткосрочной механоактивации. В результате такой обработки был получен тонкий дисперсный порошок. Также было показано, что даже 1 минуты механоактивации хватает, чтобы снизить максимальную сорбционную емкость водорода, причиной которого являются атомы кислорода, занимающих вакантные для атомов водорода позиции.

Структурные и водородсорбционные исследования ИМС TiFe показали, что легирование его хромом и серой приводит к формированию второй фазы в виде сегрегационных участков, что позволяет исключить стадию высокотемпературной активации, вероятно, за счет облегченной диссоциативной хемосорбции водорода. Дополнительное повышение циклической стабильности обусловлено присутствием серосодержащих включений (Ti_2S) по границам зерен. Было выявлено, что в сплаве TiFe с Cr энтальпия первого плато ниже второго, а в сплаве TiFe с Cr и S они выравниваются.

Сплавы на основе ИМС LaNi_5 и TiFe , проанализированные в главах 3 и 4 настоящей диссертационной работы, и результаты проведенных исследований будут использованы при проведении дальнейших исследований (представленных в следующих главах 5 и 6) в направлении получения металл-полимерных композитов и аддитивного формирования объёмных пористых структур.

5 Исследование металл-полимерных композитов, наполненных многокомпонентными гидридообразующими сплавами при взаимодействии с водородом

В пятой главе было исследовано влияние водорода на механические свойства и структурное состояние металл-полимерных композитов. В качестве наполнителей использовали порошки на основе ИМС LaNi_5 , полученных методом МХС, а также МБК сплав TiZrVNbHf , полученных методом ЭЛП-ЭВКР.

5.1 Металл-полимерные композиты, наполненные сплавом на основе интерметаллического соединения LaNi_5

Металл-полимерные композиты на основе порошка из сплава $\text{LaNi}_{2,5}\text{Co}_{2,4}\text{Mn}_{0,1}$ и ПЭВП получали в 3 этапа. Сначала порошки ПЭВП и $\text{LaNi}_{2,5}\text{Co}_{2,4}\text{Mn}_{0,1}$ смешивали в планетарной мельнице в течение 3 минут. Затем, полученную смесь прессовали на гидравлическом прессе с получением композита толщиной 100-200 мкм и диаметром около 15 см. Далее проводили активацию частиц ИМС в композите водородом (создание неокисленной поверхности) путем проведения 3 циклов гидрирования-дегидрирования при давлении водорода в 3 МПа.

Ни активация водородом, ни использование динамического механического анализа (ДМА) не влияют на результаты РСА (Рисунок 50), которые демонстрируют наличие дифракционных пиков от ПЭВП и $\text{LaNi}_{2,5}\text{Co}_{2,4}\text{Mn}_{0,1}$ (пространственная группа $R\bar{6}/mmm$). На рисунке 51 (а) изображено поперечное сечение композита, содержащего 10 % в массовых долях частиц ИМС $\text{LaNi}_{2,5}\text{Co}_{2,4}\text{Mn}_{0,1}$. Размер частиц ИМС составили 0,6-5 мкм, а средний размер получился близким к 3 мкм [226].

Статические испытания на растяжения (таблица 20) демонстрируют небольшое снижение прочности композитов на разрыв после активации водородом [226]. Этот метод достаточно прост, чтобы выявить и объяснить изменения в материале, вызванные активацией. По результатам статических испытаний было получено значение предела прочности экспериментального композита равное 26 МПа, которое слегка уменьшается

после активации. Этот эффект может быть связан с охрупчиванием частиц ИМС наполнителя в процессе активации водородом.

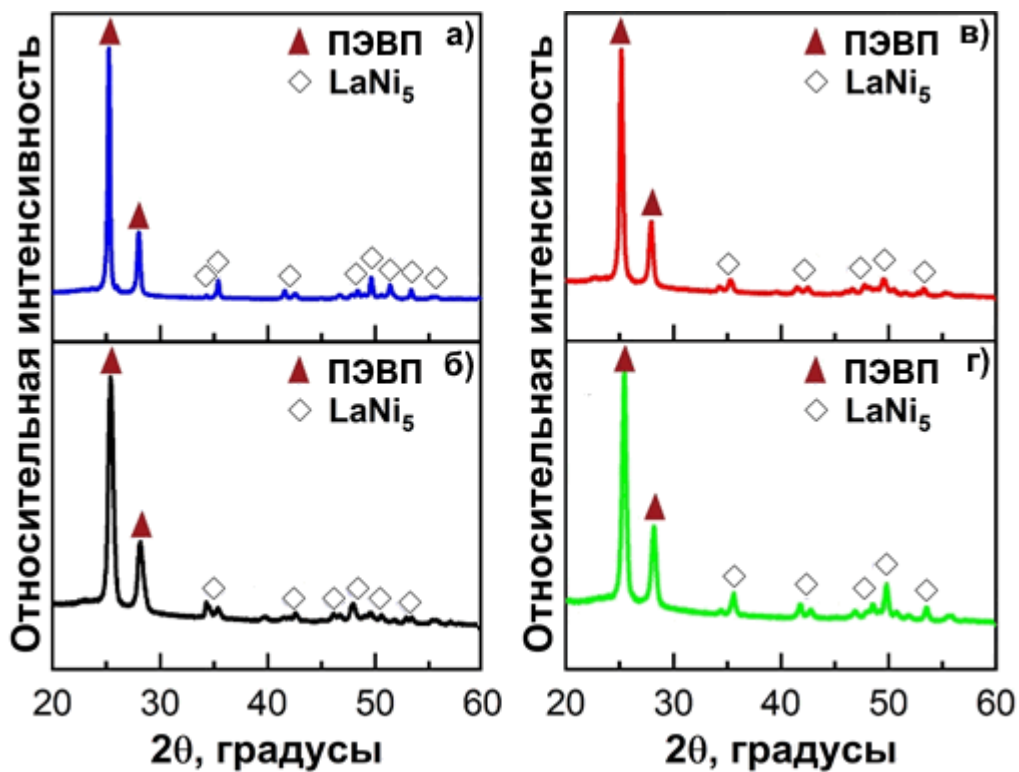


Рисунок 50 – Дифрактограммы металл-полимерных композитов: а) исходный, б) после активации водородом, в) после активации водородом и ДМА и г) после ДМА без активации водородом [226]

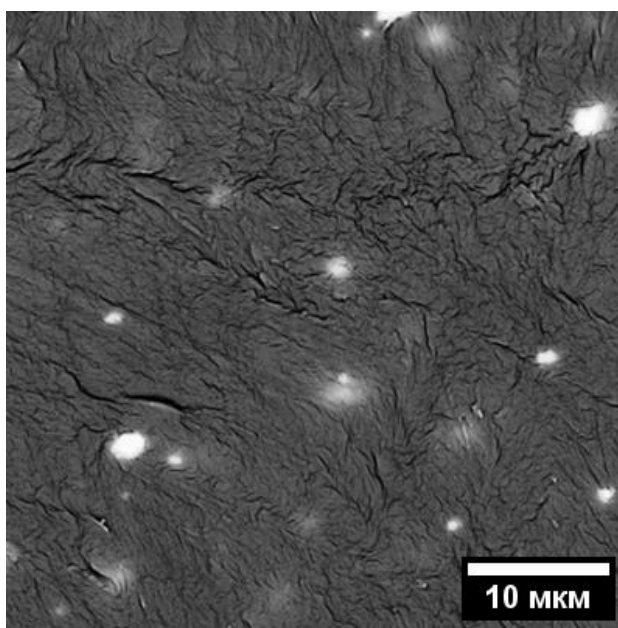


Рисунок 51 – Изображения СЭМ поперечного сечение композита [226]

Таблица 21 – Механические свойства композита ПЭВП/LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1}

Образец	Предел прочности	Относительное удлинение, %
ПЭВП	26,5±0,3	9,4±0,3
ПЭВП+ИМС	26,0±0,3	8,1±0,3
ПЭВП+ИМС активированный	24,8±0,4	8,8±0,4

ДМА демонстрируют серьезные изменения в модулях потерь и упругости в пластичной зоне композита (рисунок 52) [226]. Введение частиц ИМС в качестве наполнителя вызывает повышение как модуля упругости, так и модуля потерь. Изменение адгезии на границе раздела матрица/наполнитель и, как следствие, возникновение дополнительной жесткости композитов может быть причиной увеличения модуля упругости [226, 244]. Помимо этого, частицы ИМС ограничивают сегментарную подвижность полимерных цепей [245], что приводит к пониженной гибкости материала, и, как следствие, увеличение модуля потерь. Резкое изменение модулей упругости потерь композитов, активированных водородом, (рисунок 52, в, е). может быть объяснено десорбцией водорода из частиц LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1}. Наблюдаемый выраженный максимум на температурной зависимости модуля потерь композитов (рисунок 52, г-е), может быть связан с изменением подвижности сегментов цепи, вызванный переориентацией дефектных зон в кристаллической фазе полимера [226]. В композитах наблюдается смещение пиков в низкотемпературную зону вместе с их уширением, что может объясняться уменьшением энергии перехода в вязкотекучую зону, которую вызывают частицы ИМС. Полученные значения модуля упругости для ПЭВП хорошо коррелируют с данными, представленными в работе [246]. Изменение положения пиков при увеличении частоты позволило рассчитать энергию фазовых переходов с помощью графиков Аррениуса (рисунок 52, а-в, вставка) [226]. Было установлено, энергия активации в чистом ПЭВП (144 ± 31 кДж/моль) намного меньше по сравнению с композитом (362 ± 64 кДж/моль). Активация водородом полимера дополнительно снижает энергию активации перехода с 144 ± 31 кДж/моль до 138 ± 19 кДж/моль из-за ослабления связей в полимерной цепи [226]. Таким образом, выявлено, что наличие частиц LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1} оказывает значительный эффект на механические свойства композита [226].

Анализ данных механической спектроскопии выявил дополнительное влияние наличия частиц LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1}, которое проявляется в смещении пиков внутреннего трения (Рисунок 53) в сторону низких температур [226]. Как и в случае с модулями потерь и упругости наблюдается размытие пика. Однако, наличие гетерогенной фазы не изменяет положение пиков и остается близким к температуре плавления чистого ПЭВП [226]. Активация водородом композита приводит к изменению положения и вида пика: он

размывается и смещается в сторону низких температур (с 403 К до 381 К). Учитывая результаты измерений сорбции и газопроницаемости схожих мембран [247] такое поведение, скорее всего, можно объяснить набуханием ПЭВП при взаимодействии с водородом при высоком давлении вместе с возникновением наноразмерных дефектов в структуре ПЭВП на интерфейсе наполнитель-матрица. В итоге, переход в вязкотекучее состояние происходит при температурах меньших температуры плавления ПЭВП [226].

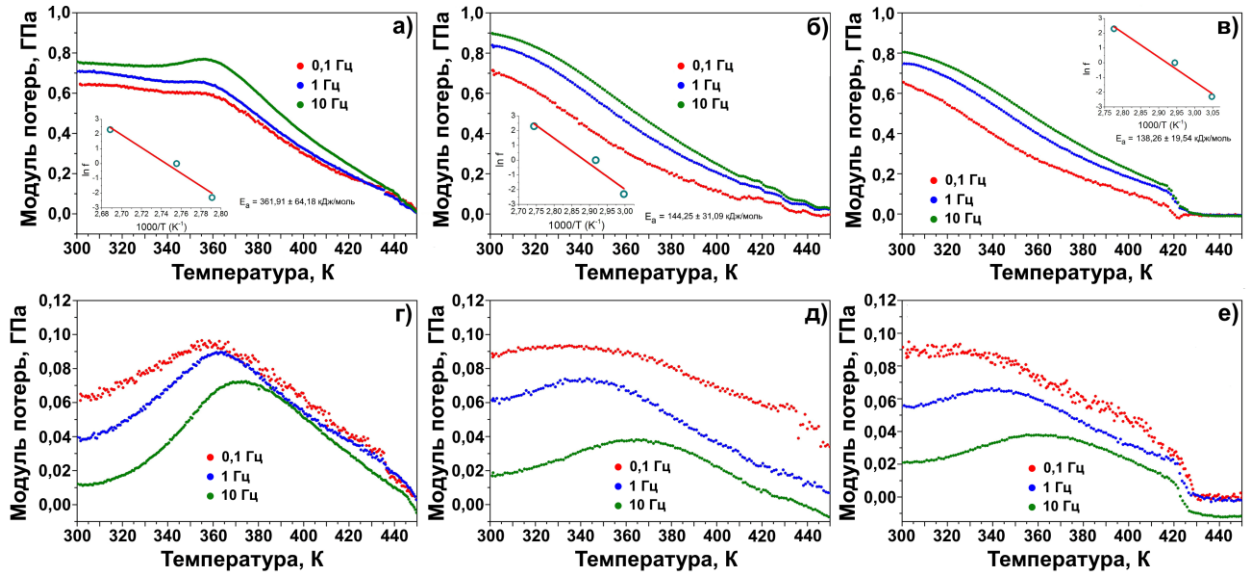


Рисунок 52 – Температурные зависимости модулей потерь и упругости ПЭВП (а,г), ПЭВП/ $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Mn}_{0.1}$ композита перед (б,д) и после (в,е) активации [226]

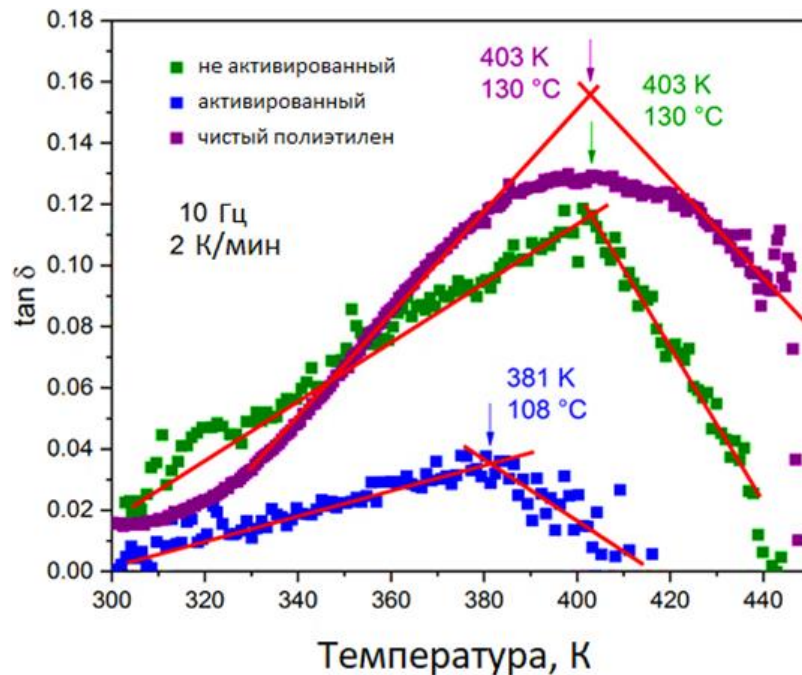


Рисунок 53 – Температурная зависимость тангенса внутреннего трения металл-полимерных композитов [226]

5.2 Получение и исследование металл-полимерного композита, наполненной МБК сплавом

Металл-полимерные композиты на основе гидридообразующего волокна из МБК сплава $TiZrNbVHf$, карбоксила, пероксида дикумила и бутадиен-нитриловый каучук (БНК) были получены трехэтапным методом. Полимерную смесь для композитов получали в мельнице для перемешивания полимерных частиц. К полученной смеси добавляли волокна сплава и прессовали на гидравлическом прессе с получением композита толщиной 200-400 мкм. В конце вырезали образцы длиной 3 см, шириной 5 мм.

Дифрактограммы исходных материалов и полученных композитов с различными наполнителями после вулканизации показаны на рисунке 54, а-ж. Чистый бутадиен-нитриловый каучук (БНК) имеет аморфную структуру с двумя ярко выраженными аморфными гало (рисунок 54 а). Рентгенофазовый анализ МБК сплава $Ti_{20}Zr_{20}Nb_{20}V_{20}Hf_{20}$, полученного методом ЭЛП ЭВКР (рисунок 54, б), выявил однофазную ОЦК-структуру пространственной группы $Im\bar{3}m$. Как было показано в работе [162], подобный сплав способен поглощать до 2 % массовой доли водорода, что указывает на хороший потенциал в отношении выделения и хранения водорода. Дифрактограммы образцов композита в основном содержат дифракционные пики, связанные с карбосилом (рисунок 54, в-ж). Слабые характерные пики от МБК сплава появляются в образце с начальной массовой долей наполнителя 3 % (рисунок 54, д) и становятся отчетливо видимыми, когда массовая доля волокон достигает 6 % (рисунок 54, ж).

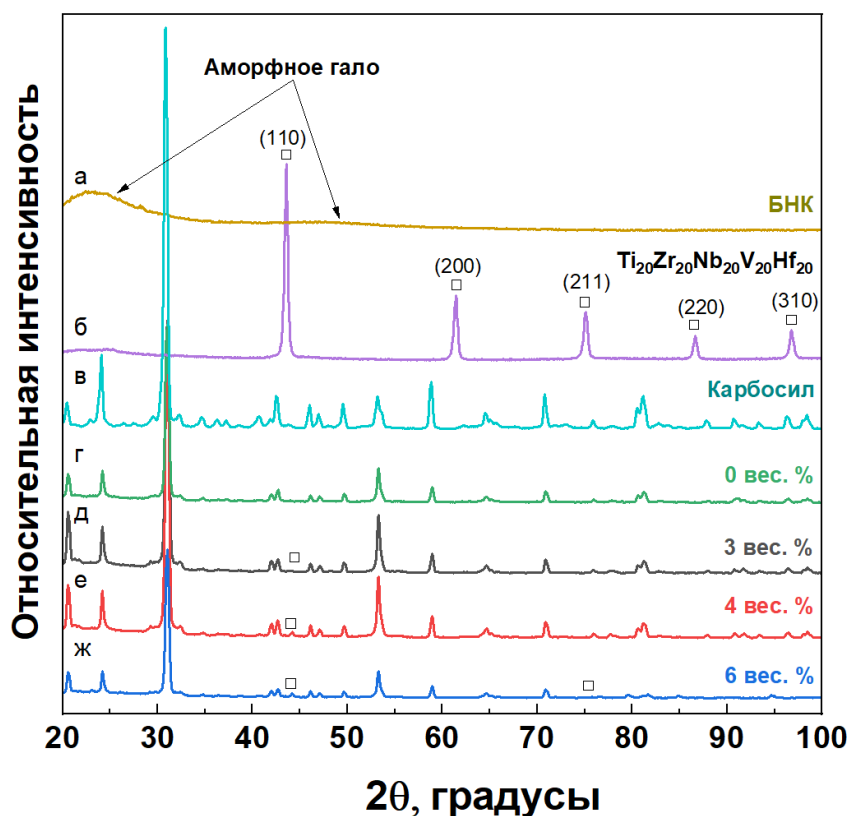


Рисунок 54 – Дифрактограммы металл-полимерных композитов с разным содержанием МБК сплава $TiZrNbVHf$: а – чистый БНК, б – чистый МБК сплав, в – карбосил, г-ж – металл-полимерные композиты с содержанием 0, 3, 4 и 6 % массовой доли МБК сплава, соответственно

Кривые ДСК (рисунок 55) показывают изгиб, начинающийся при 533 К для всех различных наполненных композитов. Эти тепловые эффекты связаны с началом многоэтапного процесса, состоящего из (а) разрушения макромолекул в полимерной матрице (главным образом, боковых цепей), (б) образования и накопления свободных радикалов и (в) образования продуктов разрушения. Основная стадия термического разрушения происходит выше этой температуры с максимальным экзотермическим эффектом при температуре около 630 К. Интенсивное выделение газов (N_2 , H_2O , O_2 , CO_2 , NO , CO , CH_2O , CH_4 и C_2H_4) при этой температуре обычно объясняется протекающими химическими реакциями разрушения нитрильных групп и молекулярных цепей в макромолекулах каучука, что приводит к значительным потерям углерода, влияющим на плотность и твердость композита [248].

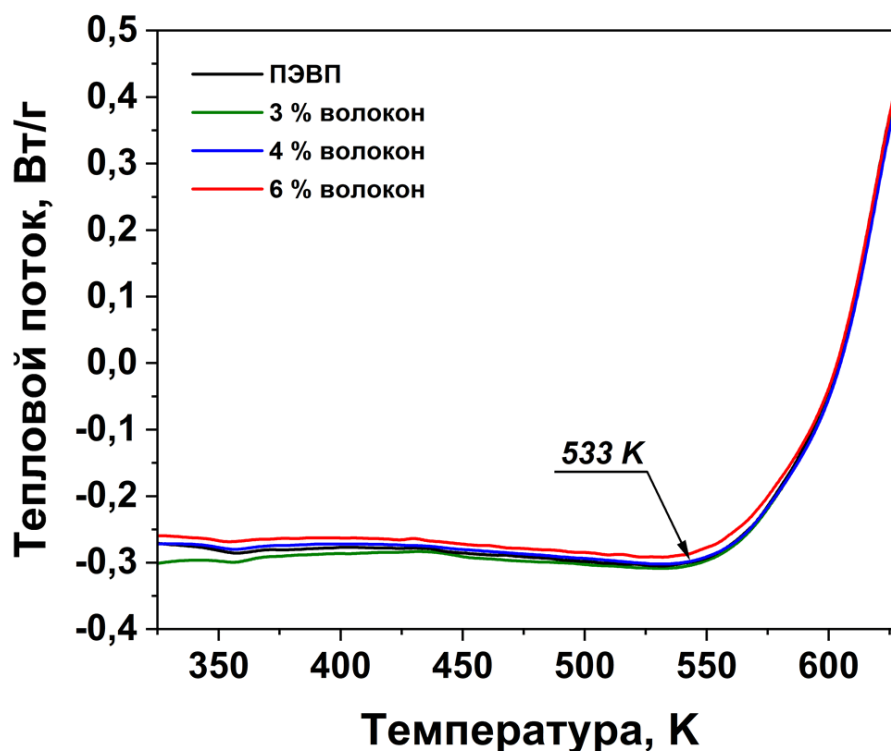


Рисунок 55 – ДСК кривые металл-полимерных композитов. Концентрация наполнителя выражена в массовых долях

На рисунке 56 показана температурная зависимость внутреннего трения композитов. Видно, что все четыре образца композита демонстрируют одиночный пик в выбранном температурном диапазоне (450-630 К), который отвечает за процессы, способствующие карбонизации. Температуры максимумов внутреннего трения хорошо согласуются с приведенными выше данными ДСК (рисунок 55) и накладываются на температуру перегиба, равную 533 К. Полученные пики на кривой (рисунок 56) зависимости внутреннего трения от температуры позволили определить энергию активации процесса карбонизации, используя уравнение Аррениуса, связывающие частоту и температуру перехода, которое соответствует максимальному значению внутреннего трения. Значения энергии активации, полученные в результате расчета, приведены в таблице 21. В ходе экспериментов с ДМА было установлено, что увеличение массовой доли волокон многокомпонентного сплава с 0 % до 6 % в эластомерной матрице приводит к постепенному снижению энергии активации процесса карбонизации с 274 до 174 кДж/моль. Частицы многокомпонентного сплава могут выступать в качестве центров активации в эластомерной матрице процессов, которые упрощают карбонизацию, снижают температуру этого процесса и увеличивают скорость увеличения модуля упругости путем ограничения подвижности макромолекул БНК [249].

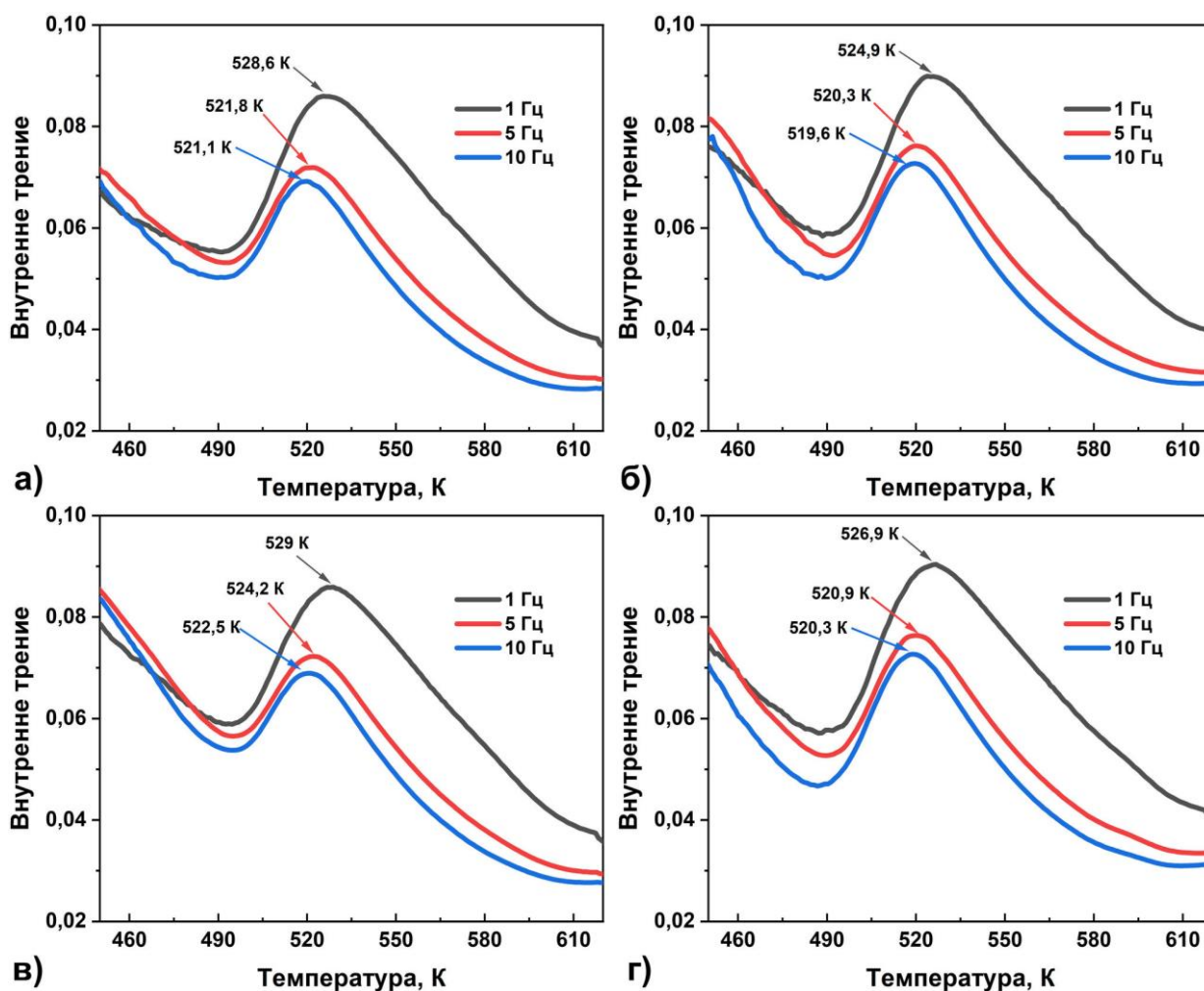


Рисунок 56 – Температурная зависимость внутреннего трения композитов полученная при разных частотах (1, 5 и 10 Гц) для композитов с разной массовой долей волокон: а) 0 %, б) 3 %, в) 4 %, г) 6 %

Таблица 22 – Рассчитаны значения энергии активации процесса карбонизации для композитов с различной массовой долей МБК сплава

%	Частота, Гц	T, К	Внутреннее трение	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль
0	1	527 ± 1	0,086	274 ± 2
	5	522 ± 1	0,072	
	10	519 ± 1	0,069	
3	1	523 ± 1	0,089	241 ± 2
	5	518 ± 1	0,076	
	10	517 ± 1	0,072	
4	1	528 ± 1	0,085	224 ± 2
	5	522 ± 1	0,072	
	10	521 ± 1	0,068	
6	1	525 ± 1	0,090	174 ± 2
	5	520 ± 1	0,076	
	10	519 ± 1	0,072	

Зависимость модуля упругости композитов от температуры (рисунок 57) также указывает на плавный ход процесса карбонизации. Для всех частот (1 Гц, 5 Гц и 10 Гц)

наблюдается изменения модуля упругости. Резкое увеличение модуля упругости начинается при 500 К, что также совпадает с наступлением соответствующих пиков внутреннего трения (рисунок 56) для всех образцов в области пластического перехода.

В процессе нагрева выше 493-513 К в материале происходит термоокислительное разрушение, которое сопровождается выделением H_2O , N_2 , CO , CO_2 и других газов [248]. В то же время в активных центрах, образующихся при разрушении, происходит сшивка макромолекул С-С-связями. Сшивка влияет на жесткость материала. Режим карбонизации был выбран таким образом, чтобы скорость процессов сшивания превышала скорость процессов термической деструкции.

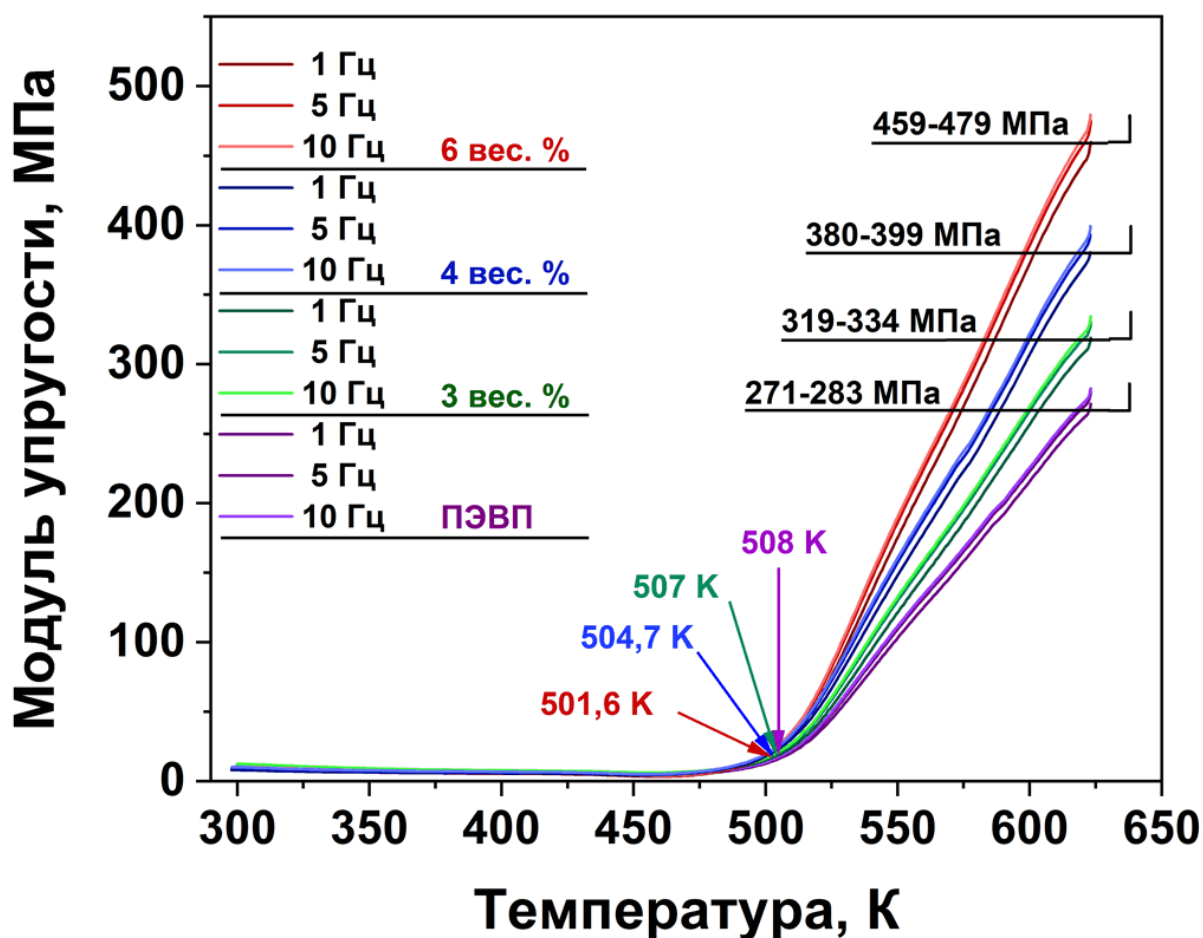


Рисунок 57 – Зависимость модуля упругости композитов от температуры, полученная на разных частотах (1, 5 и 10 Гц)

Было также обнаружено, что температура, при которой увеличивается модуль упругости, зависит от содержания МБК волокон в сплаве. Например, резкое увеличение модуля упругости начинается уже при 501 К для образца с самой высокой массовой долей МБК волокон в сплаве (6 %). В тоже время, для образцов с 3 % и 4 % массовой доли волокон МБК сплава, температура, при которой модуль упругости увеличивается, составляет около

507 К и 504 К соответственно. Аналогичная зависимость получается и с максимальным модулем упругости. Наибольшее значение модуля упругости наблюдается для композита с наибольшим содержанием волокон МБК сплава (459-479 МПа), а наименьшее – для образца композита без МБК наполнителя (271-283 МПа).

Наблюдаемые зависимости модуля упругости и внутреннего трения от температуры позволяют заключить, что добавление волокон МБК сплава упрощает и ускоряет процесс карбонизации в эластомерной матрице БНК. В результате в композитах с более высоким содержанием металлического наполнителя достигаются более высокие значения модуля упругости.

Как правило, полимерные материалы размягчаются при повышении температуры, и модуль упругости уменьшается. Однако в нашем случае металл-полимерный композит подвергается термическому старению и низкотемпературной карбонизации при нагреве, что существенно влияет на его характеристики. За счет конкурентных процессов термоокислительного разрушения и дальнейшего сшивания вдоль активных центров, образующихся при локальных актах разрушения, происходит изменение степени сшивания, поэтому по физическим свойствам материал ближе к керамическому: термостойкость и модуль упругости материала значительно увеличиться [248].

5.3 Выводы по 5 главе

В данной главе исследовалось влияние водорода на структуру и свойства металл-полимерных композитов из ПЭВП и БНК. Показано, что активация водородом металл-полимерных композитов на основе гидридообразующих сплавов снижает энергию активации перехода в вязкотекучее состояние из-за ослабления связей в полимерной цепи. Также выявлено, что частицы наполнителя повышают значения модулей упругости и потерь, что может быть объяснено увеличением адгезии на границе раздела матрица/наполнитель.

6 Адаптация аддитивных методов формирования объёмных материалов

6.1 Адаптация аддитивных методов формирования объёмных материалов

Адаптация аддитивных методов формирования объёмных материалов к гидридообразующим сплавам производилась с использованием наиболее близкого по составу к ИМС $TiFe$ и коммерчески доступного порошка ферротитана. После были проведены эксперименты по получению объёмных образцов из $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1}$. Первоначально предполагалось использовать подложки из стали и титана (рисунок 58, а б), но образцы не получались из-за их коробления, вызванной малой адгезией к поверхности подложки. Стоит отметить, что титановая подложка справилась лучше с задачей, но количество неудачных образцов оставалось неудовлетворительным.

Однако разница в теплофизических свойствах материала подложки и материала, используемого для формирования образца из СЛП, приводит к относительно плохой адгезии материала, нанесенного на подложку (даже на начальных стадиях) и последующему деформированию всего печатаемого образца [2-4]. Следовательно, химический состав и теплофизические свойства подложки, на которую нанесен образец, должны быть аналогичными. Анализ предварительных результатов показал, что для оптимального процесса СЛП подложка должна быть изготовлена из материала, аналогичного по составу исследуемому гидридообразующему сплаву [2-4]. Метод ИПС был использован для создания ферротитановой подложки (рисунок 58 в), которая наиболее близка по химическому составу и теплофизическим свойствам к используемому порошку [2-4].

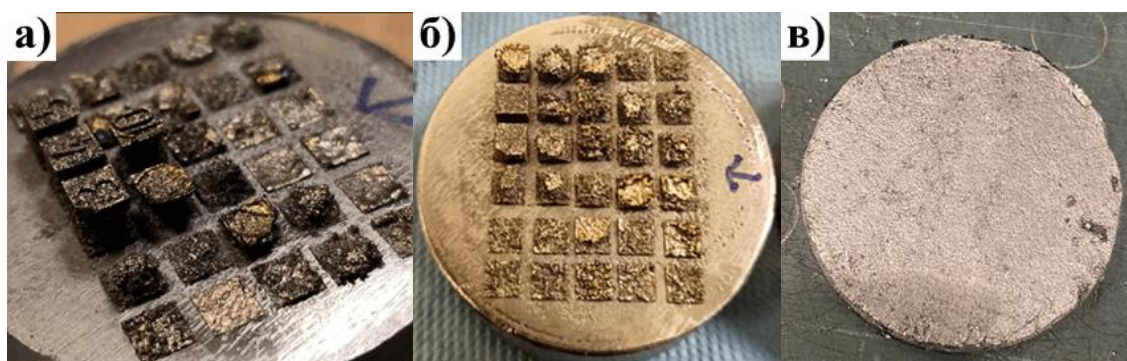


Рисунок 58 – используемые подложки для СЛП: а) сталь, б) титан, в) ферротитан

6.1.1 Первоначальная обработка режимов на ферротитане и получение объемных образцов сплавов на основе интерметаллического соединения TiFe

На рисунок 59 (а) показана дифрактограмма рентгеновских лучей ферротитана. Фазовый состав исходного порошка включает фазы Fe_2Ti , TiFe и FeTi_2 с соотношением массовым долей 50:20:30. Оптимальные условия процесса спекания (таблица 22) были выбраны на основе значений объемной плотности энергии E_v , рассчитанных с использованием уравнения (26) [2-4]:

$$E_v = \frac{P}{v_{th}}, \quad (26)$$

где P – мощность лазера, Вт;

V – скорость лазера, мм/с;

h – расстояние между векторами сканирования, мм;

t – толщина слоя, мм;

E_v – плотность объемной энергии, Дж/мм³.

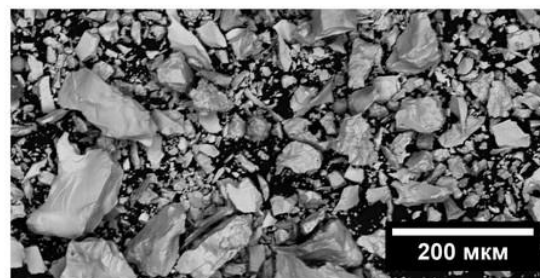
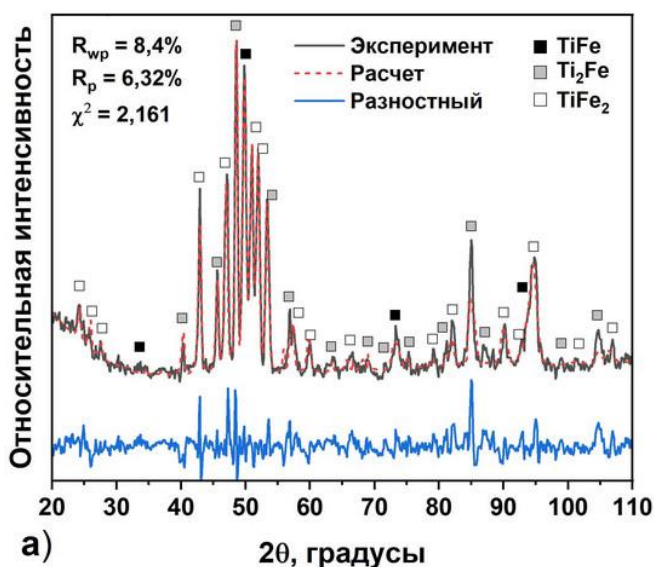


Рисунок 59 – Дифрактограмма исходного порошка ферротитана (а); ферротитановой подложки, полученной методом ИПС (б), и частиц порошка ферротитана (в)

Наличие диапазона размера порошка важно, потому что, если частицы слишком мелкие, порошок слипается и плохо наносится или рассыпается под воздействием лазерного излучения. В случае, когда частицы слишком крупные, качество поверхности снижается, и необходимо регулировать толщину слоя [2-4]. Кроме того, между частицами

образуется свободное пространство, что затрудняет получение бездефектного образца. Оптимальным для данного метода получения является диапазон размеров частиц от 30 до 80 мкм. Еще одним важным параметром является форма частиц порошка. Сферические частицы обладают лучшей сыпучестью и более высокой насыпной плотностью, обеспечивая более однородный слой порошка (толщина слоя и расстояние между ними остаются прежними) [250-253]. Однако порошок, используемый в нашей работе, не соответствует этим требованиям (рисунок 59, б), в основном он состоит из частиц гораздо меньшего размера, чем 30 мкм и неправильной формы, которая далека от сферической. Поэтому для получения частиц с размером, близким к 30-80 мкм, порошок просеивали через специальные сита.

Таблица 23 – Режимы печати на ферротитановой подложке

№	P, Вт	V, мм/с	h, мм	t, мм	E_v , Дж/мм ³
1	100	400	0,08	0,03	104,17
2	100	600	0,08	0,03	69,44
3	100	800	0,08	0,03	52,08
4	100	1000	0,08	0,03	41,67
5	100	1200	0,08	0,03	34,72
6	150	400	0,08	0,03	156,25
7	150	600	0,08	0,03	104,17
8	150	800	0,08	0,03	78,13
9	150	1000	0,08	0,03	62,50
10	150	1200	0,08	0,03	52,08
11	175	400	0,08	0,03	182,29
12	175	600	0,08	0,03	121,53
13	175	800	0,08	0,03	91,15
14	175	1000	0,08	0,03	72,92
15	175	1200	0,08	0,03	60,76
16	200	400	0,08	0,03	208,33
17	200	600	0,08	0,03	138,89
18	200	800	0,08	0,03	104,17
19	200	1000	0,08	0,03	83,33
20	200	1200	0,08	0,03	69,44
21	225	400	0,08	0,03	234,38
22	225	600	0,08	0,03	156,25
23	225	800	0,08	0,03	117,19
24	225	1000	0,08	0,03	93,75
25	225	1200	0,08	0,03	78,13
26	250	400	0,08	0,03	260,42
27	250	600	0,08	0,03	173,61
28	250	800	0,08	0,03	130,21
29	250	1000	0,08	0,03	104,17
30	250	1200	0,08	0,03	86,81

Были протестированы следующие условия СЛП формирования: мощность лазера 150 и 175 Вт, скорость сканирования 1200 мм/с, расстояние между векторами сканирования 0,08 мм, толщина слоя 0,03 мм (таблица 22) [2-4]. Уменьшение E_v благоприятно влияет на процесс формирования микроструктуры, так как при использовании более высокой

объемной энергии приводит к увеличению ванны расплава тем самым приводя к большим остаточным напряжениям и в итоге к разрушению образцов [3]. Образцы ферротитана, полученные с помощью аддитивных технологий, показаны на рисунке 60 (а, б). Изображение, полученное с помощью СЭМ во вторичных электронах (рисунок 60, д), демонстрирует однородный химический состав объемного образца.

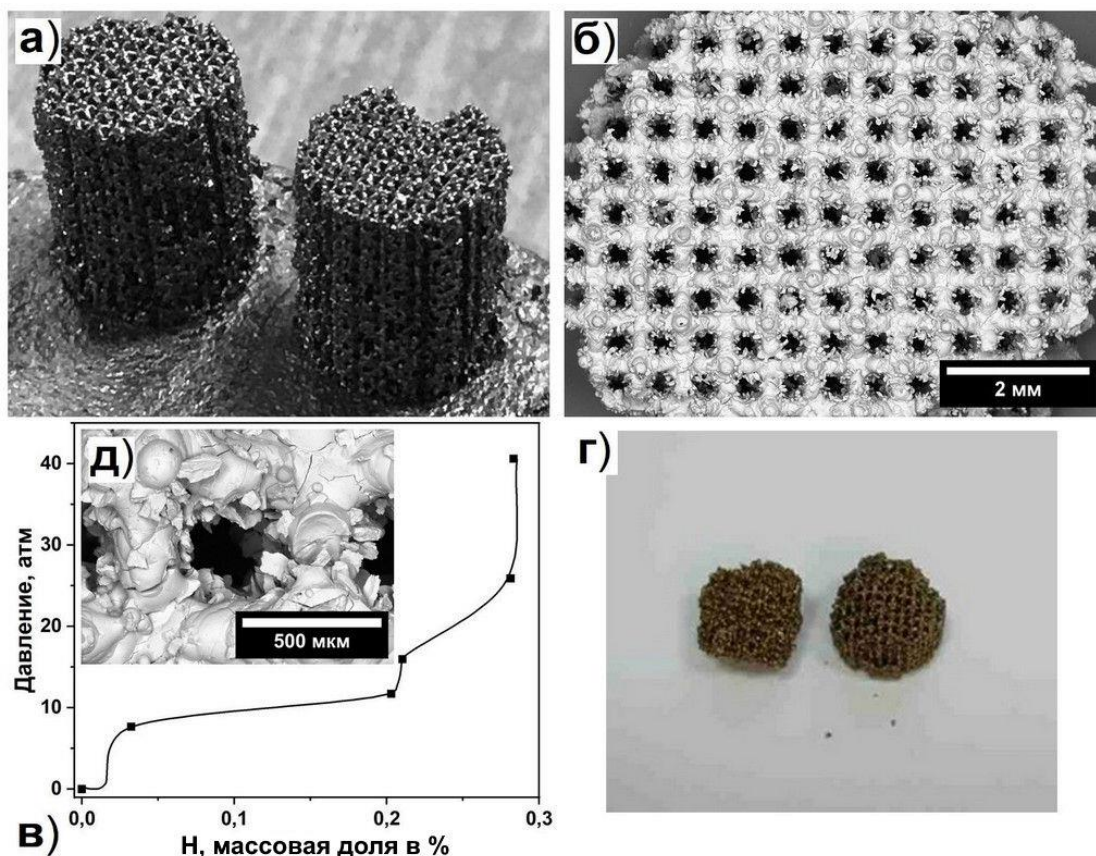


Рисунок 60 – Объемные пористые образцы ферротитана, полученные с использованием СЛП: (а) общий вид и (б) СЭМ изображения поверхности образца; изотерма поглощения водорода при 298 К (в) и общий вид после нескольких циклов гидрирования/дегидрирования (г), вставка (д) – поперечном сечении в обратно рассеянных электронах

Гидрирование полученного объемного сплава показало, что его емкость по водороду составляет 0,38 % массовой доли H_2 (рисунок 60, в), в то время как теоретическая емкость $TiFe$ составляет примерно 1,86 % массовой доли H_2 . Это хорошо согласуется с фазовым составом используемого сплава, где содержание гидридообразующей фазы $TiFe$ составляет приблизительно 20 % массовой доли [2-4]. Было выявлено, что объемные образцы обладают относительно высокой стойкостью к многократным циклам гидрирования и дегидрирования (рисунок 60, г), сохраняя свою форму и не рассыпаясь в порошок.

На первом этапе исследования изучалась возможность использования СЛП для создания объемных пористых структур, устойчивых при взаимодействии с водородом. На

следующем этапе испытанная технология была адаптирована к наиболее распространенным ИМС для хранения водорода, таким как TiFe и LaNi₅. Было выявлено, что порошок сплава на основе ИМС TiFe, полученный методом дуговой плавки с последующим гидридным диспергированием, оказался непригоден для печати методом СЛП: образцы легко рассыпались после первого прикосновения. Скорее всего это связано с образованием оксидного слоя на поверхности частиц, ухудшающего диффузионный контакт между ними, из-за недостаточного предварительного вакуумирования.

6.1.2 Получение и исследование объемных образцов сплавов на основе интерметаллического соединения LaNi₅

Печать объемных образцов порошка на основе ИМС LaNi₅ (LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1}) методом СЛП была более эффективной. Были выбраны следующие технологические параметры СЛП: мощность лазера 250 Вт, скорость сканирования 1800 мм/с, расстояние между векторами сканирования 0,08 мм и толщина слоя 0,03 мм (режим печати № 3, таблица 24) [3].

Таблица 24 – Оптимальные режимы СЛП для LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1}

№	P, Вт	V, мм/с	h, мм	t, мм	E _v , Дж/мм ³
24	350	1200	0,1	0,03	97,22
25	350	1500	0,1	0,03	77,78
26	350	1800	0,1	0,03	64,81
27	350	2100	0,1	0,03	55,56
28	350	2400	0,1	0,03	48,61

Для изменения пористости были рассчитаны и смоделированы образцы с различной плотностью заполнения (от 35 % до 65 % от теоретического значения с шагом 10 %), которые затем использовали для печати (рисунок 61, а) [3]. Образцы, полученные методом СЛП, показаны на рисунке 61 (б, в). Для получения объемных плотных образцов (рисунок 61, г) был выбран тот же режим, что и для объемных пористых образцов, но с плотностью заполнения 100 % [3]. Плотность образцов измерялась с помощью гидростатического взвешивания. На рисунке 62 показана зависимость значения плотности получаемых образцов от объемной энергии. Образцы 1 и 5 имеют значение плотности, близкие к эталонной плотности сплава LaNi₅ [254].

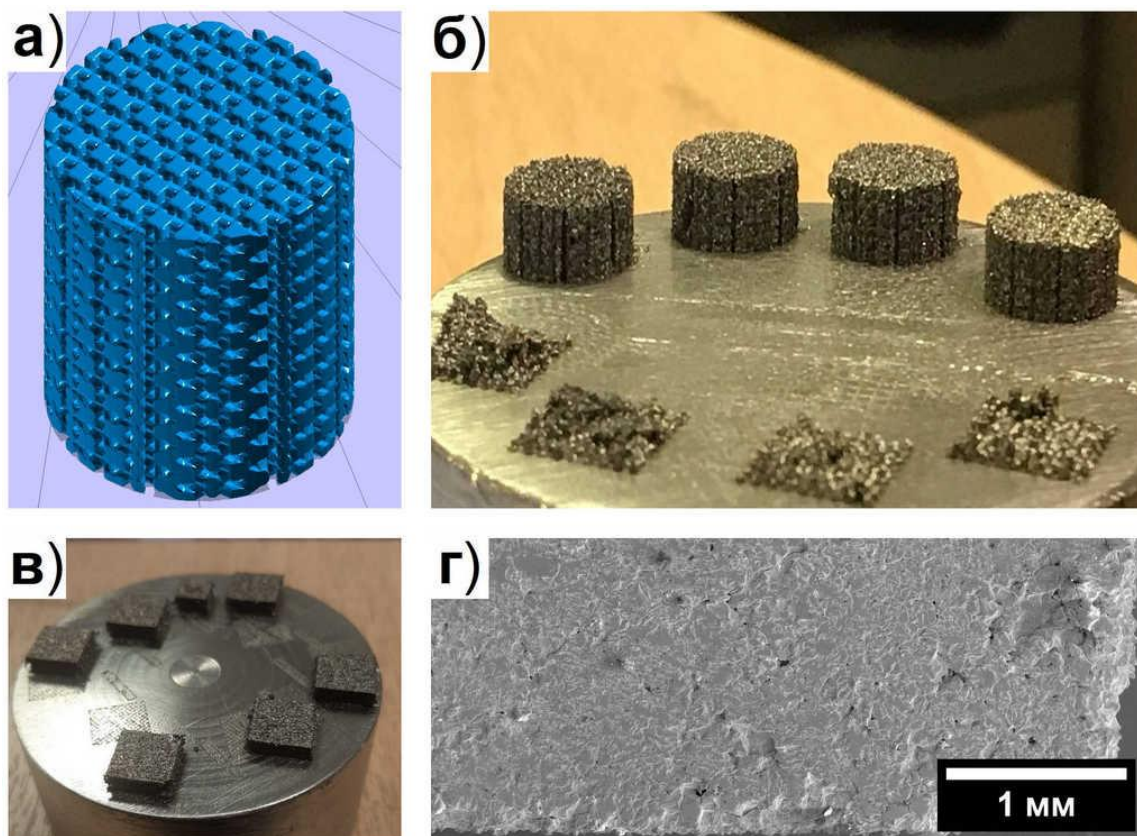


Рисунок 61 – Модель пористой структуры (а) и общий вид пористых образцов (б), изготовленных методом СЛП. Общий вид (в) и СЭМ изображение поверхности (г) плотных образцов $\text{LaNi}_{2,5}\text{Co}_{2,4}\text{Mn}_{0,1}$, изготовленных методом СЛП

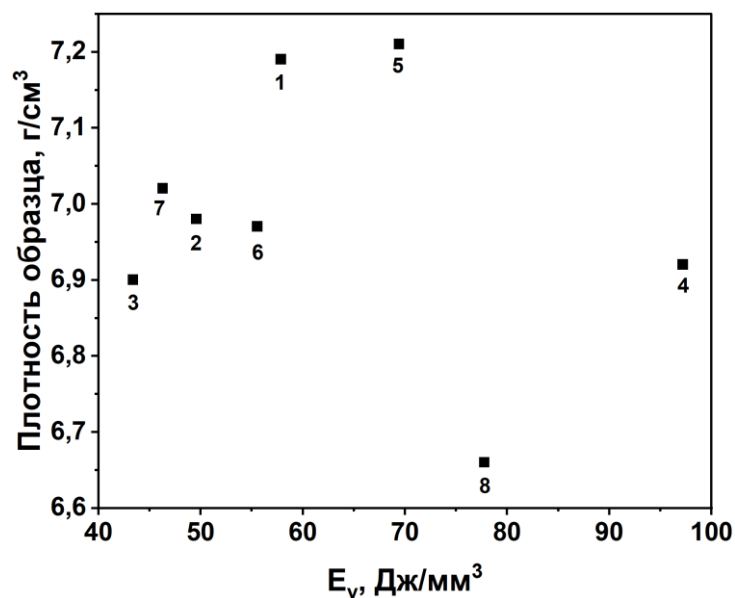


Рисунок 62 – Зависимость физической плотности от объемной плотности энергии образцов $\text{LaNi}_{2,5}\text{Co}_{2,4}\text{Mn}_{0,1}$ (число - условия печати, указанные в таблице 23)

На рисунке 63 показаны дифрактограммы исходного образца $\text{LaNi}_{2,5}\text{Co}_{2,4}\text{Mn}_{0,1}$ и этого же образцов после печати методом СЛП по 5 режиму. Однофазная структура (типа CaCu_5) остается неизменной после обработки методом СЛП (параметры решетки фазы

совпадают в пределах погрешности). Происходит небольшое уменьшение размеров ОКР после печати, которые почти возвращаются к первоначальным значениям после отжига. Незначительное количество твердого раствора на основе Ni (около 2 % массовой доли) и фазы La_2O_3 (около 5 % массовой доли) появилось после печати. Содержание оксидной фазы незначительно увеличилось после последующего отжига. Такая фаза может образовываться в результате реакции с кислородом во время печати.

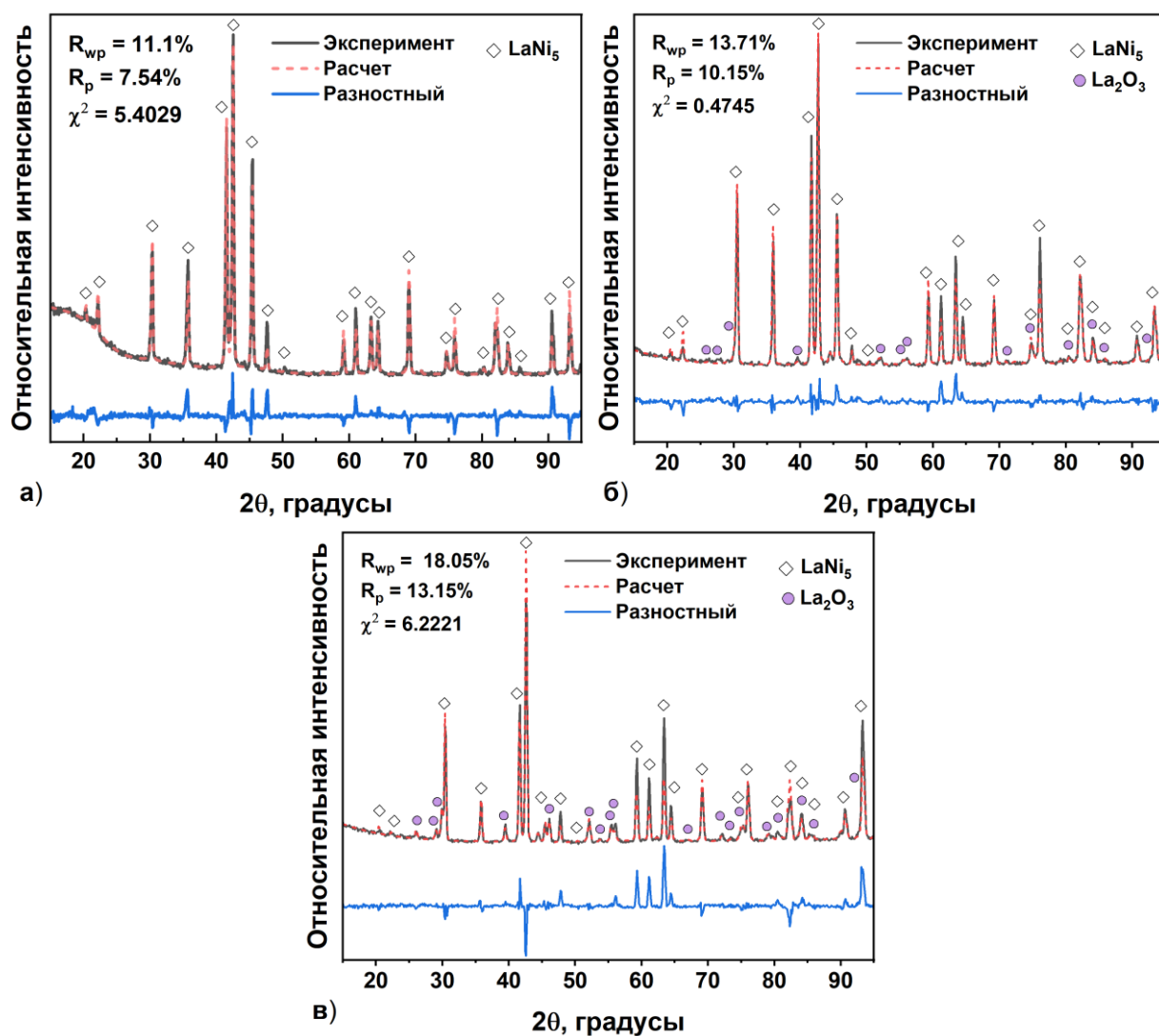


Рисунок 63 – Дифрактограммы образцов $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Mn}_{0.1}$: (а) исходный сплав; (б) пористый объемный образец, полученный с помощью печати методом СЛП по 5 режиму, и (в) тот же пористый объемный образец после отжига

На рисунок 64 показана морфология поверхности полученных пористых и плотных образцов. Нехватка сплавления проявляется в наличии как неправильных, так и сферических пор, горячих трещин и нерасплавленных частиц. Образцы были подвергнуты отжигу при 1173 К в течение 10 часов для улучшения качества полученных образцов и увеличения контактного взаимодействия между частями образца после печати.

Эта температура была выбрана в соответствии с диаграммой бинарного фазового равновесия и ссылочными данными [255, 256], в которых предложены оптимальные параметры для гомогенизационного отжига образцов из $\text{LaNi}_{2,5}\text{Co}_{2,4}\text{Mn}_{0,1}$. После отжига в вышеуказанных условиях средний размер пор уменьшился с 320 до 250 мкм (рисунок 64, а-б). Размер областей когерентного рассеяния увеличился (таблица 24), что подтверждает рост размера зерен.

Таблица 25 – Структурные параметры образцов сплава $\text{LaNi}_{2,5}\text{Co}_{2,4}\text{Mn}_{0,1}$

Состояние	Фаза	Параметры элементарной ячейки, нм*	Объем элементарной ячейки, нм ³ *	ОКР, нм*	ε, %*	Содержание фазы, %*
Исходный	LaNi_5	a = 0,5007 ± 3 c = 0,3984 ± 3	0,08649 ± 1	30 ± 1	0,07 ± 1	100
После печати	LaNi_5	a = 0,5006 ± 6 c = 0,3988 ± 4	0,08655 ± 2	22 ± 1	0,18 ± 3	94 ± 1
	La_2O_3	a = 0,3941 ± 7 c = 0,6158 ± 2	0,0828 ± 3	12 ± 2	0,36 ± 11	4 ± 1
	Ni	a = 0,3542 ± 2	0,04443 ± 1	12 ± 1	0,35 ± 6	2 ± 1
После печати и отжига	LaNi_5	a = 0,5002 ± 3 c = 0,3983 ± 4	0,08630 ± 2	27 ± 1	0,1 ± 1	82 ± 1
	La_2O_3	a = 0,3939 ± 2 c = 0,6144 ± 3	0,08254 ± 7	16 ± 1	0,12 ± 4	15 ± 1
	Ni	a = 0,3535 ± 1	0,04419 ± 3	13 ± 1	0,28 ± 5	3 ± 1

* Все погрешности относятся к последней цифре значения

Изображение поперечного сечения плотного объемного образца №5 представлено на рисунке 65. Как упоминалось ранее, сплав обладает гомогенным химическим составом как в продольном, так и в поперечном сечениях. Глубина ванны расплава не превышает 40 мкм, в то время как ее длина достигает 150 мкм. Согласно рисунку 62, образец имеет среднее значение объемной энергии, которое должно соответствовать среднему размеру кристаллического зерна и умеренному уровню тепловых и остаточных напряжений (таблица 24). Уменьшение скорости сканирования увеличивает время нагрева слоя расплава, что приводит к увеличению размера ванны расплава. Кроме того, увеличение мощности лазера приводит к увеличению ванны расплава, увеличению размера кристаллических зерен, а также тепловому и остаточному напряжениям [257]. В нашем случае образец 8 получали при более высокой мощности лазера, чем образец 5, что приводит к более низкому значению плотности образца (рисунок 66).

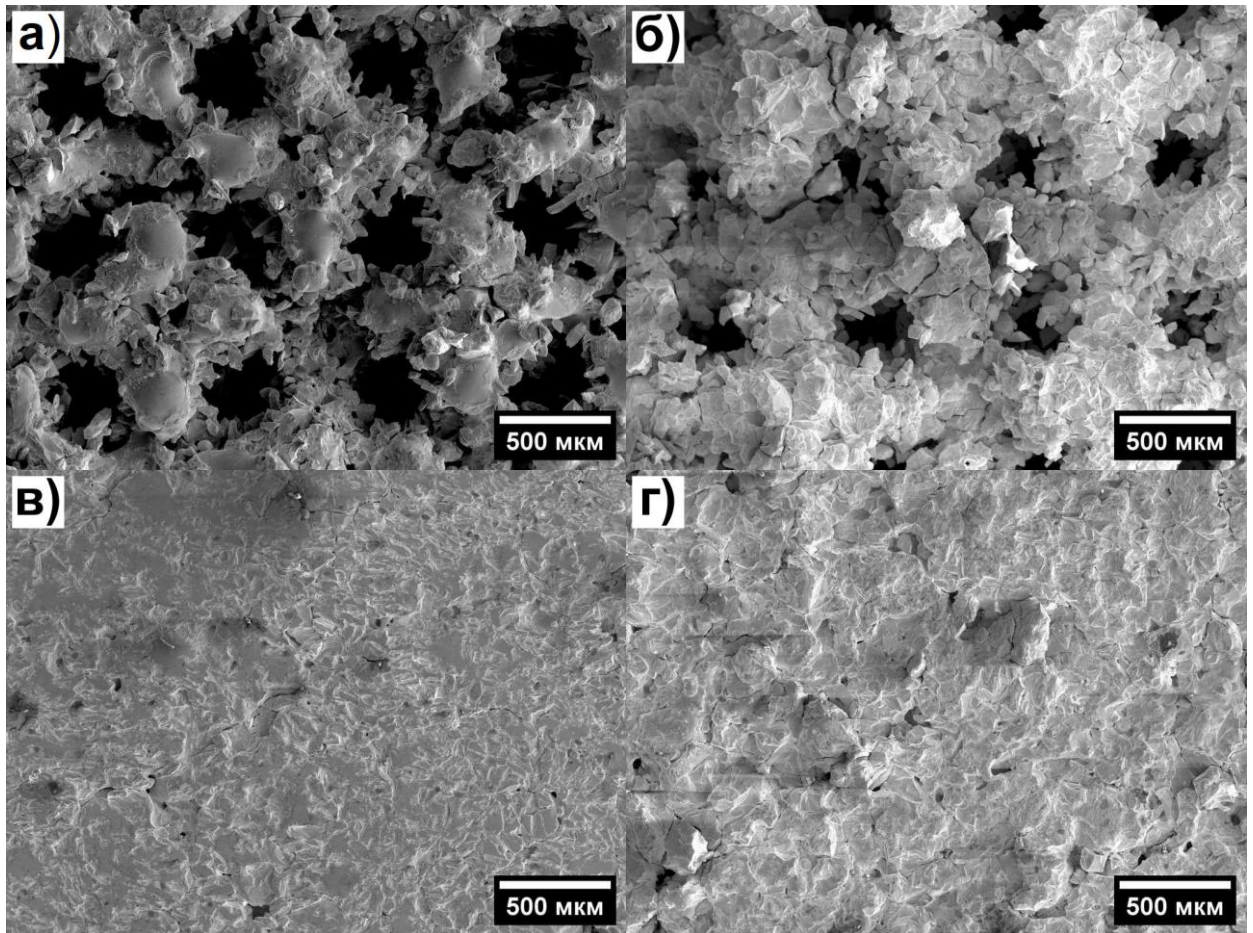


Рисунок 64 – СЭМ изображения поверхности образцов из $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Mn}_{0.1}$: объемный пористый образец до (а) и после (б) отжига и объемный плотный образец до (в) и после (г) отжига

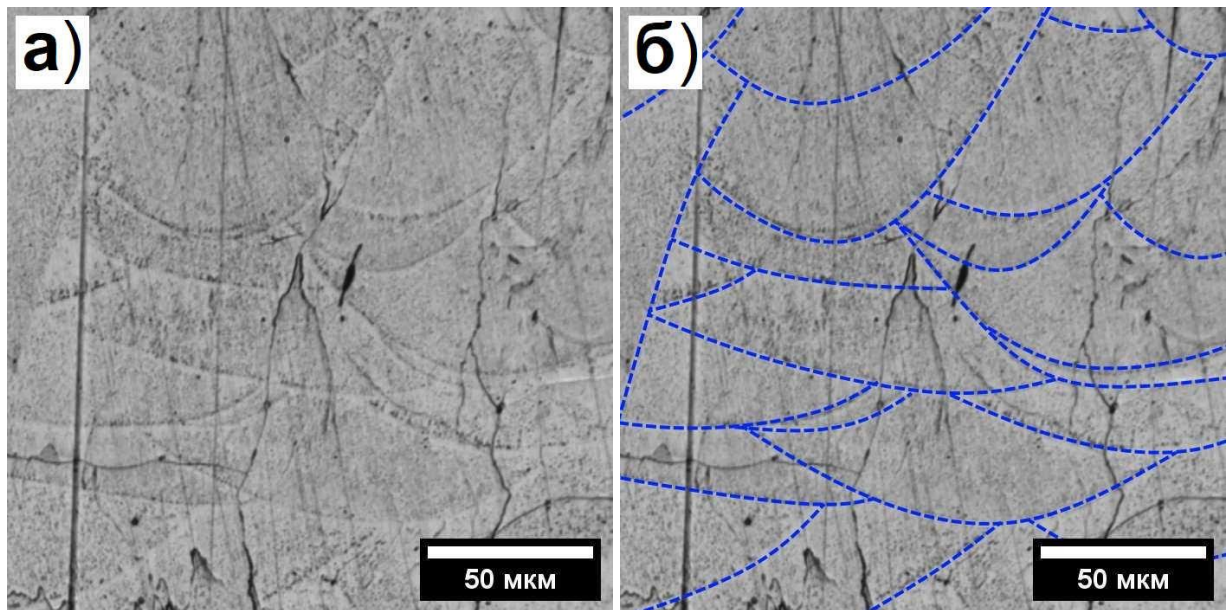


Рисунок 65 – Оптические изображения поперечного сечения образца $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Mn}_{0.1}$, полученного по 5 режиму СЛП (а). Ванны расплава выделены синими кривыми (б)

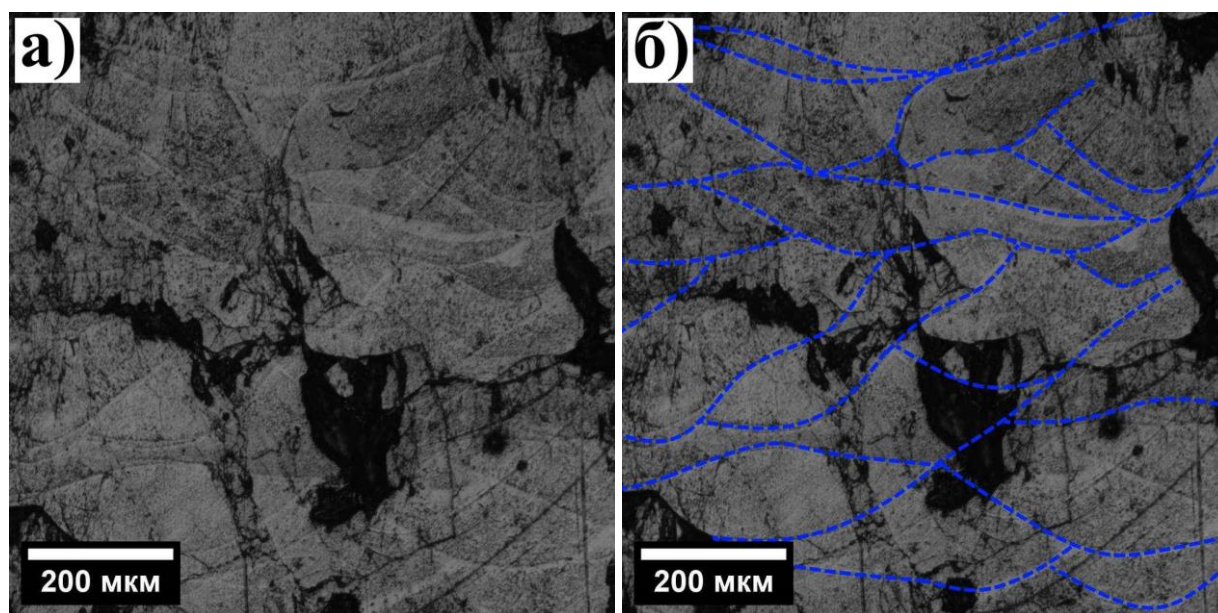


Рисунок 66 – Оптические изображения поперечного сечения образца $\text{LaNi}_{2,5}\text{Co}_{2,4}\text{Mn}_{0,1}$, полученного по 8 режиму СЛП (а). Ванны расплава выделены синими кривыми (б)

Был проведен анализ теплопроводности плотных объемных образцов, результаты измерений которых приведены в таблице 25. На рисунке 67 (а) показана зависимость теплопроводности от температуры для образцов, напечатанных методом СЛП, до и после отжига [3]. Было установлено, что теплопроводность объёмных пористых образцов на основе ИМС LaNi_5 , полученных СЛП, соответствует $4,2 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, при комнатной температуре, что кратно выше значений для порошка ($0,25 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) [3, 254]. Отжиг объёмного образца способствовал дальнейшему увеличению теплопроводности до $8,5 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Это значение немного ниже, чем для литого образца сплава LaNi_5 ($12,5 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) при таких же условиях [254], что может быть объяснено пористостью образца.

Анализ водородсорбционных свойств показал, что для активации напечатанного образца требуется специальная процедура, состоящая из нескольких циклов гидрирования/дегидрирования с вакуумной обработкой при комнатной температуре и давлении 10^5 Па из-за наличия оксидной пленки, образовавшейся в процессе печати. Напечатанный образец обладает максимальной ёмкостью $6,24 \text{ Н/ИМС}$ ($1,4 \%$ массовой доли водорода). Изотерма зависимости давления от состава процесса поглощения водорода показана на рисунок 67, б. Примечательно, что объёмные пористые образцы, напечатанные методом СЛП, разрушались в порошок во время циклов гидрирования/дегидрирования, независимо от процедуры отжига, вероятно, из-за большого объёмного расширения во время образования гидридной фазы. В случае LaNi_5 оно превышает 20% [115]. Таким образом, довольно большое внутреннее напряжение в структуре объёмного образца приводит к образованию порошка.

Таблица 26 – Плотность, коэффициент температуропроводности, теплоемкость и теплопроводность объемных образцов сплава $\text{LaNi}_{2,5}\text{Co}_{2,4}\text{Mn}_{0,1}$

Образец	ρ , г/см ³	T (температура) , К	α , мм ² /с	C_p , Дж/(Г·К)	λ , 10 ² Вт/(м·К)
Исходный порошок	8,28 [254]	-	-	420 [234]	0,25 [254]
Исходный сплав	8,28 [254]	-	-	-	12,5 [254]
Печать и отжиг	7,895	308	2,864	0,34	7,78
		323	2,954	0,36	8,49
		348	2,974	2,97	8,48
		373	2,957	2,96	8,00
		398	2,966	2,97	7,93
		423	2,965	2,97	7,82
		448	2,997	3,00	7,64
		473	3,005	3,01	7,33
		498	2,992	2,99	6,82
		523	3,027	3,03	6,37
		548	3,074	3,07	6,04
573	3,193	3,19	5,86		
Печать	7,864	308	1,469	0,35	4,02
		323	1,469	0,36	4,18
		348	1,436	0,37	4,19
		373	1,478	0,36	4,16
		398	1,461	0,35	4,06
		423	1,470	0,35	4,04
		448	1,474	0,34	3,96
		473	1,484	0,33	3,90
		498	1,437	0,32	3,64
		523	1,472	0,30	3,52
		548	1,473	0,28	3,28
573	1,444	0,27	3,04		

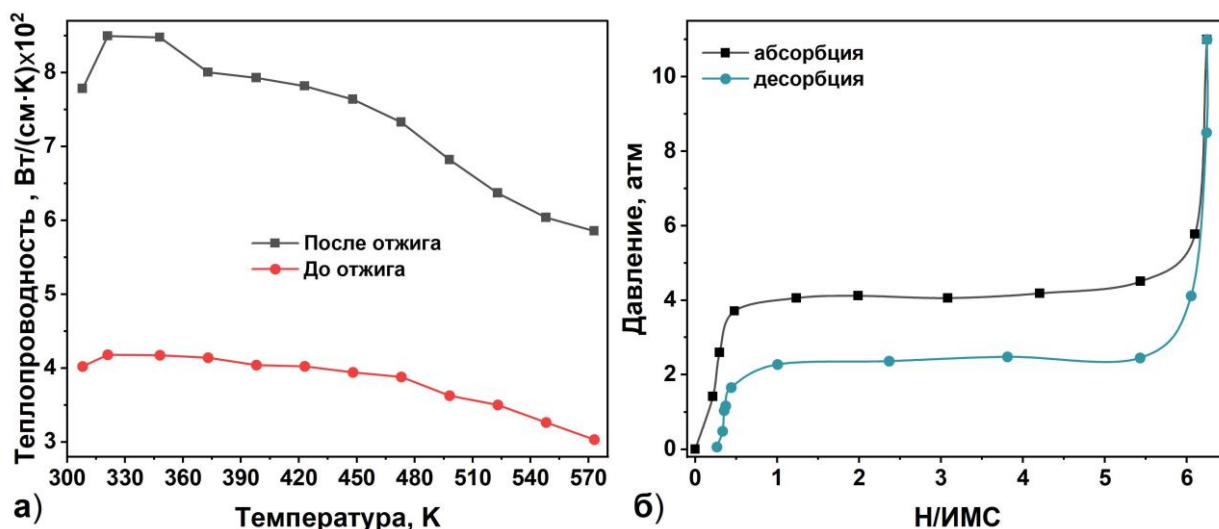


Рисунок 67 – Температурная зависимость теплопроводности для объемных плотных образцов сплава $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Mn}_{0.1}$ до и после отжига (а) и изотерма поглощения водорода при 298 К (б)

Согласно [258], дефекты в виде пор (до 0,2 %) в напечатанных образцах могут быть получены из исходного порошка. В зависимости от параметров обработки (газовое или плазменное распыление) исходные порошки могут содержать огромное количество газа, заключенного в отдельных гранулах порошка (до 28 % [259]). Во время процесса печати в образцах будут образовываться пузырьки газа, которые будут образовывать газовую пору по типу замочной скважины [260]. Кроме того, исходные порошки могут содержать некоторые сателлиты, которые вызывают проблемы с отсутствием гладкости, ухудшая «сыпучесть». Это приводит к низкой плотности упаковки и локальным колебаниям толщины слоя, создавая дорожки расплава с непостоянной шириной и глубиной и способствуя образованию пор из-за нехватки сплавления и открытых каналов между не полностью скрепленными дорожками [259, 261]. Порошок с некоторыми окисленными частицами может привести к появлению вторичных оксидных фаз в получаемом материале. Они могут снизить механические свойства образцов, в частности их пластичность. Мелкие частицы могут образовывать оксидный слой, который предотвращает дальнейшее окисление, в то время как крупные частицы более подвержены окислению [262].

Распределение частиц по размерам влияет на плотность образцов СЛП. При наличии большого количества мелких частиц толщина слоя может быть уменьшена, что делает образцы менее плотными, а неравномерное распределение порошка может привести к нарушению плавления [261]. Широкий диапазон размера частиц может улучшить укладку частиц в слое; чрезмерно мелкие частицы увеличивают сцепление и способствуют агломерации, что, в свою очередь, способствует отсутствию образования пор при плавлении. Кроме того, упаковка сферических частиц более однородна, что приводит к

более высокой плотности слоя и более стабильным следам расплава, что уменьшает недостаточную пористость расплава при тех же энергозатратах [263].

Таким образом, метод СЛП не совсем подходит для подготовки объемных образцов сплавов для хранения водорода по двум причинам: 1. Он включает плавление частиц с последующей кристаллизацией. Следовательно, важное состояние нанокристаллической структуры частиц теряется; 2. В случае получения наноструктурированных частиц методом МХС их средний размер ограничен диапазоном от наноразмеров до примерно 5 мкм для основных гидридообразующих сплавов (TiFe , LaNi_5 и Mg_2Ni), но для данного метода необходим размер частиц в диапазоне от 30 до 80 мкм. Скорость потока порошка резко снижается, и формирование объемного образца с помощью СЛП становится невозможным, если размер частиц выходит за пределы указанного диапазона. К тому же, сейчас удельная стоимость объемных металлических деталей, изготовленных с помощью СЛП, значительно выше, чем у обычных деталей, изготовленных методом порошковой металлургии [264-267].

В случае СНВ более удобными могут быть аддитивные методы, основанные на послойном наплавлении (FDM) или селективном лазерном спекании (SLS), а также стерелитографии (SLA) или фотополимерной печати (LCD) поскольку а) возможно получение полимерных волокон или композитных частиц, заполненных нанокристаллическим порошком внутри полимерной матрицы; б) эти процессы реализуются при более низких температурах и не предполагают плавления металлических частиц; следовательно, нанокристаллическая структура частиц порошка, полученная с помощью МХС, может быть сохранена; и в) можно использовать растворимый полимер для всех этих процессов (FDM, SLA, SLS и LCD) и, в конечном итоге, получить образцы объемной нанокристаллической структуры из СНВ с последующим растворением полимера. Более того, с помощью таких методов можно создать объемный образец с барьерной полимерной матрицей. Это будет очень полезно для СНВ с высокой чувствительностью к кислороду (например, с элементами Ti или Zr в составе). Использование этой барьерной полимерной матрицы может помочь избежать пассивации поверхности сплавов, накапливающих водород, оксидными пленками, которые не проницаемы для водорода. Изготовление и всестороннее исследование таких видов объемных образцов металл/полимер из водородсорбционных сплавов с барьерной полимерной матрицей, полученных прессованием, было показано в работе [187]. При получении объемных ячеистых (со сквозными порами) образцов размеры частиц и соединяющие их мостики не должны достигать предельных значений, способных вызвать диспергирование частиц. В ином случае, микронапряжения, возникающие в процессе гидрирования из-за резкого увеличения объема кристаллической решетки гидрида (до

30 %) по сравнению с исходным сплавом, приведут к охрупчиванию и диспергированию этих структур в порошок [3]. Для различных гидридообразующих сплавов множество циклов гидрирования-дегидрирования приводит к получению тонкого порошка с размерами около 5 мкм. Учитывая все выше сказанное, для формирования устойчивых к гидридному диспергированию объемных ячеистых (со сквозными порами) образцов необходимо использовать другие методы аддитивного производства нежели СЛП и использовать дисперсный порошок с размерами около 5 мкм, который характеризуется нанокристаллической структурой [3].

6.2 Выводы по 6 главе

В главе 6 показаны результаты адаптации аддитивного метода селективного лазерного плавления (СЛП) для формирования объемных материалов к гидридообразующим сплавам на примере классических СНВ, изученных ранее. Были проведены исследования фазового состава, структуры и теплофизических свойств полученных объемных материалов.

На примере подложек из стали, титана и ферротитана показано, что необходимо учитывать близость по химическому составу и теплофизическим свойствам подложки и используемого для печати материала. В случае сильных расхождений этих параметров процесс печати сопровождается сильным короблением образца, приводящем, в последствии, к разрушению образца. Другим важным фактором, влияющим на получение объемных образцов, является метод получения исходного порошка, поскольку он контролирует морфологию, гранулометрический состав и наличие примесей в составе. Было выявлено, что порошок сплава на основе ИМС TiFe, полученный методом дуговой плавки с последующим гидридным диспергированием, оказался непригоден для печати методом СЛП. Было показано, что уменьшение скорости сканирования, как и увеличение мощности лазера приводят к увеличению размера ванны расплава, размера зерен, а также большим остаточным напряжениям.

На примере порошка ферротитана было показано, что использование СЛП не влияет на фазовый состав образца и на водородсорбционные свойства. Образцы обладают относительно высокой стойкостью к многократным циклам гидрирования и дегидрирования, сохраняя свою форму и диспергируются до состояния порошка. В результате отработки режимов СЛП порошков ферротитана и сплава $\text{LaNi}_{2,5}\text{Co}_{2,4}\text{Mn}_{0,1}$ было

выявлено, что уменьшение E_v благоприятно влияет на процесс формирования ячеистой пористой структуры. Также для этих образцов было установлено увеличение значения теплопроводности при комнатной температуре до $8,5 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, что кратно выше значений для порошка ($0,25 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$).

Выводы

В работе проведены синтез и исследование серии многокомпонентных гидридообразующих сплавов и соединений на их основе (в том числе и в объёмном состоянии). Для гидридообразующих сплавов на основе интерметаллического соединения (ИМС) TiFe (легированного Cr и S) и новых многокомпонентных сплавов системы Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf изучено влияние фазового состава и структуры на физико-механические и водородсорбционные свойства. Полученные результаты представляют интерес при оценке эффективности материалов, используемых для хранения водорода. По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. Методами электродуговой плавки, механохимического синтеза и экстракции висящей капли расплава (ЭВКР) синтезирована серия шести- и пятикомпонентных МБК сплавов системы Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf. Установлено, что метод ЭВКР обеспечивает максимальную устойчивость сплавов к сегрегации в процессе гидрирования благодаря формированию более стабильного распределения атомов в кристаллической структуре, а также минимальной зеренной ликвации.

2. Для сплавов системы Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf нанесение покрытия из каталитически активного палладия исключает необходимость проведения высокотемпературной активационной обработки. Полное гидрирование в этом случае реализуется при комнатной температуре.

3. Исследовано взаимодействие водорода и определены тепловые эффекты на разных стадиях этого процесса в сплавах системы Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf. Выявлено образование ОЦТ фазы в процессе дегидрирования при повышенной температуре, и впервые показано, что температура является фактором, определяющим путь прямой и обратной реакции.

4. Разработаны оптимизированные параметры селективного лазерного плавления для получения на основе многокомпонентных металлических сплавов материалов заданной формы с сохранением кристаллической структуры и фазового состояния. Для объёмных образцов на основе LaNi_5 было установлено увеличение значения теплопроводности при комнатной температуре до $8,5 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, что кратно выше значений для порошка ($0,25 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$). Объёмные образцы из ферротитана сохранили форму, целостность и водородсорбционную ёмкость после нескольких циклов гидрирования/дегидрирования.

5. Показано, что легирование ИМС TiFe хромом и серой приводит к формированию второй фазы в виде сегрегационных участков, что позволяет исключить стадию высокотемпературной активации, вероятно, за счет облегченной диссоциативной хемосорбции водорода.

6. Показано, что активация водородом полиэтилена высокой плотности и частиц гидридообразующего сплава снижает энергию активации перехода полимерной матрицы в вязкотекучее состояние из-за ослабления связей в полимерной цепи. Выявлено, что частицы наполнителя повышают значения модулей упругости и потерь, что может быть объяснено увеличением адгезии на границе раздела матрица/наполнитель.

Список использованных источников

1. Recent developments in membranes for efficient hydrogen purification / P. Li, Z. Wang, Z. Qiao et al. // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – V. 495. – P. 130-168. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.08.010> (дата обращения 06.03.2026).
2. Разработка пористых объемных материалов из гидридообразующих сплавов с использованием селективного лазерного плавления / Д. И. Никонова, В. Ю. Задорожный, А. А. Король и др. // *Научные чтения Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова : Сборник статей по материалам чтений*. – 2025. – С. 177-179.
3. Production of durable bulk materials from TiFe and LaNi₅ via laser beam powder bed fusion and pressing: effect of prior mechanical activation / V. Y. Zadorozhnyy, S. V. Chernyshikhin, A. A. Korol et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2026. – V. 1054. – P. 186215. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2026.186215> (дата актуализации 06.03.2026)
4. Получение объёмных пористых структур селективным лазерным плавлением порошков гидридообразующих сплавов / Д. И. Никонова, А. А. Король, Е. А. Бердоносова и др. // *Водородные энерготехнологии с использованием металлгидридов : Сборник трудов Научной конференции с международным участием и третьей Молодежной школы, Черноголовка*. – 2024. – С. 82-85.
5. A framework for a hydrogen economy / A. Majumdar, J. M. Deutch, R. S. Prasher et al. // *Joule*. – 2021. – V. 5 (8). – P. 1905-1908. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.07.007> (дата обращения 06.03.2026).
6. Charge transfer of interfacial catalysts for hydrogen energy / F. Song, T. Zhang, D. Zhou et al. // *ACS Materials Letters*. – 2022. – V. 4 (5). – P. 967-977. – URL: <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.2c00143> (дата обращения 06.03.2026).
7. New liquid chemical hydrogen storage technology / X. Yang, D. A. Bulushev, J. Yang et al. // *Energies*. – 2022. – V. 15 (17). – 6360. – URL: <https://doi.org/10.3390/en15176360> (дата обращения 06.03.2026).
8. Исследование термодинамических характеристик и структуры сплавов на основе интерметаллического соединения TiFe, легированных Cr и S / А. А. Король, В. Ю. Задорожный, Е. А. Бердоносова и др. // *Научные чтения Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова : Сборник статей по материалам чтений*. – 2025. – С. 105-108.
9. Колачев Б.А., Шалин Р.Е., Ильин А.А. Сплавы-накопители водорода. Справочное издание. – М.: Металлургия, 1995. – 384 с.

10. Schlapbach L., Zuttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications // *Nature*. – 2001. – V. 414. – P. 353-358. – URL: <https://doi.org/10.1038/35104634> (дата обращения 06.03.2026).
11. Superior hydrogen storage in high entropy alloys / M. Sahlberg, D. Karlsson, C. Zlotea et al. // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6. – 36770. – URL: <https://doi.org/10.1038/srep36770> (дата обращения 06.03.2026).
12. Король А.А. Структура и водородсорбционные свойства сплавов с множественными базовыми компонентами на основе гидридообразующих металлов. – М. – 2022. – 77 с.
13. Gómez J. A., Santos D. M. F. The Status of On-Board Hydrogen Storage in Fuel Cell Electric Vehicles. *Designs*. – 2023. – V. 7. – 97. – URL: <https://doi.org/10.3390/designs7040097> (дата обращения 06.03.2026).
14. Hydrogen Storage Technology, and Its Challenges: A Review / A.S. Mekonnen, K. Waclawiak, M. Humayun et al. // *Catalysts*. – 2025. – V. 15 (3). – 260. – URL: <https://doi.org/10.3390/catal15030260> (дата обращения 06.03.2026).
15. Usman M. R. Hydrogen storage methods: Review and current status // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2022. – V. 167. – 112743. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112743> (дата обращения 06.03.2026).
16. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review / M. Abdalla, S. Hossain, O. B. Nisfindy et al. // *Energy conversion and management*. – 2018. – V. 165. – P. 602-627. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.088> (дата обращения 06.03.2026).
17. Jayabal R. Hydrogen energy storage in maritime operations: A pathway to decarbonization and sustainability // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2025. – V. 109. – P. 1133-1144. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.02.207> (дата обращения 06.03.2026).
18. A Comprehensive Literature Review on Hydrogen Tanks: Storage, Safety, and Structural Integrity / A. Magliano, C. Perez Carrera, C. M. Pappalardo et al. // *Applied Sciences*. – 2024. – V. 14. – 9348. – URL: <https://doi.org/10.3390/app14209348> (дата обращения 06.03.2026).
19. Franco A., Giovannini C. Hydrogen Gas Compression for Efficient Storage: Balancing Energy and Increasing Density // *Hydrogen*. – 2024. – V. 5. – P. 293-311. – URL: <https://doi.org/10.3390/hydrogen5020017> (дата обращения 06.03.2026).

20. Niaz S., Manzoor T., Pandith A. H. Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – V. 50. – P. 457-469. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.011> (дата обращения 06.03.2026).
21. Thermodynamics analysis of hydrogen storage based on compressed gaseous hydrogen, liquid hydrogen and cryo-compressed hydrogen / Z. Yanxing, G., Z. Yuan et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44 (31). – P. 16833-16840. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.207> (дата обращения 06.03.2026).
22. Review on large-scale hydrogen storage systems for better sustainability / P. Muthukumar, A. Kumar, M. Afzal et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2023. – V. 48 (85). – P. 33223-33259. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.304> (дата обращения 06.03.2026).
23. State-of-the-art hydrogen generation techniques and storage methods: A critical review / D. Tang, G.L. Tan, G. Li et al. // *Journal of Energy Storage*. – 2023. – V. 64. – 107196. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107196> (дата обращения 06.03.2026).
24. Study on the influence factors of gravimetric hydrogen storage density of type III cryo-compressed hydrogen storage vessel / K. Li, X. Dong, H. Wang et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2024. – V. 96. – P. 680-691. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.11.375> (дата обращения 06.03.2026).
25. Review on linerless type V cryo-compressed hydrogen storage vessels: Resin toughening and hydrogen-barrier properties control / Y. Yan, J. Zhang, G. Li et al. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2024. – V. 189. – 114009. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.114009> (дата обращения 06.03.2026).
26. Low-Temperature Mechanical Properties of High-Density and Low-Density Polyethylene and Their Blends / I.I. Salakhov, N.M. Shaidullin, A.E. Chalykh et al. // *Polymers*. – 2021. – V. 13. – 1821. – URL: <https://doi.org/10.3390/polym13111821> (дата обращения 06.03.2026).
27. Barthélémy H., Weber M., Barbier F. Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives // *International journal of hydrogen energy*. – 2017. – V. 42 (11). – P. 7254-7262. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.178> (дата обращения 06.03.2026).
28. A Review of Hydrogen Storage and Transportation: Progresses and Challenges / Z. Xie, Q. Jin, G. Su et al. // *Energies*. – 2024. – V. 17. – 4070. – URL: <https://doi.org/10.3390/en17164070> (дата обращения 06.03.2026).
29. Sapre S., Pareek K., Rohan R. Compressed Hydrogen in Fuel Cell Vehicles: On-Board Storage and Refueling Analysis // *CRC Press*. – 2022. – P. 136. – URL: <https://doi.org/10.1201/9781003244318> (дата обращения 06.03.2026).

30. Langmi H.W., Engelbrecht N., Modisha P.M. et al. Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications. Chapter 13 - Hydrogen storage – URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819424-9.00006-9> (дата обращения 06.03.2026).
31. Hydrogen storage by liquid organic hydrogen carriers: catalyst, renewable carrier, and technology – a review / C. Chu, K. Wu, B. Luo et al. // Carbon Resources Conversion. – 2023. – V. 6 (4). – P. 334-351. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2023.03.007> (дата обращения 06.03.2026).
32. Morales-Ospino R., Celzard A., Fierro V. Strategies to recover and minimize boil-off losses during liquid hydrogen storage // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2023. – V. 182. – P. 113360. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113360> (дата обращения 06.03.2026).
33. Supercritical cryo-compressed hydrogen storage for fuel cell electric buses / R. K. Ahluwalia, J. K. Peng, H. S. Roh et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – V. 43 (22). – P. 10215-10231. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.113> (дата обращения 06.03.2026).
34. Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review // International journal of hydrogen energy. – 2007. – V. 32 (9). – P. 1121-1140. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.022> (дата обращения 06.03.2026).
35. Клямкин, С. Н. Материалы для выделения и очистки водорода // Возобновляемые источники энергии: Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием и XII научной молодежной школы, Москва, 24-25 ноября 2020 года. – Москва: Общество с ограниченной ответственностью "ИЗДАТЕЛЬСТВО "НАУКА", 2020. – С. 96-100. – URL <http://elibrary.ru/item.asp?id=44253649> (дата обращения 06.03.2026).
36. Ivey D.G., Northwood D.O. Storing energy in metal hydrides: a review of the physical metallurgy // Journal of Materials Science. – 1983. – V.18. – P. 321-347. – URL: <https://doi.org/10.1007/BF00560621> (дата обращения 06.03.2026).
37. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулялирования водорода // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50. – № 6. – С. 34-48.
38. Wenzl H. Properties and applications of metal hydrides in energy conversion system // International Metals Reviews. – 1982. – V. 27 (1). – P. 140-168. – URL: <https://doi.org/10.1179/imr.1982.27.1.140> (дата обращения 06.03.2026).

39. Король А.А. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ГИДРИДООБРАЗУЮЩЕГО СПЛАВА, ДЛЯ ОБРАТИМОГО ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА. – М. – 2020. – 43с.
40. Hydrogen storage behaviours of high entropy alloys: A Review / T. R. Somo, M. V. Lototskyu, V. A. Yartys et al. // Journal of Energy Storage. – 2023. – V. 73. – 108969. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108969> (дата обращения 06.03.2026).
41. Вербецкий В. Н., Митрохин С. В. Гидриды интерметаллических соединений – синтез, свойства и применение для аккумулирования водорода // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» АЭЭ. – 2005. – № 10 (30). – С. 41-61. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/gidridy-intermetallicheskih-soedineniy-sintez-svoystva-i-primenenie-dlya-akkumulirovaniya-vodoroda> (дата обращения 06.03.2026).
42. Mg-based materials for hydrogen storage / Y. Shang, C. Pistidda, G. Gizer et al. // Journal of Magnesium and Alloys. – 2021. – V. 9. – P. 1837-1860, – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.06.007> (дата обращения 06.03.2026).
43. Сплавы-накопители водорода и их предельные возможности по обратимой сорбции водорода / Власов Н.М., Соловей А.И., Федик И.И. и др. // Хранение водорода. ISJAEE (АЭЭ) Специальный выпуск. – 2003. – С. 41. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/splavy-nakopiteli-vodoroda-i-ih-predelnye-vozmozhnosti-po-obratimoy-sorbtsii-vodoroda> (дата обращения: 06.03.2026).
44. Клямкин С.Н. Металлогидридные композиции на основе магния как материалы для аккумулирования водорода // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50 (6) – С. 49-55. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/metallgidridnye-kompozitsii-na-osnove-magniya-kak-materialy-dlya-akkumulirovaniya-vodoroda> (дата обращения: 06.03.2026).
45. Kinetics of interaction of Mg-based mechanically activated alloys with hydrogen. / N.V. Mushnikov, A.E. Ermakov, M.A. Uimin et al. // Physics of Metals and Metallography. – 2006. – V. 102. – P. 421-431. – URL: <https://doi.org/10.1134/S0031918X06100097> (дата обращения 06.03.2026).
46. Schlapbach L., Shaltiel D., Oelhafen P. Catalytic effect in the hydrogenation of Mg and Mg compounds: Surface analysis of Mg, Mg₂Ni, and Mg₂Ni // Materials Research Bulletin. – 1979. – V. 14 (9). – P. 1235-1246. – URL: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(79\)90220-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(79)90220-4) (дата обращения 06.03.2026).
47. Jain I. P., Lal C., Jain A. Hydrogen storage in Mg: A most promising material // International journal of hydrogen energy. – 2010. – V. 35 (10). – P. 5133-5144. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.088> (дата обращения 06.03.2026).

48. Ultra compact direct hydrogen fuel cell prototype using a metal hydride hydrogen storage tank for a mobile phone / S.H. Kim, C.M. Miesse, H.B. Lee et al. // *Applied energy*. – 2014. – V. 134. – P. 382-391. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.08.019> (дата обращения 06.03.2026).
49. Development of a high-energy-density portable/mobile hydrogen energy storage system incorporating an electrolyzer, a metal hydride and a fuel cell / G. Han, Y. Kwon, J.B. Kim et al. // *Applied Energy*. – 2020. – V. 259. – P. 114175. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114175> (дата обращения 06.03.2026).
50. Andersson J., Grönkvist S. Large-scale storage of hydrogen // *International journal of hydrogen energy*. – 2019. – V. 44 (23). – P. 11901-11919. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.063> (дата обращения 06.03.2026).
51. Sandrock G., Bowman Jr R. C. Gas-based hydride applications: recent progress and future needs // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2003. – V. 356. – P. 794-799. – URL: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00090-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00090-2) (дата обращения 06.03.2026).
52. LaNi₅ related AB₅ compounds: Structure, properties and applications / J. M. Joubert, V. Paul-Boncour, F. Cuevas et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 862. – P. 158163. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158163> (дата обращения 06.03.2026).
53. Phase stability and neutron diffraction studies of the laves phase compounds Zr(Cr_{1-x}Mo_x)₂ with 0.0 ≤ x ≤ 0.5 and their hydrides / M. Bououdina, J. L. Soubeyroux, P. de Rango et al. // *International journal of hydrogen energy*. – 2000. – V. 25 (11). – P. 1059-1068. – URL: [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(99\)00087-7](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(99)00087-7) (дата обращения 06.03.2026).
54. Westlake D. G. Hydrogen sites in A₂BH_y (A= Ca, Sr, Eu; B= Ir, Rh, Ru) // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1984. – V. 53 (1). – P. 130-135. – URL: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(84\)90235-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(84)90235-4) (дата обращения 06.03.2026).
55. Hong S., Fu C. L. Hydrogen in Laves phase ZrX₂ (X= V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) compounds: Binding energies and electronic and magnetic structure // *Physical Review B*. – 2002. – V. 66 (9). – P. 094109. – URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.094109> (дата обращения 06.03.2026).
56. Kohlmann H. Hydrogen order in hydrides of Laves phases // *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. – 2020. – V. 235 (8-9). – P. 319-332. – URL: <https://doi.org/10.1515/zkri-2020-0043> (дата обращения 06.03.2026).
57. Stein F., Leineweber A. Laves phases: a review of their functional and structural applications and an improved fundamental understanding of stability and properties. *Journal of*

Materials Science. – 2021. – V. 56. – P. 5321-5427. – URL: <https://doi.org/10.1007/s10853-020-a05509-2> (дата обращения 06.03.2026).

58. An overview of TiFe alloys for hydrogen storage: Structure, processes, properties, and applications / H. Liu, J. Zhang, P. Sun et al. // Journal of Energy Storage. – 2023. – V. 68. – 107772. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107772> (дата обращения 06.03.2026).

59. Substitutional effects in TiFe for hydrogen storage: A comprehensive review / E. M. Dematteis, N. Berti, F. Cuevas et al. // Advanced Materials. – 2021. – V. 2. – P. 2524-2560. – URL: <https://doi.org/10.1039/D1MA00101A> (дата обращения 06.03.2026).

60. Hydrogen storage in TiFe-based alloys doped with Cr and S: thermodynamic and structural peculiarities / A. A. Korol, E. A. Berdonosova, P. D. et al. // Energy & Fuels. – 2025. – V. 39 (51). – P. 24396-24403. – URL: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5c04484> (дата обращения 06.03.2026).

61. Investigating the diffusion behavior in the Ti-Fe, Ni-Ti, Ti-Al, and Ni-Al binary systems during solid-state synthesis of intermetallic compounds via mechanical alloying / A. Sharma, V. Yu. Zadorozhnyy, A. Shahzad et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2025. – V. 1022. – 179964. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.179964> (дата обращения 06.03.2026).

62. Schober T., Westlake D. Activation of FeTi for hydrogen storage: a different view // Scripta Metallurgica. – 1981. – V. 15 (8). – P. 913-918. – URL: [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(81\)90277-5](https://doi.org/10.1016/0036-9748(81)90277-5) (дата обращения 06.03.2026).

63. Matsumoto T., Amano M. The hydriding of FeTi during an activation treatment by in-situ X-ray diffraction // Scripta Metallurgica. – 1981. – V. 15 (8). – P. 879-883. – URL: [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(81\)90270-2](https://doi.org/10.1016/0036-9748(81)90270-2) (дата обращения 06.03.2026).

64. Research progress of TiFe-based hydrogen storage alloys / Y.-H. Zhang, C. Li, Z. M. Yuan et al. // Journal of Iron and Steel Research International. – 2022. – V. 29. – P. 537-551. – URL: <https://doi.org/10.1007/s42243-022-00756-w> (дата обращения 06.03.2026).

65. Pande C. S., Pick M. A., Sabatini R. L. The “activation” of FeTi for hydrogen absorption: an electron microscopic study // Scripta Metallurgica. – 1980. – V. 14 (8). – P. 899-903. – URL: [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(80\)90317-8](https://doi.org/10.1016/0036-9748(80)90317-8) (дата обращения 06.03.2026).

66. Lattice expansion as a measure of surface segregation and hydrogen solubility in α -FeTiH_x / J. J. Reilly, J. R. Johnson, F. Reidinger et al. // Journal of the Less-Common Metals. – 1980. – V. 73 (1) – P. 175-182. – URL: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90358-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90358-6) (дата обращения 06.03.2026).

67. Research progress in solid-state hydrogen storage alloys: A review / K. Chen, M. Y. Lau, X. Luo et al. // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2026. – V. 246. – P. 256-289. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2025.05.037> (дата обращения 06.03.2026).
68. Nanostructured High-Entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. / J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin e.a. // *Advanced Engineering Materials*. – 2004. – V. 6 (5). – P. 299-303 – URL: (дата обращения 06.03.2026).
69. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Materialia*. – 2017. – V. 122. – P. 448-511. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081> (дата обращения 06.03.2026).
70. Varalakshmi S., Kamaraj M., Murty B. S. Processing and properties of nanocrystalline CuNiCoZnAlTi high entropy alloys by mechanical alloying. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2010. – V. 527 (4-5). – P. 1027-1030. – URL: (дата обращения 06.03.2026).
71. Electrochemical kinetics of the high entropy alloys in aqueous environments - a comparison with type 304 stainless steel / Y. Y. Chen, U. T. Hong, H. C. Shih et al. // *Corrosion Science*. – 2005. – V. 47. – P. 2679-2699 – URL: (дата обращения 06.03.2026).
72. Tomilin I.A., Kaloshkin S.D. ‘High entropy alloys’-‘semi-impossible’regular solid solutions? // *Materials Science and Technology*. – 2015. – V. 31 (10) – P. 1231-1234. – URL: <https://doi.org/10.1179/1743284715Y.0000000028> (дата обращения 06.03.2026).
73. High High-entropy alloys for solid hydrogen storage: a review / L. Luo, L. Chen, L. Li et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2024. – V. 50. – P. 406-430. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.146> (дата обращения 06.03.2026).
74. Fredrickson D. C. Electronic Packing Frustration in Complex Intermetallic Structures: The Role of Chemical Pressure in Ca_2Ag_7 // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – V. 133 (26). – P. 10070-10073. – URL: <https://doi.org/10.1021/ja203944a> (дата обращения 06.03.2026).
75. Fukai Y. The metal-hydrogen system: basic bulk properties. Chapter 4. Metal-Hydrogen System Under Extended p, T Conditions – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005. – URL: https://doi.org/10.1007/3-540-28883-X_4 (дата обращения 06.03.2026).
76. Steurer W. Single-phase high-entropy alloys – A critical update // *Materials Characterization*. – 2020. – V. 162. – P. 110179. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110179> (дата обращения 06.03.2026).

77. Ono S., Nomura K., Ikeda Y., The reaction of hydrogen with alloys of vanadium and titanium // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1980. – V. 72. – P. 159-165. – URL: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90135-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90135-6) (дата обращения 06.03.2026).
78. Hydrogen sorption in TiZrNbHfTa high entropy alloy / C. Zlotea, M.A. Sow, G. Ek et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 775. – P. 667-674. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.108> (дата обращения 06.03.2026).
79. Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J. High-entropy alloys – a new era of exploitation // *Materials Science Forum*. – 2004. – V. 560. – P. 1-9. – URL: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.560.1> (дата обращения 06.03.2026).
80. Tsai M.H., Yeh J.W. High-Entropy Alloys: A Critical Review // *Materials Research Letters*. – 2014. – V. 2 (3). – P. 107-123. – URL: <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690> (дата обращения 06.03.2026).
81. Westlake D.G., A geometric model for the stoichiometry and interstitial site occupancy in hydrides (deuterides) of LaNi₅, LaNi₄Al and LaNi₄Mn // *Journal of the Less Common Metals*. – 1983. – V. 91. – P. 275-292. – URL: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(83\)90322-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(83)90322-3) (дата обращения 06.03.2026).
82. Chen P., Zhu M. Recent progress in hydrogen storage // *Materials Today*. – 2008. – V. 11. – P. 36-43. – URL: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(08\)70251-7](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(08)70251-7) (дата обращения 06.03.2026).
83. The survey of key technologies in hydrogen energy storage / F. Zhang, P. Zhao, M. Niu et al. // *International Journal Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. – P. 14535-14552. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.293> (дата обращения 06.03.2026).
84. Bououdina M., Grant D., Walker G. Review on hydrogen absorbing materials structure, microstructure, and thermodynamic properties // *International Journal Hydrogen Energy*. – 2006. – V. 31. – P. 177-182. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.04.049> (дата обращения 06.03.2026).
85. Design of high entropy alloys: A single-parameter thermodynamic rule / Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu et al. // *Scripta Materialia*. – 2015. – V. 104. – P. 53-55. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.03.023> (дата обращения 06.03.2026).
86. Review and outlook on high-entropy alloys for hydrogen storage / F. Marques, M. Balcerzak, F. Winkelmann et al. // *Energy & Environmental Science*. – 2021. – V. 14 (10). – P. 5191-5227. – URL: <https://doi.org/10.1039/D1EE01543E> (дата обращения 06.03.2026).
87. Observation of the defects induced by hydrogen absorption and desorption in LaNi₅ / G. H. Kim, S. G. Lee, K. Y. Lee et al. // *Acta metallurgica et materialia*. – 1995. – V. 43 (6). – P.

2233-2240. – URL: [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(94\)00441-2](https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)00441-2) (дата обращения 06.03.2026).

88. Lattice defects introduced during hydrogen absorption-desorption cycles and their effects on P-C characteristics in some intermetallic compounds / H. Inui, T. Yamamoto, M. Hirota et al. // Journal of alloys and compounds. – 2002. – V. 330. – P. 117-124. – URL: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01489-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01489-X) (дата обращения 06.03.2026).

89. Investigation on the activation mechanism of hydrogen absorption in TiZrNbTa high entropy alloy / C. Zhang, Yu. Wu, L. You et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 781. – P. 613-620. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.120> (дата обращения 06.03.2026).

90. Chemical surface modification for the improvement of the hydrogenation kinetics and poisoning resistance of TiFe / M. Williams, M.V. Lototsky, M.W. Davids et al. // Journal of alloys and compounds. – 2011. – V. 509. – P. S770-S774. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.063> (дата обращения 06.03.2026).

91. Improved hydrogenation kinetics of TiMn_{1.52} alloy coated with palladium through electroless deposition / T. R. Somo, M. W. Davids, M.V. Lototsky et al. // Materials. – 2021. – V. 14 (8), – 1833. – URL: <https://doi.org/10.3390/ma14081833> (дата обращения 06.03.2026).

92. Composition design, synthesis and hydrogen storage ability of multiprincipal-component alloy TiVZrNbTa / V. Zadorozhnyy, I. Tomilin, E. Berdonosova et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V. 901. – 163638. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163638> (дата обращения 06.03.2026).

93. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys / Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin et al. // Advanced engineering materials. – 2008. – V. 10 (6). – P. 534-538. – URL: <https://doi.org/10.1002/adem.200700240> (дата обращения 06.03.2026).

94. Саввотин, И. М. Высокоэнтропийные сплавы в системе Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf: особенности взаимодействия с водородом : дис.... канд. хим. наук : 1.4.15 / Саввотин, Иван Михайлович. – М., 2025. – 132 с.

95. Ягодкин Ю.Д. Атомное строение фаз: Учебно-методический комплекс дисциплины. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2010. – 198 с.

96. Atomic-size effect and solid solubility of multicomponent alloys / Z. Wang, Y. Huang, Y. Yang et al. // Scripta Materialia. – 2015. – V. 94. – P. 28-31. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.09.010> (дата обращения 06.03.2026).

97. Effect of Atomic Size Difference on the Microstructure and Mechanical Properties of High-Entropy Alloys / C.-S. Wu, P.-H. Tsai, C.-M. Kuo et al. // Entropy. – 2018. – V. 20. – 967. – URL: <https://doi.org/10.3390/e20120967> (дата обращения 06.03.2026).

98. Counting electrons-a new approach to tailor the hydrogen sorption properties of high-entropy alloys / M. M. Nygård, G. Ek, D. Karlsson et al. // *Acta Materialia*. – 2019. – V. 175. – P. 121-129. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.06.002> (дата обращения 06.03.2026).
99. Reversible room temperature hydrogen storage in high-entropy alloy TiZrCrMnFeNi / P. Edalati, R. Floriano, A. Mohammadi et al. // *Scripta Materialia*. – 2020. – V. 178. – P. 387-390. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.12.009> (дата обращения 06.03.2026).
100. Compositional effects on the hydrogen storage properties in a series of refractory high entropy alloys / C. Zlotea, A. Bouzidi, J. Montero et al. // *Frontiers in Energy Research*. – 2022. – V. 10. – 991447. – URL: <https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.991447> (дата обращения 06.03.2026).
101. Solid-State Hydrogen Storage Properties of Ti-V-Nb-Cr High-Entropy Alloys and the Associated Effects of Transitional Metals (M=Mn, Fe, Ni) / B. Cheng, Y. Li, X. Li et al. // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. – 2023. – V. 36. – P. 1113-1122. – URL: <https://doi.org/10.1007/s40195-022-01403-9> (дата обращения 06.03.2026).
102. Chang Y. W., Kim N. J., Lee C. S. Solid solution criteria for high entropy alloys // *Materials Science Forum Forum*. – 2007. – V. 561-565. – P. 1337-1339. – URL: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.561-565.1337> (дата обращения 06.03.2026).
103. Model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys II / A. K. Niessen, F. R. de Boer, R. Boom et al. // *Calphad*. – 1983. – V. 7. – P. 51-70. – URL: [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(83\)90030-5](https://doi.org/10.1016/0364-5916(83)90030-5) (дата обращения 06.03.2026).
104. Enhancing the hydrogen storage properties of AxBy intermetallic compounds by partial substitution: a short review / A. Lys, J. O. Fadonougbo, M. Faisal et al. // *Hydrogen*. – 2020. – V. 1 (1). – P. 38-63. – URL: <https://doi.org/10.3390/hydrogen1010004> (дата обращения 06.03.2026).
105. Influence of Cerium on the Hydrogen Storage Properties of La_{1-x}Ce_xNi₅ Alloys / M. Peška, J. Dworecka-Wójcik, T. Płociński et al. // *Energies*. – 2020. – V. 13. – 1437. – URL: <https://doi.org/10.3390/en13061437> (дата обращения 06.03.2026).
106. Smith G., Goudy A. J. Thermodynamics, kinetics and modeling studies of the LaNi₅-xCo_x hydride system // *Journal of alloys and compounds*. – 2001. – V. 316 (1-2). – P. 93-98. – URL: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01512-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01512-7) (дата обращения 06.03.2026).
107. Stability of LaNi_{5-x}Co_x alloys cycled in hydrogen – Part 1 evolution in gaseous hydrogen storage performance / Z. Zhu, S. Zhu, H. Lu et al. // *International Journal of Hydrogen*

energy. – 2019. – V. 44 (29). – P. 15159-15172. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.111> (дата обращения 06.03.2026).

108. Crystal structure and hydrogen storage properties of (La,Ce)Ni_{5-x}M_x (M = Al, Fe, or Co) alloys / W. L. Mi, Z. S. Liu, T. Kimura et al. // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. –2019. – V. 26. – P. 108-113 (2019). – URL: <https://doi.org/10.1007/s12613-019-1714-z> (дата обращения 06.03.2026).

109. Comparative study of LaNi_{4.7}M_{0.3} (M= Ni, Co, Mn, Al) by powder microelectrode technique / J. Liu, Y. Yang, Li et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – V. 32 (12). – P. 1905-1910. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.12.001> (дата обращения 06.03.2026).

110. Hydrogenation equilibria characteristics of LaNi_{5-x}Zn_x intermetallics / B. Rożdżyńska-Kiełbik, W. Iwasieczko, H. Drulis et al. // Journal of alloys and compounds. – 2000. – V. 298 (1-2) – P. 237-243. – URL: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00616-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00616-7) (дата обращения 06.03.2026).

111. Stability of LaNi_{5-x}Sn_x cycled in hydrogen / E.M. Borzone, M.V. Blanco, A. Baruj et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – V. 39(16). – P. 8791-8796. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.031> (дата обращения 06.03.2026).

112. Thermodynamic study of the LaNi_{5-x}Cu_x system / A. Pasturel, F. Liautaud, C. Colinet et al. // Journal of the Less Common Metals. – 1984. – V. 96. – P. 93-97. – URL: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90182-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90182-6) (дата обращения 06.03.2026).

113. Influence of Fe on the hydrogen storage properties of LaCeNi alloys / L. Kral, A. Chesalkin, J. Cermak et al. // Langmuir. – 2023. – V. 39 (17). – P. 6061-6068. – URL: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c00093> (дата обращения 06.03.2026).

114. Pandey S.K., Srivastava A., Srivastava O.N. Improvement in hydrogen storage capacity in LaNi₅ through substitution of Ni by Fe // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – V. 32 (13). – P. 2461-2465. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.12.003> (дата обращения 06.03.2026).

115. Structure and hydrogenation features of mechanically activated LaNi₅-type alloys / P. Konik, E. Berdonosova, I. Savvotin et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – V. 46 (25). – P. 13638-13646. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.163> (дата обращения 06.03.2026).

116. Hydrogen Absorption Reactions of Hydrogen Storage Alloy LaNi₅ under High Pressure / T. Sato, H. Saitoh, R. Utsumi et al. // Molecules. – 2023. – V. 28. – 1256. – URL: <https://doi.org/10.3390/molecules28031256> (дата обращения 06.03.2026).

117. Mechanical alloying of nanocrystalline intermetallic compound TiFe doped with sulfur and magnesium / V. Yu. Zadorozhnyy, S. N. Klyamkin, M. Yu. Zadorozhnyy et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V. 615. – P. 569-572. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.144>. (дата обращения 06.03.2026).
118. Suzuki R., Ohno J., Gondoh H. Effect of sulphur addition on the properties of Fe–Ti alloy for hydrogen storage // Journal of the Less Common Metals. – 1984. – V. 104. – P. 199-206. – URL: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90455-7](https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90455-7) (дата обращения 06.03.2026).
119. Dematteis E.M., Cuevas F., Latroche M. Hydrogen storage properties of Mn and Cu for Fe substitution in TiFe_{0.9} intermetallic compound // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 851. – P. 156075. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156075> (дата обращения 06.03.2026).
120. Effect of Cr addition on room temperature hydrogenation of TiFe alloys / J. Y. Jung, S. I. Lee, M. Faisal et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – V. 46. – P. 19478-19485. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.096> (дата обращения 06.03.2026).
121. TiFe_{0.85}Mn_{0.05} alloy produced at industrial level for a hydrogen storage plant / J. Barale, E. M. Dematteis, G. Capurso et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – V. 47. – P. 29866-29880. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.295> (дата обращения 06.03.2026).
122. Effect of chromium, manganese and yttrium on microstructure and hydrogen storage properties of TiFe-based alloy / T. Yang, P. Wang, C. Xia et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – V. 45. – P. 12071-12081. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.086> (дата обращения 06.03.2026).
123. Park K. B., Kwak R. H., Ko W. S. Exploring the kinetics and thermodynamics of TiFe_{0.8}Cr_xMn_{0.2-x} hydrogen storage alloys // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – V. 93. – P. 832-844. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.10.432> (дата обращения 06.03.2026).
124. Characteristics of electrochemical hydrogen storage using Ti–Fe based alloys prepared by ball milling / H. Shang, Y. Zhang, J. Gao et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – V. 47. – P. 1036-1047. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.068> (дата обращения 06.03.2026).
125. Effects of Co introduction on hydrogen storage properties of Ti-Fe-Mn alloys / H. Qu, J. Du, C. Pu et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – V. 40. – P. 2729-2735. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.089> (дата обращения 06.03.2026).
126. Hydrogen storage properties of TiFe based ternary mechanical alloys with cobalt and niobium. A thermochemical approach / E. A. Berdonosova, V. Yu. Zadorozhnyy, M. Yu.

Zadorozhnyy et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 44. – P. 29159-29165. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.057> (дата обращения 06.03.2026).

127. Dewa M. D. K., Wiryolukito S., Suwarno H. Hydrogen Absorption Capacity of Fe-Ti-Al Alloy Prepared by High Energy Ball Milling. Energy // Procedia. – 2015. – V. 68. – P. 318-325. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.03.262> (дата обращения 06.03.2026).

128. Effect of yttrium content on microstructure and hydrogen storage properties of TiFe-based alloy / Z. Han, Z. Yuan, T. Zhai et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. – V. 48. – P. 676-695. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.227> (дата обращения 06.03.2026).

129. Guéguen A., Latroche M. Influence of the addition of vanadium on the hydrogenation properties of the compounds $\text{TiFe}_{0.9}\text{V}_x$ and $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{V}_x$ ($x = 0, 0.05$ and 0.1) // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – V. 509. – P. 5562-5566. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.036> (дата обращения 06.03.2026).

130. Jain P., Gosselin C., Huot J. Effect of Zr, Ni and $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ alloy on hydrogen storage characteristics of TiFe alloy // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – V. 40. – P. 16921-16927. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.007> (дата обращения 06.03.2026).

131. Mechanical alloying of nanocrystalline intermetallic compound TiFe doped by aluminum and chromium / V. Yu. Zadorozhnyy, S. N. Klyamkin, M. Yu. Zadorozhnyy et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V. 586. – P. 56-60. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.138> (дата обращения 06.03.2026).

132. Microstructures and hydrogenation properties of $\text{TiFe}_{1-x}\text{M}_x$ alloys / S. M. Lee, T. P. Perng, H. K. Juang et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 1992. – V. 187. – P. 49-57. – URL: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(92\)90519-F](https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90519-F) (дата обращения 06.03.2026).

133. Lee S.M., Perng T.P. Effect of the second phase on the initiation of hydrogenation of $\text{TiFe}_{1-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}$) alloys // International Journal of Hydrogen Energy. – 1994. – V. 19. – P. 259-263. – URL: [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(94\)90095-7](https://doi.org/10.1016/0360-3199(94)90095-7) (дата обращения 06.03.2026).

134. Compressibility and phase transition of intermetallic compound Fe_2Ti / Y. Wu, X. Wu, S. Qin et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – V. 558. – P. 160-163. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.052> (дата обращения 06.03.2026).

135. Murray J. L. The Fe-Ti (Iron-Titanium) system. Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1981. – V. 2 (3). – P. 320-334. – URL: <https://doi.org/10.1007/BF02868286> (дата обращения 06.03.2026).

136. An overview on TiFe intermetallic for solid-state hydrogen storage: microstructure, hydrogenation and fabrication processes / G. K. Sujan, Z. Pan, H. Li et al. // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2020. – V. 45 (5). – P. 410-427. – URL: <https://doi.org/10.1080/10408436.2019.1652143> (дата обращения 06.03.2026).
137. Wakabayashi R., Sasaki S., Akiyama T. Self-ignition combustion synthesis of oxygen-doped TiFe // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2009. – V. 34 (14). – P. 5710-5715. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.05.098> (дата обращения 06.03.2026).
138. Effect of Cr content on hydrogen storage properties for Ti-V-based BCC-phase alloys / X. B. Yu, J. Z. Chen, Z. Wu et al. // *International journal of hydrogen energy*. – 2004. – V. 29 (13). – P. 1377-1381. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.01.015> (дата обращения 06.03.2026).
139. Nanoscale phase separation of TiZrNbTa high entropy alloy induced by hydrogen absorption / C. Zhang, Y. Wu, L. You et al. // *Scripta Materialia*. – 2020. – V. 178. – P. 503-507. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.12.034> (дата обращения 06.03.2026).
140. Study on the hydrogen storage properties of a TiZrNbTa high entropy alloy / C. Zhang, A. Song, Y. Yuan et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – V. 45 (8). – P. 5367-5374. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.214> (дата обращения 06.03.2026).
141. Hydrogen storage in high-entropy alloys with varying degree of local lattice strain / M. M. Nygård, G. Ek, D. Karlsson et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44 (55). – P. 29140-29149. – URL: (дата обращения 06.03.2026).
142. Local order in high-entropy alloys and associated deuterides—a total scattering and Reverse Monte Carlo study / M. M. Nygård, W. A. Sławiński, G. Ek et al. // *Acta Materialia*. – 2020. – V. 199. – P. 504-513. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.08.045> (дата обращения 06.03.2026).
143. Elucidating the effects of the composition on hydrogen sorption in TiVZrNbHf-based high-entropy alloys / G. Ek, M. M. Nygard, A. F. Pavan, et al. // *Inorganic Chemistry*. – 2020. – V. 60 (2). – P. 1124-1132. – URL: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03270> (дата обращения 06.03.2026).
144. Superior Hydrogen Sorption Kinetics of Ti_{0.20}Zr_{0.20}Hf_{0.20}Nb_{0.40} High-Entropy Alloy / J. Zhang, P. Li, G. Huang et al. // *Metals*. – 2021. – V. 11. – 470. – URL: <https://doi.org/10.3390/met11030470> (дата обращения 06.03.2026).
145. Structure and hydrogenation properties of a HfNbTiVZr high-entropy alloy / D. Karlsson, G. Ek, J. Cedervall et al. // *Inorganic chemistry*. – 2018. – V. 57 (4). – P. 2103-2110. – URL: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b03004> (дата обращения 06.03.2026).

146. Sleiman S., Huot J. Effect of particle size, pressure and temperature on the activation process of hydrogen absorption in TiVZrHfNb high entropy alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 861. – 158615. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158615> (дата обращения 06.03.2026).
147. Hydrogen storage properties of the refractory Ti-V-Zr-Nb-Ta multi-principal element alloy / J. Montero, G. Ek, L. Laversenne et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 835. – 2020835. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155376> (дата обращения 06.03.2026).
148. Zornoza B., Casado C., Navajas A. Advances in hydrogen separation and purification with membrane technology // *Renewable hydrogen technologies*. – 2013. – P. 245-268. – URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56352-1.00011-8> (дата обращения 06.03.2026).
149. Дроздов П. Н. Глубокая очистка газов методом мембранного газоразделения: дис. ... д-ра тех. наук. : 02.00.04 / Дроздов Павел Николаевич. – М., 2005. – 320 с.
150. Fundamentals and recent advances in polymer composites with hydride-forming metals for hydrogen storage applications / G. R. de Almeida Neto, F. H. Matheus, C. A. G. Beatrice et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2022. – V. 47 (80). – P. 34139-34164. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.004> (дата обращения 06.03.2026).
151. Development of ternary Pd-Ag-TM alloy membranes with improved sulphur tolerance / T. A. Peters, T. Kaleta, M. Stange et al. // *Journal of Membrane Science*. – 2013. – V. 429. – P. 448-458. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.11.062> (дата обращения 06.03.2026).
152. Omidifar M., Babaluo A. A. Hydrogen flux improvement through palladium and its alloy membranes: Investigating influential parameters-A review // *Fuel*. – 2025. – V. 379. – 133038. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.133038> (дата обращения 06.03.2026).
153. Ockwig N. W., Nenoff T. M. Membranes for hydrogen separation // *Chemical Reviews*. – 2007. – V. 107 (10). – P. 4078-4110. – URL: <https://doi.org/10.1021/cr0501792> (дата обращения 06.03.2026).
154. Advances in hydrogen selective membranes based on palladium ternary alloys / M. L. Bosko, A. Dalla Fontana, A. Tarditi et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46 (29). – P. 15572-15594. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.082> (дата обращения 06.03.2026).
155. Pişkin F., Öztürk T. Combinatorial screening of Pd-Ag-Ni membranes for hydrogen separation // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – V. 524. – P. 631-636. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.066> (дата обращения 06.03.2026).

156. High-temperature stability of Pd alloy membranes containing Cu and Au / H. Jia, P. Wu, G. Zeng et al. // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – V. 544. – P. 151-160. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.09.012> (дата обращения 06.03.2026).
157. Theoretical investigations of permeability and selectivity of Pd-Cu and Pd-Ni membranes for hydrogen separation / Z. Han, K. Xu, N. Liao et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46 (46). – P. 23715-23722. – URL: <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2021.04.145> (дата обращения 06.03.2026).
158. Novel process for preparation of metal-polymer composite membranes for hydrogen / D. V. Strugova, M. Y. Zadorozhnyy, E. A. Berdonosova et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – V. 43. – P. 12146-12152. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.183> (дата обращения 06.03.2026).
159. Vinh-Thang H., Kaliaguine S. Predictive models for mixed-matrix membrane performance: a review // *Chemical reviews*. – 2013. – V. 113 (7). – P. 4980-5028. – URL: <https://doi.org/10.1021/cr3003888> (дата обращения 06.03.2026).
160. de Almeida Neto G.R., Beatrice C.A.G., Pessan L.A. Spray-dried composite microparticles of polyetherimide and LaNi₅ as a versatile material for hydrogen storage applications // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2022. – V. 47 (38). – P. 16996-17009. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.193> (дата обращения 06.03.2026).
161. Inorganic Membranes for Hydrogen Separation / S.P. Cardoso, I.S. Azenha, Z. Lin et al. // *Separation and Purification Reviews*. – 2018. – V. 47. – P. 229-266. – URL: <https://doi.org/10.1080/15422119.2017.1383917> (дата обращения 06.03.2026).
162. Production of multi-principal-component alloys by pendent-drop melt extraction / A. Korol, V. Zadorozhnyy, M. Zadorozhnyy et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2024. – V. 54. – P. 161-175. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.302> (дата обращения 06.03.2026).
163. Phair J.W., Donelson, R. Developments and design of novel (non-palladium-based) metal membranes for hydrogen separation // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2006. – V. 45 (16), – P. 5657-5674. – URL: <https://doi.org/10.1021/ie051333d> (дата обращения 06.03.2026).
164. Schober T. Vanadium-, niobium- and tantalum-hydrogen // *Solid State Phenomena*. – 1996. – V. 49–50. – P. 357-422. – URL: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.49-50.357> (дата обращения 06.03.2026).
165. Design of Nb-based multi-phase alloy membranes for high hydrogen permeability and suppressed hydrogen embrittlement / E. Yan, R. N. Min, P. Zhao et al. // *Journal of Membrane*

Science. – 2020. – V. 595. – 117531. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117531> (дата обращения 06.03.2026).

166. Microstructure, phase stability and mechanical properties of Nb-Ni-Ti-Co-Zr and Nb-Ni-Ti-Co-Zr-Hf high entropy alloys / Z. Han, X. Liu, S. Zhao et al. // Progress in Natural Science: Materials International. – 2015. – V. 25 (5). – P. 365-369. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.09.001> (дата обращения 06.03.2026).

167. Synthesis and characterization of hydrogenated novel AlCrFeMnNiW high entropy alloy / S. K. Dewangan, V. K. Sharma, P. Sahu et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – V. 45. – P. 16984-16991. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.113> (дата обращения 06.03.2026).

168. Recent progress on the development of high entropy alloys (HEAs) for solid hydrogen storage: A review / F. Yang, J. Wang, Y. Zhang et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – V. 47. – P. 11236-11249. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.141> (дата обращения 06.03.2026).

169. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Progress in Materials Science. – 2001. – V. 46. – P. 1-184. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9) (дата обращения 06.03.2026).

170. Механохимический синтез и водородсорбционные свойства нанокристаллического интерметаллического соединения TiFe. / В. Ю. Задорожный, С. Н. Клямкин, С. Д. Калошкин и др. // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47 (10). – С. 1191-1196.

171. Fabrication of CoCrFeNiMn high entropy alloy matrix composites by thermomechanical consolidation of a mechanically milled powder / Y. Xie, D. Zhou, T. Xia et al. // Materials Characterization. – 2019. – V. 148. – P. 307-316. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.01.002> (дата обращения 06.03.2026).

172. Zhao D.-L., Zhang Y.-H. Research progress in Mg-based hydrogen storage alloys // Rare Metals. – 2014. – V. 33. – P. 499-510. – URL: <https://doi.org/10.1007/s12598-014-0398-9> (дата обращения 06.03.2026).

173. TiVZrNb multi-principal-element alloy: synthesis optimization, structural, and hydrogen sorption properties / J. Montero, C. Zlotea, G. Ek et al. // Molecules. – 2019. – V. 24. – 2799. – URL: <https://doi.org/10.3390/molecules24152799> (дата обращения 06.03.2026).

174. Structural evolution and magnetic properties of high-entropy CuCrFeTiNi alloys prepared by high-energy ball milling and spark plasma sintering / N. F. Shkodich, M. Spasova, M. Farle et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 816. – 152611. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152611> (дата обращения 06.03.2026).

175. On production, properties, and application of quick-cooled fibers / V. N. Antsiferov, M. M. Serov, V. P. Lezhnin et al. // Powder Metallurgy and Functional Coatings. – 2013. – V. 1. – P. 55-58. [in Russian]. – URL: <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2013-1-55-58> (дата обращения 06.03.2026).
176. Серов М. М. Микрористаллические и аморфные сплавы, полученные методом высокоскоростного затвердевания расплава // Технология легких сплавов. – 2008. – Т. 4. – С. 34-41.
177. Ion plasma sputtering of multi-component materials / V. A. Volpuyas, E. K. Hollmann, D. A. Plotkin et al. // Pergamon. – 1998. – V. 51. – P. 227-230. – URL: [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(98\)00164-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(98)00164-X) (дата обращения 06.03.2026).
178. Fabrication of porous metal by selective laser melting as catalyst support for hydrogen production microreactor / J. Liu, Y. Gao, Y. Fan et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – V. 45 (1). – P. 10-22. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.173> (дата обращения 06.03.2026).
179. Kukkapalli V. K., Kim S., Thomas S. A. Thermal Management Techniques in Metal Hydrides for Hydrogen Storage Applications: A Review // Energies. – 2023. – V. 16. – 3444. – URL: <https://doi.org/10.3390/en16083444> (дата обращения 06.03.2026).
180. Melnichuk M., Cuscuela D. J., Silin N. LaNi₅ hydride powder flowability as a function of activation and hydrogen content // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – V. 42. – P. 15799-15807. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.164> (дата обращения 06.03.2026).
181. Enhanced initial hydrogenation of TiFe-based hydrogen storage alloys containing C. / K. Hwang, T. Ha, S. Lee et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2025. – V. 1040. – 183716. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.183716> (дата обращения 06.03.2026).
182. Bishnoi A., Pati S., Sharma P. Architectural design of metal hydrides to improve the hydrogen storage characteristics // Journal of Power Sources. – 2024. – V. 608. – 234609. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234609> (дата обращения 06.03.2026).
183. Restoring the ductility of in-situ alloying additively manufactured Ti-Fe alloy via short-time heat treatment / J. Chen, P. Zheng, X. Gong et al. // Materials Science and Engineering: A. – 2025. – 149320. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2025.149320> (дата обращения 06.03.2026).
184. Kanishka K., Acherjee B. Revolutionizing manufacturing: A comprehensive overview of additive manufacturing processes, materials, developments, and challenges // Journal of Manufacturing Processes. – 2023. – V. 107. – P. 574-619. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2023.10.024> (дата обращения 06.03.2026).

185. Silin N., Cuscuela D. J. Rapid prototyping of a heat management device for hydride forming alloys by additive manufacturing *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2023. – V. 48 (88). – P. 34430-34439. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.05.212> (дата обращения 06.03.2026).
186. Effect of mechanical activation on compactibility of metal hydride materials / V. Yu. Zadorozhnyy, S. N. Klyamkin, M. Yu. Zadorozhnyy et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 707. – P. 214-219. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.320> (дата обращения 06.03.2026).
187. Hydrogen storage nanocrystalline TiFe intermetallic compound: synthesis by mechanical alloying and compacting / V. Yu. Zadorozhnyy, S. N. Klyamkin, M. Yu. Zadorozhnyy et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – P. 17131-17136. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.08.078> (дата обращения 06.03.2026).
188. Hydrogen sorption properties of nanostructured bulk Mg₂Ni intermetallic compound // V. Yu. Zadorozhnyy, M. Menjo, M. Yu. Zadorozhnyy et al. // *Journal of alloys and compounds*. – 2014. – V. 586. – P. S400-S404. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.12.020> (дата обращения 06.03.2026).
189. Deposition of polymer coating on metallic powder through ball milling: application to hydrogen storage intermetallics / M. Yu. Zadorozhnyy S. N. Klyamkin, D. V. Strugova et al. // *International Journal of Energy Research*. – 2016. – V. 40 (2). – P. 273-279. – URL: <https://doi.org/10.1002/er.3461> (дата обращения 06.03.2026).
190. Metal hydride composite structures for improved heat transfer and stability for hydrogen storage and compression applications / L. Liu, D. Liang, A. Cousins et al. // *Inorganics*. – 2023. – V. 11 (5). – P. 181. – URL: <https://doi.org/10.3390/inorganics11050181> (дата обращения 06.03.2026).
191. A metal hydride-polymer composite for hydrogen storage applications / M. Pentimalli, F. Padella, A. La Barbera et al. // *Energy conversion and management*. – 2009. – V. 50 (12). – P. 3140-3146. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.08.021> (дата обращения 06.03.2026).
192. Brennan M.C., Keist J.S, Palmer T.A. Defects in Metal Additive Manufacturing *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2021. – V. 30. – P. 4808-4818. – URL: <https://doi.org/10.1007/s11665-021-05919-6> (дата обращения 06.03.2026).
193. Effects of laser additive manufacturing on microstructure and crystallographic texture of austenitic and martensitic stainless steels / F. Khodabakhshi, M. H. Farshidianfar, A. P. Gerlich et al. // *Additive Manufacturing*. – 2020. – V. 31. – P. 100915. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100915> (дата обращения 06.03.2026).

194. de Pastre, M.A., Quinsat Y., Lartigue C. Effects of additive manufacturing processes on part defects and properties: A classification review *International Journal on Interactive Design and Manufacturing*. – 2022. – V. 16 (4). – P. 1471-1496. – URL: <https://doi.org/10.1007/s12008-022-00839-8> (дата обращения 06.03.2026).
195. Recent innovations in laser additive manufacturing of titanium alloys / J. Su, F. Jiang, J. Teng et al. // *International Journal of Extreme Manufacturing*. – 2024. – V. 6 (3). – 032001. – URL: <https://doi.org/10.1088/2631-7990/ad2545> (дата обращения 06.03.2026).
196. Ultrafine eutectic Ti-Fe-based alloys processed by additive manufacturing – A new candidate for high temperature applications / J. Gussone, K. Bugelnig, P. Barriobero-Vila et al. // *Applied Materials Today*. – 2020. – V. 20. – 100767. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100767> (дата обращения 06.03.2026).
197. Lachmayer R., Ehlers T., Lippert R.B. *Design for Additive Manufacturing*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 2024. – URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-68463-4> (дата обращения 06.03.2026).
198. A review on advanced manufacturing for hydrogen storage applications / S. Srinivasan, L. Rivera, D. Escobar et al. // *Energies*. – 2021. – V. 14 (24). – 8513. – URL: <https://doi.org/10.3390/en14248513> (дата обращения 06.03.2026).
199. Bikas H., Stavropoulos P., Chryssolouris G. Additive manufacturing methods and modelling approaches: a critical review // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2016. – V. 83 (1). – P. 389-405. – URL: <https://doi.org/10.1007/s00170-015-7576-2> (дата обращения 06.03.2026).
200. Laser powder bed fusion additive manufacturing of metals: physics, computational, and materials challenges / W. E. King, A. T. Anderson, R. M. Ferencz et al. // *Applied Physics Reviews*. – 2015. – V. 2 (4). – 041304. – URL: <https://doi.org/10.1063/1.4937809> (дата обращения 06.03.2026).
201. A review on microstructures and properties of high entropy alloys manufactured by selective laser melting / C. Zhang, J. Zhu, H. Zheng et al. // *International Journal of Extreme Manufacturing*. – 2020. – V. 2 (3). – 032003. – URL: <https://doi.org/10.1088/2631-7990/ab9ead> (дата обращения 06.03.2026).
202. Xaba M.S. Additively manufactured high-entropy alloys for hydrogen storage: predictions // *Heliyon*. – 2024. – V. 10 (12). – e32715. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e32715>
203. In-Situ Fabrication of Titanium Iron Intermetallic Compound by the Wire Arc Additive Manufacturing Process / G. K. Sujana, B. Wu, Z. Pan et al. // *Metallurgical and Materials*

Transactions A. – 2020. – V. 51 (2). – P. 552-557. – URL: <https://doi.org/10.1007/s11661-019-05555-9> (дата обращения 06.03.2026).

204. Laser powder bed fusion technique of hydrogen-fueled gas turbine: Role of advanced materials and its challenges / S. N. Harithsa, S. A. Kumar, R. Velu et al. // Materials Today: Proceedings. – 2023. – V. 90. – P. 11-14. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.389> (дата обращения 06.03.2026).

205. Lightweight reactor design by additive manufacturing for preheating applications using metal hydrides / I. Bürger, V. S. Terzopoulos, C. Kretschmer et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – V. 46 (56). – P. 28686-28699. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.091> (дата обращения 06.03.2026).

206. Paul A. R., Mehla S., Bhargava S. Intermetallic compounds for hydrogen storage: current status and future perspectives // Small. – 2025. – V. 21 (14). – P. 2408889. – URL: <https://doi.org/10.1002/sml.202408889> (дата обращения 06.03.2026).

207. Investigation of hydrogen storage performance of reactors with different lattice structures manufactured by additive manufacturing method / G. A. Sari, R. N. Kaplan, F. Diler et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2025. – V. 182. – P. 151684. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.151684> (дата обращения 06.03.2026).

208. Experimental study of a metal hydride vessel based on a finned spiral heat exchanger / H. Dhaou, A. Souahlia, S. Mellouli et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – V. 35 (4). – P. 1674-1680. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.094> (дата обращения 06.03.2026).

209. Hopkins R.R., Kim K.J. Hydrogen compression characteristics of a dual stage thermal compressor system utilizing LaNi₅ and Ca_{0.6}Mm_{0.4}Ni₅ as the working metal hydrides // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – V. 35 (11). – P. 5693-5702. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.065> (дата обращения 06.03.2026).

210. Тагер А. А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. – 4-е издание, перераб. и доп. – М. : Научный мир, 2007. – 573с.

211. Электронный сайт лабораторного оборудования – URL: <https://www.edmund-buehler.de/en/> (дата обращения 06.03.2026).

212. Электронный сайт промышленное и лабораторное оборудование. Планетарная шаровая мельница «Активатор-2S». – URL: <http://www.activator.ru/Ac2S.html> (дата обращения 06.03.2026).

213. Senkevich K.S., Serov M.M., Umarova O.Z. Fabrication of intermetallic titanium alloy based on Ti₂AlNb by rapid quenching of melt // Metal Science and Heat Treatment. – 2017.

– V. 59. – P. 463-466. – URL: <https://doi.org/10.1007/s11041-017-0172-3> (дата обращения 06.03.2026).

214. Факуллин О. Х. *Металловедение и технология быстрозакаленных сплавов : учебник для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки "Материаловедение и технология новых материалов", "Материаловедение, технология материалов и покрытий" и "Металлургия": в 2 кн. / О. Х. Фаткуллин, Г. Б. Строганов, А.А. Ильин [и др.]; – 2-е изд. испр. – М. Москва: МАИ-ПРИНТ, 2009. – 362 с.*

215. Болдин М.С. *ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ* Электронное учебно-методическое пособие. – М. Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 59 с. – URL: http://www.unn.ru/books/met_files/BoldinMS.pdf (дата обращения 06.03.2026).

216. Создание методом SPS плотных образцов из нанопорошков никеля и серебра / В. Лысенко, А. Анисимов, В. Мали и др. // *Наноиндустрия*. – 2017. – Т. 2. – С. 100-104. – URL: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2017.72.2.100.104> (дата обращения 06.03.2026).

217. Thermochemical Analysis of Hydrogenation of Pd-Containing Composite Based on TiZrVNbTa High-Entropy Alloy / I. Savvotin, E. Berdonosova, A. Korol et al. // *Applied Sciences*. – 2023. – V. 13. – 9052. – URL: <https://doi.org/10.3390/app13169052> (дата обращения 06.03.2026).

218. Shelekhov E. V., Sviridova T. A. Programs for x-ray analysis of polycrystals // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2000. – V. 42. – P. 309-313. – URL: <https://doi.org/10.1007/BF02471306> (дата обращения 06.03.2026).

219. Shelekhov E. V., Sviridova T. A. Modeling of the motion and heating of balls in a planetary ball mill: Effect of processing conditions on the mechanical activation products of Ni+Nb powder mixtures // *Materialovedenie*. – 1999. – V. 10. – P. 13-22.

220. Characterization of hydrogen storage materials by means of pressure concentration isotherms based on the mass flow method / M. Biemann, A. Borgschulte, P. Mauron et al // *Review of Scientific Instruments*. – 2009. – V. 80. – 083901. – URL: <https://doi.org/10.1063/1.3186731> (дата обращения 06.03.2026).

221. Клямкин С. Н. Синтез гидридов интерметаллических соединений (ИМС) и исследование равновесий в системах ИМС-водород / С. Н. Клямкин, В. Н. Вербецкий, Н. А. Яковлева, С. В. Митрохин, Е. А. Бердоносова. – М.: МГУ, 2008. – 22 с.

222. ASTM E1461-07 Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method. ASTM, 2022. – URL: <https://www.astm.org/e1461-07.html> (дата обращения 06.03.2026).

223. ISO 11357-4:2021 (en) Plastics – Differential scanning calorimetry (DSC) – Part 4: Determination of specific heat capacity. ISO, 2021. – URL: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:11357:-4:ed-3:v1:en> (дата обращения 06.03.2026).
224. Olifirov L.K., Kaloshkin S.D., Zhang D. Study of thermal conductivity and stress–strain compression behavior of epoxy composites highly filled with Al and Al/f-MWCNT obtained by high-energy ball milling // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2017. – V. 101. – P. 344-352 – URL: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.06.027> (дата обращения 06.03.2026).
225. Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов ГОСТ 20018-74 Сплавы твердые спеченные. Метод определения плотности. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200010730> (дата обращения 06.03.2026).
226. Mechanical spectroscopy of metal/polymer composite membranes for hydrogen separation / V. Zadorozhnyy, V. Soprunyuk, S. Klyamkin et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 866. – 159014. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159014> (дата обращения 06.03.2026).
227. Miedema A. R., Boom R., De Boer F. R. On the heat of formation of solid alloys // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1975. – V. 41. – P. 283-298. – URL: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(75\)90034-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(75)90034-X) (дата обращения 06.03.2026).
228. Aoki K., Masumoto T. Hydrogen-induced amorphization of intermetallics // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1995. – V. 231. – P. 20-28. – URL: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01832-8](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01832-8) (дата обращения 06.03.2026).
229. Смитлз К. Дж. Металлы. Справочник. – М.: Металлургия, 1980, 446 с.
230. Improving the hydrogen cycling properties by Mg addition in Ti-V-Zr-Nb refractory high entropy alloy / J. Montero, G. Ek, M. Sahlberg et al. // *Scripta Materialia*. – 2021. – V. 194. – 113699. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.113699> (дата обращения 06.03.2026).
231. Mechanical behavior of high-entropy alloys / W. Li, D. Xie, D. Li et al. // *Progress in Materials Science*. – 2021. – V. 118. – 100777. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100777> (дата обращения 06.03.2026).
232. Microstructures and properties of high-entropy alloys / Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang et al. // *Progress in Materials Science*. – 2014. – V. 61. – P. 1-93. – URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001> (дата обращения 06.03.2026).
233. George E.P., Curtin W.A., Tasan C.C. High entropy alloys: a focused review of mechanical properties and deformation mechanisms // *Acta Materialia*. – 2020. – V. 188. – P. 435-474. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.12.015> (дата обращения 06.03.2026).

234. Dantzer P. Metal-hydride technology: a critical review // Hydrogen in Metals III: Properties and Applications. – 2007. – P. 279-340. – URL: <https://link.springer.com/chapter/10.1007/BFb0103405> (дата обращения 06.03.2026).
235. Gorbachuk N. P., Muratov V. B. Heat Capacity and Enthalpy of LaNi₅ in the Temperature Range 57-1542 K // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2005. – V. 44 (9). – P. 467-471. – URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11106-006-0011-3> (дата обращения 06.03.2026).
236. Evaluation of hydrogen storage performance of Ti_{0.25}Zr_{0.25}V_{0.15}Nb_{0.15}Ta_{0.2} high-entropy alloy using calorimetric technique / I. Savvotin, E. Berdonosova, A. Korol et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – V. 1005. – 176022. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.176022> (дата обращения 06.03.2026).
237. Alloys based on Group 5 metals for hydrogen purification membranes / S. Kozhakhmetov, N. Sidorov, V. Piven et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 645. – P. S36-S40. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.141> (дата обращения 06.03.2026).
238. Search for superconductivity in hydrides of TiZrNb, TiZrNbHf and TiZrNbHfTa equimolar alloys / S. Gabani, J. Cedervall, G. Ek et al. // Physica B: Condensed Matter. – 2023. – V. 648. – 414414. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.414414> (дата обращения 06.03.2026).
239. Liang G., Huot J., Schulz R. Hydrogen storage properties of the mechanically alloyed LaNi-based materials // Journal of alloys and compounds. – 2001. – V. 320 (1). – P. 133-139. – URL: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)00929-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)00929-X) (дата обращения 06.03.2026).
240. Mechanochemical synthesis and hydrogen sorption properties of nanocrystalline TiFe / V. Yu. Zadorozhnyy, S. N. Klyamkin, S. D. Kaloshkin et al. // Inorganic Materials. – 2011. – V. 47 (10). – P. 1081-1086. – URL: <https://doi.org/10.1134/S0020168511100232> (дата обращения 06.03.2026).
241. Calorimetric study of peculiar hydrogenation behavior of nanocrystalline TiFe / E. A. Berdonosova, S. N. Klyamkin, V. Yu. Zadorozhnyy et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – V. 688. – P. 1181-1185. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.145> (дата обращения 06.03.2026).
242. Wenzl H., Lebsanft E. Phase diagram and thermodynamic parameters of the quasibinary interstitial alloy Fe_{0.5}Ti_{0.5}H_x in equilibrium with hydrogen gas // Journal of Physics F: Metal Physics. – 1980. – V. 10 (10). – P. 2147-2156. – URL: <https://doi.org/10.1088/0305-4608/10/10/012> (дата обращения 06.03.2026).

243. Hydrides of ternary $TiFe_xM_{1-x}$ ($M = Cr, Mn, Co, Ni$) intermetallics / M. H. Mintz, S. Vaknin, S. Biderman et al. // *Journal of Applied physics*. – 1981. – V. 52 (1). – P. 463-467. – URL: <https://doi.org/10.1063/1.329808> (дата обращения 06.03.2026).
244. Mohanty S., Verma S.K., Nayak S.K. Dynamic mechanical and thermal properties of MAPE treated jute/HDPE composites // *Composites Science and Technology*. – 2006. – V. 66 (3-4). – P. 538-547. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.06.014> (дата обращения 06.03.2026).
245. López-Manchado M. A., Biagitti J., Kenny J. M. Comparative study of the effects of different fibers on the processing and properties of ternary composites based on PP-EPDM blends // *Polymer Composites*. – 2002. – V. 23 (5). – P. 779-789. – URL: <https://doi.org/10.1002/pc.10476> (дата обращения 06.03.2026).
246. Rajeshwari P., Dey T.K. Novel HPDE nanocomposites containing aluminum nitride (nano) particles: Micro-structural and nano-mechanical properties correlation // *Materials Chemistry and Physics*. – 2017. – V. 190. – P. 175-186. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.01.020> (дата обращения 06.03.2026).
247. Коник, П.А. Сорбционные и газоразделительные свойства композиционных мембранных материалов с металл-органическими координационными полимерами и гидридообразующими сплавами в качестве активных наполнителей: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.21 / Коник Петр Алексеевич. – М., 2020. – 149 с.
248. Highly filled elastomeric matrix composites: Structure and property evolution at low temperature carbonization / D. I. Chukov, A. A. Stepashkin, A. I. Salimon et al. // *Materials & Design*, – 2018. – V. 156. – P. 22-31. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.06.034> (дата обращения 06.03.2026).
249. Шашок, Ж.С. Основы рецептуростроения эластомерных композиций : учеб.-метод. пособие для студентов учреждений высшего образования по специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 02 05 «Технология переработки эластомеров» / Ж. С. Шашок, А. В. Касперович, Е. П. Усс. – Минск : БГТУ, 2013. – 98 с.
250. A review of research progress in selective laser melting (SLM) / B. Gao, H. Zhao, L. Peng et al. // *Micromachines*. – 2022. – V. 14 (1). – P. 57. – URL: <https://doi.org/10.3390/mi14010057> (дата обращения 06.03.2026).
251. Effect of powder particle shape on the properties of in situ Ti–TiB composite materials produced by selective laser melting / H. Attar, K. G. Prashanth, L. C. Zhang et al. // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2015. – V. 31 (10). – P. 1001-1005. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2015.08.007> (дата обращения 06.03.2026).

252. Effects of particle size distribution with efficient packing on powder flowability and selective laser melting process / Z. Young, M. Qu, M. M. Coday et al. // *Materials*. – 2022. – V. 15 (3). – 705. – URL: <https://doi.org/10.3390/ma15030705> (дата обращения 06.03.2026).
253. Influence of powder particle size distribution on microstructure and mechanical properties of 17-4 PH stainless steel fabricated by selective laser melting / F. Qin, Q. Shi, G. Zhou et al. // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2023. – V. 25. – P. 231-240. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.05.241> (дата обращения 06.03.2026).
254. A structural study of the homogeneity domain of LaNi_5 / J.-M. Joubert, R. Cerny, M. Latroche et al. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2002. – V. 166 (1) – P. 1-6. – URL: <https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9499> (дата обращения 06.03.2026).
255. Luo S., Flanagan T. B., Bowman Jr. R. C. Hydrogen isotherms for annealed, unactivated LaNi_5 (273–333 K) // *Journal of alloys and compounds*. – 2013. – V. 574. – P. 443-450. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.104> (дата обращения 06.03.2026).
256. Flanagan T. B., Biehl G. E. The effect of annealing on plateau hydrogen pressures and hysteresis in the LaNi_5 -H system // *Journal of the Less Common Metals*. – 1981. – V. 82. – P. 385-389. – URL: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(81\)90258-7](https://doi.org/10.1016/0022-5088(81)90258-7) (дата обращения 06.03.2026).
257. Coupling Analysis on Microstructure and Residual Stress in Selective Laser Melting (SLM) with Varying Key Process Parameters / P. Bian, C. Wang, K. Xu et al. // *Materials*. – 2022. – V. 15 (5). – 1658. – URL: <https://doi.org/10.3390/ma15051658> (дата обращения 06.03.2026).
258. Reducing porosity in $\text{AlSi}_{10}\text{Mg}$ parts processed by selective laser melting / N. T. Aboulkhair, N. M. Everitt, I. Ashcroft et al. // *Additive manufacturing*. – 2014. – V. 1. – P. 77-86. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2014.08.001> (дата обращения 06.03.2026).
259. Anderson I. E., White E. M. H., Dehoff R. Feedstock powder processing research needs for additive manufacturing development // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 2018. – V. 22 (1). – P. 8-15. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2018.01.002> (дата обращения 06.03.2026).
260. Defect structure process maps for laser powder bed fusion additive manufacturing / Gordon J. V., Narra S. P., Cunningham R. W. et al. // *Additive Manufacturing*. – 2020. – V. 36. – 101552. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101552> (дата обращения 06.03.2026).
261. Pore defects in Laser Powder Bed Fusion: Formation mechanism, control method, and perspectives / C. Du, Y. Zhao, J. Jiang et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – V. 944. – 169215. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169215> (дата обращения 06.03.2026).

262. Reusability of Ti-6Al-4V powder in laser powder bed fusion: Influence on powder morphology, oxygen uptake, and mechanical properties / Z. Zhuo, R. Ji, L. Wang et al. // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2025. – V. 335. – P. 1-7. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2024.118672> (дата обращения 06.03.2026).

263. Effect of powder characteristics on layer density, defects, and tensile properties of Ti-6Al-4V via laser powder bed fusion: establishing benchmark parameters for quality / J. Elambasseril, T. Song, S. Mendis et al. // *Progress in Additive Manufacturing*. – 2025. – V. 10 (10). – P. 7449-7470. – URL: <https://doi.org/10.1007/s40964-025-01046-z> (дата обращения 06.03.2026).

264. Cost of Using Laser Powder Bed Fusion to Fabricate a Molten Salt-to-Supercritical Carbon Dioxide Heat Exchanger for Concentrating Solar Power / T. Ziev, E. Rasouli, I. N. Tano et al. // *3D Printing and Additive Manufacturing*. – 2024. – V. 11 (3). – P. 1108-1118. – URL: <https://doi.org/10.1089/3dp.2022.0188> (дата обращения 06.03.2026).

265. Is Additive Manufacturing an Environmentally and Economically Preferred Alternative for Mass Production? / S. Jung, L. B. Kara, Z. Nie et al. // *Environmental science & technology*. – 2023. – V. 57 (16). – P. 6373-6386. – URL: <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c04927> (дата обращения 06.03.2026).

266. Barnes J. E., Slattery K. Additive manufacturing: Incremental improvements to a disruptive technology // *Accounts of Materials Research*. – 2021. – V. 2 (8). – P. 574-576. – URL: <https://doi.org/10.1021/accountsmr.1c00021> (дата обращения 06.03.2026).

267. Cost-Effective Laser Powder Bed Fusion of Ti-6Al-4V Grade 5: The Effect of Expanding Powder Size Distribution on Mechanical Performance / M. S. Kim, O. Kim, Y. Song et al. // *Materials*. – 2024. – V. 18 (1). – P. 6. – URL: <https://doi.org/10.3390/ma18010006> (дата обращения 06.03.2026).

ПРИЛОЖЕНИЕ А. ОБЪЕКТЫ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2840528

**Гидридообразующий сплав на основе TiFe для
обратимого хранения водорода**

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
"Национальный исследовательский технологический
университет "МИСИС" (RU)*

Авторы: *Задорожный Владислав Юрьевич (RU), Король Артем
Алексеевич (RU), Задорожный Михаил Юрьевич (RU),
Клямкин Семен Нисонович (RU), Бердоносова Елена
Александровна (RU)*

Заявка № 2024118430

Приоритет изобретения **02 июля 2024 г.**

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **26 мая 2025 г.**

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **02 июля 2044 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 0692e7c1e6300c154f2401670bca2026
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 10.07.2024 по 03.10.2025

Ю.С. Зубов



ПРИЛОЖЕНИЕ Б. АКТ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ



**ГАЗОХИМ
ИНЖИНИРИНГ**

ИНН 0273912493 КПП 027401001
450092, Республика Башкортостан
г. Уфа, ул. Авроры, д. 2, 9 этаж,
Телефоны: +7 (347) 294-02-46
+7 (499) 911- 11- 01
Email: mail@gaschemeng.ru

№ 11-034 от 17 марта 2026 г.

На № _____ от _____

АКТ

об использовании результатов диссертационной работы Короля Артема Алексеевича на тему:
«Материалы на основе многокомпонентных гидридообразующих сплавов для водородной
энергетики: синтез, физико-механические и водородсорбционные свойства»,
представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности «2.6.17 Материаловедение»

Настоящим подтверждается, что результаты диссертационной работы Короля Артема Алексеевича на тему «Материалы на основе многокомпонентных гидридообразующих сплавов для водородной энергетики: синтез, физико-механические и водородсорбционные свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использованы в научно-технической деятельности ООО «Газохим Инжиниринг».

Материалы исследования применены при разработке технических предложений и решений по созданию отечественных материалов для установок накопления и хранения энергии.

Кроме того, результаты работы послужили основой для формирования совместных проектных заявок в Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, в рамках которых ООО «Газохим Инжиниринг» выступает индустриальным партнёром.

Генеральный директор, _____



М.П.

Шириязданов Р.Р.

