

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

**Король Артем Алексеевич**

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

2.6.17 – Материаловедение

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук,  
Задорожный Владислав Юрьевич

Москва – 2026

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

В настоящее время широко используемыми материалами в области хранения водорода являются гидридообразующие интерметаллические соединения (ИМС), например,  $\text{LaNi}_5$  и  $\text{TiFe}$ . Преимуществами использования таких материалов является безопасность хранения и транспортировки, а также получение более высокой степени чистоты выделяемого водорода. Особый интерес представляют многокомпонентные сплавы на основе  $\text{LaNi}_5$  и  $\text{TiFe}$ , экономно легированные элементами, улучшающими водородсорбционные свойства, а также позволяющими нивелировать некоторые недостатки чистых ИМС, связанные с трудоёмкими процедурами их активации для начала взаимодействия с водородом или недостаточно подходящими для эксплуатации температурами и давлениями абсорбции и десорбции водорода. Следует отметить, что в настоящее время широкий интерес проявляется к сплавам-накопителям водорода (СНВ) на основе множественных базовых компонентов (МБК сплавы) или, так называемым, «высокоэнтропийным» сплавам. Данные сплавы характеризуют преимущественно как однофазные твёрдые растворы, содержащие четыре и более основных компонентов, каждый из которых имеет атомную долю от 5 до 35 %. В отличие от традиционных СНВ на базе ИМС, МБК сплавы представляют особый интерес из-за выдающегося комплекса физико-механических свойств. Они проще в изготовлении, обладают пластичностью, в отличие от хрупких ИМС, а также могут демонстрировать гораздо большие значения емкости по отношению к водороду,  $\text{H/M}$  – число атомов водорода, приходящихся на атом металла. Сильная деформация кристаллической решетки в МБК сплавах делает доступными для атомов водорода дополнительные междоузлия, частично заблокированные в более упорядоченных ИМС.

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

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

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

1. Исследование влияния методов синтеза на формирование гидридообразующих многокомпонентных сплавов, сохраняющих однофазное состояние при взаимодействии с водородом.

2. Исследование способов модификации многокомпонентных сплавов для обеспечения их гидрирования при комнатной температуре без высокотемпературной активации.

3. Анализ фазовых переходов и термодинамики взаимодействия с водородом гидридообразующих многокомпонентных сплавов.

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

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

#### **Научная новизна:**

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

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

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

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

#### **Практическая значимость:**

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

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

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Установление закономерностей влияния технологии получения на структурное состояние многокомпонентных гидридообразующих сплавов. Использование электронно-

лучевой плавки в сочетании с экстракцией висящей капли расплава позволяет получить сплавы, сохраняющие однофазное состояние в процессе гидрирования/дегидрирования.

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

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

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

**Личный вклад автора** состоит в анализе литературных данных, пробоподготовке образцов и проведении рентгеноструктурных и микроскопических исследований, в анализе и обсуждении полученных результатов исследований, подготовке научных статей и докладов на конференциях, а также текста диссертационной работы. Лично или при непосредственном участии автора были получены все исходные образцы, на их поверхность нанесены различные функциональные покрытия, проведены исследования водородсорбционных, теплофизических и механических свойств образцов. Формулировка цели, постановка задач, обсуждение всех научных результатов и положений, изложенных в настоящей работе и выносимых на защиту, проводились совместно с научным руководителем.

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

#### **Апробация работы и публикации**

Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: 28-я Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021» (12-23 апреля 2021 г, г. Москва), 29-я Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2022». (11-22 апреля 2022 г, г. Москва), 6th International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion (mESC-IS 2022) (5-8 July 2022, Croatia), IX Международная конференция с элементами научной школы для молодежи "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества" – ФНМ 2022 (3-7 октября 2022 г, г. Суздаль), Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики (21-23 ноября 2022 г, г. Санкт-Петербург), VIII Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО2023» (21-24 ноября 2023 г, г. Иваново), IX Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы» и II Молодежная школа «Водородные и металлгидридные энерготехнологии» (20-23 июня 2023 г, г. Иваново), Международная конференция и VI школа молодых ученых «Перспективные высокоэнтропийные материалы» (2-3 октября 2024 г, г. Санкт-Петербург), Научная конференция с международным участием и Третья Всероссийская школа-семинар молодых ученых «Водородные энерготехнологии с использованием металлгидридов» (1-4 октября 2024 г, г. Черноголовка), V Всероссийская научно-практическая конференции с международным участием «Водород. Технологии. Будущее» (24-25 октября 2024 г, г. Пермь), Лунинские чтения (12 февраля 2025 г, г. Москва),

Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2025» (11-25 апреля 2025 г, г. Москва), VII Международная школа-конференция «Перспективные многокомпонентные («высокоэнтропийные») материалы», посвященная 100-летию со дня рождения профессора Юрия Александровича Скакова (6-10 октября 2025 г, г. Москва).

По теме диссертационной работы опубликовано 8 статей в изданиях, входящих в базы данных Web of Science и Scopus, с квартилем Q1 и Q2.

### **Объем и структура диссертации**

Объем диссертации 179 страниц. Работа состоит из введения, 6 глав, выводов и списка использованных источников, состоящего из 267 наименования. В работе содержатся 26 формул, 26 таблиц и 67 рисунков.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулирована его цель и задачи, описаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также приведены сведения об апробации результатов, личном вкладе автора и структуре диссертации.

**В первой главе** проведен обзор литературных источников по теме диссертации. В первой части рассмотрены классические способы хранения водорода, их преимущества и недостатки. Показаны последние достижения и возможности применения. Во второй части перечислены безопасные способы хранения водорода в виде гидридов сплавов-накопителей водорода на основе ИМС и МБК. Показано, что ведутся исследования по улучшению свойств СНВ на основе ИМС, а также предложены МБК сплавы как перспективный класс СНВ и обозначены параметры, влияющие на структуру и комплекс эксплуатационных свойств. В третьей части показано, что аддитивные технологии открывают новые возможности для получения новых СНВ с улучшенными набором свойств. В последней части представлен обзор полимерных и металлических мембран для газоразделения. Показано, что существует потребность в замене или удешевления палладий-содержащих мембран. Использование композитных мембран является перспективным благодаря сочетанию преимуществ полимерных матриц и дискретных металлических частиц обеспечивает их высокую эффективность при выделении водорода из газовых смесей.

**Во второй главе** описаны объекты и методы их исследования. В качестве образцов исследовались МБК сплавы системы Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf ( $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$ ,  $Ti_{20}Zr_{20}V_{15}Nb_{15}Ta_{15}Hf_{15}$ ,  $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$ , и  $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Hf_{20}$ ), сплавы системы Ti-Fe-Cr-S ( $TiFe_{0,92}Cr_{0,08}$ ,  $TiFe_{0,9}Cr_{0,08}S_{0,02}$ ),  $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1}$  и промышленный ферротитановый порошок (фракция менее 1 мм, Fe и Ti в массовом соотношении 60:40 с примесью Al менее 2 % в массовых долях).

Электродуговая выплавка с 5 переплавами производилась в атмосфере Ar (чистота газа 99,999 %) в печи ArcMelter AM 500 (мощность дуги 300 Вт, током 30 мА) использовалась для получения слитков МБК сплавов, сплавов системы Ti-Fe-Cr-S и  $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1}$ . Электронно-лучевая плавка (ЭЛП) в сочетании с экстракцией висящей капли расплава (ЭВКР) использовалась для получения волокон МБК сплавов в атмосфере Ar (чистота газа 99,999 %). Параметры выплавки: скорость вращения диска – 3000 об/мин; объем капли – 0,05 мл; зазор между трубкой и кристаллизатором – 2 мм. Механохимический синтез (МХС) проводился с использованием высокоэнергетической водоохлаждаемой планетарной мельницы Активатор-2S, а механоактивация (МА) с АГО-2У в барабанах из стали 40X13, с шарами диаметром 4 мм из стали ШХ15. Соотношение масс закладываемых в барабан размольных тел к порошку МБК сплавов составляло 10:1. Барабаны наполнялись аргоном (давление 0,3 МПа). Длительность МХС составляла 120 минут со скоростью вращения водила 800 об/мин, а МА до 3 минут со скоростью вращения водила 840 об/мин. Селективное лазерное плавление (СЛП) использовалось для получения объемных образцов с использованием 3D принтера AddSol D250, оборудованного лазерным источником YLR-400-WC  $\lambda_r=1070$  нм. Диаметр лазерного гауссова пучка составил

80 мкм, а размеры цилиндрических образцов составили 5 мм в диаметре и 150 мм высотой. Образцы печатались в защитной атмосфере аргона с остаточным содержанием кислорода меньше 100 ppm с различными параметрами печати: мощность лазера составила 100 и 150-250 Вт с шагом 15 Вт, скорость сканирования варьировалась в диапазоне от 400 мм/с до 2400 мм/с, расстояние между соседними треками – 80 и 100 мкм, толщина слоя – 30 мкм, сканирование с использованием шахматного рисунка с поворотом слоя на 67°.

Палладирование МБК сплавов осуществляли с помощью лабораторного распылителя SPI Module в атмосфере Ag на расстоянии 5 см от Pd в течение 60 с при токе 30 мА и напряжении 1 кВ. Толщину и состав покрытия исследовали с помощью времяпролетной масс-спектрометрии вторичных ионов (TOF-SIMS) в сочетании с СЭМ, оборудованным сфокусированным ионным пучком (Focused Ion Beam Scanning Electron Microscope – FIB-SEM). Для анализа получаемого покрытия на поверхность образца был нанесен защитный слой платины с помощью вспомогательной системы инжектирования газов GIS (gas injection system) микроскопа. Для его нанесения использовались следующие параметры: режим ионного осаждения, ток пучка 150 пА, энергия приземления пучка 30 кВ, толщина 2 мкм, ширина 2 мкм и длина 10 мкм. Поперечное сечение материала было протравлено ионным пучком напряжением 30 кВ и 2,5 пА с последующей полировкой ионным пучком напряжением 30 кВ и 250 пА. TOF-SIMS измерения проводились при следующих условиях: напряжение ионного пучка 30 кВ, ток ионного пучка 250 пА (для получения мягкого травления с небольшой глубиной проникновения), положительная полярность ионов, время выдержки 20 мкс, разрешение 1024 × 1024 пикселей и поле обзора 20 мкм.

Фазовый состав и параметры субструктуры исследуемых образцов анализировались с помощью дифрактометра ДРОН-3М с медным ( $\lambda_r=0,15406$  нм) для МБК сплавов и LaNi<sub>2,5</sub>Co<sub>2,4</sub>Mn<sub>0,1</sub> и ДРОН-4 кобальтовым ( $\lambda_r=0,17901$  нм) анодами для сплавов на основе ИМС TiFe, методами сканирующей (Tescan Vega 3, ускоряющее напряжение 15 кВ), просвечивающей (Philips CM 12, ускоряющее напряжение 120 кВ) электронной микроскопии и оптической микроскопии (AXIOSCOP 40, увеличение 100 и 200 крат).

Исследование водородсорбционных свойств проводилось волюметрическим методом на установке типа Сиверста с погрешностью 0,05 % в массовых долях. В качестве источника водорода высокой чистоты (99,999 %) был использован сплав на основе ИМС LaNi<sub>5</sub>. Калориметрические измерения проводились на дифференциальном теплопроводящем калориметре типа Тиана-Кальве (ДАК-1А) в изотермическом режиме при температуре 308 К. Температура в калориметре поддерживалась с точностью 0,2 К. Водород вводили небольшими порциями (0,0002 моль H<sub>2</sub>) и выжидали установления равновесного давления. Для формирования твердого раствора водорода в сплаве выдержка составляла 30 минут, а в области плато – 90 минут. Использование такого объема водорода позволяет свести к минимуму нагрев образца.

Теплоемкость измеряли на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix. Образцы массой 10-15 мг анализировались со скоростью нагрева 10 К/мин в температурном диапазоне от 300 до 570 К с погрешностью 5 Дж/кг·К. Температуропроводность измерялась методом лазерной вспышки в диапазоне от 298 до 573 К, с использованием NETZSCH LFA447 NanoFlash, на цилиндрических образцах диаметром 12,7 мм и толщиной 1-1,5 мм (в случае МБК сплавов) и на тетрагональных призмах шириной 8 мм и толщиной 2 мм (в случае образцов, полученных методом СЛП). Погрешность измерений составила  $3 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/с.

Динамический механический анализатор (ДМА) Q800 использовался для определения динамических характеристик при разных значениях температур (300-620 К) и частот (0,1-10 Гц). Испытания на сжатие и растяжение проводились при комнатной температуре на стандартных машинах Zwick/Roell Z020 со скоростью растяжения  $8,3 \cdot 10^{-3}$  мм/с. Для испытаний на сжатие размеры образцов составляли длиной 4 мм и диаметром 2 мм. В испытаниях на растяжение использовались нитевидные образцы диаметром 60-90 мкм и длиной рабочей части 50 мм. Распределение размеров частиц (общее количество и объем скоплений частиц с определенным

размером) определялось на анализаторе Analysette 22 NanoTeclaser. Для определения плотности использовался метод гидростатического взвешивания на весах AND GR-202.

**В третьей главе** представлен анализ структуры и фазового состава, зависимости водородсорбционных и физико-механических свойств полученных сплавов системы Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf от их химического состава. Наиболее часто используемыми элементами в МБК сплавах являются Ta, Ti, Zr и Hf, за счет их высокого сродства к водороду. Следует также отметить, что V, Nb, Ta – это элементы, которые стабилизируют ОЦК структуру сплава, что может увеличивать скорость диффузии водорода в металлических сплавах. Моделирование данной системы [1] показало, что термодинамически более выгодным для данных сплавов является формирование однофазного состояния. Сохранившие однофазное состояние МБК сплавы имели следующие составы:  $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$ ,  $Ti_{20}Zr_{20}V_{15}Nb_{15}Ta_{15}Hf_{15}$ ,  $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$ , и  $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Hf_{20}$ .

Сплав  $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$ , полученный в однофазном состоянии методом МХС (рисунок 1, а), при гидрировании образует аморфно-нанокристаллическую смесь (рисунок 1, б, в). Это легко увидеть в темнопольном изображении (рисунок 1, г) и может быть подтверждено присутствием гало на электронограмме (рисунок 1, д). Данный способ синтеза основан на твердофазных превращениях, которые сопровождаются сильными деформациями и накоплением дефектов. Это приводит к образованию сильно неупорядоченной структуры и делает ее более склонной к аморфизации.

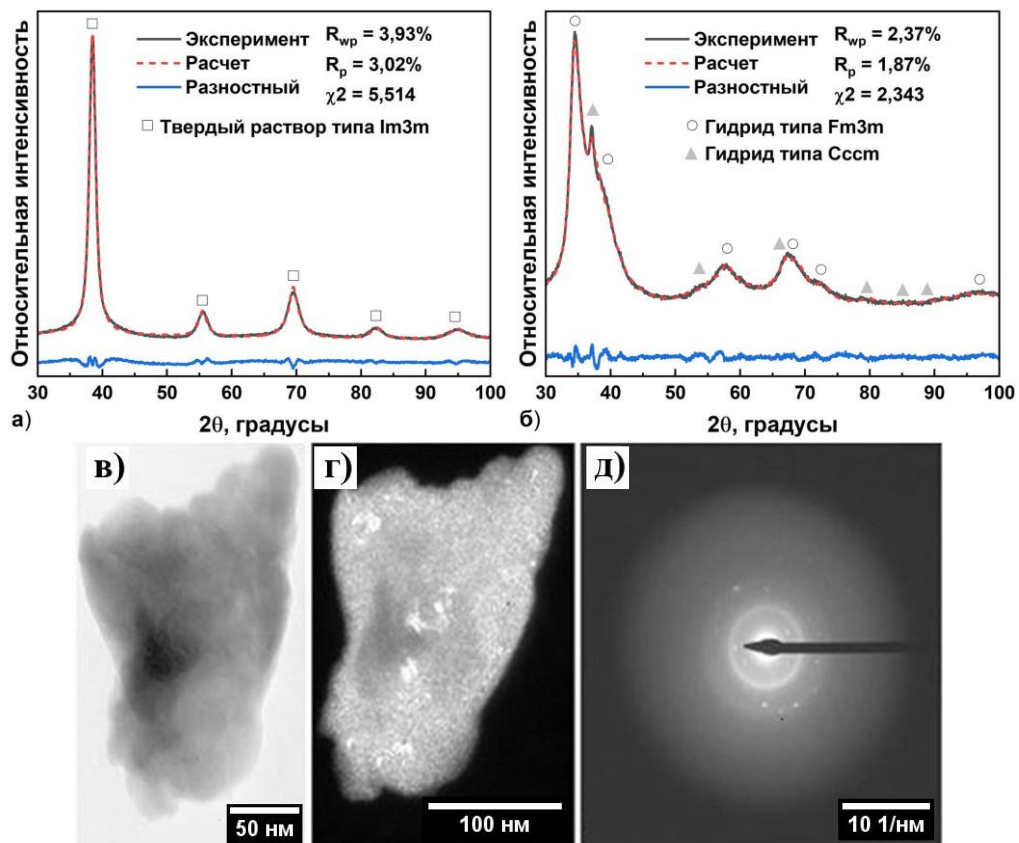


Рисунок 1 – Дифрактограммы МХС сплава  $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$  в исходном состоянии (а) и после гидрирования (б), а также ПЭМ изображения в светлом поле (в), темном поле (г) и кольцевая электронограмма (д)

Электродуговой плавкой и ЭЛП-ЭВКР были синтезированы сплавы в однофазном состоянии с ОЦК структурой (пространственная группа  $Im\bar{3}m$ ). В литом сплаве  $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Hf_{20}$  обнаружено небольшое количество примесной фазы с пространственной группой  $Fd\bar{3}m$ . В литых сплавах  $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$  и  $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$  наблюдается асимметрия большеугловых пиков дифрактограмм (рисунок 2, а-в). Это свидетельствует о дендритной ликвации, подтверждаемой энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией

(ЭДС) (рисунок 3). Она возникает из-за наличия элементов с большой разницей в температурах плавления ( $T_{Ti} = 1670$  °С,  $T_{Ta} = 3020$  °С,  $T_{Nb} = 2468$  °С). Метод ЭЛП-ЭВКР позволяет синтезировать гомогенные сплавы без дендритной ликвации. Структурные параметры сплавов представлены в таблице 1. Более высокая концентрация крупных по размеру атомов (Zr, Hf и Ta по сравнению с Ti и V соответственно) приводит к увеличению параметра элементарной ячейки. В свою очередь, увеличение периода решетки приводит к увеличению размера пор, что влияет на заполнение пор кристаллической решетки атомами водорода и, следовательно, на его максимальную концентрацию.

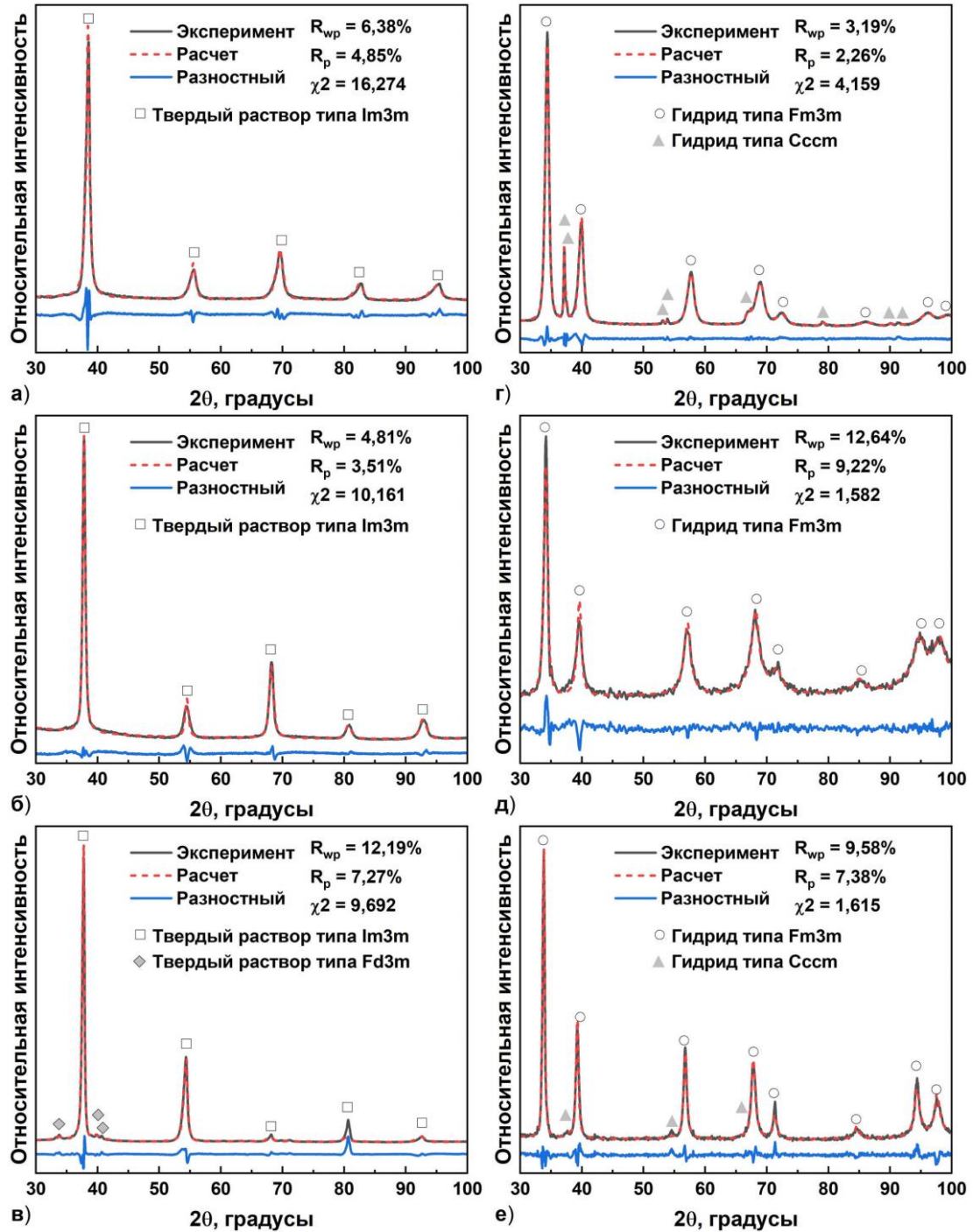


Рисунок 2 – Дифрактограммы литых МБК сплавов  $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$  (а, г),  $Ti_{20}Zr_{20}V_{15}Nb_{15}Ta_{15}Hf_{15}$  (б, д),  $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Hf_{20}$  (в, е) до и после гидрирования, соответственно

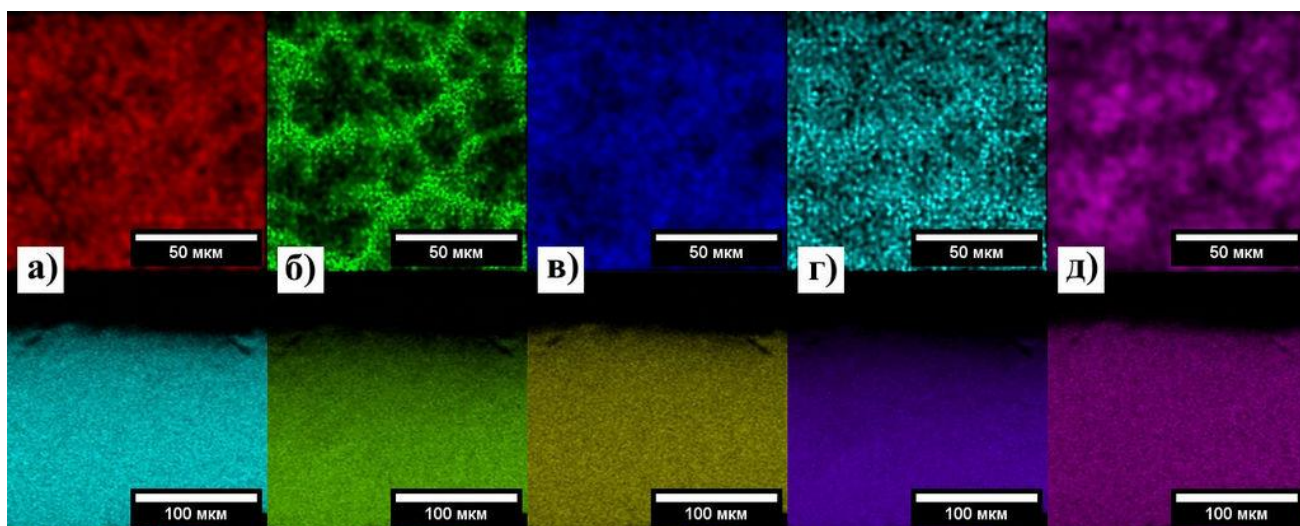


Рисунок 3 – ЭДС сплава  $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$  полученного электродуговой плавкой (сверху) и ЭЛП-ЭВКР (снизу): а) Ti-K $\alpha$ , б) Zr-La в) V-K $\alpha$  г) Nb-La д) Ta-La

Таблица 1 – Структурные параметры исходных сплавов

Сплав	$Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$	$Ti_{20}Zr_{20}V_{15}Nb_{15}Ta_{15}Hf_{15}$	$Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$	$Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Hf_{20}$	
Метод получения	Электродуговая плавка				
Пространственная группа	Im3m	Im3m	Im3m	Im3m	Fd3m
Параметры решетки, нм	0,3298	0,3368	0,3330	0,3370	0,8328
Метод получения	ЭЛП-ЭВКР				
Пространственная группа	Im3m	Im3m	Im3m	Im3m	
Параметры решетки, нм	0,3301	0,3361	0,3328	0,3361	
Метод получения	МХС				
Пространственная группа	Im3m	-	-	-	
Параметры решетки, нм	0,3294	-	-	-	

Результаты механических испытаний представлены в таблице 2. Наибольший интерес представляет сплав  $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$ , демонстрирующий сверхпластичность при усилии сжатия в 2000 МПа. Исследование теплофизических свойств показало, что значение удельной теплоемкости МБК сплавов при комнатной температуре близко к теплоемкости палладия (Таблица 3) и в 1,5 раза ниже  $LaNi_5$ . Стоит отметить, что значения теплопроводности всех сплавов в 9 раз ниже по сравнению с Pd и в 4 раза выше, чем у порошка  $LaNi_5$ .

Таблица 2 – Механические свойства полученных образцов

Состав сплава	Испытание на сжатие (образец, полученный методом электродуговой выплавки)			Испытание на растяжение (образец, полученный методом ЭЛП-ЭВКР)		
	$\sigma_B$ , 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	5,0
$Ti_{20}Zr_{20}V_{15}Nb_{15}Ta_{15}Hf_{15}$	2100	1200	37,1	1140	900	3,5
$Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$	>2000	880	>50	875	850	2,7
$Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Hf_{20}$	2000	1050	11,8	1000	880	3,0

Исследуемые МБК сплавы вне зависимости от метода синтеза не взаимодействуют с водородом при комнатной температуре, поэтому необходимо проводить высокотемпературную активацию, разрушающую оксидный слой на поверхности сплавов. Исключить необходимость такой процедуры возможно либо нанесением тонкого слоя каталитически активного палладия

(улучшающий диссоциацию молекулярного водорода), либо использования легирующих элементов. В таблице 4 представлены температуры активации и массовая доля максимальной емкости поглощённого водорода. МБК сплавы демонстрируют емкость до 2 % массовой доли водорода, за исключением сплава, полученного МХС – его емкость снижается до 0,9 % массовой доли.

Таблица 3 – Теплофизические свойства исследуемых МБК сплавов при комнатной температуре

Образец	Удельная теплоемкость $C_p$ , Дж/(кг·К)	Теплопроводность $\lambda$ , Вт·м <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub> V <sub>20</sub> Nb <sub>20</sub> Ta <sub>20</sub>	212 ± 5	8,3 ± 0,1
Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub> V <sub>15</sub> Nb <sub>15</sub> Ta <sub>15</sub> Hf <sub>15</sub>	264 ± 5	7,9 ± 0,1
Ti <sub>25</sub> Zr <sub>25</sub> V <sub>15</sub> Nb <sub>15</sub> Ta <sub>20</sub>	276 ± 5	9,1 ± 0,1
Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub> V <sub>20</sub> Nb <sub>20</sub> Hf <sub>20</sub>	275 ± 5	7,8 ± 0,1

Гидрирование всех сплавов приводит к формированию гидроксида с ГЦК решеткой, называемого дигидридом (рисунок 2, г-е). В литых сплавах Ti<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>V<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>Ta<sub>20</sub>, Ti<sub>25</sub>Zr<sub>25</sub>V<sub>15</sub>Nb<sub>15</sub>Ta<sub>20</sub> и Ti<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>V<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>Hf<sub>20</sub> присутствует вторая фаза с ромбической структурой (пространственная группа C<sub>ссм</sub>), представляющая собой промежуточную фазу продукта гидрирования. В сплавах, полученных ЭЛП-ЭВКР (рисунок 4) происходит полная трансформация исходной ОЦК структуры в ГЦК дигидрид, сопровождающаяся увеличением объема элементарной ячейки до 27 % (таблица 5) и демонстрацией устойчивости сплавов к сегрегации. Оно приводит к разрушению объемных образцов в порошок (т.е. проявляется эффект гидридного диспергирования). Тонкий слой палладия (массовая доля около 1 %) не влияет на фазовый состав исходных МБК сплавов и продуктов гидрирования, формируя фазы, аналогичные сплавам без покрытия (рисунок 5).

Таблица 4 – Водородсорбционные свойства сплавов системы Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf

Состав сплава	Метод получения			
	Электродуговая плавка		ЭЛП-ЭВКР	
	Массовая доля поглощённого водорода, %	Температура активации, К	Массовая доля поглощённого водорода, %	Температура активации, К
Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub> V <sub>20</sub> Nb <sub>20</sub> Ta <sub>20</sub>	1,6	493	1,6	673
Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub> V <sub>20</sub> Nb <sub>20</sub> Ta <sub>20</sub> +Pd	-	-	1,8	308
Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub> V <sub>15</sub> Nb <sub>15</sub> Ta <sub>15</sub> Hf <sub>15</sub>	1,5	673	1,5	673
Ti <sub>25</sub> Zr <sub>25</sub> V <sub>15</sub> Nb <sub>15</sub> Ta <sub>20</sub>	1,7	473	2,0	633
Ti <sub>25</sub> Zr <sub>25</sub> V <sub>15</sub> Nb <sub>15</sub> Ta <sub>20</sub> +Pd	-	-	1,76	308
Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub> V <sub>20</sub> Nb <sub>20</sub> Hf <sub>20</sub>	1,6	503	2,0	613
Состав сплава	Массовая доля поглощённого водорода, %		Температура активации, К	
Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub> V <sub>20</sub> Nb <sub>20</sub> Ta <sub>20</sub> (МХС)	0,9		493	

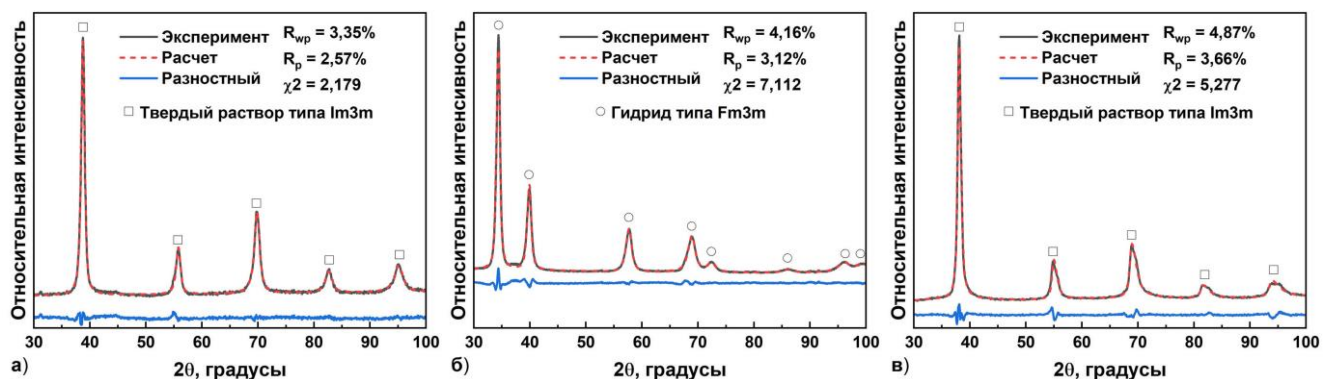


Рисунок 4 – Дифрактограммы ЭЛП-ЭВКР МБК сплава Ti<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>V<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>Ta<sub>20</sub>: а) исходное состояние, б) гидрирование, в) дегидрирование

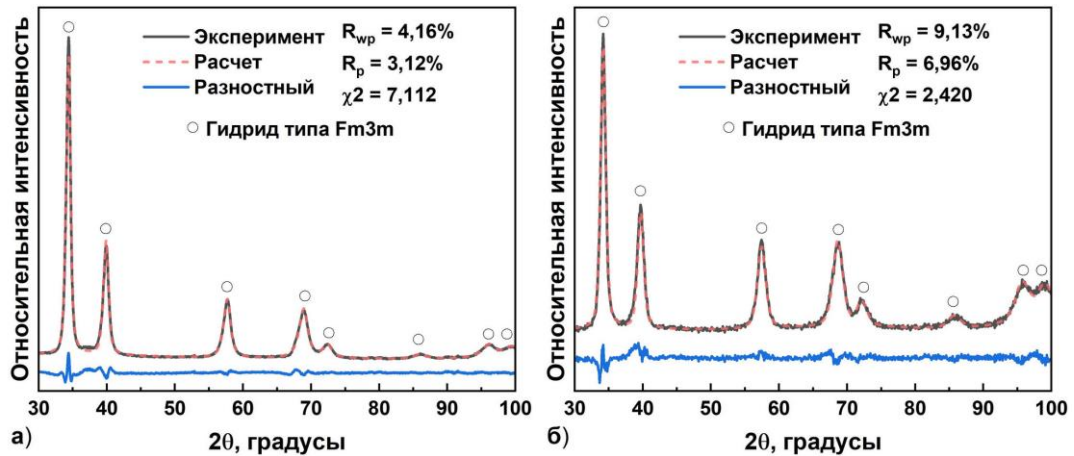


Рисунок 5 – Дифрактограммы гидридов ЭЛП-ЭВКР сплава  $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$  без (а) и с (б) палладиевым покрытием

Таблица 5 – Структурные параметры гидридов сплавов

Сплав	$Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$	$Ti_{20}Zr_{20}V_{15}Nb_{15}Ta_{15}Hf_{15}$	$Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$	$Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Hf_{20}$
Метод получения	Электродуговая плавка			
Пространственная группа	Fm3m	Cccm	Fm3m	Fm3m
Параметры решетки, нм	0,4518	a = 0,3410 b = 0,4901 c = 0,4930	0,4587	0,4548
$\Delta V/V_0, \%$	27,3	13,8	26,3	27,3
Метод получения	ЭЛП-ЭВКР			
Пространственная группа	Fm3m	Fm3m	Fm3m	Im3m
Параметры решетки, нм	0,4539	0,4565	0,4561	0,3368
$\Delta V/V_0, \%$	27	27	28,7	3,6

Согласно данным рентгеноструктурного анализа (РСА) (рисунок 6,  $H/M=0$ ), палладированный сплав  $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$  является однофазным с ОЦК кристаллической решёткой без вторичной фазы Pd ввиду его малой концентрации. Ступенчатое гидрирование (рисунок 6, 0, 0,17 и 0,46 Н/М) на начальных стадиях сохраняет однофазное состояние твердого раствора водорода в сплаве с ОЦК кристаллической решеткой (пространственная группа такая же, как в исходном состоянии), а период решетки увеличивается вместе с увеличением содержания водорода в этой фазе. Анализ следующего этапа гидрирования (концентрация водорода равна 0,46 Н/М) выявил образование небольшого количества (около 10 %) вторичной ГЦК фазы с пространственной группой Fm3m, который можно охарактеризовать дигидридом, поскольку его параметр решетки равняется 0,4465 нм ( $\Delta V/V_0 = 20,8 \%$ ). Когда степень гидрирования достигает 1,2 Н/М, наблюдается равное содержание фаз ОЦК твердого раствора и ГЦК дигидрида, причем обе фазы обладают большими значениями периодов решетки по сравнению с предыдущим этапом гидрирования. Такие изменения соотношения фаз и их периодов свидетельствуют о неравновесном протекании реакции первичного гидрирования, которое характерно для многих металлгидридных систем. Процесс гидрирования можно считать завершенным, когда формируется однофазное состояние с фазой ГЦК дигидрида, период решетки которого равен 0,4558 нм ( $\Delta V/V_0 = 28,5 \%$ ) и который отвечает наибольшему количеству растворенного водорода в решетке МБК сплава. Калориметрическое исследование взаимодействия с водородом выявило два пика на кривой тепловыделения (рисунок 7). Первый сильно экзотермический пик можно отнести к образованию ОЦК твердого раствора. Второй пик со значительно меньшим тепловым эффектом относится к образованию гидридной фазы с ГЦК кристаллической решёткой. Таким образом, среднюю энтальпию растворения водорода в ОЦК

фазе можно оценить как минус 145 кДж/моль  $H_2$ , а энтальпия перехода ОЦК в ГЦК близка к минус 70 кДж/моль  $H_2$ . На заключительной стадии реакции ( $H/M > 1,5$ ) тепловой эффект резко снижается, что характерно для процесса дополнительного растворения водорода в уже образовавшейся гидридной фазе. Оно дает поглощение водорода 0,3 Н/М, что, по-видимому, соответствует превращению ГЦК( $H/M=1,5$ )  $\rightarrow$  ГЦК( $H/M=1,8$ ) с наименьшим тепловым эффектом в 20-30 кДж/моль  $H_2$ .

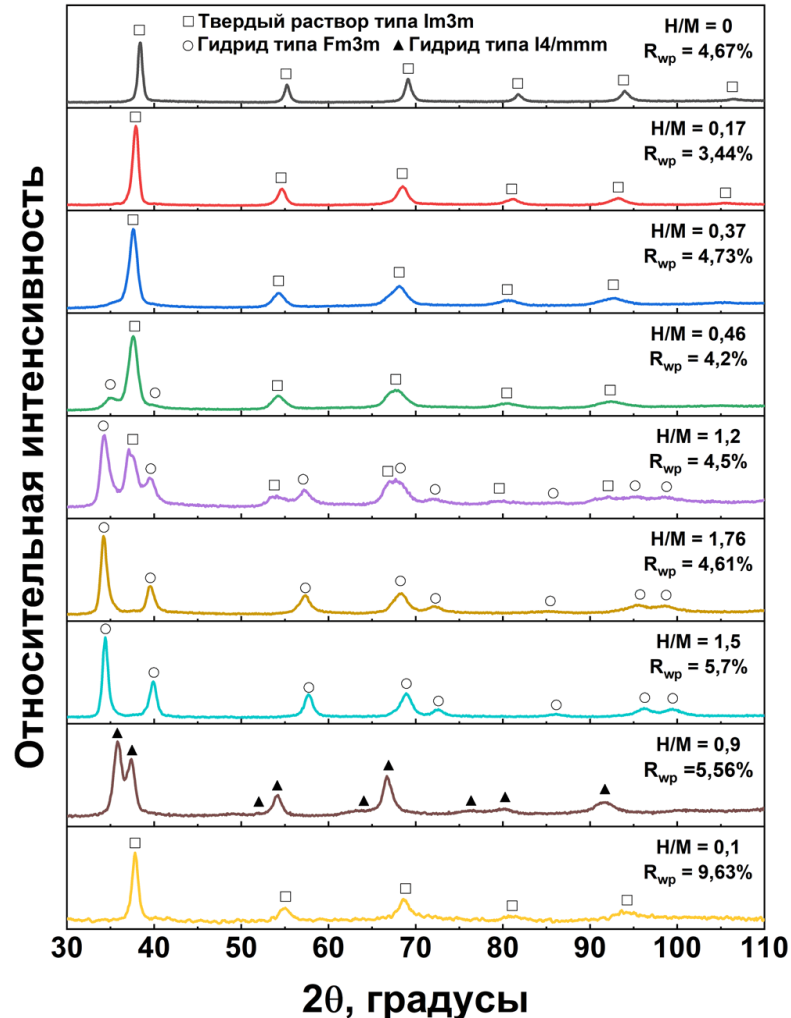


Рисунок 6 – Дифрактограммы сплава ЭЛП-ЭВКР  $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$ , на различных стадия гидрирования и дегидрирования при разных температурах

Помимо исследования процесса поэтапного гидрирования, также было исследовано влияние температуры дегидрирования (308, 493 и 673 К) рисунок 6,  $H/M = 1,5$ ,  $H/M = 0,9$  и  $H/M = 0,1$ ). Показано, что низкотемпературная дегазация в вакууме при 308 К приводит лишь к десорбции малого количества водорода, растворенного в ГЦК дигидриде, а параметр его кристаллической решетки незначительно снижается (с 0,4558 нм до 0,4519 нм). Десорбция водорода при 673 К приводит к восстановлению исходной ОЦК-структуры, параметр кристаллической решетки ( $a = 0,3341$  нм) которого немного увеличен по сравнению с исходным сплавом. Присутствие некоторого количества остаточного водорода видно из  $\Delta V/V_0 = 1,1\%$  и оценивается как 0,1 Н/М. Наиболее неожиданный результат связан с дегидрированием при температуре 493 К. Вопреки ожиданиям, было обнаружено появление новой ОЦТ фазы I4/mmm ( $a = 0,3374$  нм,  $c = 0,3713$  нм) вместо ОЦК твердого раствора. Содержание водорода в ней было оценено как 0,9 Н/М, а такой фазовый переход оценен в 77 кДж/моль  $H_2$ . Таким образом, стоит отметить, что прямая реакция при комнатной температуре при первом гидрировании и обратная реакция при высокотемпературном дегидрировании протекают разными путями.

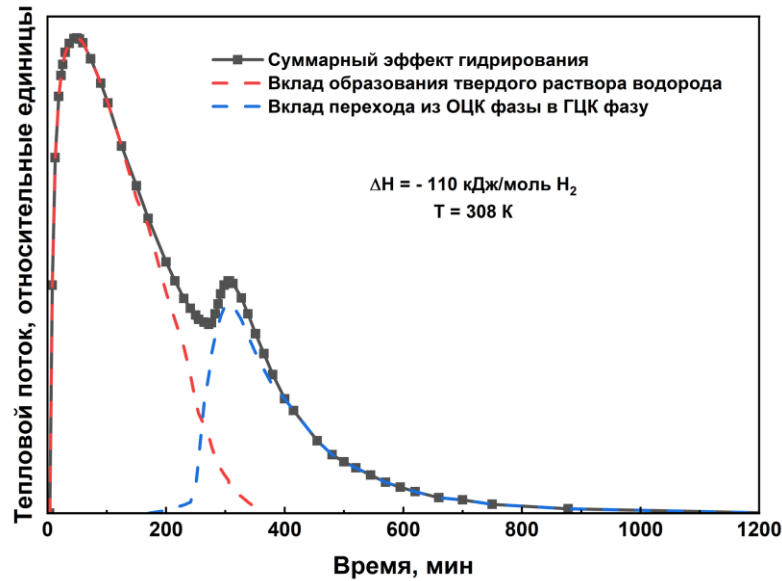


Рисунок 7 – Кривая тепловыделения при первом гидрировании сплава  $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$

**В четвертой главе** представлен анализ фазового состава, структуры, водородсорбционных свойств классических ИМС. Сплав  $TiFe$  является экономически выгодным аналогом  $LaNi_5$ , однако окисляемость сплава все еще является недостатком, препятствующим его широкому использованию. Легирование этого сплава различными более дешевыми элементами, повышающими водородсорбционные свойства, представляет значительный интерес. Введение 1-5 % в массовых долях  $Cr$  уменьшает давление плато сорбции и десорбции, а добавляя 1 % в массовых долях недорогой серы в виде сульфида железа модифицирует поверхность оксидного слоя и облегчить активацию образца.

После выплавки сплавов составов  $TiFe_{0,92}Cr_{0,08}$  и  $TiFe_{0,9}Cr_{0,08}S_{0,02}$  в электродуговой печи РСА демонстрирует образование двухфазных сплавов (рисунке 8, а, б), основной фазой (80 %) которых была идентифицирована как  $TiFe$  (пространственная группа  $Rm\bar{3}m$ ). Согласно ЭДС анализу (таблица 6), она относится к  $Ti(Fe,Cr)$  с концентрацией хрома, близкой к 2 % в атомных долях. Вторичная фаза (20 %) кристаллизуется в структурном типе фазы Лавеса с пространственной группой  $R\bar{6}_3/mmc$  и может быть описана в виде  $Ti(Fe,Cr)_{2-x}$  с содержанием  $Cr$ , близким к 7 % в атомных долях. Параметры кристаллической решетки фазы типа  $TiFe$  составляли  $a=0,2987$  нм для хромсодержащего сплава и  $a=0,2980$  нм для серосодержащего сплава. Эти значения несколько выше, чем у индивидуального ИМС  $TiFe$ , и согласуются с большим атомным радиусом хрома ( $R_{Cr} = 0,130$  нм) в качестве заменителя железа ( $R_{Fe} = 0,126$  нм). Стоит отметить, что в серосодержащем сплаве, сера в основном расположена вдоль границ зерен (рисунке 9) в виде соединения титана, которое не обнаруживается с помощью рентгенографии из-за низкой концентрации этой фазы.

Сплавы реагировали с водородом при комнатной температуре без высокотемпературной активации, обладая максимальной емкостью в 1,9 % и 1,3 % массовой доли  $H_2$  соответственно (рисунок 10). Взаимодействие с водородом без предварительной высокотемпературной активации можно объяснить образованием сегрегационных участков на поверхности сплавов фазы Лавеса  $Ti(FeCr)_{2-x}$ , служащих катализатором. Во время гидрирования (рисунке 8, в, г) в хром- и серосодержащих сплавах фаза  $Ti(Fe,Cr)$  превращается в  $\beta$ -гидрид (объемное расширение 13,5 % и 14,9 %, соответственно) с пространственной группой  $P222_1$  и  $\gamma$ -гидрид (объемное расширение 17,2 % и 18 %, соответственно) с пространственной группой  $Cmmm$ . Для фазы Лавеса наблюдается только твердый раствор с небольшим количеством растворенного водорода (объемное расширение 3,2 %). Дегидрирование (рисунок 8, д, е) приводит к образованию исходных фаз  $Ti(Fe,Cr)$  (объемное расширение 0,2 %) и  $Ti(Fe,Cr)_{2-x}$  (объемное расширение 1,5 % и 0,2 %, соответственно) со слегка увеличенным периодом решетки.

Вероятно, было зафиксировано состояние после частичной десорбции водорода: наличие каталитически активных участков, облегчающих диссоциацию и рекомбинацию молекулярного водорода, препятствует полной пассивации поверхности гидрида.

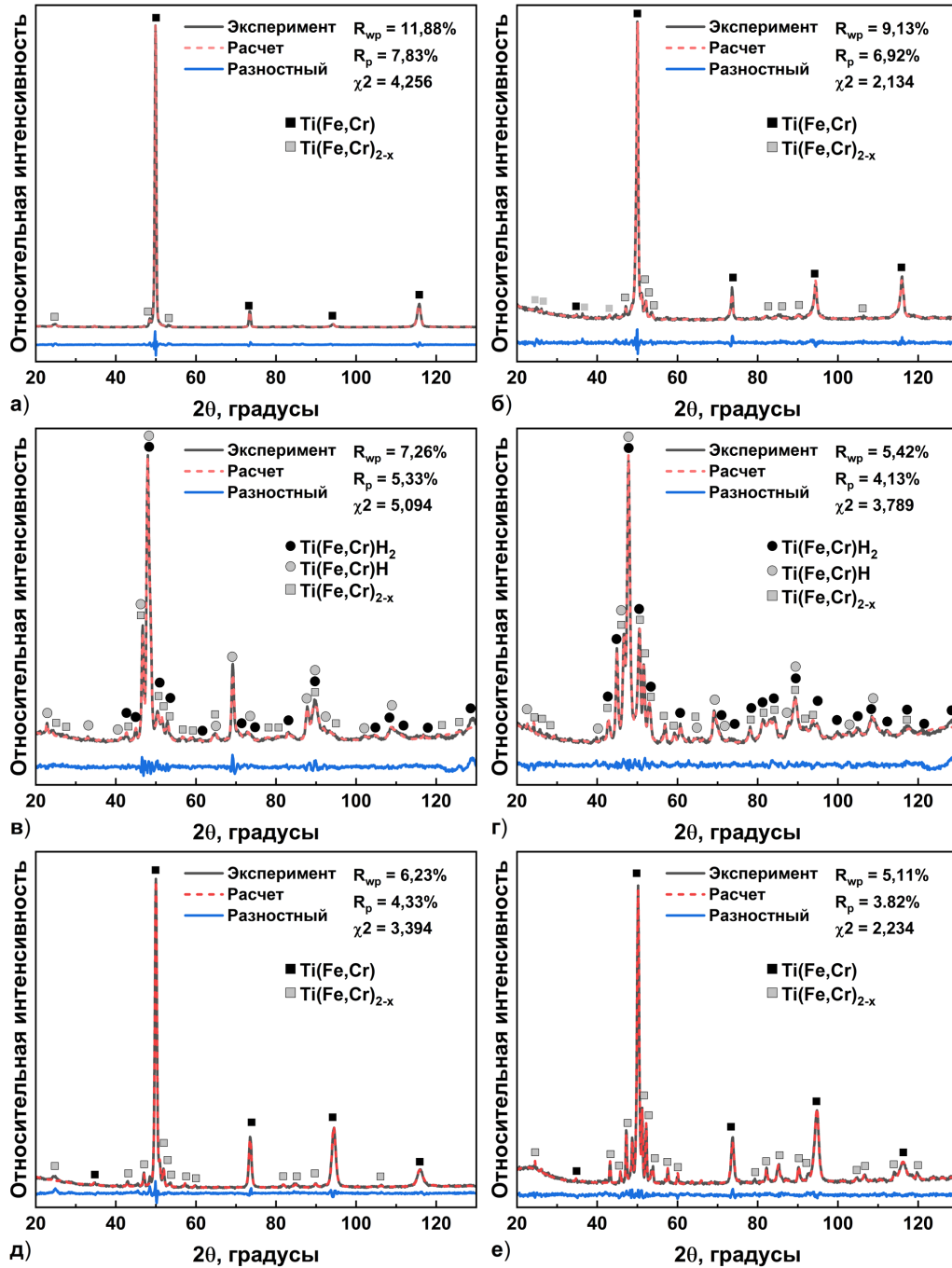


Рисунок 8 – Дифрактограммы сплавов TiFe(Cr) (а) и TiFe(Cr,S) (б) в исходном состоянии, после гидрирования (в,г) и (д,е) дегидрирования

Таблица 6 – Атомная доля основных фаз в исследуемых сплавах, %

Сплав	Ti(Fe,Cr) Pm3m				Ti(Fe,Cr) <sub>2</sub> P63/mmc			
	Ti	Fe	Cr	S	Ti	Fe	Cr	S
TiFe-Cr	51,1	46,1	2,8	-	41,0	52,3	6,7	-
TiFe-Cr-S	52,2	41,9	2,8	3,1	40,6	52,8	6,6	0

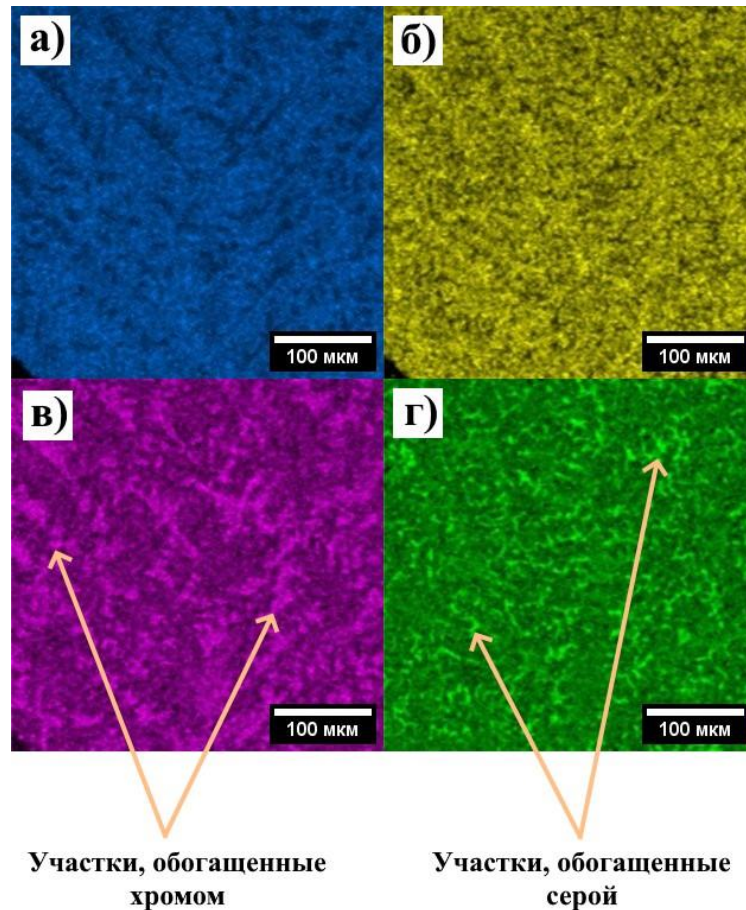


Рисунок 9 – Карта распределения элементов: а) Ti, б) Fe, в) Cr, г) S

Объемы элементарных ячеек  $\beta$ - и  $\gamma$ -гидридов в обоих сплавах был несколько больше, чем в чистом сплаве TiFe, вероятно, из-за присутствия Cr и S в качестве легирующих элементов. Несмотря на то, что не проводилось отдельное исследование циклической стабильности рассматриваемых сплавов, каждый образец был подвергнут по меньшей мере 10 циклам гидрирования-дегидрирования, в ходе которых не наблюдалось заметных изменений в водородсорбционных свойствах. Возможно, это обусловлено присутствием серосодержащих включений ( $Ti_2S$ ) по границам зерен. Метод прямого экспериментального определения теплового эффекта поглощения/десорбции водорода (рисунок 11) позволяет получить гораздо более точные значения дифференциальной молярной энтальпии,  $\Delta H$  процессов, протекающих в системе, по сравнению с полученными с использованием уравнения Вант-Гоффа.

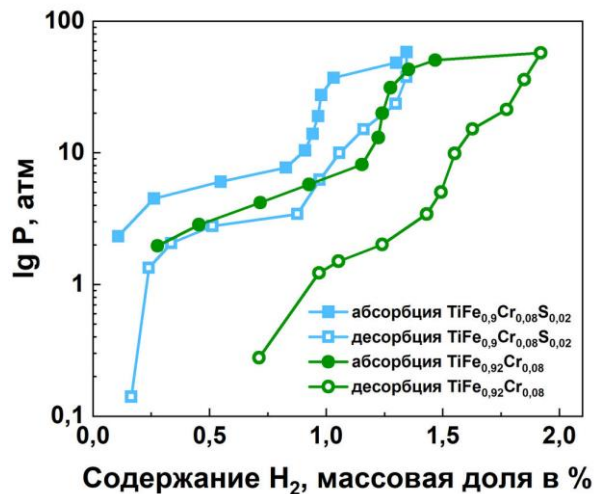


Рисунок 10 – PC-изотермы для сплавов  $TiFe_{0,9}Cr_{0,08}S_{0,02}$  и  $TiFe_{0,92}Cr_{0,08}$  при температуре 308 К

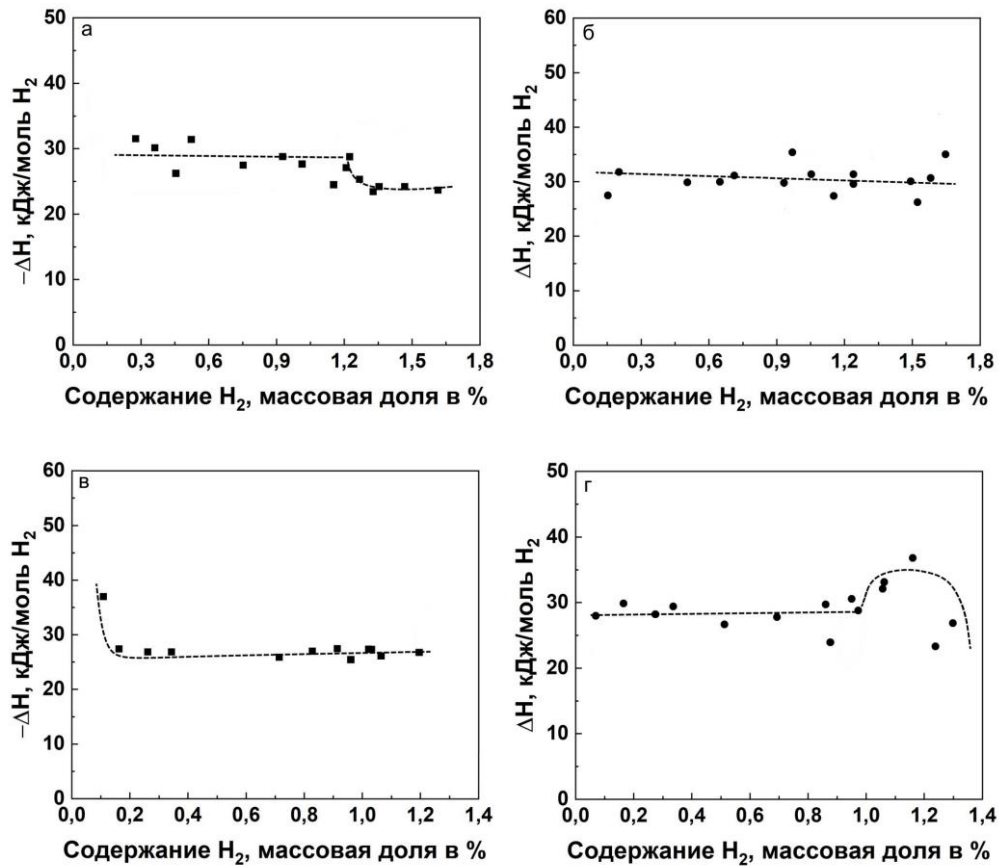


Рисунок 11 – Зависимость дифференциальной молярной энтальпии поглощения (а,в) и десорбции (б,г) от содержания водорода в сплавах TiFe<sub>0,92</sub>Cr<sub>0,08</sub> и TiFe<sub>0,9</sub>Cr<sub>0,08</sub>S<sub>0,02</sub> соответственно при температуре 308 К

Легирование TiFe хромом улучшает стабильность β-гидрида и снижает давление диссоциации водорода. Однако добавление S дестабилизирует гидридную фазу и увеличивает давление плато. В отличие от большинства металлогидридных систем, для TiFe абсолютное значение изменения энтальпии на втором плато (переход β↔γ) выше по сравнению с первым (α↔β). Для первого и второго плато сорбции водорода в хромсодержащем сплаве  $\Delta H_1 = -28,4$  кДж/моль H<sub>2</sub> и  $\Delta H_2 = -24,9$  кДж/моль H<sub>2</sub>. Серосодержащий сплав демонстрирует выравнивание энтальпий плато ( $\Delta H_1 = -26,4$  кДж/моль H<sub>2</sub> и  $\Delta H_2 = -26,9$  кДж/моль H<sub>2</sub>). Исследуемые сплавы нарушают эту ранее наблюдавшуюся особенность: во время гидрирования значения абсолютной энтальпии для второго плато приблизительно равны (серосодержащий сплав) или даже ниже (хромсодержащий сплав), чем для первого. Такой неожиданный эффект, вероятно, обусловлен различием в расположении атомов водорода в β- и γ-фазах.

В пятой главе было исследовано влияние водорода на механические свойства и структурное состояние металл-полимерных композитов. В роли полимерной матрицы выступали полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) и бутадиен-нитрильный каучук (БНК). В качестве наполнителей использовали механоактивированные порошки LaNi<sub>2,5</sub>Co<sub>2,4</sub>Mn<sub>0,1</sub>, полученные методом электродуговой плавки, а также МБК сплав TiZrVNbHf, полученный методом ЭЛП-ЭВКР. Композиты с ПЭВП получали путем механоактивации с последующим прессованием на гидравлическом прессе. Полимерную смесь для композитов с МБК сплавом получали в мельнице для перемешивания полимерных частиц. К полученной смеси добавляли волокна МБК сплава и прессовали на гидравлическом прессе.

Ни активация водородом (создание неокисленной поверхности), ни использование динамического механического анализа (ДМА) не влияют на результаты РСА (рисунок 12),

которые демонстрируют наличие дифракционных пиков от ПЭВП и ИМС типа  $\text{LaNi}_5$  (пространственная группа  $R\bar{6}/mmm$ ). Статические испытания на растяжение показали незначительное снижение предела прочности экспериментального композита после активации водородом. Этот эффект может быть связан с охрупчиванием частиц интерметаллического наполнителя в процессе активации водородом. ДМА демонстрирует серьезные изменения в модулях потерь и упругости в пластичной зоне композита (рисунок 13). Изменение адгезии на границе раздела матрица/наполнитель и, как следствие, возникновение дополнительной жесткости композитов может быть причиной увеличения модуля упругости. Помимо этого, частицы ИМС ограничивают сегментарную подвижность полимерных цепей, что приводит к пониженной гибкости материала, и, как следствие, увеличение модуля потерь. Следует также отметить закономерное уменьшение модуля упругости с повышением температуры для всех исследованных образцов. Резкое падение модуля упругости при 420 К, наблюдаемое в композите, подвергнутом активации водородом, вероятно, связано с высвобождением остаточного водорода из полимерной матрицы и металлгидридного наполнителя. С помощью графиков Аррениуса рассчитана энергия активации перехода в вязкотекучее состояние в области пластической деформации композитов. Было обнаружено, что энергия активации в полимере (144 кДж/моль) намного меньше по сравнению с композитом (362 кДж/моль). Активация водородом полимера дополнительно снижает энергию активации перехода с 144 кДж/моль до 138 кДж/моль из-за ослабления связей в полимерной цепи.

Анализ данных механической спектроскопии выявил дополнительное влияние наличия частиц ИМС, которое проявляется в смещении пиков внутреннего трения (рисунок 14) в сторону более низкой температуры. Активация водородом композита приводит к изменению положения и вида пика: он размывается и смещается в сторону низких температур (с 403 К до 381 К). Это может быть связано с набуханием ПЭВП и образованием наноразмерных дефектов в структуре полимера. В результате переход в вязкотекучее состояние происходит на несколько градусов ниже, чем при фактическом плавлении полимера.

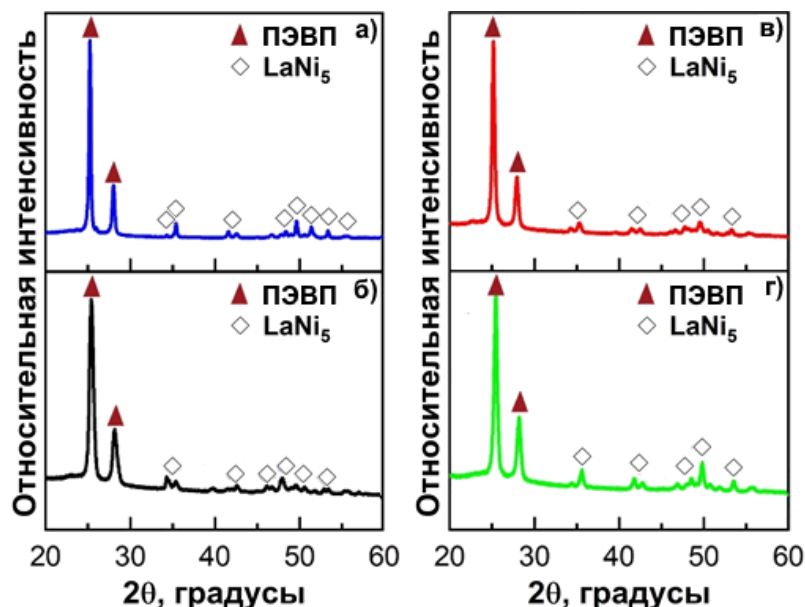


Рисунок 12 – Дифрактограммы металл-полимерных композитов: а) исходный, б) после активации водородом, в) после активации водородом и ДМА и г) после ДМА без активации водородом

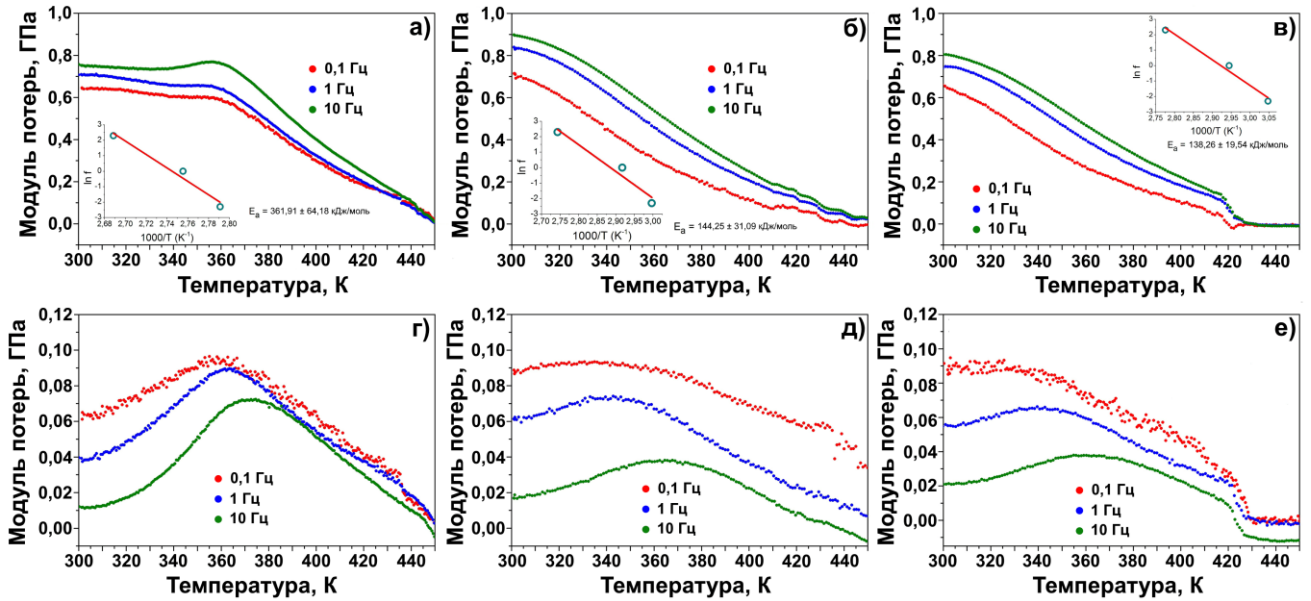


Рисунок 13 – Температурные зависимости модулей потерь и упругости ПЭВП (а,г), ПЭВП/ $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Mn}_{0.1}$  композита перед (б,д) и после (в,е) активации

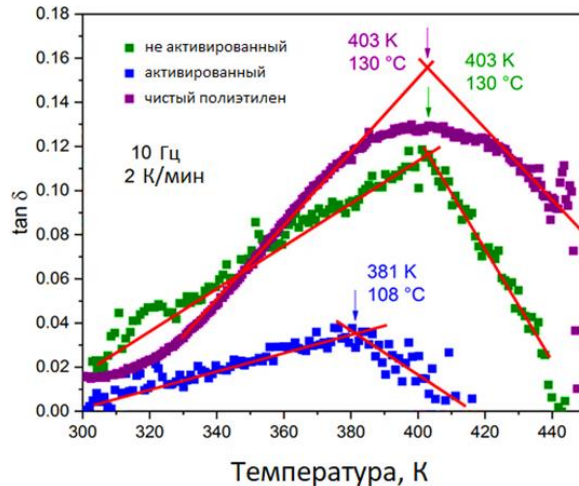


Рисунок 14 – Температурная зависимость тангенса внутреннего трения металл-полимерных композитов ПЭВП/ $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Mn}_{0.1}$

**В шестой главе** представлены результаты адаптации аддитивного метода селективного лазерного плавления (СЛП) формирования объёмных материалов к гидридообразующим сплавам. Обработка режимов производилась с использованием порошка ферротитана (массовая доля  $\text{Fe}:\text{Ti} = 60:40$  и  $\text{Al} < 2\%$ ), который является близким по составу с коммерчески доступным аналогом ИМС  $\text{TiFe}$ . В качестве подложки использовались три вида материала (рисунок 15): сталь, титан, ферротитан. Использование первых двух типов подложки выявило недостаточную адгезию порошка к поверхности подложки, приводящую к последующему короблению и разрушению получаемых образцов. В связи с этим была получена подложка из ферротитана как наиболее близкая по химическому составу и теплофизическим свойствам к используемому порошку.

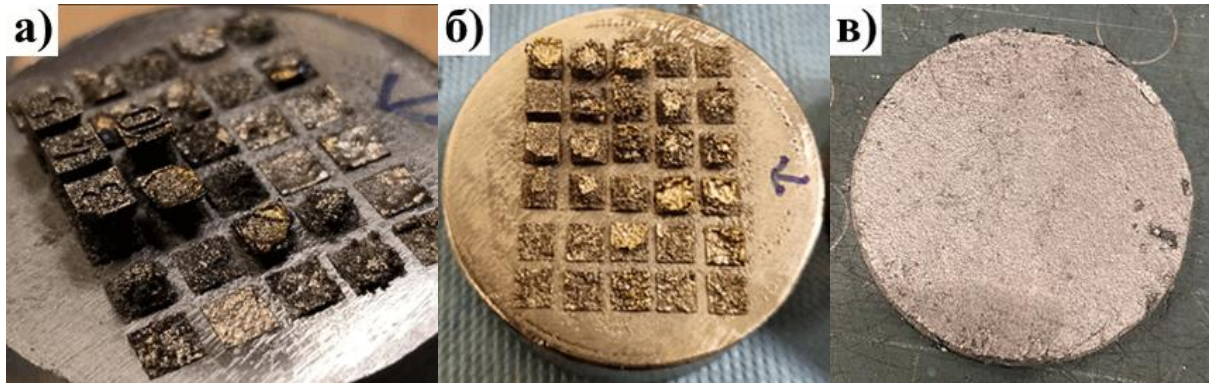


Рисунок 15 – Образцы подложек: а) сталь, б) титан, в) ферротитан

Согласно РСА (рисунок 16, а), массовая доля TiFe в исходном порошке ферротитана составила 20 %, а порошок состоял из частиц неправильной формы с размерами от 10 до 200 мкм (рисунок 16, б). Гранулометрический состав порошка и форма частиц влияет на свойства объемных образцов. Слишком маленькие частицы могут слипаться и иметь плохую адгезию или вылетать из слоя при воздействии лазера. Оптимальным является диапазон размеров частиц 30-80 мкм. От формы частиц зависит насыпная плотность и, как следствие, равномерность толщины слоя и расстояние между векторами хода лазера, которые могут определять наличие и размер различных дефектов. Уменьшение скорости сканирования, как и увеличение мощности лазера приводят к увеличению размера ванны расплава, размера зерен, а также большим остаточным напряжениям.

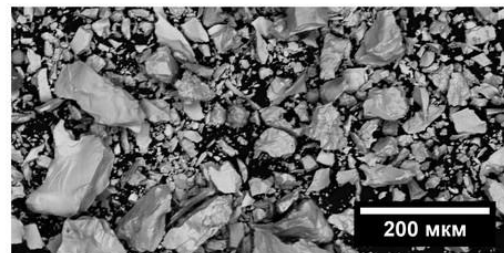
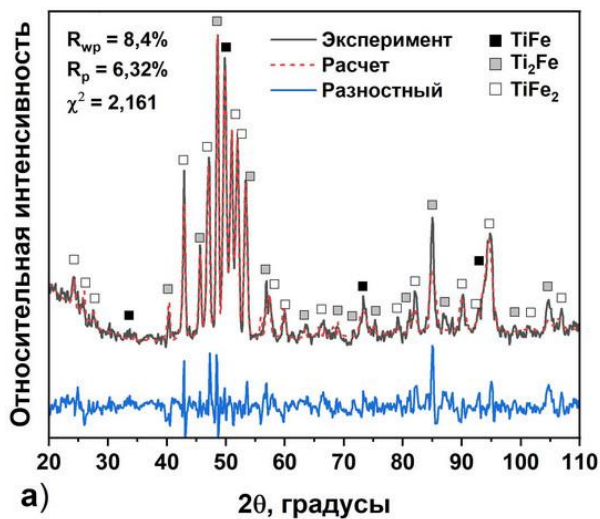


Рисунок 16 – Дифрактограмма (а) и СЭМ изображение (б) исходного порошка ферротитана

Образцы ферротитана, полученные методом СЛП, показаны на рисунке 17(а, б). СЭМ изображение во вторичных электронах (рисунок 17, д) демонстрирует однородный химический состав объемного образца. Гидрирование полученного объемного сплава показало, что его емкость по водороду составляет 0,38 % массовой доли H<sub>2</sub> (рисунок 17, в), в то время как теоретическая емкость чистого TiFe составляет примерно 1,86 % массовой доли H<sub>2</sub>. Это хорошо согласуется с фазовым составом используемого сплава, где содержание гидридообразующей фазы TiFe составляет приблизительно 20 % массовой доли. Было выявлено, что объемные образцы обладают относительно высокой стойкостью к многократным циклам гидрирования и дегидрирования (рисунок 17, г), сохраняя свою форму и не рассыпаясь в порошок.

В процессе отработки режимов СЛП порошков ферротитана и ИМС на основе LaNi<sub>5</sub> на подложке из ферротитана были получены параметры печати, представленные в таблице 7. Уменьшение E<sub>v</sub> благоприятно влияет на процесс формирования микроструктуры, так как при использовании более высокой объемной энергии приводит к увеличению ванны расплава тем

самым приводя к большим остаточным напряжениям и в итоге к разрушению образцов. Было выявлено, что порошок сплава на основе ИМС TiFe, полученный методом дуговой плавки с последующим гидридным диспергированием, оказался непригоден для печати методом СЛП: образцы легко рассыпались после первого прикосновения. Скорее всего, это связано с образованием оксидного слоя на поверхности частиц, ухудшающего диффузионный контакт между ними, из-за недостаточного предварительного вакуумирования. Печать объемных образцов порошка на основе ИМС LaNi<sub>5</sub> методом СЛП была более эффективной.

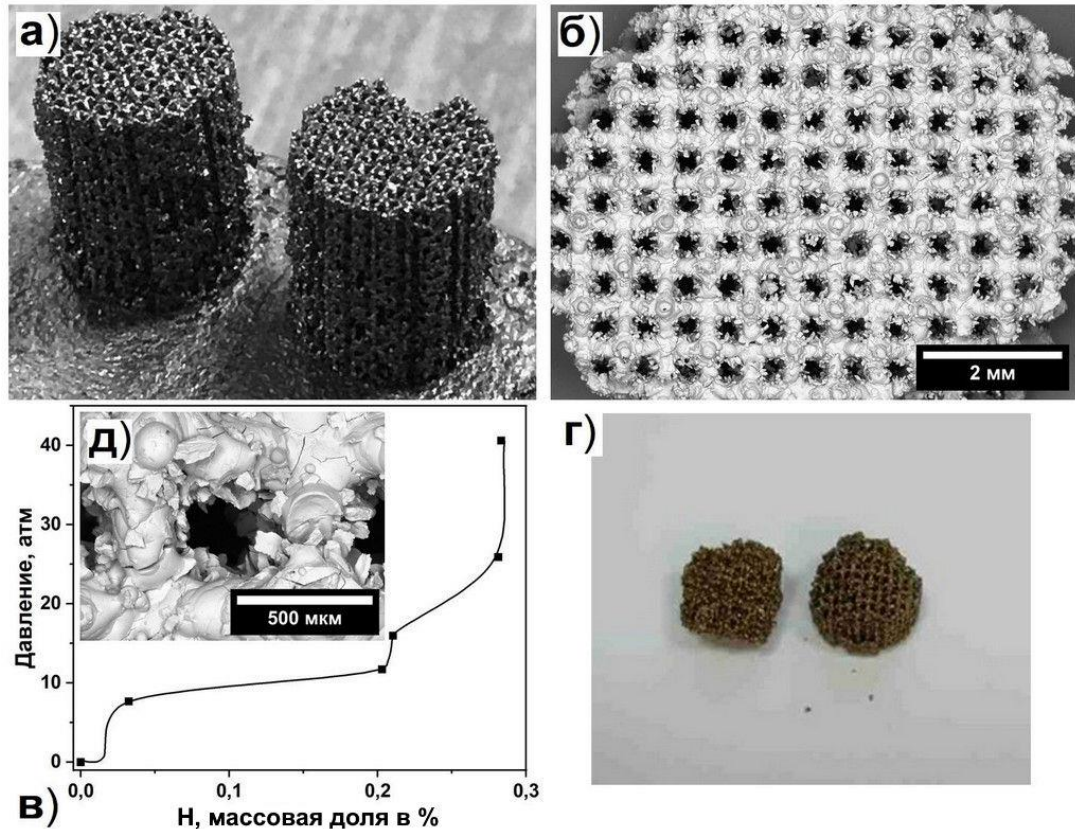


Рисунок 17 – Объемные пористые образцы ферротитана, полученные с использованием СЛП: (а) общий вид и (б) СЭМ изображение поверхности образца во вторичных электронах; (в) изотерма поглощения водорода при 298 К, и (г) общий вид после нескольких циклов гидрирования/дегидрирования, вставка (д) – поперечное сечение в обратно рассеянных электронах

Таблица 7 – Оптимальные режимы печати методом СЛП

№	P, Вт	v, мм/с	h, мм	t, мм	E <sub>v</sub> , Дж/мм <sup>3</sup>	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Ферротитан						
1	150	1200	0,08	0,03	52	-
2	175	1200	0,08	0,03	62,5	-
ИМС на основе LaNi <sub>5</sub>						
1	250	1800	0,08	0,03	58	7,186
2	250	1200	0,1	0,03	69	7,211

Для изменения пористости были рассчитаны и смоделированы образцы с различной плотностью заполнения (от 35 % до 65 % от теоретического значения с шагом 10%), которые затем использовали для печати (рисунок 18, а). Образцы, полученные методом СЛП, показаны на рисунке 18 (б, в). Для получения объемных плотных образцов (рисунок 18, г) был выбран тот же режим, что и для объемных пористых образцов, но с плотностью заполнения 100 %. Плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания. Образцы № 1 и № 2 имеют плотность (таблица 7), близкую к эталонной плотности сплава LaNi<sub>5</sub> [5].

Из рисунка 19 видно, что фаза  $\text{LaNi}_5$  остается неизменной после печати и отжига. Незначительное количество твердого раствора на основе Ni (примерно 2 % массовой доли) и фазы  $\text{La}_2\text{O}_3$  (примерно 5 % массовой доли) появилось после печати и последующего отжига.

При проведении теплофизических исследований (рисунок 20, а) было установлено, что теплопроводность объёмных пористых образцов на основе ИМС  $\text{LaNi}_5$ , полученных СЛП, соответствует  $4,2 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ , при комнатной температуре, что кратно выше значений для порошка ( $0,25 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ). Отжиг объёмного образца способствовал дальнейшему увеличению теплопроводности до  $8,5 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ . Анализ водородсорбционных (рисунок 20, б) свойств выявил, что напечатанный образец обладает максимальной ёмкостью  $6,24 \text{ Н/ИМС}$  (1,4 % массовой доли).

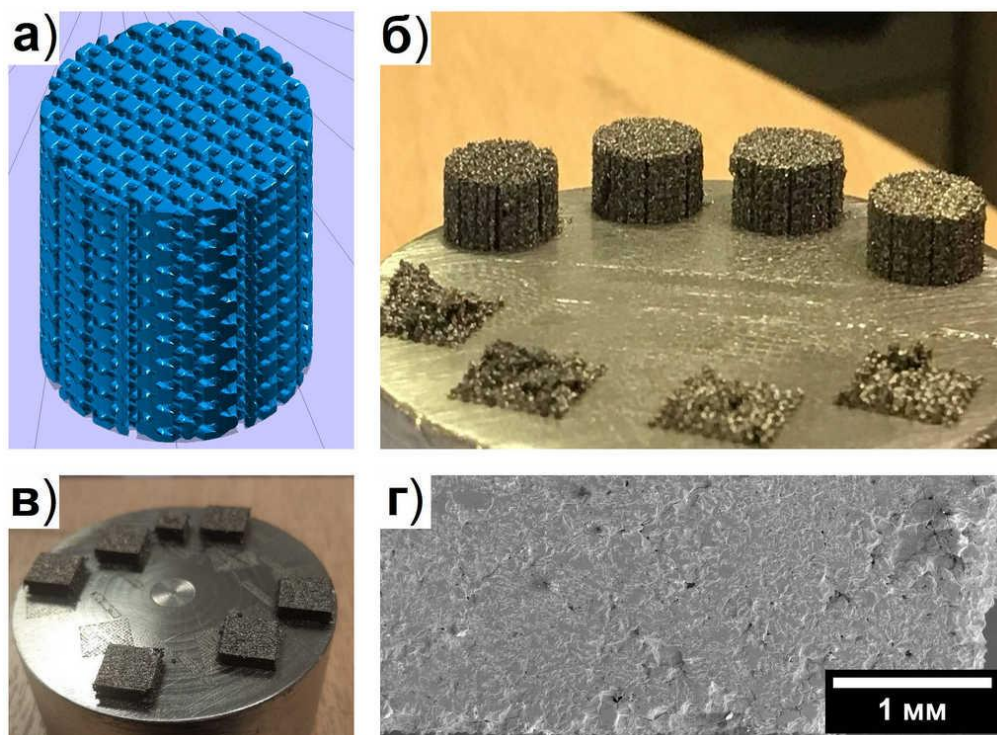


Рисунок 18 – Модель пористой структуры (а) и общий вид пористых образцов (б), изготовленных методом СЛП. Общий вид (в) и СЭМ изображение поверхности (г) плотных образцов на основе ИМС  $\text{LaNi}_5$ , изготовленных методом СЛП

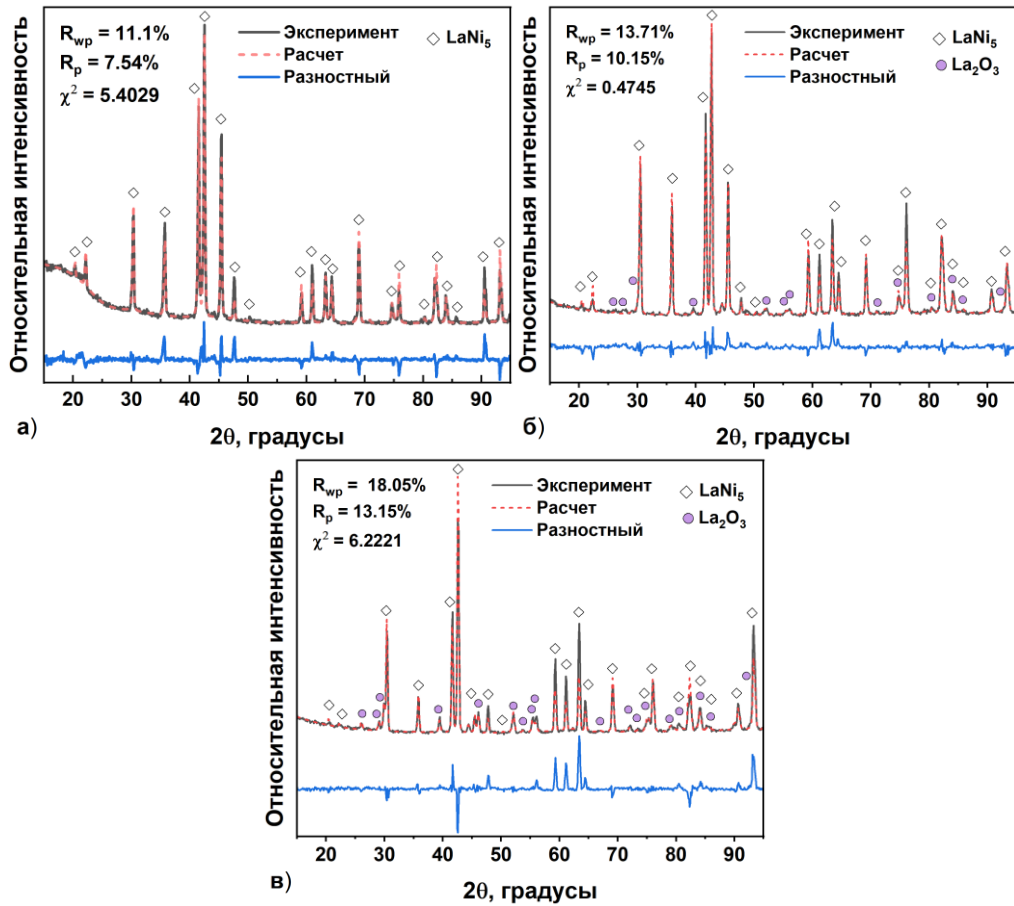


Рисунок 19 – Дифрактограммы образцов на основе ИМС  $\text{LaNi}_5$ : (а) исходный сплав; (б) исходный пористый объемный образец, (в) пористый объемный образец после отжига

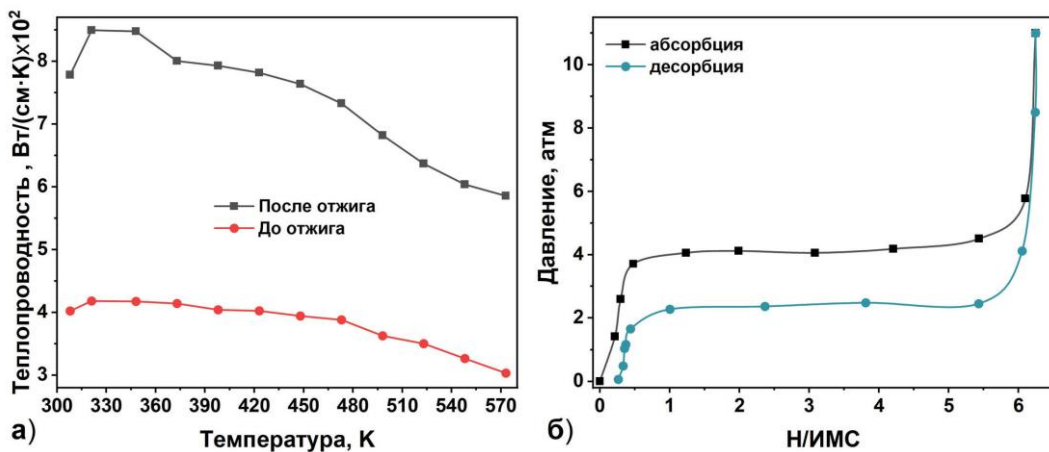


Рисунок 20 – Температурная зависимость теплопроводности для объемных плотных образцов на основе ИМС  $\text{LaNi}_5$  до и после отжига (а) и изотерма поглощения водорода при 298 К (б)

## ВЫВОДЫ

В работе проведены синтез и исследование серии многокомпонентных гидридообразующих сплавов и соединений на их основе (в том числе и в объемном состоянии). Для гидридообразующих сплавов на основе интерметаллического соединения (ИМС)  $\text{TiFe}$  (легированного  $\text{Cr}$  и  $\text{S}$ ) и новых многокомпонентных сплавов системы  $\text{Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf}$  изучено влияние фазового состава и структуры на физико-механические и водородсорбционные свойства. Полученные результаты представляют интерес при оценке эффективности материалов,

используемых для хранения водорода. По результатам работы можно сделать следующие выводы:

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

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

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

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

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

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

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

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

2. Hydrogen sorption in TiZrNbHfTa high entropy alloy / C. Zlotea, M.A. Sow, G. Ek et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 775. – P. 667-674. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.108>.

3. Elucidating the effects of the composition on hydrogen sorption in TiVZrNbHf-based high-entropy alloys / G. Ek, M. M. Nygard, A. F. Pavan, et al. // *Inorganic Chemistry*. – 2020. – V. 60 (2). – P. 1124-1132. – URL: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03270>.

4. Calorimetric study of peculiar hydrogenation behavior of nanocrystalline TiFe / E. A. Berdonosova, S. N. Klyamkin, V. Yu. Zadorozhnyy et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 688. – P. 1181-1185. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.145>.

5. A structural study of the homogeneity domain of LaNi<sub>5</sub> / J.-M. Joubert, R. Cerny, M. Latroche et al. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2002. – V. 166 (1) – P. 1-6. – URL: <https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9499>.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

*Статьи Scopus:*

1. Mechanical spectroscopy of metal/polymer composite membranes for hydrogen separation / V. Zadorozhnyy, V. Soprunyuk, S. Klyamkin, ..., **A. Korol** et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 866. – 159014. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159014>.
2. Influence of a Hydride-Forming Multi-Component Alloy on the Carbonization Behavior of Vulcanized Elastomer Composites / M. Zadorozhnyy, I. Savvotin, E. Berdonosova, ..., **A. Korol** et al. // Metals. – 2022. – V. 12 (11). – 1847. – URL: <https://doi.org/10.3390/met12111847>.
3. Composition design, synthesis and hydrogen storage ability of multiprincipal-component alloy TiVZrNbTa / V. Zadorozhnyy, I. Tomilin, E. Berdonosova, ..., **A. Korol** et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V. 901. – 163638. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163638>.
4. Production of multi-principal-component alloys by pendant-drop melt extraction / **A. Korol**, V. Zadorozhnyy, M. Zadorozhnyy et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – V. 54. – P. 161-175. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.302>.
5. Thermochemical Analysis of Hydrogenation of Pd-Containing Composite Based on TiZrVNbTa High-Entropy Alloy / I. Savvotin, E. Berdonosova, **A. Korol** et al. // Applied Sciences. – 2023. – V. 13. – 9052. – URL: <https://doi.org/10.3390/app13169052>.
6. Evaluation of hydrogen storage performance of Ti<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.25</sub>V<sub>0.15</sub>Nb<sub>0.15</sub>Ta<sub>0.2</sub> high-entropy alloy using calorimetric technique / I. Savvotin, E. Berdonosova, **A. Korol** et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – V. 1005. – 176022. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.176022>.
7. Hydrogen storage in TiFe-based alloys doped with Cr and S: thermodynamic and structural peculiarities / **A. A. Korol**, E. A. Berdonosova, P. D. et al. // Energy & Fuels. – 2025. – V. 39 (51). – P. 24396-24403. – URL: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5c04484>.
8. Production of durable metal hydride bulk materials via additive technology and pressing: effect of prior mechanical activation / V. Zadorozhnyy, S. Chernyshikhin, **A. Korol** et al. // Journal of Alloys and Compounds, – 2026, – V. 1054. – 186215. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2026.186215>.

*Тезисы международных и всероссийских конференций:*

1. 28-я Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021». Металл-полимерные композиционные мембраны для очистки водорода. **Король А.А.**, Саввотин И.М., Семёнов Д.В., 12-23 апреля 2021 г, г. Москва.
2. 29-я Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2022». Синтез гидридообразующих сплавов с множеством базовых компонентов различными способами и анализ их структурного состояния. **Король А.А.**, 11-22 апреля 2022 г, г. Москва.
3. 6th International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion (mESC-IS 2022). Multi-principal-component alloys produced by pendant drop melt extraction: structure, hydrogen storage and mechanical properties. **A. Korol**, V. Zadorozhnyy, M. Zadorozhnyy, A. Bazlov, E. Berdonosova, M. Serov, A. Stepashkin, M.Zheleznyi, S.Kaloshkin, S. Klyamkin, 5-8 July 2022, Croatia.
4. 6th International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion (mESC-IS 2022). Effect of palladium coating on hydrogen storage and hydrogen separation features of high-entropy alloys. Ivan Savvotin, V. Zadorozhnyy, E. Berdonosova, M. Zadorozhnyy, **A. Korol**, S. Klyamkin, 5-8 July 2022, Croatia.
5. IX Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высококачественные вещества» - ФНМ 2022. Исследование структуры, водородсорбционных и механических свойств многокомпонентных сплавов, полученных электронно-лучевой выплавкой. **Король А.А.**, Задорожный В.Ю., Задорожный

М.Ю., Базлов А.И., Бердоносова Е.А., Серов М.Г., Степашкин А.А., Железный М.В., Калошкин С.Д., Клямкин С.Н., 3-7 октября 2022 г, г. Суздаль.

6. Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики: сборник трудов российской конференции. Влияние палладирования на эффективность высокоэнтропийных сплавов в процессах абсорбции водорода и мембранного газоразделения. И. Саввотин, В. Задорожный, Е. Бердоносова, М. Задорожный, **Король А.**, 21-23 ноября 2022 г., г. Санкт-Петербург.

7. VIII Всероссийской конференции по наноматериалам "НАНО2023". Формирование аморфной металлической фазы в результате гидрирования многокомпонентного кристаллического сплава TiZrVNbTa, полученного механохимическим синтезом. **Король А.А.**, Задорожный В.Ю., Задорожный М.Ю., Бердоносова Е.А., Степашкин А.А., Саввотин И.М., Калошкин С.Д., Клямкин С.Н., 21-24 ноября 2023 г, г. Москва.

8. IX Всероссийская школа-конференция молодых ученых «ОРГАНИЧЕСКИЕ И ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ» и II Молодежная школа «ВОДОРОДНЫЕ И МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЕ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИИ». Исследование механических и теплофизических свойств гидридообразующего многокомпонентного сплава TiZrVNbTa. **Король А.А.**, Задорожный В.Ю., Задорожный М.Ю., Бердоносова Е.А., Степашкин А.А., Саввотин И.М., Калошкин С.Д., Клямкин С.Н., 20-23 июня 2023 г, г. Иваново.

9. Международная конференция и VI школа молодых ученых «Перспективные высокоэнтропийные материалы», BCC-FCC PHASE TRANSFORMATION VIA HYDROGENATION OF THE ALLOYS IN Ti-V-Zr-Nb-Ta-Hf SYSTEM // **Korol A.**, Savvotin I., Zadorozhnyy V., Berdonosova E., Zadorozhnyy M., Assanova E., Klyamkin S., 02-03 октября 2024 г, Белгород-Санкт-Петербург.

10. Международная конференция и VI школа молодых ученых «Перспективные высокоэнтропийные материалы». Hydrogen interaction features of the multi-principal-component hydride-forming alloys. V. Zadorozhnyy, S. Klyamkin, **A. Korol**, M. Zadorozhnyy, 02-03 октября 2024 г, Белгород-Санкт-Петербург.

11. Научная конференция с международным участием и Третья Всероссийская школа-семинар молодых ученых «Водородные энерготехнологии с использованием металлогидридов». Особенности взаимодействия с водородом гидридообразующих сплавов в неравновесном состоянии и композиционных материалов на их основе. Задорожный В.Ю., Клямкин С.Н., **Король А.А.**, Задорожный М.Ю., Калошкин С.Д. 01-04 октября 2024 г, г. Черноголовка.

12. Научная конференция с международным участием и Третья Всероссийская школа-семинар молодых ученых «Водородные энерготехнологии с использованием металлогидридов». Получение объёмных пористых структур селективным лазерным плавлением порошков гидридообразующих сплавов. Никонова Д.И., **Король А.А.**, Бердоносова Е.А., Чернышихин С.В., Задорожный М.Ю., Клямкин С.Н., Задорожный В.Ю. 01-04 октября 2024 г, г. Черноголовка.

13. Научная конференция с международным участием и Третья Всероссийская школа-семинар молодых ученых «Водородные энерготехнологии с использованием металлогидридов». Высокоэнтропийные сплавы системы Ti-ZrV-Nb-Ta-Hf: особенности взаимодействия с водородом. Саввотин И.М., Бердоносова Е.А., Клямкин С.Н., **Король А.А.** 01-04 октября 2024 г, г. Черноголовка.

14. V Всероссийская научно-практическая конференции с международным участием «Водород. Технологии. Будущее». ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВЕ  $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$  ПРИ ГИДРИРОВАНИИ. **Король А.А.**, Саввотин И.М., Бердоносова Е.А., Задорожный М.Ю., Ассанова Е.А., Задорожный В.Ю., Клямкин С.Н. 24-25 октября 2024 г, г. Пермь.

15. Лунинские чтения. Исследование термодинамических характеристик и структуры сплавов на основе интерметаллического соединения TiFe, легированных Cr и S. **Король А.А.**, Задорожный В.Ю., Бердоносова Е.А., Саввотин И.М., Задорожный М.Ю., Клямкин С.Н. 12 февраля 2025 г, г. Москва.

16. Лунинские чтения. Разработка пористых объемных материалов из гидридообразующих сплавов с использованием селективного лазерного плавления. Никонова Д.И., Задорожный В.Ю., **Король А.А.**, Бердоносова Е.А., Чернышихин С.В., Задорожный М.Ю., Клямкин С.Н., 12 февраля 2025 г, г. Москва.

17. VII Международная школа-конференция «Перспективные многокомпонентные («высокоэнтропийные») материалы», посвященная 100-летию со дня рождения профессора Юрия Александровича Скакова, Single-Phase Multicomponent Alloys For Hydrogen Storage. **A. Korol**, V. Zadorozhnyy, 06-10 октября, 2025 г, г. Москва.

18. VII Международная школа-конференция «Перспективные многокомпонентные («высокоэнтропийные») материалы», посвященная 100-летию со дня рождения профессора Юрия Александровича Скакова, Effect Of Mechanical Activation On The Durability Of Metal Hydride Bulk Materials. V. Zadorozhnyy, S. Klyamkin, **A. Korol**, M. Zadorozhnyy, E. Berdonosova, S. Kaloshkin, 06-10 октября, 2025 г, г. Москва.

*Результаты интеллектуальной деятельности:*

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

### **БЛАГОДАРНОСТЬ**

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