

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

Задорожный Владислав Юрьевич

Особенности взаимодействия с водородом гидридообразующих сплавов в неравновесном  
состоянии и композиционных материалов на их основе

2.6.17 - материаловедение

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант: доктор физико-математических наук  
Калошкин Сергей Дмитриевич

Москва - 2023

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы:** Синтезу и изучению функциональных свойств наноструктурных и аморфных материалов, находящихся в неравновесном или метастабильном состоянии, посвящено большое число исследований. Это обусловлено тем, что наноструктурные материалы кардинально отличаются от своих микро- и макрокристаллических аналогов, например, они могут иметь высокие показатели прочности при высоких пластических характеристиках.

Методы, включающие в себя использование экстремально высоких степеней деформации и скоростей закалки, являются одними из наиболее эффективных и интенсивно развивающихся в последние годы, так как позволяют получать новые функциональные и конструкционные материалы с высокими эксплуатационными характеристиками. Особенностью таких методов является возможность получения неравновесного состояния в материале, в том числе аморфного, наноструктурного или субмикроструктурного, благодаря которому существенно меняются в сторону улучшения различные физические и физико-химические свойства материалов.

Поэтому использование экстремальных методов воздействий при производстве неравновесных и наноструктурированных сплавов-накопителей водорода (СНВ) и композиционных гидридообразующих материалов на их основе представляет особый интерес. Так, использование методов экстремального воздействия позволяет плавно управлять фазово-структурным состоянием сложнелегированных СНВ, одновременно влияя на водородную ёмкость и кинетику процессов гидрирования и дегидрирования. Множественность локальных структурных состояний при создании аморфных и наноструктурированных материалов способствует формированию в структуре низкобарьерных энергетических путей, что также существенно влияет на улучшение кинетических характеристик СНВ при обратимом гидрировании, особенно при формировании объёмных структур.

Одним из результатов применения экстремальных методов воздействия на характеристики СНВ является существенное расширение однофазных областей существования сплавов, обусловленное ростом взаимной растворимости компонентов в твердых растворах. Так, метод механохимического синтеза (МХС) позволяет получать пересыщенные твердые растворы при относительно низких гомологических температурах. При отсутствии деформации коэффициенты диффузии компонентов в изучаемых системах очень малы, тогда как в условиях интенсивных деформаций при МХС наблюдаются явления аномально высокого массопереноса компонентов и достижение фазовых состояний, сильно отличающихся от равновесных, соответствующих фазовым диаграммам. Понимание возможностей метода МХС для формирования неравновесных структур, создание таких структур и исследование водородсорбционных характеристик является одной из актуальных задач материаловедения.

Важно изучить влияние экстремальных методов получения материалов на фазовые и структурные превращения в СНВ, влияние приобретённого неравновесного состояния на кинетические и термодинамические параметры взаимодействия синтезированных материалов с водородом в процессе обратимого гидрирования. Актуальной проблемой является защита гидридообразующих материалов от влияния вредных примесей в водороде, в том числе с применением барьерных полимеров, а также формирование объёмных композиционных материалов на основе СНВ, этим вопросам уделено специальное внимание в данной работе.

Следующим направлением, вызывающим интерес исследователей во всем мире, является синтез сложнолегированных многокомпонентных сплавов, как аморфных, так и кристаллических, в том числе и так называемых «высокоэнтропийных», которые потенциально могут обладать хорошими водородсорбционными свойствами благодаря особенностям их кристаллического строения. Термодинамический анализ возможности образования однофазных многокомпонентных структур является актуальной задачей, решаемой в данной работе.

**Цель работы:** Синтез неравновесных, композиционных и сложнолегированных структур на основе гидридообразующих компонентов и исследование особенностей их взаимодействия с водородом.

Для достижения поставленной цели решались задачи:

1. Определение последовательности фазовых превращений в бинарных системах на основе интерметаллических соединений (ИМС) в зависимости от условий механохимического синтеза. Определение температурных условий образования фаз при МХС в бинарных системах, расчёт эффективных коэффициентов диффузии при МХС. Анализ фазовых и структурных превращений при механохимическом синтезе пересыщенных твёрдых растворов на основе интерметаллического соединения TiFe, в том числе легированных третьим компонентом:  $(\text{TiFe})_{100-x}\text{M}_x$  (где M = Zr, Nb, Mn, Co, Cu, Mg, Al, Ni, Cr и S).

2. Разработка способов:

- создания объёмных образцов на основе гидридообразующих сплавов, обратимо аккумулирующих водород на базе ИМС  $\text{LaNi}_5$ , TiFe,  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ , способных выдерживать многократные циклы гидрирования/дегидрирования без разрушения;

- формирования на поверхности частиц порошков ИМС TiFe полимерных покрытий, защищающих их от воздействия кислорода;

- получения металлополимерных композиционных мембранных материалов нового типа для выделения водорода из газовых смесей на основе гидридообразующих интерметаллических соединений TiFe и  $\text{LaNi}_5$  и водородпроницаемых полимерных матриц.

3. Проведение термодинамических расчетов для оценки возможности формирования сложнолегированных однофазных многокомпонентных сплавов на основе гидридообразующих элементов, экспериментальное получение и исследование перспективных составов.

4. Исследование водородсорбционных свойств кристаллических и аморфных многокомпонентных сплавов, сравнительный анализ параметров, определенных волюметрическим и электрохимическим методами. Исследование газотранспортных характеристик металлополимерных мембранных материалов.

#### **Научная новизна:**

1. Путем прямого твёрдофазного механохимического синтеза получены интерметаллические соединения NiTi, TiFe и  $(\text{TiFe})_{100-x}\text{M}_x$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Ni}, \text{Cr}$  и  $\text{S}$ ). Проведена оценка коэффициентов диффузии компонентов в представленных системах. Установлен механизм, определяющий последовательность формирования фаз. Показано, что процесс фазообразования начинается с соединения на основе малоподвижного элемента, с увеличением продолжительности обработки концентрация легкоподвижного элемента в образующихся соединениях растёт, что подтверждает диффузионный характер формирования фаз при МХС.

2. Выявлены изменения фазового состояния, структуры и водородсорбционных свойств ИМС TiFe при легировании третьим компонентом. Показана возможность формирования методом МХС растворов с неравновесной концентрацией третьего компонента в ИМС TiFe, а также изучено влияние неравновесного состояния на водородсорбционные свойства.

3. Проведены термодинамические расчеты условий формирования однофазного состояния в многокомпонентных системах, получено экспериментальное подтверждение образования однофазных твёрдых растворов в таких системах. Впервые показано, что вероятность формирования однофазного состояния в сложных многокомпонентных системах выше в тех сплавах, в которых бинарные энтальпии смешения близки к нулю. Для выбранных на основе теоретического расчёта составов с использованием различных методов синтеза экспериментально получены однофазные пяти- и шести элементные сплавы, способные обратимо взаимодействовать с водородом.

4. На примере исследования многокомпонентных сплавов, кристаллического  $\text{CoFeMnTiZrV}$  со структурой фазы Лавеса C14 и аморфного сплава  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{V}_{18}$ , показано, что волюметрический и электрохимический методы равноценны при определении водородсорбционных свойств и позволяют получить релевантные данные.

5. Установлено, что при использовании механической активации достигается высокодефектное состояние порошковых СНВ, что позволяет понизить температуру их консолидации в пористые объёмные образцы с сохранением наноструктурного состояния.

6. Впервые предложен метод формирования металлополимерных композиционных мембранных материалов нового типа для выделения водорода из газовых смесей. В основе метода лежит способность гидридообразующих материалов обратимо взаимодействовать только с водородом.

### **Практическое значение полученных результатов:**

1. Определены условия изготовления объёмно-пористых структур из порошков гидридообразующих сплавов, подвергнутых механической активации, а также металл-полимерных композитов на их основе, включая газоразделительные композиционные мембраны, с СНВ в качестве дисперсного наполнителя. Образцы сохраняют фазовое и наноструктурное состояние, способны выдерживать многократные циклы гидрирования/дегидрирования без разрушения (получено два патента, страница 44 автореферата).

2. Предложен метод нанесения барьерных полимерных покрытий на порошки СНВ, которые пропускают водород, но препятствуют проникновению кислорода и влаги. Использование металл-полимерных композитов предотвращает пассивацию порошков гидридообразующих сплавов компонентами воздуха и других газообразных сред (получен патент, страница 44 автореферата).

3. Определены условия механохимического синтеза, при которых можно получать металлические соединения заданного состава, обратимо взаимодействующие с водородом, в том числе с защитными покрытиями, обладающими высокой водородной проницаемостью и барьерными свойствами по отношению к газовым примесям. Применение предложенных режимов МХС позволяет облегчить активацию взаимодействия ИМС с водородом, что упрощает их использование в качестве СНВ (получено два патента, страница 44 автореферата).

### **На защиту выносятся следующие положения и результаты:**

1. Расчёт параметров массопереноса в процессе механохимической активации, теоретическое обоснование и практическое подтверждение температурно-временных условий, необходимых для формирования наноструктурных интерметаллических фаз на основе Ti, Ni и Fe. Применимость твёрдофазного метода легирования бинарных интерметаллических соединений в неравновесном состоянии, обратимо взаимодействующих с водородом.

2. Принцип создания объёмно-пористых образцов на основе водородоаккумулирующих сплавов, выдерживающих многоцикловые нагрузки в процессе гидрирования и дегидрирования без потери целостности.

3. Способ получения капсулированных порошков интерметаллических соединений в полимерной оболочке для предотвращения пассивации в кислородсодержащих средах.

4. Новый принцип создания металл-полимерных мембранных композиционных материалов на основе СНВ для газоразделения.

5. Термодинамический анализ условий формирования однофазных растворов на базе многокомпонентных систем для создания новых типов сплавов-накопителей водорода.

**Апробация работы.** Основные результаты исследования докладывались и обсуждались более чем на 100 российских и международных конференциях, опубликовано более 50 статей в российских и международных журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus. Получено 10 патентов.

**Научно-технические проекты под руководством автора, в которых описаны полученные результаты:**

- «Механохимический синтез и водород-аккумулирующие свойства наноструктурированных многокомпонентных сплавов на основе интерметаллида FeTi» (проект ФЦП, направление 1.3.1 – под руководством молодых кандидатов наук, номер гос. контракта: П1551) 2009-2011 гг.
- «Применение метода механической активации для синтеза нанокристаллических сплавов на основе интерметаллида FeTi и легирования их третьим компонентом с целью улучшения водород-сорбционных свойств» (проект в рамках Программы создания и развития НИТУ МИСиС на 2008-2017 годы), 2010 г.
- Стипендия Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации Российской экономики. Направление: «Энергоэффективность и энергосбережение, в том числе вопросы разработки новых видов топлива». Тема: «Разработка технологических основ консолидации наноструктурированных порошков сплавов, полученных методом механохимического синтеза, на примере сплавов-накопителей водорода:  $Mg_2Ni$ ;  $TiFe$  и  $LaNi_5$ ». (Конкурс 2012-2014 годов).
- «Композиционные материалы на основе гидридообразующих интерметаллических соединений и полимерных связующих для хранения и очистки водорода» (Конкурс научных проектов в рамках реализации мероприятия по развитию вузовской системы грантовой поддержки молодых ННП Программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013-2020 гг.), 2014 г.
- «Разработка основ технологии получения защитных покрытий на основе интерметаллических соединений методом твердофазного механохимического синтеза и последующей поверхностной термической обработки» (Конкурс научных проектов в рамках реализации мероприятия по развитию вузовской системы грантовой поддержки молодых ННП Программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров (дорожной карты) на 2013-2020 гг.), № П09-15-11-16, 2015-2016 г.

- 15-32-70003 «Разработка низколегированных титановых сплавов с оптимальным сочетанием прочности и пластичности». РФФИ мол\_а\_мос 2015-2016 гг.
- 18-52-53027 «Двухфазные композиционные материалы на основе металлического стекла и полимера». РФФИ ГФЕН\_а 2018-2019 гг.
- «Investigation the structure, mechanical and biological properties of the  $\alpha+\beta$  and  $\beta$  titanium low-alloys with an optimum combination of strength and plasticity», JREX Fellowship program (Invitation to Young Russian Researchers), 1.10.2014-30.09.2015 (host institution: Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, Japan).
- «Синтез, структура и водородаккумулирующие свойства неравновесных многокомпонентных гидридообразующих сплавов». Грант РФФИ по мероприятию «Проведение исследований научными группами под руководством молодых ученых» Президентской программы исследовательских проектов, реализуемых ведущими учеными, в том числе молодыми учеными. Номер 17-73-20272 (2017-2019 гг.).
- «Разработка сплавов на основе Ti и Al с оптимальными физико-механическими свойствами» (Конкурс научных проектов в рамках реализации мероприятия по развитию вузовской системы грантовой поддержки молодых НТР Программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013-2020 гг.), № П02-2017-1-17, 2017-2018 г.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, 10 глав, выводов и списка используемых источников из 356 наименований, изложена на 325 страницах, включая 222 рисунка, 96 таблиц и 1 приложение.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** показана актуальность темы, определены основные задачи и цель работы.

**ГЛАВА 1** представляет собой аналитический обзор известных литературных данных в области исследований структуры и свойств сплавов на основе интерметаллических соединений (ИМС), изучаемых в настоящей работе. Основное внимание уделено изучению методов механохимического синтеза. Проведён анализ процессов, происходящих при МХС, включая вопросы аномально высокого массопереноса. Рассмотрена классификация сплавов-накопителей водорода на основе ИМС. Описано получение композиционных материалов, в том числе с использованием МХС технологий. Рассмотрены вопросы по получению и свойствам композиционных газоразделительных мембран, нанесению защитных барьерных полимерных покрытий, в том числе с использованием механоактивационных методов. Один из разделов посвящён получению многокомпонентных (или так называемых "высокоэнтропийных") сплавов, их потенциальным преимуществам, особенно в направлении использования их в качестве СНВ. Обобщены представленные известные данные.

В **ГЛАВЕ 2** описываются материалы и методы исследований, используемые в настоящей работе, а также основные методы получения сплавов и композитов на основе этих материалов.

**ГЛАВА 3** посвящена исследованию возможности механоактивационного синтеза интерметаллических соединений и влияния параметров процесса МХС на фазовые и структурные превращения. В главе представлены результаты исследования зависимости фоновой температуры внутри контейнера механореактора, фазо- и структурообразования в системах Ti–Fe и Ni–Ti от температурно-энергетических условий МХС. Результаты исследований анализа фоновых температур реакции механоактивационных процессов, массопереноса и других параметров МХС использованы при изготовлении материалов на последующих этапах работы.

Фоновая температура МХС представляет собой среднюю температуру контейнера, мелющих тел и обрабатываемого материала. Установлена зависимость фоновой температуры во время проведения механоактивационной (МА) обработки металлических порошков в шаровом планетарном активаторе от следующих факторов: продолжительность МА обработки, степень заполнения контейнеров, химический состав смесей обрабатываемых в активаторе порошков, скорость вращения водила, атмосфера обработки. Основные результаты данного раздела следующие:

1. Экспериментально показано, что процесс МХС протекает при сравнительно низких фоновых температурах ( $< 500$  °C).

2. Увеличение продолжительности МА обработки влечёт за собой повышение фоновой температуры контейнера с выходом на стабильный уровень значений уже после 30 минут, и впоследствии практически не изменяется. Увеличение степени заполнения контейнера приводит к повышению фоновой температуры на несколько десятков градусов. Механическая активация в среде аргона также приводит к росту температуры внутри контейнера из-за низкого коэффициента теплопередачи аргона по сравнению с воздухом.

3. Состав смесей, обрабатываемых в планетарной мельнице, существенно влияет на изменения фоновой температуры. Это связано с сильным адгезионным взаимодействием порошковых смесей некоторых составов со стенками контейнера и мелющими телами, что обуславливает постепенное уменьшение свободной фракции порошка в реакционной зоне.

Футеровка порошком стенок контейнера приводит также к изменению последовательности образования фаз в процессе МХС. Так, при обработке смеси Ni – 67% (ат.), Ti – 33% (ат.) образуется относительно легкоплавкая эвтектика, что способствует футеровке стенок контейнера и поверхности размольных тел порошком обрабатываемого сплава, обогащенным титаном. Поэтому свободная фракция порошковой смеси обедняется титаном, что подтверждено анализом химического состава. Приближение состава обрабатываемого порошка



к составу исходной смеси происходит при продолжительности МХС более 60 мин., когда футеровочный слой отслаивается и возвращается в реакционную зону.

С уменьшением скорости вращения водила фоновая температура контейнера снижается, что позволяет получать аморфные фазы методом МХС. Так, аморфизацию сплава наблюдали для систем Ti-Fe и Ni-Ti. Например, при обработке порошковой смеси Fe-50%(ат.)Ti, увеличение скорости с 620 до 840 об/мин приводит к снижению доли аморфной фазы из-за более высоких фоновых температур в контейнере.

Процессы МХС сопровождаются экзотермическими или эндотермическими реакциями, тем не менее, влияние таких процессов на общую фоновую температуру несущественно из-за высокой энергии соударения шаров в процессе МХС.

Следует также отметить, что полученные экспериментальные результаты анализа фоновой температуры внутри контейнера совпадают с оценками фоновой температуры, полученными в результате теоретического моделирования процесса МХС [1].

В ГЛАВЕ 4 рассматриваются вопросы диффузионной подвижности компонентов в условиях механоактивационной обработки, оцениваются параметры диффузии, влияющие на последовательность образования фаз в бинарных системах при механохимическом синтезе. На основе экспериментальных данных проведена оценка парциальных коэффициентов диффузии при МХС смесей порошков Ti – 35% (ат.) Fe и Ni – 33% (ат.) Ti. Разработана модель с использованием объектно-ориентированного языка программирования «MATLAB» для оценки константы скорости реакции с учётом рассчитанного коэффициента диффузии.

Никель или железо, быстро диффундируя в титан, образуют интерметаллические соединения в следующей последовательности NiTi<sub>2</sub> – NiTi – Ni<sub>3</sub>Ti и FeTi<sub>2</sub> – FeTi, а титан в никель или железо практически не диффундирует. Это подтверждается экспериментальными результатами исследований. Задача сводится к известному решению для диффузии i-го элемента в полубесконечный образец. Для диффузии никеля (или железа) в титан:

$$Q_x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot X_S \cdot A \cdot \sqrt{D_x \cdot t}, \quad (1)$$

где  $Q_x$  – масса никеля (железа), проникшего в титан, кг;

$X_S$  – массовая доля никеля (железа) на поверхности титановой частицы ( $X_S$  можно принять равной растворимости никеля (железа) в титане,  $C_0$ );

$A$  – поверхность частицы порошка (для сферы  $4\pi r^2$ , для пластины  $H \cdot L$ ), м<sup>2</sup>;

$D_x$  – коэффициент диффузии никеля (железа) в титане, м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>;

$t$  – время, сек.

---

[1] Е.В. Шелехов, Т.А. Свиридова, Компьютерное моделирование процесса механического сплавления в шаровых мельницах. Часть III. Кинетика движения мелющих тел и расчет температуры мелющей среды, Материаловедение №2, с.10-22 и №3, с.11-24 2008 г.

Параметры уравнения (1) определены из экспериментальных данных, что позволило рассчитать эффективные коэффициенты диффузии никеля и железа в титане.

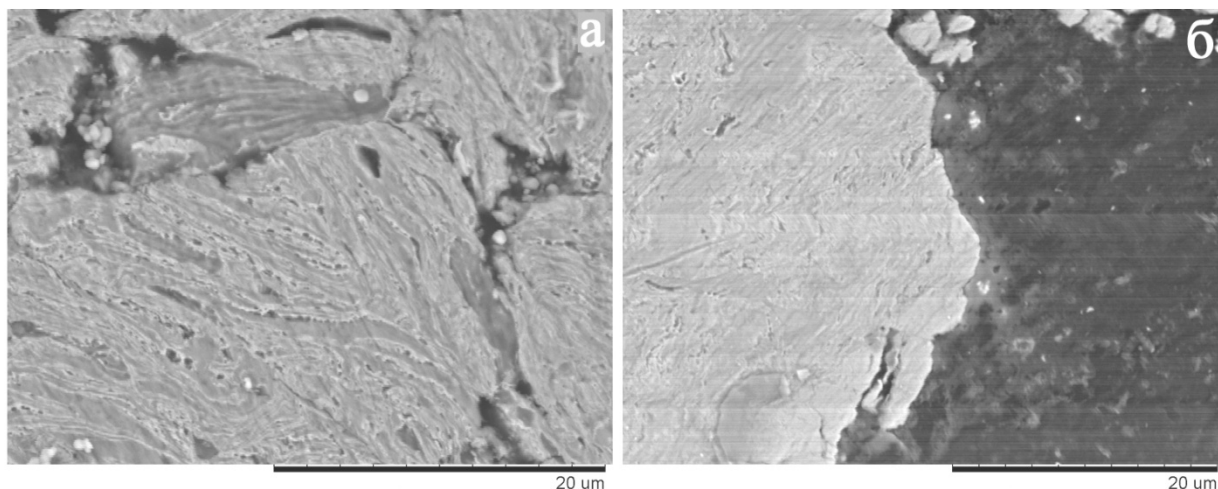


Рисунок 1 – Частицы порошка после МХС смеси Ni – 33% (ат.) Ti, 10 мин. (а) и 30 мин. (б)

Нужно отметить, что при МХС могут образовываться слоистые структуры, представляющие собой перемешанные слои из разных компонентов (Рис. 1, а). По результатам рентгеновского дифракционного анализа после 10 минут МХС определили, что имеется как фаза Ni, так и фаза Ti (т.е. элементы практически не прореагировали между собой), поэтому слои в таких структурах являются перемешанными слоями Ni и Ti. Толщина слоя образованного рулета ( $\delta$ ) ориентировочно равна 1 мкм, тогда за путь диффузии можно принять 500 нм.

После 30 минут МХС структура является более однородной, и разделение на слои практически не заметно (Рис. 1, б), происходит химическое взаимодействие между компонентами в слоях с образованием интерметаллических соединений NiTi и Ni<sub>3</sub>Ti, что подтверждается рентгеновским дифракционным анализом.

Таким образом, при МХС на первом этапе происходит перемешивание частиц порошка компонентов смеси, а на втором - происходит диффузия с образованием интерметаллических соединений и твёрдых растворов.

Результаты расчета парциальных коэффициентов диффузии по уравнению (1) представлены в таблице 1, для сравнения в последней строке приведены литературные данные при повышенных температурах.

С увеличением времени МХС наблюдается увеличение концентрации лёгкоподвижного компонента в малоподвижном компоненте, что приводит к возникновению интерметаллических фаз на базе малоподвижного компонента. Образование ИМС в следующие временные периоды: NiTi<sub>2</sub> (15 мин), NiTi (30 мин), Ni<sub>3</sub>Ti (60 мин), FeTi<sub>2</sub> (30 мин) и FeTi (120 мин). Это означает, что диффузионный механизм является определяющим для обеспечения массопереноса вещества в

процессе МХС. Такая последовательность наблюдается не только для систем Fe-Ti и Ni-Ti, но и таких как: Cr-Ti, Al-Ti и Ni-Al, исследованных в рамках настоящей работы.

Таблица 1 – Значения расчётных коэффициентов диффузии для систем Fe-Ti и Ni-Ti

| Синтезируемое интерметаллическое соединение   | Ni <sub>3</sub> Ti    | FeTi                  |
|---|-----------------------|-----------------------|
| Время образования фазы при МХС, мин   | 30                    | 120                   |
| Коэффициент диффузии D, см <sup>2</sup> /с – 620 об/мин (≈ 100-150°C)   | 1,1·10 <sup>-12</sup> | 2,8·10 <sup>-13</sup> |
| Коэффициент диффузии D, см <sup>2</sup> /с – 840 об/мин (≈ 250-300°C)   | -                     | 1,1·10 <sup>-11</sup> |
| Высокотемпературные D, см <sup>2</sup> /с Fe и Ni, при 870 °C (для системы Ni-Ti) и 1100 °C (для системы Fe-Ti) [2] | 1,6·10 <sup>-10</sup> | 1,6·10 <sup>-12</sup> |

В ГЛАВЕ 5 представлены результаты по выявлению оптимальных параметров синтеза интерметаллического соединения TiFe, пригодного для обратимого хранения водорода. Описаны условия механоактивационной обработки для синтеза ИМС TiFe в наноструктурированном состоянии из индивидуальных элементов Fe и Ti, представлены результаты исследований его водородсорбционных характеристик.

Исследование синтеза интерметаллического соединения TiFe при разных параметрах механоактивационной обработки показало, что наиболее стабильные соединения образуются при более интенсивной скорости обработки (840 об/мин).

Так, при обработке исходных порошков материалов с интенсивностью 620 об/мин количество формируемой интерметаллической фазы TiFe достигает максимума (≈ 80 масс. %) после 120 минут обработки и при дальнейшем увеличении её продолжительности не изменяется. Оставшиеся 20 масс. % соответствуют рентгеноаморфной фазе, на что указывает наличие аморфного гало на дифрактограмме (Рис. 2, д). Использование более интенсивной обработки (840 об/мин) с той же продолжительностью позволяет получить более стабильное структурное состояние с количеством ИМС TiFe ≈ 95 масс. %, остальное - аморфная фаза (Рис. 2, е).

На начальном этапе формирования ИМС TiFe период его кристаллической решетки несколько больше характерного для равновесного состояния значения, что свидетельствует об отклонении состава ИМС от стехиометрического. Но, с увеличением длительности обработки происходит выравнивание концентрации компонентов в синтезированном ИМС, что сопровождается уменьшением параметров элементарной ячейки. При этом размер кристаллитов (ОКР - областей когерентного рассеяния) фазы TiFe уже на начальной стадии формирования соединения стабилизируется на уровне 10 нм независимо от интенсивности обработки.

[2] E.A. Brandes, G.B. Brook (Eds.), Smithells Metals Reference Book (seventh edition), Reed Educational and Professional Publishing Ltd. (1992).

Режим МХС, соответствующий рисунку 2, е (840 об/мин, 120 мин.), удовлетворял требованию получения максимального содержания основной интерметаллической фазы TiFe, эти образцы были выбраны для оценки водородсорбционных свойств. Процедура активации взаимодействия с водородом состояла в дегазации сплава в вакууме и последующем нагреве в атмосфере водорода при давлении 1 МПа и температуре 300 °С в течение 30 минут с последующим охлаждением.

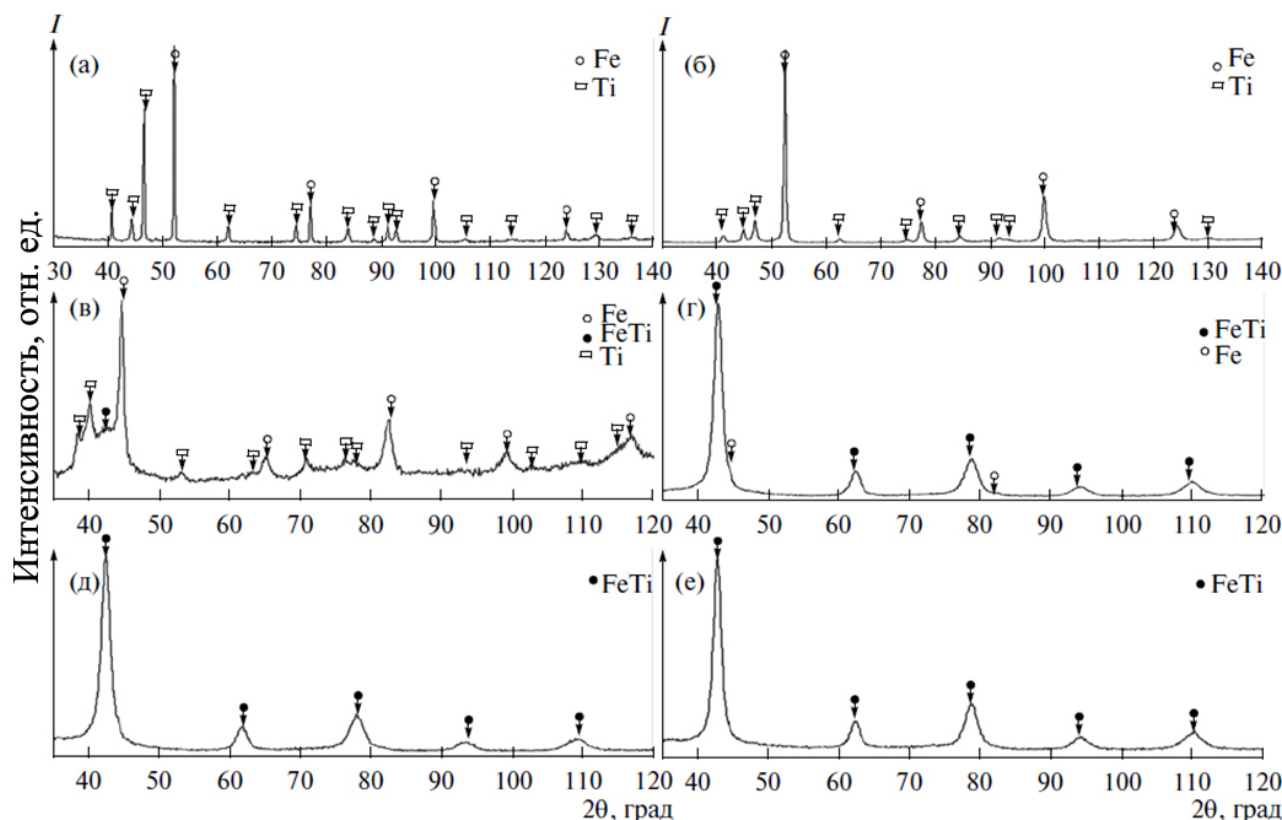


Рисунок 2 – Рентгеновские дифрактограммы сплавов TiFe, полученных с использованием различных режимов МХС смеси Ti-50 ат. % Fe: Исходная смесь порошков Ti-50 ат.% Fe (а); МХС, скорость обработки 620 об/мин. - 10 мин (б); МХС, скорость обработки 620 об/мин. - 30 мин (в); МХС, скорость обработки 840 об/мин. - 30 мин (г); МХС, скорость обработки 620 об/мин. - 120 мин (д); МХС, скорость обработки 840 об/мин. - 120 мин (е)

На рисунке 3, а приведены изотермы «давление – состав» для абсорбции и десорбции водорода при температуре 22 °С. Максимальная водородсорбционная ёмкость наноструктурированного порошка ИМС TiFe достигает 1,1 масс.% при давлении около 3 МПа. С повышением давления до 40 МПа ёмкость синтезированного ИМС увеличивается до 1,4 масс.%. При этом изотерма абсорбции характеризуется наличием протяжённого плато с незначительным наклоном, соответствующего давлению 1,5-2 МПа (абсорбция) и 0,6 МПа (десорбция). Наличие практически горизонтального плато в широкой области концентраций водорода, что не характерно для гидридообразующих ИМС, синтезированных

механоактивационным методом, и особенно важно для практического использования материала в системах хранения водорода.

Для достижения подобных результатов в других работах обычно применяли продолжительный высокотемпературный отжиг или многократное циклическое гидрирование - вакуумирование с одновременным нагревом.

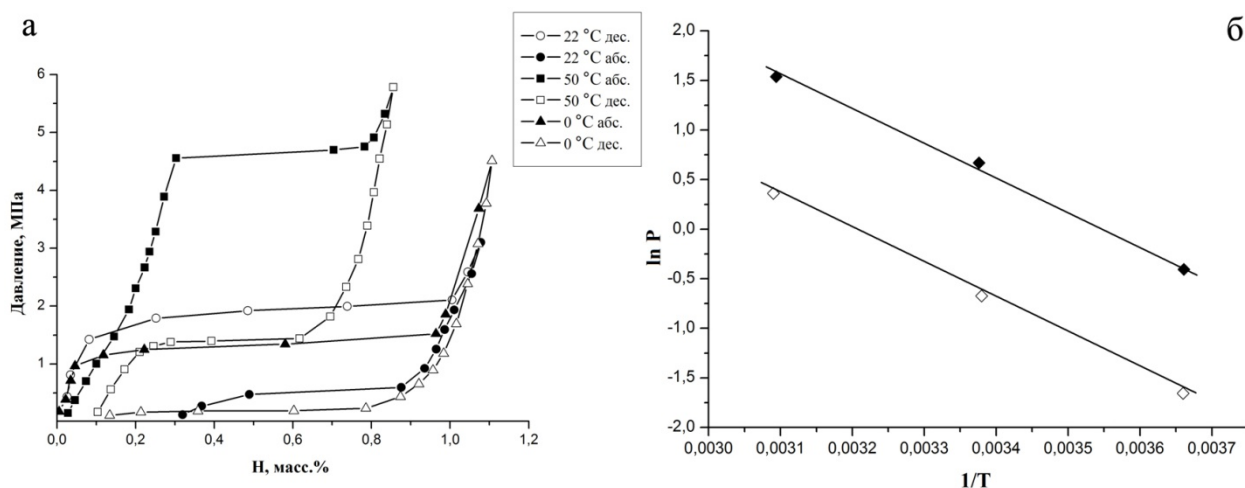


Рисунок 3 – Изотермы «давление – состав» для МХС ИМС TiFe при температурах 0, 22, 50 °С (а); Зависимость давления водорода на плато от обратной температуры для ИМС TiFe (б).

Абсорбция (черные символы) водорода, десорбция (белые символы) водорода

По данным изменения изотерм давление-состав при температурах 50, 22 и 0 °С проведена оценка энтропии и энтальпии образования и разложения гидрида для ИМС TiFe с использованием уравнения Вант-Гоффа:

$$\ln p = \frac{\Delta H}{R \cdot T} + \frac{\Delta S}{R}, \quad (2)$$

где  $p$  – соответствует давлению  $H_2$  на плато при данной температуре,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  это изменение энтропии и энтальпии реакции  $\alpha + H_2 \leftrightarrow \beta$  ( $\alpha$  - область существования твердого раствора атомарного водорода в матрице ИМС,  $\beta$  - область упорядочения твердого раствора после его пересыщения водородом и перехода в  $\beta$  гидрид):

Величина энтальпии образования гидридной фазы ( $\Delta H = 29 \pm 3$  кДж/моль  $H_2$ ) хорошо согласуется с величиной энтальпии её распада ( $\Delta H = -30 \pm 2$  кДж/моль  $H_2$ ), что позволяет считать процесс обратимым с минимальным гистерезисом. Энтропия образования гидридной фазы составляет  $\Delta S = 101 \pm 3$  Дж/(моль·К). При десорбции величина энтропии  $\Delta S = -94 \pm 2$  Дж/(моль·К). Полученные величины близки к литературным данным для литых сплавов [3, 4].

[3] Reilly J.J., Wiswall R.H. // Inorg. Chem. 1974. V. 13. № 1. P. 218-222.

[4] Hydrogen in intermetallic compounds. Pt. I. Electronic, thermodynamic and Crystal. Properties, preparation, 1988. V. XIV (№ 63). 350 p.

Рентгеновский анализ образца с максимальным содержанием водорода (1,1 масс. %) (Рис. 4, а), закаленного жидким азотом под давлением водорода с последующей пассивацией воздухом при температуре минус 196 °С, показал, что основной фазовой составляющей (95 %) является  $\beta$  гидридная фаза с орторомбической структурой и параметрами решетки  $a=0,3069$  нм,  $b=0,4433$  нм,  $c=0,4400$  нм. Дифракционные данные позволили рассчитать объемное расширение обнаруженной фазы после гидрирования, которое составило  $\Delta V/V_0=13,2$  %, что больше, чем описано в литературе для  $\beta$  фазы TiFeH [5] (11 %).

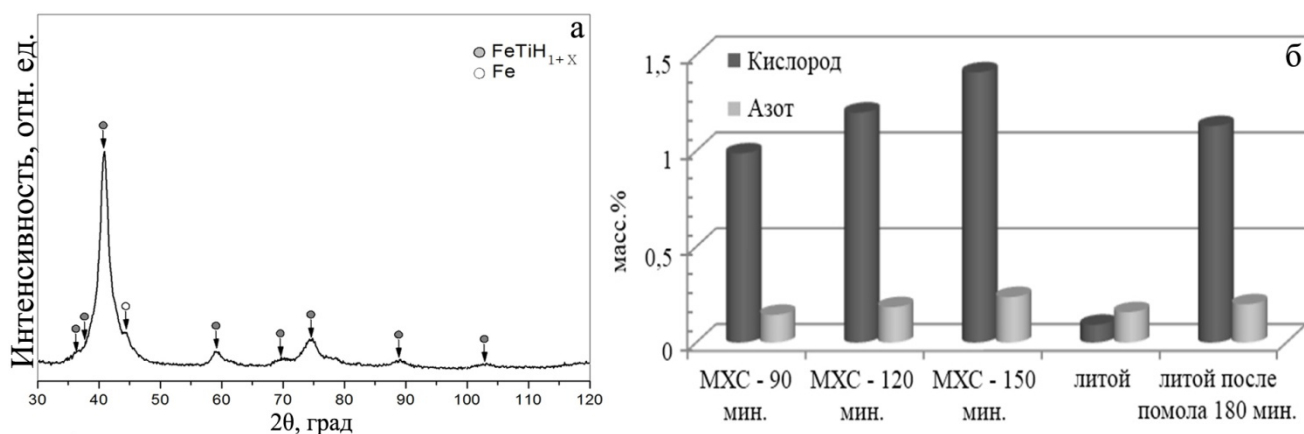


Рисунок 4 – Рентгеновская дифрактограмма  $\text{TiFeH}_{1,3}$ , полученного закалкой и пассивацией (а); Зависимость массовой доли кислорода и азота в интерметаллическом соединении TiFe от длительности механоактивационной обработки и способа синтеза ИМС (б)

Анализ образцов МХС сплавов выявил зависимость содержания кислорода в TiFe от времени механообработки (Рис. 4, б). Установлено, что количество растворенного кислорода растет при увеличении ее продолжительности. Так, механоактивационная обработка в течение 180 мин. увеличивает содержание кислорода даже в литом ИМС более чем в 12 раз.

Соответственно, более низкая обратимая водородная ёмкость механически синтезированных сплавов по сравнению со сплавами, полученными высокотемпературными переплавами, объясняется значительным количеством кислорода и азота в сплавах. Атомы кислорода и азота занимают окто- и тетраэдрические позиции, где мог бы находиться водород.

Данные РФА (Рис. 5, а) и прямые наблюдения ПЭМ (Рис. 5, б) подтверждают образование наноструктуры с размерами кристаллитов порядка 10 нм в результате МХС TiFe.

Таким образом, использованный в работе метод высокоэнергетического механохимического синтеза позволил получить из индивидуальных элементов интерметаллическое соединение TiFe, которое активируется по существенно менее сложной процедуре и быстрее обратимо взаимодействует с водородом, чем сплавы, полученные традиционными высокотемпературными методами.

[5] Fischer P., Hälg W., Schlapbach L., Stucki F. // Materials Research Bulletin. 1978. Vol. 13, P. 931-946.

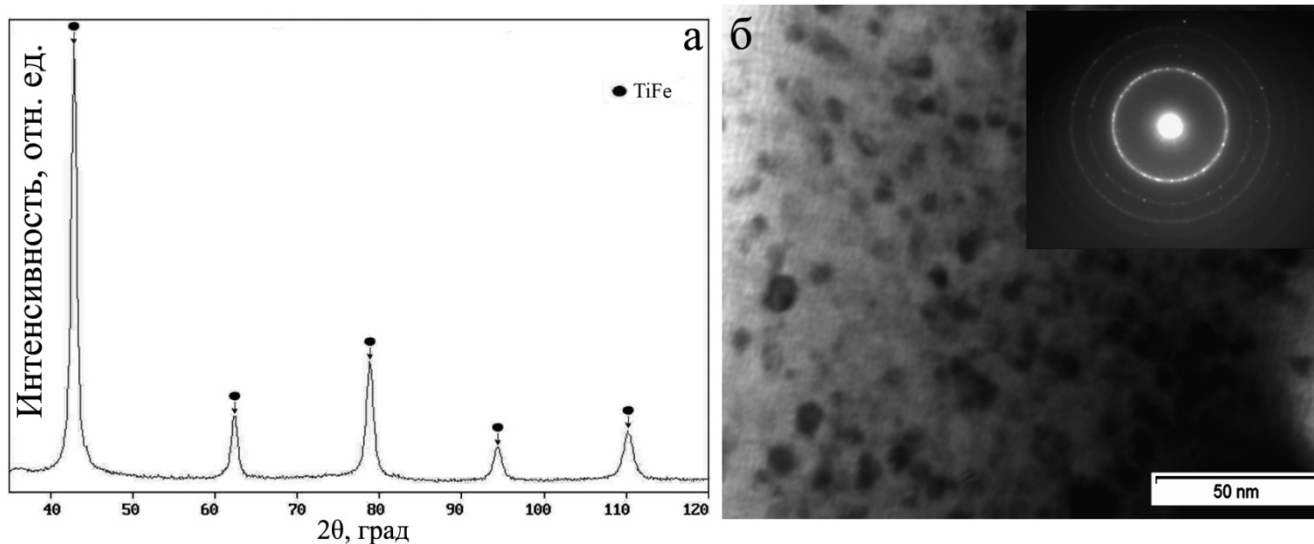


Рисунок 5 – Рентгеновская дифрактограмма механосинтезированного порошка ИМС TiFe (а);  
 Результаты просвечивающей электронной микроскопии и электронограмма  
 механосинтезированного порошка ИМС TiFe (б)

**ГЛАВА 6** содержит исследования фазообразования и гидридообразующей способности легированных соединений на основе интерметаллида TiFe. Методом МХС с использованием разработанных выше режимов получены интерметаллические соединения TiFe, легированные третьим компонентом:  $(\text{TiFe})_{100-x}\text{M}_x$  (где  $\text{M} = \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Ni}, \text{Cr}$  и  $\text{S}$ ).

Для получения трёхкомпонентных сплавов проводилась совместная механоактивационная обработка двухкомпонентных смесей Ti и Fe с добавлением легирующих элементов с целью улучшения водородсорбционных свойств: кинетики взаимодействия с водородом, увеличения обратимой ёмкости по водороду, оптимизации положения плато постоянных давлений и формы петли гистерезиса при гидрировании-дегидрировании. Особый интерес представляет расширение концентрационных диапазонов растворимости легирующих компонентов в процессе МХС по сравнению с их равновесными концентрациями согласно диаграммам состояния, что заметно влияет на функциональные свойства.

В процессе механохимического синтеза сплавов на основе TiFe концентрации легирующих элементов постепенно увеличивали до формирования избыточной фазы, т.е. до того момента пока не происходило расслоение и потеря однофазного состояния. По мере увеличения концентрации легирующего элемента наблюдали рост периода решётки в исследуемых ИМС (Табл. 2), а размер кристаллитов механолегированного ИМС TiFe соответствовал размерам кристаллитов его нелегированного аналога (10 нм).

Установлено, что для всех полученных сплавов процедура активации процесса гидрирования существенно упрощается по сравнению с литыми сплавами: снижаются необходимые температуры и продолжительность процесса активации. Одного цикла такой

процедуры длительностью от 20 до 120 минут хватает для достижения воспроизводимых параметров взаимодействия МХС сплавов с водородом. Накопители водорода, полученные традиционными металлургическими способами, для достижения стабильных аккумулирующих свойств и максимальной обратимой ёмкости по водороду обычно требуют проведения многодневных активационных процедур.

Исследования водородсорбционных свойств проведены на трёхкомпонентных составах МХС сплавов, для которых известны аналоги, полученные традиционными высокотемпературными методами, и для которых имеются сведения в литературных источниках. На рисунке 6 обобщены результаты исследования структуры и водородсорбционных характеристик для исследованных систем. Основные результаты исследования водородсорбционных свойств представлены в таблице 3.

- Показано, что максимальной ёмкостью по водороду обладает механосинтезированный сплав  $(\text{TiFe})_{98}\text{Cu}_2$  - 1,46 масс. % при давлении 40 МПа (Рис. 6, в), что выше, чем у нелегированного механосинтезированного  $\text{TiFe}$ , у которого максимальная ёмкость по водороду достигает - 1,4 масс. % при таком же давлении. При десорбции сплав  $(\text{TiFe})_{98}\text{Cu}_2$  выделяет 0,86 масс. % водорода и характеризуется низким давлением плато (около 0,2 МПа), тогда как плато сорбции соответствует около 0,5 МПа.

- Самым низким плато постоянных давлений в процессе сорбции и десорбции среди всех исследуемых в этой работе сплавов обладает механосинтезированный сплав  $(\text{TiFe})_{98}\text{Mg}_2$  (давление плато сорбции / десорбции 0,2 / 0,4 МПа, что ниже, чем у аналогичных сплавов, но полученных высокотемпературными переплавами (0,5 / 1 МПа)). Это делает такой тройной сплав наиболее привлекательным для практического использования. Сплав  $(\text{TiFe})_{98}\text{Mg}_2$  (Рис. 6, и) продемонстрировали упрощенную процедуру активации и обратимую ёмкость по водороду до 0,7 масс. %.

- Самый узкий гистерезис давлений сорбции–десорбции водорода наблюдали у механосинтезированного сплава  $(\text{TiFe})_{96}\text{Cr}_4$  (Рис. 6, д). Обратимая ёмкость по водороду сплава  $(\text{TiFe})_{96}\text{Cr}_4$  составляет 0,7 масс.% (давление плато сорбции / десорбции 0,3 / 0,4 МПа). Максимальное количество водорода в сплаве  $(\text{TiFe})_{96}\text{Cr}_4$  составляет 1,0 масс.% при давлении 8 МПа.

- Самым легкоактивируемым механосинтезированным сплавом является  $(\text{TiFe})_{99}\text{S}_1$ . В процессе гидрирования происходит формирование в  $(\text{TiFe})_{99}\text{S}_1$  малого количества твёрдого раствора на основе  $\alpha\text{-Fe}$  (до 5 масс.%) и  $\beta$  гидрида ( $\text{TiFeH}$  – 95 масс.%) (Рис. 6, ж). Сплав  $(\text{TiFe})_{99}\text{S}_1$  начинает взаимодействовать с водородом уже после выдержки в течение 20 минут при 100 °С (в вакууме). Максимальная ёмкость по водороду соответствует 0,95 масс.% при давлении 3,8 МПа. В процессе дегидрирования сплав выделяет 0,63 масс. % водорода.



Таблица 2 – Изменение периодов решёток ( $\pm 0,0001$  нм) трехкомпонентных СНВ на основе ИМС TiFe, полученных совместной МА обработкой из индивидуальных элементов.

|   |                      |         |                    |           |        |                          |
|---|----------------------|---------|--------------------|-----------|--------|--------------------------|
| (TiFe) <sub>100-x</sub> Al <sub>x</sub> | Атомная доля Al ат.% | 0       | 5                  | 10        | 15     | 20                       |
|   | Период решетки, нм.  | 0,2969  | 0,2980             | 0,2982    | 0,2989 | 0,2991                   |
| (TiFe) <sub>100-x</sub> Cr <sub>x</sub> | Атомная доля Cr ат.% | 0       | 2                  | 4         | 6      | 8 (Fe)*                  |
|   | Период решетки, нм.  | 0,2969  | 0,2973             | 0,2974    | 0,2977 | 0,2978                   |
| (TiFe) <sub>100-x</sub> Mn <sub>x</sub> | Атомная доля Mn ат.% | 0       | 2                  | 4         | 6      | 8                        |
|   | Период решетки, нм.  | 0,2969  | 0,2970             | 0,2976    | 0,2977 | 0,2977                   |
| (TiFe) <sub>100-x</sub> Zr <sub>x</sub> | Атомная доля Zr ат.% | 0       | 2                  | 4         | 6      | 8 (Fe)*                  |
|   | Период решетки, нм.  | 0,2969  | 0,2979             | 0,2995    | 0,2995 | 0,2997                   |
| (TiFe) <sub>100-x</sub> Cu <sub>x</sub> | Атомная доля Cu ат.% | 0       | 2                  | 5         | 8      | 10 (TiFe <sub>2</sub> )* |
|   | Период решетки, нм.  | 0,2969  | 0,2978             | 0,2983    | 0,2981 | 0,2980                   |
| (TiFe) <sub>100-x</sub> S <sub>x</sub>  | Атомная доля S ат.%  | 0       | 0,08               | 1         | -      | -                        |
|   | Период решетки, нм.  | 0,2969  | 0,2978             | 0,2977    | -      | -                        |
| (TiFe) <sub>100-x</sub> Ni <sub>x</sub> | Атомная доля Ni ат.% | 5       | 10 (Fe)*           | 15 (Fe)*  | -      | -                        |
|   | Период решетки, нм.  | 0,2973  | 0,2972             | 0,2972    | -      | -                        |
| (TiFe) <sub>100-x</sub> Co <sub>x</sub> | Атомная доля Co ат.% | 2 (МХС) | 4 (Fe)*            | 2 (Литьё) | -      | -                        |
|   | Период решетки, нм.  | 0,2975  | -                  | 0,2975    | -      | -                        |
| (TiFe) <sub>100-x</sub> Nb <sub>x</sub> | Атомная доля Nb ат.% | 2 (МХС) | 4 (Fe)*            | 2 (Литьё) | -      | -                        |
|   | Период решетки, нм.  | 0,2984  | -                  | 0,2988    | -      | -                        |
| (TiFe) <sub>100-x</sub> Mg <sub>x</sub> | Атомная доля Mg ат.% | 2       | 4 (Fe)*            | 6 (Fe)*   | -      | -                        |
|   | Период решетки, нм.  | 0,2982  | 0,2990             | 0,2998    | -      | -                        |
| Двухкомпонентный сплав TiFe (МХС)       |                      |         | Период решетки, нм |           |        | 0,2978                   |
| Двухкомпонентный сплав TiFe (Литьё)     |                      |         | Период решетки, нм |           |        | 0,2976                   |

\* - В скобках показан компонент, который образует избыточную фазу в процессе совместной механоактивационной обработки.

- Максимальной обратимой ёмкостью по водороду обладает механосинтезированный сплав (TiFe)<sub>94</sub>Mn<sub>6</sub>. После нескольких циклов гидрирования-дегидрирования ёмкость по

водороду у МХС сплава  $(\text{TiFe})_{94}\text{Mn}_6$  составила 1,14 масс. % при давлении 32 МПа, а обратимая ёмкость - 0,95 масс. % водорода.

Установлено, что при МХС Mn растворяется в решетке TiFe, замещая железо, о чем свидетельствует увеличение периода кристаллической решетки, появление избыточной фазы на основе  $\alpha\text{-Fe}$  происходит при превышении содержания Mn более 8 ат. % (Табл. 2). В процессе гидрирования-дегидрирования (Рис. 6, а) в сплаве  $(\text{TiFe})_{94}\text{Mn}_6$  после закалки под давлением водорода в жидком азоте формируются  $\beta$  и  $\gamma$  гидриды ( $\text{TiFeH}_2$  – 20 масс.% и  $\text{TiFeH}$  – 70 масс.%), наблюдаются остатки базового интерметаллического соединения, а также твёрдого раствора на базе  $\alpha\text{-Fe}$ .

Показано, что для сплавов, полученных механохимическим синтезом, характерно уменьшение плато постоянных давлений образования гидридов (двухфазная  $\alpha + \beta$  область). Кроме того, почти во всех сплавах полностью подавляется образование фазы  $\gamma$ -дигирида.

Таким образом, наиболее эффективными легирующими добавками, для улучшения водородсорбционных свойств исходного интерметаллического соединения TiFe, являются Mg и Cr, понижающий плато постоянных давлений, как при гидрировании, так и при дегидрировании, а также S, добавление которой существенно упрощает процедуру активации сплава для начала взаимодействия с водородом.

Таблица 3 – Водородсорбционные свойства трёхкомпонентных сплавов, полученных МХС (испытания при комнатной температуре)

| МХС Сплав  | Максимальная ёмкость, Н % (масс.) | Обратимая ёмкость, Н, % (масс.) | Давление плато гидрирования / дегидрирования, МПа | Ссылка на рисунок             |
|--|-----------------------------------|---------------------------------|---|-------------------------------|
| $(\text{TiFe})_{94}\text{Mn}_6$                  | 1,14 (32 МПа)                     | <b>0,95</b>                     | 0,8 / 0,3   | б, а                          |
| $(\text{TiFe})_{98}\text{Zr}_2$                  | 1,1 (40 МПа)                      | 0,66                            | 0,6 / 0,2   | б, б                          |
| $(\text{TiFe})_{98}\text{Cu}_2$                  | 1,46 (40 МПа)                     | 0,86                            | 0,5 / 0,2   | б, в                          |
| $(\text{TiFe})_{95}\text{Al}_5$                  | 0,97 (5 МПа)                      | 0,7                             | 2,0 / 1,8   | б, г                          |
| $(\text{TiFe})_{96}\text{Cr}_4$                  | 1,0 (7 МПа)                       | 0,7                             | <b>0,4 / 0,3</b>                                  | б, д                          |
| $(\text{TiFe})_{95}\text{Ni}_5$                  | 1,0 (8 МПа)                       | 0,77                            | 0,4 / 0,2   | б, е                          |
| <b><math>(\text{TiFe})_{99}\text{S}_1</math></b> | 0,95 (4 МПа)                      | 0,63                            | 1,0 / 0,2   | б, ж                          |
| $(\text{TiFe})_{98}\text{Mg}_2$                  | 1,1 (3 МПа)                       | 0,7                             | <b>0,4 / 0,2</b>                                  | б, и                          |
| $(\text{TiFe})_{98}\text{Co}_2$                  | 0,8 (7 МПа)                       | 0,5                             | 0,8 / 0,3   | б, к                          |
| $(\text{TiFe})_{98}\text{Nb}_2$                  | 0,95 (7 МПа)                      | 0,7                             | 0,7 / 0,6   | б, л                          |
| TiFe   | 1,4 (40 МПа)                      | 1,0                             | 1,2 / 0,4   | 7, д                          |
| TiFe (Литой)                                     | 1,5 (6 МПа)                       | 1,3                             | 0,6 / 0,2   | б, к (синяя пунктирная линия) |

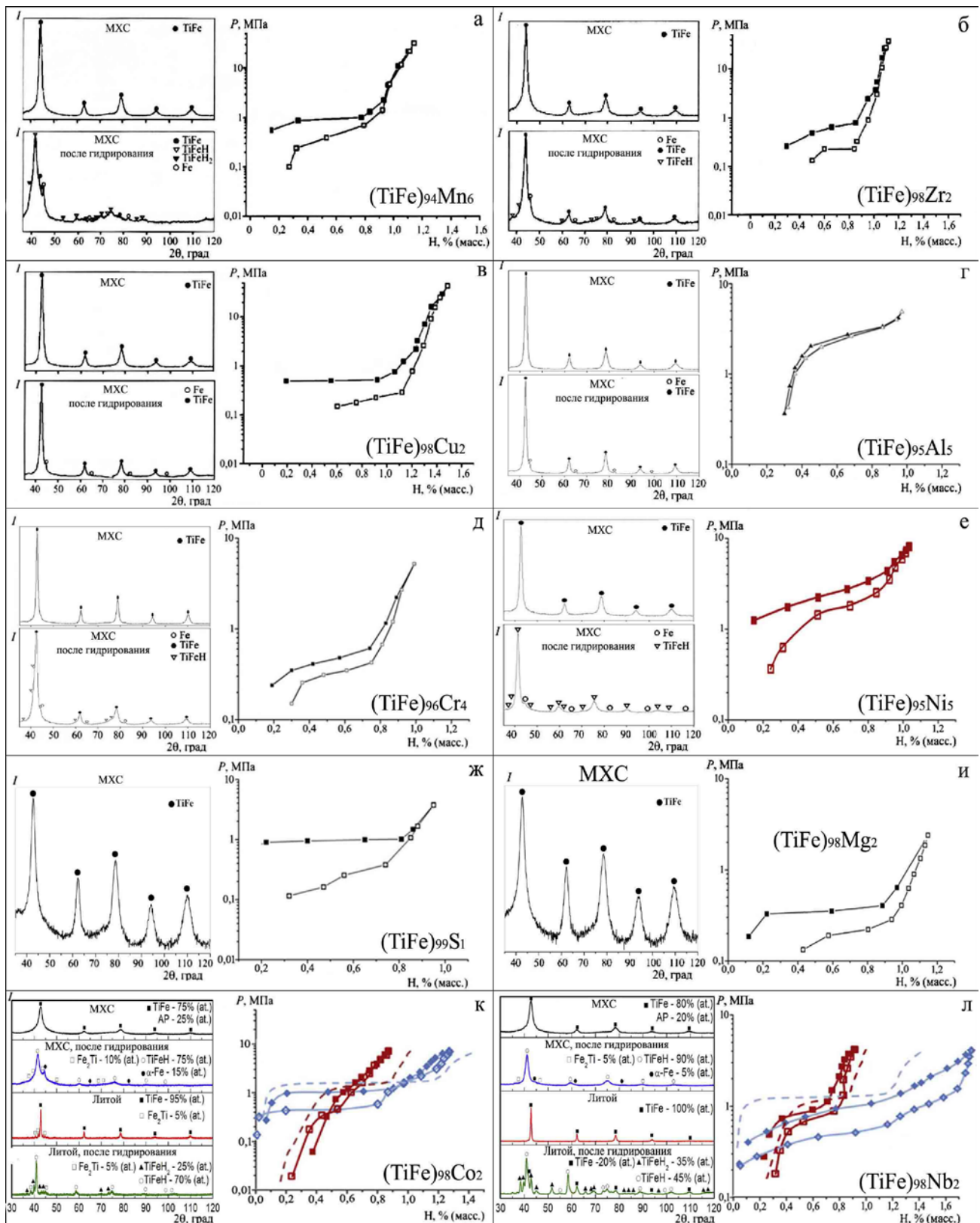


Рисунок 6 – Изотермы «давление – состав» при температуре 22 °С МХС сплавов на основе TiFe и их рентгеновские дифрактограммы до и после гидрирования: (TiFe)<sub>94</sub>Mn<sub>6</sub> (а); (TiFe)<sub>98</sub>Zr<sub>2</sub> (б); (TiFe)<sub>98</sub>Cu<sub>2</sub> (в); (TiFe)<sub>95</sub>Al<sub>5</sub> (г); (TiFe)<sub>96</sub>Cr<sub>4</sub> (д); (TiFe)<sub>95</sub>Ni<sub>5</sub> (е); (TiFe)<sub>99</sub>S<sub>1</sub> (ж); (TiFe)<sub>98</sub>Mg<sub>2</sub> (и); (TiFe)<sub>98</sub>Co<sub>2</sub> (к) и (TiFe)<sub>98</sub>Nb<sub>2</sub> (л) (пунктирная красная линия - изотерма абсорбции водорода МХС TiFe, синяя - TiFe Ну-store-101, компании «Sigma-Aldrich»), ромбы –литьё, квадраты – МХС). Абсорбция водорода - закрытые символы, десорбция водорода - открытые символы

**ГЛАВА 7** посвящена разработке подходов к получению объемных пористых сплавов для хранения водорода, которые не разрушаются при обратимом взаимодействии с водородом (гидрировании-дегидрировании), описан процесс отработки и выбора оптимальной технологии консолидации порошков гидридообразующих сплавов TiFe, LaNi<sub>5</sub> и Mg<sub>2</sub>Ni. Для спекания использовали порошки интерметаллических соединений, полученных механохимическим синтезом МХС, со средним размером частиц 5÷10 мкм. На Рис. 7 приведен пример дифрактограммы ИМС TiFe, использованного для получения объемных материалов. Образцы прессовали при комнатной температуре под давлением 0,3-0,5 МПа и отжигали в вакууме (10<sup>-3</sup> Па) при температуре 600 °С.

В процессе спекания ИМС TiFe происходит стабилизация интерметаллической фазы, сопровождающаяся кристаллизацией следов аморфной фазы, уменьшением параметра решетки до равновесного значения  $a=0,2969$  нм со 100% выходом требуемой для обратимого взаимодействия с водородом интерметаллической фазы. Однако, благодаря относительно низкой температуре спекания механоактивированных порошков они сохраняют наноструктурное состояние с размером кристаллита 12-15 нм (Рис. 7, б).

На рисунке 7 (д) показаны изотермы абсорбции-десорбции водорода объёмными образцами консолидированных ИМС TiFe для температуры 22 °С. Максимальная ёмкость по водороду полученных материалов составляет 1,4 масс. % (при давлении 40 МПа), как для порошка, так и для объёмного образца, спрессованного из этого порошка.

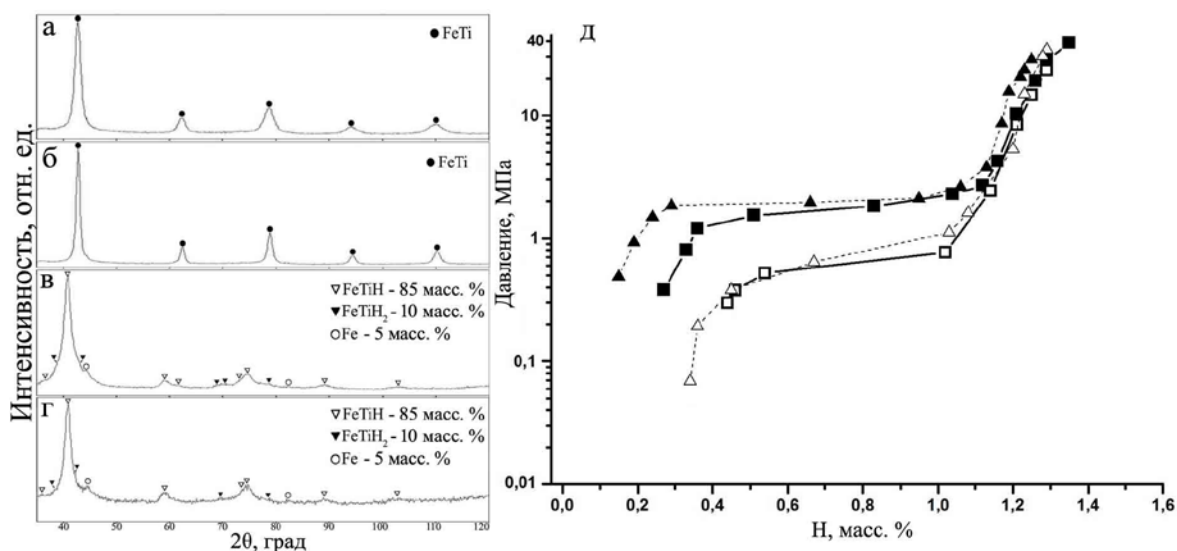


Рисунок 7 – Рентгеновские дифрактограммы: порошок МХС сплава TiFe (а); объёмный образец, подготовленный из того же порошка (б); МХС порошок после гидрирования (в); объёмный образец после гидрирования (г); изотермы «давление – состав» (при температуре абсорбции/десорбции 22 °С) нанокристаллического порошка ИМС TiFe (квадраты) и объёмных образцов ИМС TiFe (треугольники). Абсорбция водорода (открытые символы), десорбция (закрытые символы) (д)

Формирование связей в области интерфейса между частицами в процессе отжига объёмных образцов благоприятно влияет на их функциональные свойства, например, росту температуропроводности в 5 раз (Рис. 8, а). Плотность объёмных образцов, полученных консолидацией, составляет  $4,3 \text{ г/см}^3$  ( $> 65 \%$  от теоретической). Микротвёрдость полученных консолидированных образцов соответствует значению  $5,5 \text{ ГПа}$  (Табл. 4), что согласуется с известными данными для ИМС TiFe, полученного высокотемпературными методами ( $5,5\text{-}6 \text{ ГПа}$ ) [6]. Результаты механических испытаний объёмных образцов представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Физико-механические свойства образцов ИМС TiFe, полученных МХС [7]

|  |  |
|--|--|
| Микротвёрдость объёмных образцов             | 560 HV   |
| Придел прочности на сжатие объёмных образцов | 250 МПа  |
| Модуль упругости объёмных образцов           | 105 ГПа  |
| Кристаллографическая плотность сплава        | $6,55 \text{ г/см}^3$  |
| Плотность сплава до гидрирования             | $6,27 \text{ г/см}^3$ ( $\approx 95\%$ от теоретической плотности ИМС TiFe)                        |
| Плотность сплава после гидрирования          | $5,82 \text{ г/см}^3$ ( $\approx 99\%$ от теоретической плотности $\beta$ – фазы гидроксида TiFeH) |
| Плотность объёмных образцов до спекания      | $3,9 \text{ г/см}^3$ ( $\approx 60\%$ от теоретической)  |
| Плотность объёмных образцов после спекания   | $4,3 \text{ г/см}^3$ ( $\approx 66,5\%$ от теоретической)  |

Исследование фазового состава порошков МХС сплава TiFe, а также объёмных образцов на их основе после пассивации выявил формирование трёх соединений при гидрировании:  $85\%$   $\beta$  – гидроксида TiFeH,  $10\%$   $\gamma$  – гидроксида TiFeH<sub>2</sub>, а также  $5\%$  масс. твёрдого раствора на основе  $\alpha$ -Fe (Рис. 7, в, г).

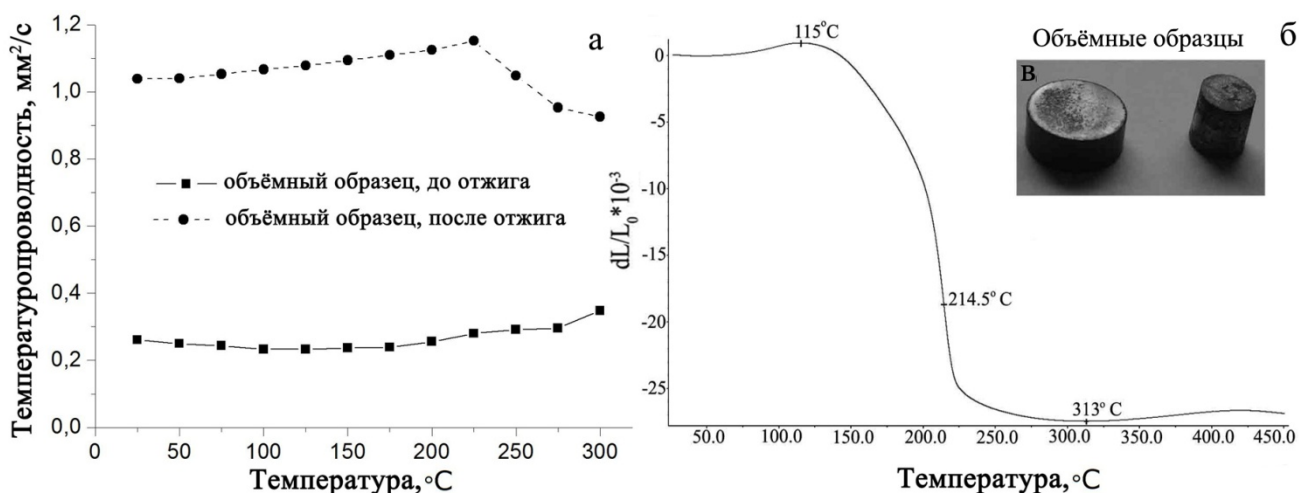


Рисунок 8 – Анализ температуропроводности консолидированных образцов ИМС TiFe, полученных МХС, до и после отжига ( $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , 10 мин) (а). Дилатометрический анализ гидрированных объёмных образцов: зависимость длины от температуры (б) и фото образцов (в)

[6] Glukhov V.P., Grishin Ya.V. Structure and phase composition of titanium diffusion coating. Met Sci Heat Treat 1970. Vol. 12, P. 522-524.

[7] V. Zadorozhnyy, et al., International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 17131-17136 (DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.08.078).

Установлено, что полученные объёмные образцы на основе МХС порошков сплавов ИМС TiFe остаются стабильными в процессе многократных циклов гидрирования/дегидрирования и сохраняют свою форму без разрушения. Область температур полного дегидрирования полученных образцов сплавов соответствует 115-313 °С, при этом уменьшение объёма образца происходит на 12% (Рис. 8, б, Табл. 5).

Таблица 5 – Изменение объёма консолидированного МХС образца при гидрировании - дегидрировании

|                        | Исходный, после спекания | После гидрирования | После дегидрирования |
|------------------------|--------------------------|--------------------|----------------------|
| Объём, мм <sup>3</sup> | 209                      | 239                | 212                  |

Особенностью получаемых объёмных пористых структур при спекании порошков ИМС является наноструктурное состояние, которое сохраняется даже после процесса спекания. Это определяет равноосное расширение материала в процессе гидрирования. В монолитных выплавленных интерметаллидах гидрирование на начальных стадиях сопровождается возникновением выраженного искажения структуры, что приводит к напряжениям на границах кристаллитов и, как правило, сопровождается разрушением целостного поликристалла (Рис. 9, а). В наноструктурных материалах возникающие напряжения при гидрировании не достигают критических значений на границах кристаллитов из-за малости их размеров, поэтому материал не разрушается, а объёмные изменения происходят равномерно во всех направлениях (Рис. 9, б).

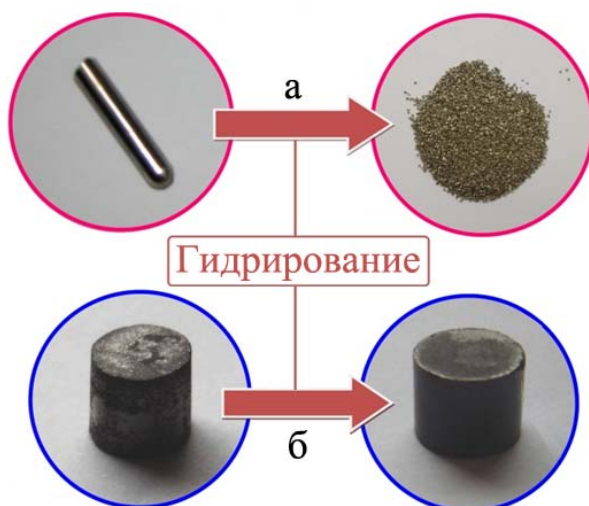


Рисунок 9 – Демонстрация устойчивости объёмных образцов TiFe к гидрированию: монолитный выплавленный и отлитый в электродуговой печи (а), полученный механохимическим синтезом с последующей консолидацией (б)

При ДСК анализе МХС порошка ИМС TiFe проявляются тепловые эффекты в процессе нагрева: с пиком при 370 °С, связанным с релаксацией дефектов кристаллического строения,

формирующихся в процессе механохимического синтеза; а также при 550 °С, обусловленным кристаллизацией аморфной фазы (Рис. 10, а). Подобные тепловые эффекты в поликристаллических образцах сплава TiFe, полученного электродуговой выплавкой (Рис. 10, б), и у исходной смеси порошков Fe-50 ат.% Ti (Рис. 10, в) при тех же температурах не обнаружены.

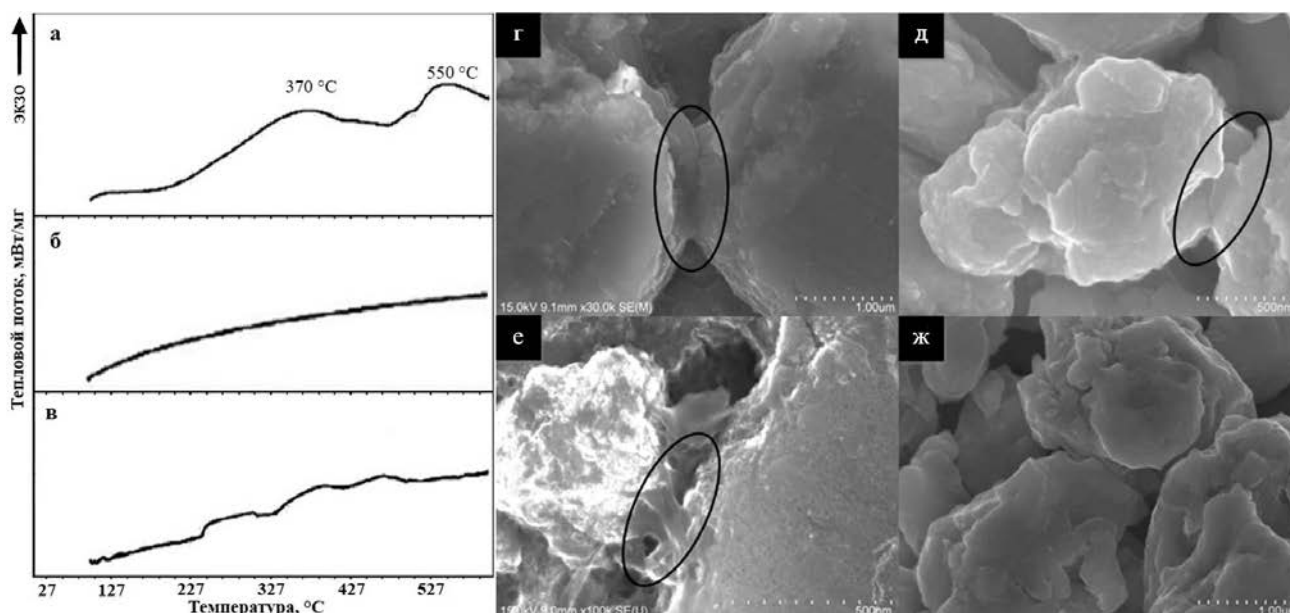


Рисунок 10 – Дифференциальная сканирующая калориметрия МХС ИМС TiFe (а) и результаты ДСК ИМС TiFe, синтезированного электродуговой выплавкой (б); ДСК смеси исходной порошков Fe-50 ат. % Ti (в). СЭМ с поверхности консолидированных образцов ИМС на основе основных СНВ, с обозначением контактных поверхностей между частицами (полученных МХС с последующим компактированием и отжигом при 600 °С): TiFe (г); LaNi<sub>5</sub> (д); Mg<sub>2</sub>Ni (е); интерфейс между частицами консолидированного образца на основе СНВ TiFe (марка HY-STOR-101), характерная отсутствием соединительных площадок (образец отпрессован и отожжен при температуре 600°С, без предварительной механической активации) (ж)

В процессе спекания порошков МХС сплавов одновременно происходит релаксация внутренних дефектов и образование контактных площадок («шеек») между частицами порошка при относительно низких температурах (Рис. 10, г-е).

Образование пористых спеченных материалов из механоактивированных порошков, их обратимое взаимодействие с водородом без разрушения целостной структуры, наблюдалось во всех СНВ, исследуемых в настоящей работе: 600 °С для TiFe (Рис. 10, е) и LaNi<sub>5</sub> (Рис. 10, ж), и 300 °С для Mg<sub>2</sub>Ni (Рис. 10, и). Эффект образования контактных поверхностей между частицами может стать основой создания технологии получения газоразделительных мембран из сплавов на основе СНВ.



Показано, что объёмные образцы, консолидированные из порошков сплавов без применения предварительной МА процедуры, не обладают соединительными площадками и разрушаются до состояния порошка уже при первом цикле гидрирования (такие объёмные образцы были получены в тех же условиях консолидации и отжига, что и МХС сплавы, но без использования МА) (Рис. 10, ж).

Высокую скорость спекания при относительно низких температурах можно объяснить меньшей по сравнению с равновесными материалами вязкостью и большей скоростью усадки маханоактивированных материалов. Данные характеристики определяются диффузионно-дислокационным характером процесса массопереноса в области интерфейса частиц [8]:

$$\eta \cong \frac{kT}{D\Omega} \cdot \bar{L}_D^{-2} \approx \frac{1}{N}, \quad (3)$$

где  $\eta$  – коэффициент вязкости дефектного кристалла;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура;  $D$  – коэффициент диффузии;  $\Omega$  – объём атома;  $\bar{L}_D^{-2}$  – среднее линейное расстояние между дислокациями;  $N$  – плотность дислокаций.

$$\dot{\epsilon}_D \cong \frac{N_V D \Omega P}{kT}, \quad (4)$$

где  $\dot{\epsilon}_D$  – скорость усадки;  $N_V$  – плотность “свободных” (подвижных) дислокаций;  $D$  – коэффициент диффузии;  $\Omega$  – объём атома;  $P$  – среднее капиллярное давление;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура.

Поскольку параметры  $N_V$  ( $10^{15}$ – $10^{16}$  м<sup>-2</sup> [9, 10]) и  $L_D$  в механоактивированных материалах сильно отличаются от таковых для равновесных структур, значение вязкости  $\eta$  будет ниже, а скорости усадки  $\dot{\epsilon}_D$  – выше, чем для сплавов, синтезированных выплавкой.

Формирование контактных площадок в МХС сплавах между частицами порошка происходит при сравнительно более низких температурах отжига с сохранением наноструктурного состояния. При неполном спекании и формировании структур с контактными межчастичными площадками сохраняется некоторая пористость материала (до 40 %), которая обеспечивает быструю транспортировку водорода к водородаккумулирующим частицам в процессе гидрирования.

Получение объёмных образцов, обладающих "дышащей" пористой структурой, позволит повысить теплопроводность материала, что улучшит кинетику его взаимодействия с водородом, а также исключить возможность его самовозгорания при контакте с воздушной атмосферой.

[8] W. Schatt, E. Friedrich, K-P. Wieters. Dislocation-activated sintering. GDR.: Dresden University of Technology, 1986, P. 112.

[9] S. Vives, E. Gaffet, C. Meunier. X-ray diffraction line profile analysis of iron ball milled powders. Mater. Sci. Eng. A 366 (2004) 229-238.

[10] A. Revesz, T. Ungar, et al. Dislocations and grain size in ball-milled iron powder. NanoShuchued Materials. Vol. 7. No. 1. pp. 779-788.1996.



В ГЛАВЕ 8 рассмотрены вопросы улучшения стабильности водородсорбционных характеристик интерметаллического соединения TiFe при обратимом гидрировании путем нанесения барьерного полимерного покрытия на порошки в целях защиты их от окисления и создания металл-полимерных композитов. Для нанесения барьерных полимерных покрытий использовали механоактивационную обработку, в ходе которой добавление полимера к синтезируемому порошку проводилось на последних стадиях МХС.

На микрофотографиях Рис. 11 видно, что в процессе механоактивационной обработки полимерное покрытие равномерно наносится на частицы ИМС TiFe.

Результаты термогравиметрического анализа (ТГ) порошка ИМС TiFe, не покрытого полимером (Рис. 12, а), показали, что масса образца TiFe при нагреве выше 175 °С начинает заметно расти и продолжает увеличиваться по мере часовой выдержки при температуре 300 °С суммарно на 1,2 масс %, что связано с процессом окисления материала.

ТГ-кривые смесей порошка политетрафторэтилена (ПТФЭ) и металлополимерного композиционного порошка TiFe/ПТФЭ в координатах масса-температура-время с выдержкой при температуре 300 °С представлены на рисунке 12, б.

При нагреве и последующей выдержке при 300°С на ТГ-кривых наблюдается незначительная потеря массы 0,5 - 0,3 масс.%, что может быть связано с испарениями влаги.

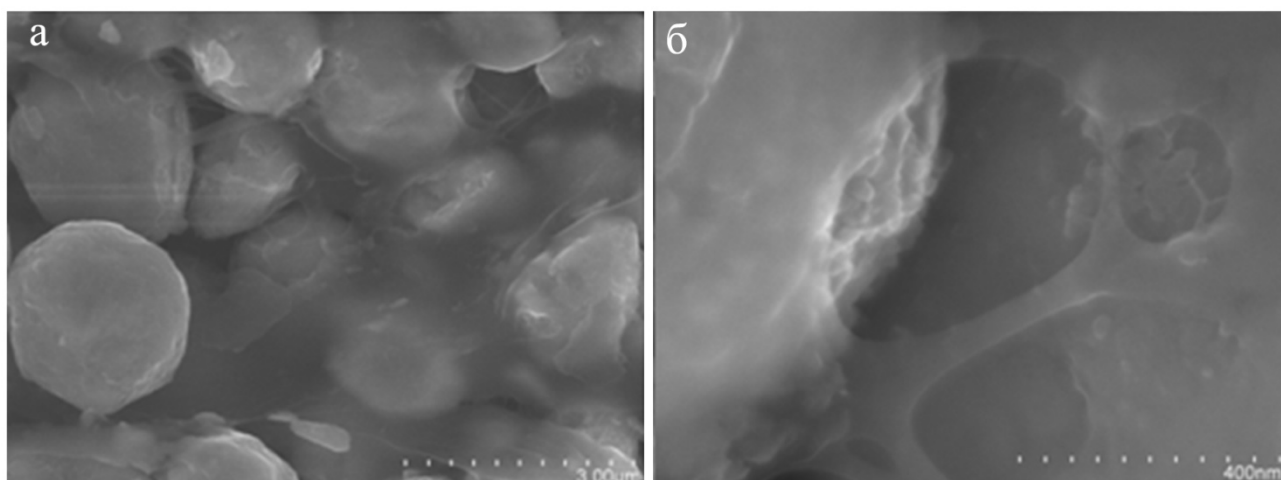


Рисунок 11 – Микрофотографии частиц ИМС TiFe с нанесенным на него полимерным ПТФЭ покрытием: увеличение x1000 (а) и x5000 (б)

Результаты ТГ-анализа, полученные в атмосфере аргона и воздуха, подтверждают целесообразность применения ПТФЭ в качестве защитного покрытия на интерметаллическом соединении TiFe при температурах до 300°С.

Анализ водородсорбционных свойств порошковых МХС сплавов с нанесённым полимерным покрытием (ёмкость и кинетика взаимодействия с водородом), показал, что они сохраняются на уровне, характерном для аналогичных МХС сплавов без покрытия. При этом

барьерный полимер препятствует окислению этого сплава, т.е. полученные композиты возможно хранить и транспортировать на воздухе, не боясь потери функциональных свойств. Полимерное покрытие предохраняет сплавы от пассивации присутствующими в водороде примесями, но не затрудняя доступ водорода к гидридообразующей фазе.

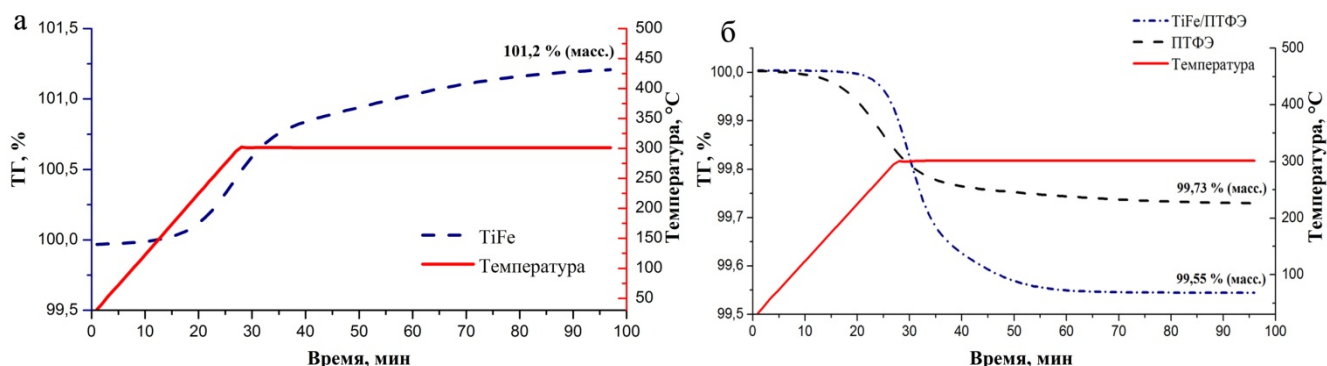


Рисунок 12 - ТГ-кривая ИМС TiFe (атмосфера: воздух) (а); ТГ-кривые чистого порошка ПТФЭ и металлополимерного порошка TiFe/ПТФЭ (б)

В ГЛАВЕ 9 рассмотрены вопросы получения композиционных пленочных мембранных материалов на основе гидридообразующих ИМС  $\text{LaNi}_5$  и TiFe и водородпроницаемых полимеров ПЭ и ПТФЭ. Для решения задач газоразделения при выделении водорода из газовых смесей предложен способ создания нового типа металл-полимерных мембран. Способ основан на использовании метода МА обработки для достижения ультрадисперсного активированного состояния металлических компонентов и их оптимального сопряжения с полимерной матрицей. Для получения мембран заданной толщины МХС порошки с полимерным покрытием, получение которых описано в предыдущей главе, подвергали термопрессованию. На рисунке 13 представлена схема процесса газоразделения композиционной мембраной с водородпроницаемой полимерной матрицей, наполненной порошком СНВ. Основную роль при таком методе выделения водорода из газовых смесей играет гидридообразующий наполнитель, способный селективно поглощать водород и выпускать его в определённых условиях.

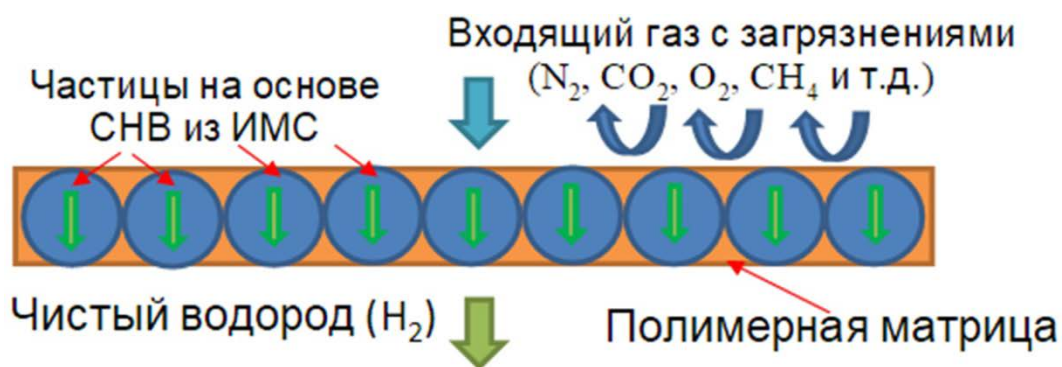


Рисунок 13 – Схема выделения водорода из газовых смесей композиционной мембраной

Известно, что в настоящее время используются в основном два типа газоразделительных мембран: полимерные (с высокой проницаемостью, но низкой селективностью) и металлические (с высокой селективностью, но относительно низкой проницаемостью). Главными недостатками металлических мембран являются: высокая температура эксплуатации, дороговизна и ограниченный срок службы. Применение гидридообразующих сплавов, которые не разрушались бы в процессе гидрирования, может способствовать получению высокоэффективных мембран, обладающих высокой селективностью и проницаемостью к водороду. Использование полимерной связующей матрицы в композиционной мембране, в которой основным рабочим компонентом является гидридообразующий сплав, позволяет решить проблему сохранения ее сплошности при эксплуатации.

Подбор оптимального количественного соотношения полимера и порошка СНВ в композиционном материале позволил получить однородные по толщине и плотности мембраны, что положительно сказывается на селективности (избирательной газопроницаемости) мембран. Микрофотографии поперечного сечения композиционных мембран приведены на Рис. 14.

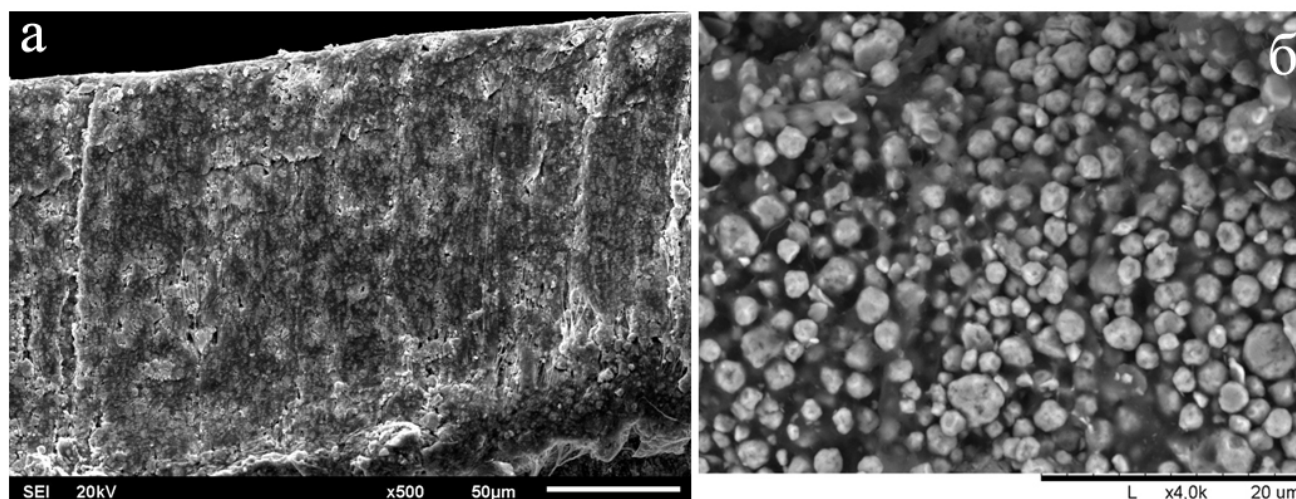


Рисунок 14 – Микрофотографии поперечного сечения металлополимерных мембран на основе ИМС TiFe и полимера – ПТФЭ, после МА обработки и последующей консолидации: увеличение x500 (а) и x4000 (б)

Изготовленные композиционные мембраны с разным соотношением матрицы и наполнителя были испытаны на газопроницаемость. Рассчитаны проницаемости мембранных материалов по отношению к  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ; и идеальные коэффициенты разделения для соответствующих пар газов  $H_2/O_2$ ,  $H_2/N_2$ ,  $H_2/CO_2$ ,  $H_2/CH_4$ . Установлено, что оптимальные характеристики с максимальной селективностью по отношению к водороду из исследованных составов показали мембранные материалы с массовой концентрацией наполнителя – 10 % (Табл. 6 и 7). Мембранные композиционные материалы с 10%  $LaNi_5$  обладают максимальной селективностью по водороду (188 по  $H_2/CH_4$ , 132 по  $H_2/CO_2$ , 66 по  $H_2/N_2$  и 83 по  $H_2/O_2$ ).

Таблица 6 - Значения коэффициентов газопроницаемости исследуемых мембран

| Мембрана             | Массовая доля наполнителя, % | Коэффициент проницаемости, Баррер |                |                |                 |                 |
|----------------------|------------------------------|-----------------------------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
|                      |                              | H <sub>2</sub>                    | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> |
| PE[11]               |                              | 1,7                               | 0,4-0,67       | 0,17           | 3,8-5,7         | -               |
| PE                   | 0                            | 1,84                              | 0,34           | 0,18           | 2,22            | 0,44            |
| PE/LaNi <sub>5</sub> | 10                           | 1320                              | 16             | 20             | 10              | 7               |
| PE/LaNi <sub>5</sub> | 50                           | 1720                              | 31             | 86             | 43              | 150             |
| PE/LaNi <sub>5</sub> | 70                           | 2156                              | 404            | 431            | 458             | 636             |

Таблица 7 - Коэффициенты разделения (селективность) для полиэтиленовой мембраны и металлополимерных мембран PE / LaNi<sub>5</sub> в зависимости от концентрации наполнителя

| Мембрана             | Массовая доля наполнителя, % | Селективность, $\alpha$        |                                |                                 |                                 |
|----------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|                      |                              | H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> |
| PE [11]              |                              | 3,2                            | 10                             | -                               | -                               |
| PE                   | 0                            | 5,41                           | 10,82                          | -                               | 4,18                            |
| PE/LaNi <sub>5</sub> | 10                           | 82,5                           | 66                             | 132                             | 188                             |
| PE/LaNi <sub>5</sub> | 50                           | 55,48                          | 20                             | 40                              | 11, 46                          |
| PE/LaNi <sub>5</sub> | 70                           | 5,33                           | 5                              | 4,7                             | 3,38                            |

В композиционных мембранах формируется барьерное полимерное покрытие металлических частиц TiFe или LaNi<sub>5</sub>, препятствующее пассивации поверхности примесными газами при очистке водорода, при этом материал остается проницаемым для водорода, что обеспечивает возможность гидрирования - дегидрирования.

При изучении зависимости газотранспортных свойств композитных металлополимерных мембран от градиента давлений на мембране установлено, что при увеличении давления от 0,05 до 0,09 МПа в системе TiFe/ПТФЭ наблюдается повышение селективности в 2 раза. Это свидетельствует о том, что этот эффект достигается именно благодаря водородсорбционным свойствам наполнителя.

**ГЛАВА 10** посвящена теоретическому моделированию и экспериментальному исследованию новых многокомпонентных сплавов, пригодных для обратимого хранения водорода. Такие сплавы в литературе называют «высокоэнтропийными», при этом считается, что эти сплавы имеют однофазную структуру, в которой все компоненты находятся в неупорядоченном твердом растворе, что на практике подтверждается далеко не всегда. Интерес к многокомпонентным сплавам вызван сочетанием высокой прочности и пластичности, для некоторых составов обнаружены высокая жаропрочность, коррозионная стойкость и другие функциональные свойства. Они представляют собой многокомпонентных композиции без единственного базового элемента, поэтому далее они будут называться: **сплавы с множественными базовыми компонентами (МБК)**. Интерес представляет использование МБК сплавов и в качестве сплавов-накопителей водорода.

[11] S.A. Reutlinger, Permeability of polymer materials, Chemistry. – Moscow, 1974.

Такие сплавы способны абсорбировать большее количество водорода по сравнению с обычными гидридообразующими металлами и интерметаллическими соединениями (до 2,5 Н/М или до 3 масс. %) благодаря искажениям кристаллической решётки и увеличению количества тетраэдрических и октоэдрических позиций, доступных для размещения водорода.

Возможность получения многокомпонентных твёрдых растворов в сложнолегированных системах прежде всего необходимо было оценить с точки зрения термодинамической устойчивости фаз проектируемых сплавов. При таком расчёте определяющим показателем является изменение энтальпии при образовании сплава, а также относительная разница в атомных радиусах компонентов. Чем меньше абсолютные значения этих величин и выше вероятность образования в системе идеального раствора, тем более вероятно формирование в такой системе однофазного состояния. Прямые данные об энтальпии образования многокомпонентных сплавов практически отсутствуют, поэтому было предложено вычислять эту величину из данных об энергии взаимодействия компонентов в двойных системах по соотношению [12]:

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, j \neq i}^n \Omega_{ij} x_i x_j, \quad (5)$$

где  $\Omega_{ij}$  параметр, характеризующий энергию взаимодействия компонентов в бинарной системе  $ij$ ,  $x_i$  и  $x_j$  – атомные доли компонентов.

Согласно [12], если энтальпия образования сплава не будет сильно отклоняться от нулевого значения, то в системе возможно образование неупорядоченного твердого раствора, что соответствует критерию получения МБК сплава. Проведённый в работе теоретический анализ показал, что для получения однофазного МБК сплава необходимо соблюдение и еще одного условия - чтобы энтальпии образования бинарных систем компонентов также были малыми, чем слабее взаимодействия составляющих сплав пар, тем больше вероятность однофазного состояния сплава.

Расчеты проводили для многокомпонентных сплавов на основе гидридообразующих металлов с ОЦК и ГПУ кристаллическими решётками. Рассчитывали энтальпии образования эквиатомных многокомпонентных систем, принимая во внимание энтальпии образования сплавов в бинарных системах. Результаты расчёта позволили подобрать наиболее подходящие составы многокомпонентных сплавов.

Результаты расчета были подтверждены экспериментально. Для проведения исследований были подготовлены образцы с использованием следующих методов: прямая выплавка сплавов в электродуговой печи; механохимический синтез; электронно-лучевая плавка с последующей экстракцией висящей капли из расплава вращающимся диском (ЭВКР).

---

[12] Y. Zhang, Y. Zhou, Solid solution criteria for high entropy alloys, Mater. Sci. Forum 561–565 (2007) 1337–1339.

На Рис. 15 а, б приведены примеры расчетов МБК сплавов двух систем. Экспериментально показано, что сплав  $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$  можно получить в однофазном состоянии (Рис. 15 а), тогда как сплав  $Al_{16,6}Cr_{16,6}Fe_{16,7}Co_{16,7}Ni_{16,7}Cu_{16,7}$  - нет, хотя суммарные энтальпии образования для обеих систем относительно невелики.

Из рисунка 15 видно, что, если в системе  $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$  энтальпии бинарных сплавов не превышают 5 кДж/моль, то в системе  $Al_{16,6}Cr_{16,6}Fe_{16,7}Co_{16,7}Ni_{16,7}Cu_{16,7}$  бинарные энтальпии взаимодействия доходят до минус 40 кДж/моль, что и приводит к невозможности получения однофазного состояния сплава.

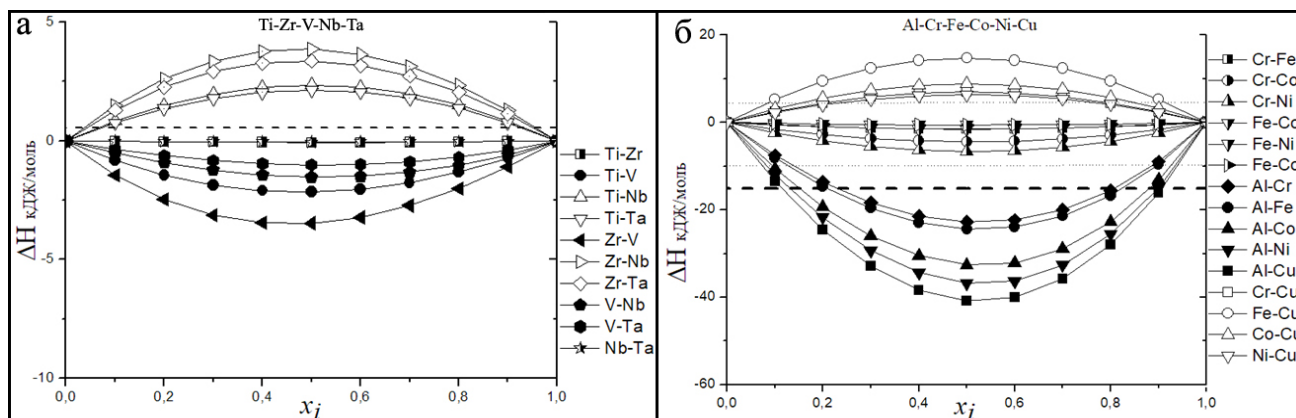


Рисунок 15 – Энтальпия образования бинарных систем, для металлов: однофазного сплава  $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$  (а) и многофазного  $Al_{16,6}Cr_{16,6}Fe_{16,7}Co_{16,7}Ni_{16,7}Cu_{16,7}$  (б). Пунктирная линия – суммарная энтальпия образования в пяти- и шестикомпонентных системах

Для ряда составов, содержащих склонные к гидридообразованию компоненты, были проведены исследования структуры и водородсорбционных свойств. Несмотря на наличие элементов с равновесными при нормальных условиях ОЦК и ГПУ кристаллическими решётками, наиболее удачные (однофазные) сплавы синтезируются преимущественно с ОЦК решёткой (Рис. 16 а, г, ж). Их последующее гидрирование приводит к формированию гидроксида с ГЦК кристаллической решётки (Рис. 16 б, д, и), после дегидрирования решётка возвращается к исходному состоянию – ОЦК (Рис. 16 в, е, к). Полная и обратимая трансформация кристаллической структуры: ОЦК-ГЦК-ОЦК, наблюдалась в МБК сплавах, полученных ЭВКР (Рис. 16 ж, и, к).

Следующие составы сплавов оказались оптимальными с точки зрения формирования однофазной кристаллической структуры, устойчивой к гидрированию:  $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$ ,  $Ti_{20}Zr_{20}V_{15}Nb_{15}Ta_{15}Hf_{15}$  и  $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$ . Данные составы были получены различными методами и исследованы в реакции обратимого взаимодействия с водородом: механохимическим синтезом, электродуговым переплавом и ЭВКР. На Рис. 16 и в таблице 8 представлены дифрактограммы и результаты анализа сплава  $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$ , полученного разными способами, до и после гидрирования, а также после дегидрирования.

Таблица 8 – Фазовый состав и параметры структуры сплава TiZrVNbTa, и его гидридов [13]

| Фаза (пространственная группа)         | Параметры э-ой ячейки, нм           | Размер кристаллитов, нм | Доля фаз, % | V, нм <sup>3</sup> | ΔV, %  |
|--|-------------------------------------|-------------------------|-------------|--------------------|--------|
| <b>Электродуговая выплавка</b>         |                                     |                         |             |                    |        |
| ОЦК тв. раствор (Im3m)                 | a=0,3298                            | > 200                   | 100         | 0,0359             | -      |
| После гидрирования                     |                                     |                         |             |                    |        |
| Гидрид типа TiH <sub>2</sub> (Fm3m)    | a=0,4517                            | > 200                   | 95          | 0,0922             | ≈ 22,4 |
| Гидрид типа NbH (Pnnn)                 | a=0,4795<br>b=0,4829<br>c=0,3450    | > 200                   | 5           | 0,0799             | ≈ 22,1 |
| После дегидрирования                   |                                     |                         |             |                    |        |
| 1 <sup>st</sup> ОЦК тв. раствор (Im3m) | a=0,3388                            | > 200                   | 75          | 0,0389             | ≈ 7,7  |
| 2 <sup>nd</sup> ОЦК тв. раствор (Im3m) | a=0,3401                            | > 200                   | 25          | 0,0393             | ≈ 8,8  |
| <b>Механохимический синтез</b>         |                                     |                         |             |                    |        |
| ОЦК тв. раствор (Im3m)                 | a=0,3294                            | 60                      | 100         | 0,0357             | -      |
| После гидрирования                     |                                     |                         |             |                    |        |
| Гидрид типа TiH <sub>2</sub> (Fm3m)    | a= 0,4541                           | ≈ 100                   | 65          | 0,0936             | ≈ 23,6 |
| Гидрид типа NbH (Pnnn)                 | a= 0,5069<br>b= 0,4895<br>c= 0,3368 | ≈ 100                   | 15          | 0,0836             | ≈ 21,4 |
| Аморфная фаза                          | -                                   | -                       | ≈ 20        | -                  | -      |
| <b>ЭВКР</b>                            |                                     |                         |             |                    |        |
| ОЦК тв. раствор (Im3m)                 | a=0,3301                            | > 200                   | ≈ 100       | 0,0359             | -      |
| После гидрирования                     |                                     |                         |             |                    |        |
| Гидрид типа TiH <sub>2</sub> (Fm3m)    | a: 0,4539                           | > 200                   | 100         | 0,0935             | ≈ 23,1 |
| После дегидрирования                   |                                     |                         |             |                    |        |
| 1 <sup>st</sup> ОЦК тв. раствор (Im3m) | a=0,3407                            | > 200                   | 75          | 0,0395             | ≈ 9,3  |
| 2 <sup>nd</sup> ОЦК тв. раствор (Im3m) | a=0,3326                            | > 200                   | 20          | 0,0368             | ≈ 2,2  |
| 3 <sup>d</sup> гидрид типа ГЦК (Fm3m)  | a=0,4416                            | > 200                   | 5           | 0,0861             | ≈ 16,5 |

Таблица 9 - Сравнение выбранных МБК сплавов по температуре активации взаимодействия с водородом и водородсорбционной ёмкости [14]

| МБК соединение  | Температура активации, °С | Сорбционная ёмкость, масс. % |
|---|---------------------------|------------------------------|
| <b>Ti<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>V<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>Ta<sub>20</sub></b><br>(электродуговая выплавка)                | 220                       | 1,6                          |
| <b>Ti<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>V<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>Ta<sub>20</sub></b><br>(механохимический синтез)                | 220                       | 0,9                          |
| <b>Ti<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>V<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>Ta<sub>20</sub></b><br>(ЭВКР)                                   | 390                       | 1,6                          |
| <b>Ti<sub>25</sub>Zr<sub>25</sub>V<sub>15</sub>Nb<sub>15</sub>Ta<sub>20</sub></b><br>(ЭВКР)                                   | 210                       | 1,7                          |
| <b>Ti<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>V<sub>15</sub>Nb<sub>15</sub>Ta<sub>15</sub>Hf<sub>15</sub></b><br>(электродуговая выплавка) | 400                       | 1,5                          |

При гидрировании однофазных сплавов, полученных с помощью МХС, например, Ti<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>V<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>Ta<sub>20</sub> (Рис. 16 д), происходит распад твёрдого раствора с образованием аморфной фазы и двух различных гидридов.

[13] V. Zadorozhnyy, et al., Journal of Alloys and Compounds 901 (2022) 163638 (DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.163638).

[14] B. Sarac, V. Zadorozhnyy, et al., Corrosion Science 193 (2021) 109880 (DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109880).

По всей видимости, такое поведение МБК сплавов, полученных МХС, связано с образованием сильно разупорядоченной несовершенной кристаллической структуры, что делает ее более склонной к аморфизации, а также распаду при гидрировании. Водородсорбционные свойства исследуемых сплавов представлены в таблице 9.

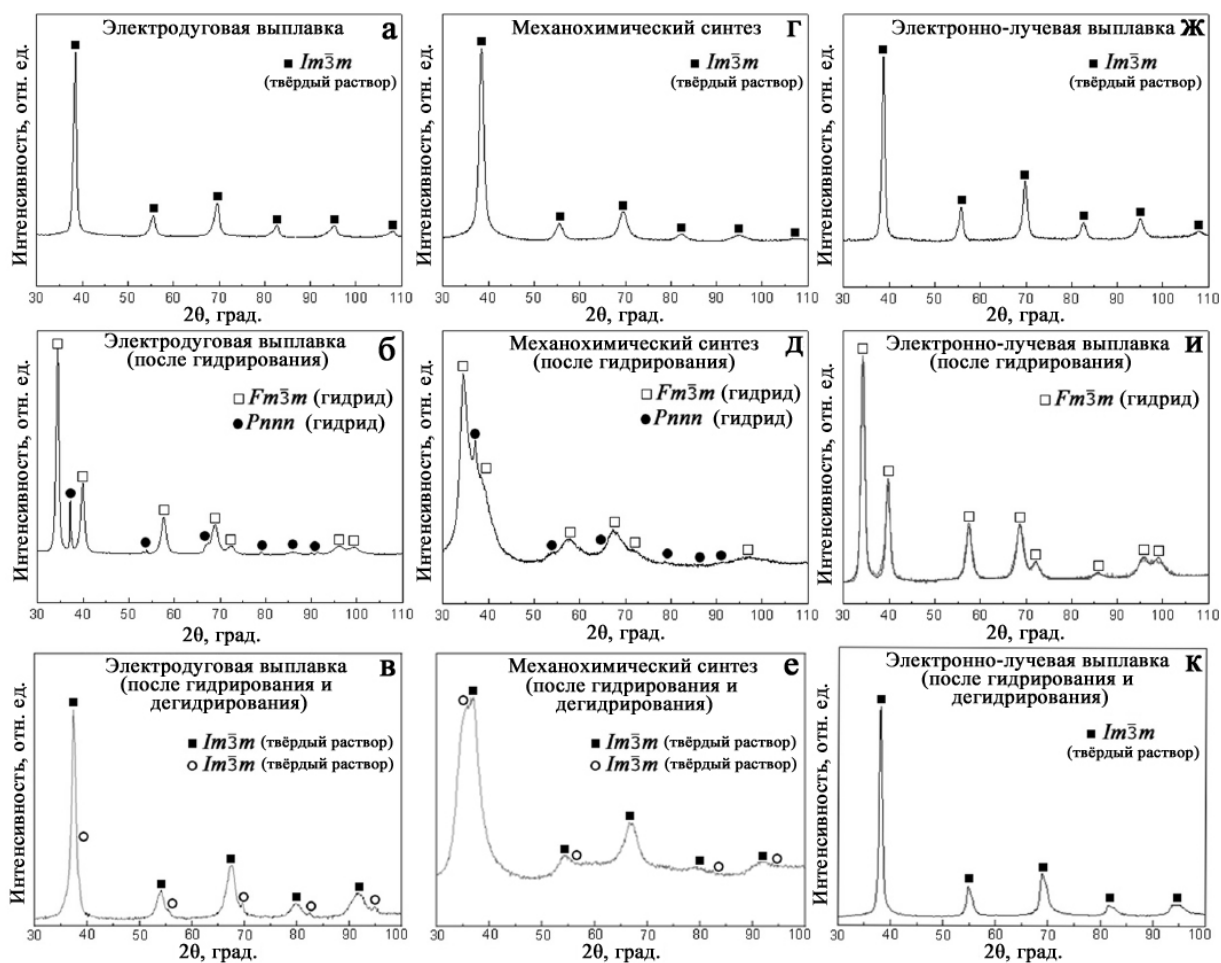


Рисунок 16 - Дифрактограммы сплава  $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$ , полученного дуговой плавкой, до (а), после гидрирования (б) и после дегидрирования (в); путем механического синтеза до (г), после гидрирования (д) и после дегидрирования (е); с помощью ЭВКР до (ж), после гидрирования (и) и после дегидрирования (к)

Установлено, что исследованные МБК сплавы обладают высокими физико-механическими свойствами (Таблица 10). Для проведения испытаний на сжатие были использованы прутки, полученные электродуговой выплавкой. Проведение испытаний на растяжение осуществлялось на волокнах, полученных ЭВКР (Рис. 17).

Из таблицы 10 видно, что наиболее интересными характеристиками обладает сплав  $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$ , который деформируется без разрушения, обладая практически сверхпластичностью, деформируясь до состояния плоского диска. Такая особенность этого сплава может быть использована при изготовлении мембран для выделения водорода. Традиционные гидридообразующие интерметаллические соединения по сравнению с



представленными выше МБК сплавами характеризуются повышенной хрупкостью, поэтому изготовление из них плоских образцов путем деформирования невозможно.

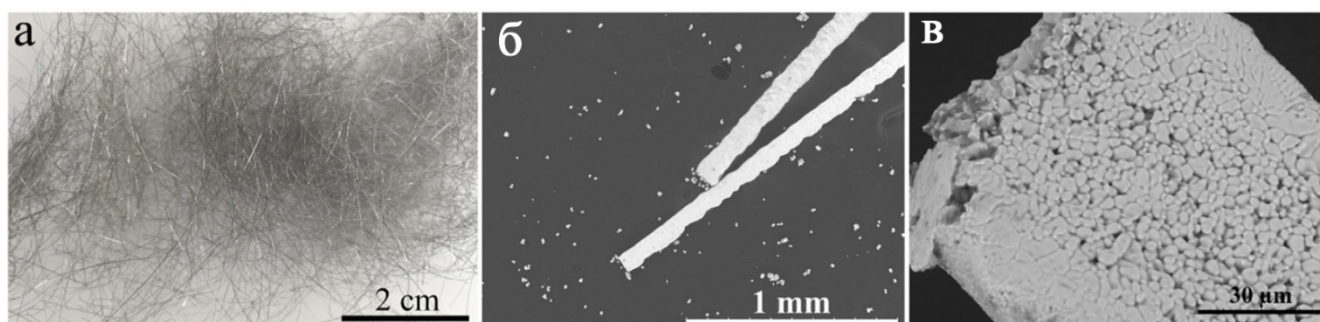


Рисунок 17 – Волокна сплава, полученного ЭВКР: а) макрофотография волокон, б) микрофотография волокон (СЭМ), в) структура волокон (СЭМ)

Таблица 10 – Механические свойства исследуемых МБК сплавов

| Сжатие                                      |                      |              | Растяжение       |                      |              | HV  | E, ГПа       |
|---|----------------------|--------------|------------------|----------------------|--------------|-----|--------------|
| $\sigma_B$ , МПа                            | $\sigma_{0,2}$ , МПа | $\delta$ , % | $\sigma_B$ , МПа | $\sigma_{0,2}$ , МПа | $\delta$ , % |     |              |
| $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$        |                      |              |                  |                      |              |     |              |
| 1600  | 1100                 | 28,7         | 1005             | 860                  | 5            | 450 | $\approx 40$ |
| $Ti_{20}Zr_{20}V_{15}Nb_{15}Ta_{15}Hf_{15}$ |                      |              |                  |                      |              |     |              |
| 2100  | 1200                 | 37,1         | 1140             | 900                  | 3,5          | 425 | $\approx 30$ |
| $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$        |                      |              |                  |                      |              |     |              |
| > 2000*                                     | 880                  | > 50*        | 875              | 850                  | 2,7          | 380 | $\approx 35$ |
| $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Hf_{20}$        |                      |              |                  |                      |              |     |              |
| 2000  | 1050                 | 11,8         | 1100             | 880                  | 3            | 555 | $\approx 40$ |

$\sigma_B$  – Максимальная прочность на сжатие / растяжение,  $\sigma_{0,2}$  – Предел текучести.  $\delta$  – Пластичность при растяжении. HV - микротвёрдость. E - Модуль упругости.

\* - пластическая деформация в сплаве начинается без разрушения при напряжении  $\approx 2000$  МПа.

Для оценки водородоаккумулирующих свойств сплавов кроме волюметрического метода был также применен электрохимический метод. Однофазный МБК сплав эквиатомного состава  $Co_{16,6}Fe_{16,6}Mn_{16,7}Ti_{16,7}Zr_{16,7}V_{16,7}$  (структурный тип С14), синтезированный в электродуговой печи с последующей закалкой из расплава на вращающийся медный диск, был исследован на обратимую ёмкость по водороду двумя названными методами. Показано, что выявленные значения ёмкости, полученные как с помощью электрохимического, так и с помощью волюметрического методов анализа, хорошо согласуются между собой (Рис. 18). Максимальная водородная ёмкость исследуемого МБК сплава соответствует  $\approx 1,7$  Н, масс. % [15].

Установлено, что при гидрировании исследуемого МБК сплава происходит формирование двух разных гидридных фаз, обратимо взаимодействующих с водородом. Обе образующиеся гидридные фазы, также как и исходный сплав, формируются с кристаллической решеткой фазы Лавеса (структурный тип С14). Параметры решёток одного из гидридов:  $a = 0,5170$  нм и  $c = 0,8470$  нм, другого:  $a = 0,5105$  нм и  $c = 0,8344$  нм.

[15] B. Sarac, V. Zadorozhnyy, et al., RSC Advances 10 (2020) 24613-24623 (DOI: 10.1039/d0ra04089d).

Выявлено, что в процессе гидрирования происходит увеличение объемов кристаллических решёток на 8 % и 13 % соответственно для каждого типа гидрида.

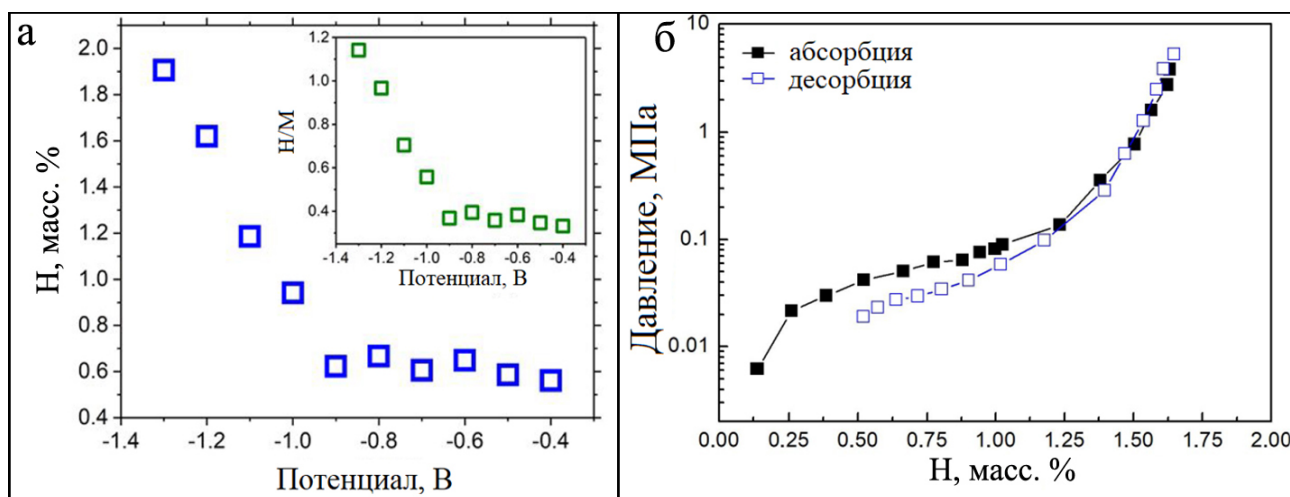


Рисунок 18 – Результаты анализа водородсорбционных свойств МБК сплава CoFeMnTiVZr, полученные с помощью электрохимического (а) и волюметрического методов (б)

Проведена оценка коэффициента диффузии водорода в исследуемом МБК сплаве, который соответствует  $9,4 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ .

Полученные результаты показывают, что электрохимический метод анализа также может быть использован для достоверной оценки обратимой ёмкости сплавов по водороду. Это особенно удобно при исследовании материалов с низкой обратимой водородной ёмкостью, например, металлических стёкол и газоразделительных мембран, исследовать которые волюметрическим методом не представляется возможным.

Так водородсорбционные свойства исследованного аморфного сплава  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{V}_{18}$ , полученного сверхбыстрой закалкой из жидкого состояния, были проанализированы электрохимическим методом. Установлено, что по причине относительно невысокого коэффициента диффузии водорода в аморфной фазе (в аморфных сплавах на основе железа, при комнатной температуре, он составляет  $6 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$  [16]), водород распределяется не по всему объёму, а проникает на относительно небольшую глубину (десятки нанометров). Таким образом, на примере аморфного сплава  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{V}_{18}$ , с использованием электрохимических методов анализа водородсорбционных свойств, было показано, что в подобных сплавах с водородом взаимодействует тонкий приповерхностный слой (около 30-35 нм), который необратимо кристаллизуется в процессе гидрирования. При этом, максимальная ёмкость по водороду приповерхностного слоя сплава  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{V}_{18}$ , составляет 0,56 Н/М (или 1,15 Н, масс. %), при комнатной температуре.

[16] R.M. Latanision, C.R. Compeau, M. Kurkela, Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking, American Society for Metals (ASM), Metals Park, Ohio, 1984.

## Заключение

В работе представлены исследования функциональных аморфных и кристаллических сплавов, а также композитов на их основе, полученных с использованием экстремальных воздействий, в том числе в неравновесном состоянии, склонных к обратимому взаимодействию с водородом. Особое внимание уделено анализу сплавов, полученных механохимическим синтезом. По результатам работы сделаны следующие выводы:

1. Определены условия процесса механохимического синтеза гидридообразующих сплавов из индивидуальных элементов, установлено влияние скорости обработки, атмосферы и времени обработки, а также химического состава обрабатываемых смесей на уровень фоновой температуры внутри механореактора и на последовательность фазовых превращений. Для изученных систем Ti-Fe и Ti-Ni установлены закономерности изменения фазового состава и структуры в процессе механообработки в высокоэнергетическом шаровом планетарном активаторе. Установлена определяющая роль диффузии в механизме твёрдофазного синтеза соединений, в условиях относительно низких гомологических температур и интенсивной деформации массоперенос обеспечивается аномально высокими значениями парциальных коэффициентов взаимной диффузии участвующих в реакции элементов.

2. Показано, что применение метода механохимического синтеза позволяет расширить диапазоны существования твердых растворов на основе фазы TiFe в тройных системах Ti-Fe-M (M = Zr, Nb, Mn, Co, Cu, Mg, Al, Ni, Cr и S). Обратимая ёмкость по водороду трёхкомпонентных сплавов в зависимости от состава варьируется от 0,95 до 1,7 масс. %. Применение механоактивации при синтезе сплавов значительно облегчает активацию процесса их гидрирования, наиболее легкоактивируемым является сплав (TiFe)<sub>99</sub>S<sub>1</sub>. Самым низким плато постоянных давлений в процессе сорбции и десорбции водорода обладают механосинтезированные сплавы (TiFe)<sub>96</sub>Cr<sub>4</sub> и (TiFe)<sub>98</sub>Mg<sub>2</sub>. Это делает такие тройные сплавы наиболее привлекательными для практического использования.

3. Предложен способ формирования объёмных образцов из порошков гидридообразующих интерметаллических соединений TiFe, LaNi<sub>5</sub>, Mg<sub>2</sub>Ni. Благодаря высокой плотности дефектов в механоактивированных порошках и накопленной избыточной энергии консолидация их в объёмные пористые структуры происходит при пониженных температурах, что приводит к сохранению исходного наноструктурного состояния спекаемых частиц. Хаотично ориентированные наноразмерные кристаллиты в процессе многократных циклов абсорбции и десорбции водорода обеспечивают одинаковое расширение и сокращение спеченных частиц во всех направлениях, что позволяет сохранять целостность объёмных пористых образцов без разрушения.

4. Предложен метод механоактивационного нанесения на поверхность порошков гидридообразующих сплавов проницаемых для водорода барьерных полимерных покрытий с последующей консолидацией их в объёмные образцы или пленочные мембранные материалы, не разрушающиеся при обратимом взаимодействии с водородом. Установлено, что в таких композиционных материалах полимерное покрытие препятствует окислению, при этом сохраняется возможность гидрирования/дегидрирования водородаккумулирующих соединений с сохранением термодинамических параметров этой реакции.

5. Предложен новый тип мембранных материалов на основе композитов из гидридообразующих интерметаллидов и водородпроницаемых полимеров, показывающих конкурентные значения селективности и проницаемости при выделении водорода из газовых смесей. Определена проницаемость полученных мембранных материалов по отношению к  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ , рассчитаны идеальные коэффициенты разделения для соответствующих пар газов  $H_2/O_2$ ,  $H_2/N_2$ ,  $H_2/CO_2$ ,  $H_2/CH_4$ . Мембранные композиционные материалы с 10%  $LaNi_5$  обладают максимальной селективностью по водороду (188 по  $H_2/CH_4$ , 132 по  $H_2/CO_2$ , 66 по  $H_2/N_2$  и 83 по  $H_2/O_2$ ).

6. Проведен термодинамический анализ условий формирования однофазных растворов на базе многокомпонентных сложнелегированных систем с ОЦК и ГПУ кристаллическими решётками. Рассчитаны составы пяти и шести компонентных сплавов на основе гидридообразующих элементов  $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$ ,  $Ti_{20}Zr_{20}V_{15}Nb_{15}Ta_{15}Hf_{15}$ ,  $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$ , которые затем удалось получить экспериментально в однофазном состоянии высокотемпературными методами электродугового и электронно-лучевого переплава и низкотемпературного твердофазного механохимического синтеза. При гидрировании синтезированные сплавы демонстрируют полное обратимое фазовое превращение из ОЦК в ГЦК структуру с концентрацией водорода до 1,5-2,0 масс.%. Сплавы обладают относительно высокой пластичностью при деформации, что важно при изготовлении мембран для выделения водорода из газовых смесей.

7. Показано, что электрохимический метод анализа даёт надёжную оценку обратимой водородсорбционной ёмкости. На примере многокомпонентных сплавов, кристаллического  $Co_{16,6}Fe_{16,6}Mn_{16,7}Ti_{16,7}Zr_{16,7}V_{16,7}$  со структурой фазы Лавеса C14 и аморфного сплава  $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4V_{18}$ , показано, что волюметрический и электрохимический методы равноценны при оценке обратимых водородсорбционных свойств и позволяют получить релевантные данные. При комнатной температуре сплав  $Co_{16,6}Fe_{16,6}Mn_{16,7}Ti_{16,7}Zr_{16,7}V_{16,7}$  способен обратимо взаимодействовать с водородом, оцененное значение коэффициента диффузии водорода составило  $9,4 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ . Электрохимический метод удобен при исследовании материалов с относительно низкой ёмкостью по водороду, например, для металлических стёкол.

8. На примере аморфного сплава  $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4V_{18}$  показано, что скорость диффузии водорода в аморфной фазе относительно низкая, по сравнению с кристаллическими материалами, это не позволяет водороду распределиться по всему объёму образца, и он концентрируется в тонком приповерхностном слое толщиной около 30 нм. Максимальная ёмкость по водороду, в объёме приповерхностного слоя у сплава  $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4V_{18}$ , составляет 1,15 масс. % H при комнатной температуре.

9. Распределение компонентов в сложнелегированных однофазных структурах неэквивалентно для разных методов синтеза этих структур. Показано, что многокомпонентные сплавы, полученные высокотемпературными методами (электронно-лучевая плавка и электродуговая выплавка) менее склонны к распаду на отдельные фазы при гидрировании в отличие от сплавов, полученных механохимическим синтезом, что обусловлено менее равновесным распределением атомов в кристаллической решетке при использовании низкотемпературного МХС метода.

### СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Всего автором в авторстве и соавторстве опубликовано более 110 статей в изданиях из перечня ВАК РФ, в их числе 95/87/130 статей в рецензируемых изданиях, индексируемых в международных базах цитирования Scopus/Web of Science/РИНЦ, в трудах отечественных и зарубежных конференций - более 120 публикаций. Также, получено: 3 ноу-хау, 10 патентов и 2 учебных пособия. Основные публикации, наиболее близко относящиеся к теме диссертационной работы, представлены ниже.

1. A. Korol, **V. Zadorozhnyy**, M. Zadorozhnyy, A. Bazlov, E. Berdonosova, M. Serov, A. Stepashkin, M. Zheleznyi, A. Novikov, S. Kaloshkin, S. Klyamkin «Production of multi-principal-component alloys by pendent-drop melt extraction» // International Journal of Hydrogen Energy, 2023 (DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.04.302) - in press (corrected proof).

2. I. Savvotin, E. Berdonosova, A. Korol, **V. Zadorozhnyy**, M. Zadorozhnyy, E.S. Statnik, A.M. Korsunsky, M. Serov, S. Klyamkin «Thermochemical analysis of hydrogenation of Pd-containing composite based on TiZrVNbTa high-entropy alloy» // Applied Sciences, 2023, Vol. 13, Issue 16, article number: 9052 (DOI: 10.3390/app13169052).

3. P. Zou, L. Song, W. Xu, M. Gao, **V. Zadorozhnyy**, J. Huo, J.-Q. Wang «High-throughput screening of superior hydrogen evolution reaction catalysts in Pd-Ni-Fe alloys» // Journal of Alloys and Compounds, 2023, Vol. 960, pp. 170656 (DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.170656).

4. Q. Gao, P. Liu, J. Gong, M. Xie, K. Song, X. Liu, J. Zhang, Y. Wang, J. Das, C. Cao, **V. Zadorozhnyy**, P. Ramasamy, J. Eckert «Tailoring microstructures and mechanical properties of

lightweight refractory  $Ti_{22}Sc_{22}Zr_{22}Nb_{17}V_{17}$  multi-phase high-entropy alloys by hot extrusion and annealing» // *Materials Characterization*, 2023, Vol. 202, pp. 113025 (DOI: 10.1016/j.matchar.2023.113025).

5. Zuwei Fan, Peng Zou, Kemin Jiang, Wei Xu, Meng Gao, **Vladislav Zadorozhnyy**, Guowei Li, Juntao Huo and Jun-Qiang Wang «Critical influence of phase transition on the hydrogen evolution reaction activity of Heusler alloys» // *Intermetallics*, 2023, Vol. 160, pp. 107946 (DOI: 10.1016/j.intermet.2023.107946).

6. H. Zhou, Z. Ding, Y.A. Chen, Z.Q. Lan, S.F. Guo, F. Spieckermann, **V. Zadorozhnyy**, J. Tan, F.S. Pan, J. Eckert «Enhancement of hydrogen storage properties from amorphous  $Mg_{85}Ni_5Y_{10}$  alloy» // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2023, Vol. 605, article number: 122167 (DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2023.122167).

7. Xiaoming Liu, Zongde Kou, Ruitao Qu, Weidong Song, Yijia Gu, Changshan Zhou, Qingwei Gao, Jiayao Zhang, Chongde Cao, Kaikai Song, **Vladislav Zadorozhnyy**, Zequn Zhang, Jürgen Eckert «Accelerating matrix/boundary precipitations to explore high-strength and high-ductile  $Co_{34}Cr_{32}Ni_{27}Al_{3.5}Ti_{3.5}$  multicomponent alloys through hot extrusion and annealing» // *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, Vol. 143, pp: 62-83 (DOI: 10.1016/j.jmst.2022.08.052).

8. Baran Sara, Askar Kvaratskheliya, **Vladislav Zadorozhnyy**, Yurii P. Ivanov, Semen Klyamkin, Lixia Xi, Elena Berdonosova, Sergey Kaloshkin, Mikhail Zadorozhnyy, Jürgen Eckert «Transformation of amorphous passive oxide film on  $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$  metallic glass ribbons» // *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, Vol. 929, pp. 167265 (DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.167265).

9. M. Zadorozhnyy, I. Savvotin, E. Berdonosova, S. Klyamkin, A. Stepashkin, A. Korol and **V. Zadorozhnyy** «Influence of a Hydride-forming Multi-component Alloy on the Carbonization Behavior of Vulcanized Elastomer Composites» // *Metals*, 2022, Vol. 12, Issue 11, article number: 1847 (DOI: 10.3390/met12111847).

10. B. Sarac, Y. Ivanov, M. Micusik, M. Omastova, A.S. Sarac, A.I. Bazlov, **V. Zadorozhnyy**, A.L. Greer, J. Eckert «Enhanced Oxygen Evolution Reaction of Zr-Cu-Ni-Al Metallic Glass with Oxide Layer in Alkaline Media» // *ACS Catalysis*, 2022, Vol. 12, pp. 9190–9200 (DOI: 10.1021/acscatal.2c02672).

11. **V.Zadorozhnyy**, I. Tomilin, E. Berdonosova, C. Gammer, M. Zadorozhnyy, I. Savvotin, I. Shchetinin, M. Zheleznyi, A. Novikov, A. Bazlov, M. Serov, G. Milovzorov, A. Korol, H. Kato, J. Eckert, S. Kaloshkin, S.Klyamkin «Composition design, synthesis and hydrogen storage ability of multi-principal-component alloy  $TiVZrNbTa$ » // *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, Vol. 901, pp. 163638 (DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.163638).

12. B. Sarac, **V. Zadorozhnyy**, Y. P. Ivanov, F. Spieckermann, S. Klyamkin, E. Berdonosova, M. Serov, S. Kaloshkin, A. L. Greer, A. S. Sarac, J. Eckert «Transition metal-based high entropy alloy

microfiber electrodes: Corrosion behavior and hydrogen activity» // Corrosion Science, 2021, Vol. 193, article number: 109880 (DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109880).

**13. V. Zadorozhnyy**, V. Soprunyuk, S. Klyamkin, M. Zadorozhnyy, E. Berdonosova, I. Savvotin, A. Stepashkin, A. Korol, A. Kvaratskheliya, D. Semenov, J. Eckert, S. Kaloshkin «Mechanical spectroscopy of metal/polymer composite membranes for hydrogen separation» // Journal of Alloys and Compounds, 2021, Vol. 866, pp. 159014 (DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.159014).

**14. P. Konik**, E. Berdonosova, I. Savvotin, **V. Zadorozhnyy**, M. Zadorozhnyy, D. Semenov, A. Korol, A. Kvaratskheliya, S. Klyamkin «Structure and Hydrogenation Features of Mechanically Activated LaNi<sub>5</sub>-type Alloys» // International Journal of Hydrogen Energy, 2021, Vol. 46 (25), pp. 13638–13646 (DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.07.163).

**15. B. Sarac**, **V. Zadorozhnyy**, Y.P. Ivanov, A. Kvaratskheliya, S. Ketov, T. Karazehir, S. Gumrukcu, E. Berdonosova, M. Zadorozhnyy, M. Micusik, M. Omastova, S.A. Sarac, L.A. Greer, J. Eckert «Surface-Governed Electrochemical Hydrogenation in FeNi-based Metallic Glass» // Journal of Power Sources, 2020, Vol. 475, pp. 228700 (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228700).

**16. B. Sarac**, **V. Zadorozhnyy**, E. Berdonosova, Y. Ivanov, S. Klyamkin, S. Gumrukcu, A.S. Sarac, A. Korol, D. Semenov, M. Zadorozhnyy, A. Sharma, A.L. Greer and J. Eckert «Hydrogen storage performance of the multi-principal-component CoFeMnTiVZr alloy in electrochemical and gas-solid reactions» // RSC Advances, 2020, Vol. 10, pp. 24613-24623 (DOI: 10.1039/d0ra04089d).

**17. V. Zadorozhnyy**, B. Sarac, E. Berdonosova, T. Karazehir, A. Lassnig, C. Gammer, M. Zadorozhnyy, S. Ketov, S. Klyamkin and J. Eckert «Evaluation of Hydrogen Storage Performance of ZrTiVNiCrFe in Electrochemical and Gas-Solid Reactions» // International Journal of Hydrogen Energy, 2020, Vol. 45, pp. 5347-5355 (DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.157).

**18. V. Zadorozhnyy**, E. Berdonosova, C. Gammer, J. Eckert, M. Zadorozhnyy, A. Bazlov, M. Zheleznyi, S. Kaloshkin and S. Klyamkin «Mechanochemical synthesis and hydrogenation behavior of (TiFe)<sub>100-x</sub>Ni<sub>x</sub> alloys» // Journal of Alloys and Compounds, 2019, Vol. 796, pp. 42-46 (DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.04.339).

**19. E.A. Berdonosova**, **V.Yu. Zadorozhnyy**, M.Yu. Zadorozhnyy, K.V. Geodakian, M.V. Zheleznyi, A.A. Tsarkov, S.D. Kaloshkin, S.N. Klyamkin «Hydrogen storage properties of TiFe-based ternary mechanical alloys with cobalt and niobium. A thermochemical approach» // International Journal of Hydrogen Energy, 2019, Vol. 44, pp. 29159-29165 (DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.057).

**20. V.Yu Zadorozhnyy**, A. Shahzad, M.D. Pavlov, A.M. Chirkov, D.S. Zagrebin, R.S. Khasenova, A.I. Novikov and S.D. Kaloshkin «Synthesis of Ni-Ti Coatings on Different Metallic Substrates by Mechanical Alloying and Subsequent Laser Treatment» // Metals, 2018, Vol. 8, Issue 7, article number: 490 (DOI: 10.3390/met8070490).

**21. D.V. Strugova**, M.Yu. Zadorozhnyy, E.A. Berdonosova, M.Yu. Yablokova, P.A. Konik, M.V. Zheleznyi, D.V. Semenov, G.S. Milovzorov, Mahesh Padaki, S.D. Kaloshkin, **V.Yu.**

**Zadorozhnyy**, S.N. Klyamkin. «Novel process for preparation of metal-polymer composite membranes for hydrogen separation» // International Journal of Hydrogen Energy, 2018, Vol. 43, pp. 12146-12152 (DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.04.183).

**22.** É. Fazakas, A. Heczeli, D. Molnár, B. Varga, **V. Zadorozhnyy**, Á. Vida. «Comparative microstructural and corrosion development of VCrNiCoFeCu equiatomic multicomponent alloy produced by induction melting and spark plasma sintering» // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2018, Vol. 329, Article number: 012016 (DOI: 10.1088/1757-899X/329/1/012016).

**23.** A. Shahzad, **V. Yu. Zadorozhnyy**, M.D. Pavlov, M.V. Zheleznyi, A.M. Chirkov, D.S. Zagrebina, D.V. Semenov, R.S. Khasanova, S.D. Kaloshkin «Deposition of the Ti-Al coatings on different metallic substrates by mechanical alloying and subsequent laser treatment» // Journal of Alloys and Compounds, 2018, Vol. 731, pp. 1295-1302 (DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.09.090).

**24.** A. Shahzad, **V. Yu. Zadorozhnyy**, M.D. Pavlov, D.V. Semenov, S.D. Kaloshkin «Study and development of NiAl intermetallic coating on hypo eutectoid steel using highly activated composite granules of Ni-Al system» // International Journal of Materials Research (Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques), 2018, Vol. 109, pp. 63-67 (DOI: 10.3139/146.111567).

**25.** **В.Ю. Задорожний**, Е.В. Шелехов, Г.С. Миловзоров, Д.В. Стругова, Л.Х. Зиннурова «Измерение фоновой температуры в процессе механической обработки порошков металлов в шаровом планетарном активаторе» // Материаловедение, 2017, №3, 11-17 с. (Inorganic Materials: Applied Research, DOI: 10.1134/S2075113318040408).

**26.** **V. Yu. Zadorozhnyy**, S. N. Klyamkin, M. Yu. Zadorozhnyy, D.V. Strugova, G.S. Milovzorov, D. V. Louzguine-Luzgin and S. D. Kaloshkin «Effect of mechanical activation on compactibility of metal hydride materials» // Journal of Alloys and Compounds, 2017, Vol. 707, pp. 214-219 (DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.11.320).

**27.** **V. Yu. Zadorozhnyy**, A. Shahzad, M.D. Pavlov, D.S. Kozak, A.M. Chirkov, D.S. Zagrebina, R.S. Khasanova, S.V. Komarov and S.D. Kaloshkin «Synthesis of the Ni-Al coatings on different metallic substrates by mechanical alloying and subsequent laser treatment» // Journal of Alloys and Compounds, 2017, Vol. 707, pp. 351-357 (DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.11.189).

**28.** **V. Yu. Zadorozhnyy**, G.S. Milovzorov, S.N. Klyamkin, M. Yu. Zadorozhnyy, D.V. Strugova, M.V. Gorshenkov and S.D. Kaloshkin «Preparation and hydrogen storage properties of nanocrystalline TiFe synthesized by mechanical alloying» // Progress in Natural Science: Materials International, 2017, Vol. 27 (1), pp. 149-155 (DOI: 10.1016/j.pnsc.2016.12.008).

**29.** Elena A. Berdonosova, Semen N. Klyamkin, **Vladislav Yu. Zadorozhnyy**, Mikhail Yu. Zadorozhnyy, Karen V. Geodakian, Mikhail V. Gorshenkov, Sergey D. Kaloshkin «Calorimetric study of peculiar hydrogenation behavior of nanocrystalline TiFe» // Journal of Alloys and Compounds, 2016, Vol. 688, pp. 1181-1185 (DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.07.145).



**30.** M.Yu. Zadorozhnyy, D.I. Chukov, M.N. Churyukanova, M.V. Gorshenkov, **V.Yu. Zadorozhnyy**, A.A. Stepashkin, A.A. Tsarkov, D.V. Louzguine-Luzgin, S.D. Kaloshkin «Investigation of contact surfaces between polymer matrix and metallic glasses in composite materials based on high-density polyethylene» // *Materials & Design*, 2016, Vol. 92, pp. 306-312 (DOI: 10.1016/j.matdes.2015.12.031).

**31.** M.Yu. Zadorozhnyy, S.N. Klyamkin, D.V. Strugova, L.K. Olifirov, G.S. Milovzorov, S.D. Kaloshkin and **V.Yu. Zadorozhnyy** «Deposition of polymer coating on metallic powder through ball milling: Application to hydrogen storage intermetallics» // *International Journal of Energy Research*, 2016, Vol. 40, Issue 2, pp. 273-279 (DOI: 10.1002/er.3461).

**32.** É. Fazakas, **V. Zadorozhnyy**, D.V. Louzguine-Luzgin «Effect of iron content on the structure and mechanical properties of  $Al_{25}Ti_{25}Ni_{25}Cu_{25}$  and  $(AlTi)_{60-x}Ni_{20}Cu_{20}Fe_x$  ( $x = 15, 20$ ) high-entropy alloys» // *Applied Surface Science*, 2015, Vol. 358, pp. 549-555 (DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.07.207).

**33.** Калошкин С.Д., Костишин В.Г., Адамцов А.Ю., Горский Е.К., **Задорожный В.Ю.** «Влияние механоактивации на дисперсность и гранулометрический состав порошка Pd для катодных сплавов Pd-Ва» // *Инженерный вестник Дона*, 2015, № 4.

**34.** Калошкин С.Д., Костишин В.Г., Горский Е.К., Адамцов А.Ю., **Задорожный В.Ю.**, Пашков А.Н., Хабачев М.Н. «Влияние механоактивации на дисперсность и гранулометрический состав порошка Pd и смеси порошков (Pd + Pd<sub>5</sub>Ва) для катодных сплавов Pd-Ва» // *Таврический научный обозреватель*, 2015, № 3, 1-14 с.

**35.** **V Yu. Zadorozhnyy**, S. N. Klyamkin, M. Yu. Zadorozhnyy, M.V. Gorshenkov and S. D. Kaloshkin «Mechanical alloying of nanocrystalline intermetallic compound TiFe doped with sulfur and magnesium» // *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, Vol. 615, pp. S569-S572 (DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.12.144).

**36.** É. Fazakas, **V. Zadorozhnyy**, L. K. Varga, A. Inoue, D. V. Louzguine-Luzgin, Fuyang Tian and L. Vitos «Experimental and theoretical study of  $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Nb_{20}X_{20}$  ( $X=V$  or  $Cr$ ) refractory high-entropy alloys» // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2014, Vol. 47, pp. 131-138 (DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2014.07.009).

**37.** E. Fazakas, J.Q. Wang, **V. Zadorozhnyy**, D.V. Louzguine-Luzgin, L. K. Varga «Microstructural evolution and corrosion behavior of  $Al_{25}Ti_{25}Ga_{25}Be_{25}$  equi-molar composition alloy» // *Materials and Corrosion*, 2014, Vol. 65, Issue 7, pp. 691-695 (DOI: 10.1002/maco.201206941).

**38.** **V. Yu. Zadorozhnyy**, M. Menjo, M. Zadogozhnyy, S. D. Kaloshkin, D. V. Louzguine-Luzgin «Hydrogen Sorption Properties of Nanostructured Bulk  $Mg_2Ni$  Intermetallic Compound» // *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, Vol. 586, pp. S400-S404 (DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.12.020).

**39. V. Zadorozhnyy, S. Kaloshkin, V. Tcherdyntsev, M. Gorshenkov, A. Komissarov and M. Zadorozhnyy** «Formation of Intermetallic Ni-Al Coatings by Mechanical Alloying on the Different Hardness Substrates» // Journal of Alloys and Compounds, 2014, Vol. 586, pp S373-S376 (DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.03.263).

**40. V Yu. Zadorozhnyy, S. N. Klyamkin, M. Yu. Zadorozhnyy, O. V. Bermesheva and S. D. Kaloshkin** «Mechanical alloying of nanocrystalline intermetallic compound TiFe doped by aluminum and chromium» // Journal of Alloys and Compounds, 2014, Vol. 586, pp S56-S60. (DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.01.138).

**41. V.Yu. Zadorozhnyy, S.D. Kaloshkin, M.N. Churyukanova and Yu.V. Borisova** «Formation of Intermetallic Ni-Al Coatings by Mechanical Alloying with Different Intensities» // Metallurgical and Materials Transactions A, 2013, Vol. 44, № 4, pp. 1779-1784 (DOI: 10.1007/s11661-012-1544-3).

**42. М.Ю. Задорожный, Д.В. Стругова, К.В. Геодакян, Л.К. Олифилов, Г.С. Миловзоров, В.Ю. Задорожный** «Водородсорбционные свойства интерметаллического соединения TiFe с нанесённым защитным полимерным покрытием» // Современные проблемы науки и образования, 2013, № 5, С. 680.

**43. Задорожный М.Ю., Олифилов Л.К., Бермешева О.В., Задорожный В.Ю.** «Получение защитных полимерных покрытий для гидридообразующих сплавов методом механической обработки» // Современные проблемы науки и образования, 2012, № 6.

**44. М.Ю. Задорожный, С.Д. Калошкин, С.Н. Клямкин, О.В. Бермешева, В.Ю. Задорожный** «Механохимический синтез нанокристаллического интерметаллического соединения TiFe и механическое легирование его третьим компонентом» // Металловедение и термическая обработка металлов, 2012, , № 9, 30-35 с. (Metal Science and Heat Treatment, DOI: 10.1007/s11041-013-9531-x).

**45. V. Zadorozhnyy, S. Klyamkin, M. Zadorozhnyy, O. Bermesheva, S. Kaloshkin** «Hydrogen Storage Nanocrystalline TiFe Intermetallic Compound: Synthesis by Mechanical Alloying and Compacting» // International Journal of Hydrogen Energy, 2012, Vol. 37, pp. 17131-17136 (DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.08.078).

**46. В.Ю. Задорожный, С.Н. Клямкин, С.Д. Калошкин, М.Ю. Задорожный, О.В. Бермешева** «Механохимический синтез и водородсорбционные свойства нанокристаллического интерметаллического соединения TiFe» // Неорганические материалы, 2011, Т. 47, № 10, 1191-1196 с. (Inorganic Materials, DOI: 10.1134/S0020168511100232).

**47. V. Zadorozhnyy, S.Kaloshkin, E.Kaevitser, S.Romankov** «Coating of metals with intermetallics by mechanical alloying» // Journal of Alloys and Compounds, 2011, V. 509S, pp. S507–S509 (DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.01.164).

**48. В.Ю. Задорожный, С.Н. Клямкин, С.Д. Калошкин, Ю.А. Скаков** «Получение механохимическим синтезом интерметаллического соединения FeTi и его взаимодействие с

водородом» // Материаловедение, 2009, №6, 41-45 с. (Inorganic Materials: Applied Research, 2010, DOI: 10.1134/S2075113310010065).

**49. В.Ю. Задорожный, Г.С. Миловзоров, Ю.А. Скаков** «Возникновение метастабильных состояний в системах Fe-Ti и Ni-Ti в процессе механохимического синтеза» // Металловедение и термическая обработка металлов, 2008, № 8, 46-52 с. (Metal Science and Heat Treatment, DOI:10.1007/s11041-008-9078-4).

**50. А.В. Тихомиров, А.А.Аксенов, Е.В. Шелехов, С.Д. Калошкин, В.Ю. Задорожный, Ю.А. Скаков, Г.С. Миловзоров** «Расчёт и измерение фоновой температуры механического легирования в планетарной мельнице с шаровой загрузкой и квазицилиндрическим мелющим телом» // Изв. вузов. Цв. металлургия, 2008, № 3, 52-57 с. (Russian Journal of Non-Ferrous Metals, DOI: 10.3103/S1067821208030127).

#### **- Объекты интеллектуальной собственности**

**1.** Способ изготовления образцов для измерения физических и механических свойств из порошков сплавов, компоненты которых образуют интерметаллиды / **В.Ю. Задорожный, Г.С. Миловзоров, Ю.А. Скаков** / Патент РФ 2358835 от 20 июня 2009, приоритет от 19.10.2007.

**2.** Способ получения объёмно-пористых структур сплавов-накопителей водорода способных выдерживать многократные циклы гидрирования/дегидрирования без разрушения / **Задорожный В.Ю.,** Клямкин С.Н., Калошкин С.Д., Задорожный М.Ю., Миловзоров Г.С. / Патент РФ 2532788 от 11 сентября 2014, приоритет от 20.06.2013. (**Получено Ноу-Хау № 59-348-2013 ОИС от 10.09.2013**).

**3.** Способ защиты порошков гидридообразующих сплавов для хранения водорода, предотвращающий пассивацию компонентами воздуха и других газообразных сред / **Задорожный В.Ю.,** Клямкин С.Н., Калошкин С.Д., Задорожный М.Ю. / Патент РФ 2542256 от 20 января 2015, приоритет от 20.06.2013. (**Получено Ноу-Хау № 60-348-2013 ОИС от 10.09.2013**).

**4.** Способ получения композиционных мембранных материалов на основе гидридообразующих интерметаллических соединений и полимерных связующих / Стругова Д.В., Клямкин С.Н., Задорожный М.Ю., **Задорожный В.Ю.,** Калошкин С.Д. / Патент РФ 2624108 от 30 июня 2017, приоритет от 30.06.2016, входящий № 040941, Регистрационный № 2016126206. (**Получено Ноу-Хау № 14-366-2018 ОИС от 20.11.2018**).

**5.** Способ получения прессованного металлосплавного палладий-бариевого катода / Калошкин С.Д., Костишин В.Г., Урсуляк Н.Д., Налогин А.Г., Адамцов А.Ю., **Задорожный В.Ю.,** Горский Е.К., Дровенкова Г.В., Хабачев М.Н., Пашков А.Н. / Патент РФ 2627707 от 10 августа 2017, приоритет от 02.08.2016, входящий № 049210, Регистрационный № 2016131657.

6. Способ получения катодного сплава на основе металла платиновой группы и бария / Калошкин С.Д., Костишин В.Г., Урсуляк Н.Д., Налогин А.Г., Адамцов А.Ю., **Задорожный В.Ю.**, Горский Е.К., Дровенкова Г.В., Хабачев М.Н., Пашков А.Н. / Патент РФ 2627709 от 10 августа 2017, приоритет от 02.08.2016, входящий № 049208, Регистрационный № 2016131655.

7. Способ получения катодного материала на основе металла платиновой группы и бария / Калошкин С.Д., Костишин В.Г., Урсуляк Н.Д., Налогин А.Г., Адамцов А.Ю., **Задорожный В.Ю.**, Горский Е.К., Дровенкова Г.В., Хабачев М.Н., Пашков А.Н. / Патент РФ 2646654 от 06 марта 2018, приоритет от 02.08.2016, Регистрационный № 2016131659.

8. Способ получения интерметаллических покрытий с использованием механохимического синтеза и последующей лазерной обработки / **В.Ю. Задорожный**, С.Д. Калошкин, М.Д. Павлов / Патент РФ 2677575 от 17.01.2019, приоритет от 06.06.2018, Регистрационный № 2018120917.

9. Способ напыления защитных покрытий для интерметаллического сплава на основе гамма-алюминиды титана / **В.Ю. Задорожный**, И.В. Мазилин, Н.Г. Зайцев, М.Ю. Задорожный, В.А. Сударчиков, А.В. Артамонов, А.А. Степашкин, С.Д. Калошкин / Патент РФ 2716570 от 12 марта 2020, приоритет от 28.10.2019, Регистрационный № 2019134452.

10. Низколегированный титановый сплав / **В.Ю. Задорожный**, В.А. Баутин, А.Р. Кварацхелия, М.Ю. Задорожный, Р.М. Миргазизов / Патент РФ 2798517 от 23 июня 2023, приоритет от 20.12.2022, Регистрационный № 2022133416.

#### **- Учебные пособия**

1. Методы и средства измерений, испытания и контроля. Современные методы исследований функциональных материалов, Под. редакцией профессора С.Д. Калошкина. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2010. – 200 с. (Раздел: «Возможности динамического механического анализатора Q800 для проведения механического анализа материалов», стр. 124-139). ISBN: 978-5-87623-302-8.

2. Методы и средства измерений, испытания и контроля. Современные методы исследований функциональных материалов. Лабораторный практикум, Под. редакцией профессора С.Д. Калошкина. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. – 160 с. («Лабораторная работа 7. Анализ механических свойств полимерных материалов на ДМА Q800», стр. 71-82).

#### **- Образовательные программы**

- Разработка рабочей программы дисциплины (РПД) 10.1.20.21 «Материалы альтернативной энергетики» для бакалавров, инженеров и инженеров-исследователей НИТУ МИСиС (группы: БМТМ-23\_4-ПП, БМТМ-23\_5-ПП и БМТМ-23\_6-ПП). Одобрена на заседании кафедры физического материаловедения (протокол от 29.06.2023 г., №11-06).

### **- Редакционная деятельность и рецензия научных публикаций**

- 1.** Приглашённый редактор специального выпуска (Special Issue) журнала "Metals" с названием: "Advances in Metallic Glass and Metallic Glass Composite: Preparation, Structures, Properties and Applications" (2021): [https://www.mdpi.com/journal/metals/special\\_issues/metallic\\_glass-composite](https://www.mdpi.com/journal/metals/special_issues/metallic_glass-composite)
- 2.** Рецензия публикаций для журналов иностранных издательств, например "Elsevier" (Journal of Alloys and Compounds, Materials science and engineering, Journal of Non-Crystalline Solids и т.д.) и российских издательств, например "Журнала неорганической химии".