

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

На правах рукописи

Задорожный Владислав Юрьевич

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

2.6.17 - материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант: доктор физико-математических наук
Калошкин Сергей Дмитриевич

Москва - 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
Глава 1. Аналитический обзор литературных данных.....	13
1.1 Использование механохимического синтеза, для получения сплавов-накопителей водорода и газоразделительных мембран.....	13
1.1.1 Общее описание метода механохимического синтеза.....	13
1.1.2 Основные гипотезы, описывающие явление механоактивации.....	17
1.1.3 Физическая сущность явления механоактивации. Предположения о способах перемешивания и о роли применяемого способа деформации.....	18
1.1.4 Эффект увеличения периода решетки.....	19
1.1.5 Диффузионные процессы при механохимическом синтезе	20
1.1.6 Явление аморфизации в процессе механоактивационного синтеза.....	24
1.1.7 Представления о механизме механоактивации, взаимодействии компонентов и фазообразовании.....	25
1.1.8 Устойчивость фазового состава и структуры материалов, полученных экстремальными методами.....	27
1.1.8.1 Стабильность материалов, полученных экстремальными методами воздействия.....	27
1.1.8.2 Термическая устойчивость аморфных фаз.....	30
1.1.10 Консолидация порошков сплавов, полученных механохимическим синтезом.....	31
1.1.9.1 Взаимодействие металлов в твёрдом состоянии под действием приложенной нагрузки.....	31
1.1.9.2 Консолидация порошковых материалов прессованием с подогревом.....	35
1.1.10 Процессы, происходящие в шаровых высокоэнергетических планетарных центробежных мельницах.....	37
1.1.10.1 Физика и механика механоактивационных процессов.....	38
1.1.11 Проблемы экспериментальной и расчётной оценки температуры в механо- реакторах при механохимическом синтезе.....	39
1.1.11.1 Экспериментальная оценка температуры при механохимическом синтезе.....	40
1.1.11.2 Расчетная оценка температуры в механореакторе.....	42
1.1.12 Влияние различных условий механохимического синтеза на процессы фазообразования.....	45
1.1.12.1 Влияние газовой атмосферы.....	45

1.1.12.2 Влияние скорости обработки (энергонапряжённости).....	46
1.2 Классификация сплавов накопителей водорода. Газоразделительные мембраны.....	47
1.2.1 Сплавы-накопители водорода, и их классификация.....	47
1.2.2 Применения механоактивационных технологий для получения интерметаллического соединения TiFe.....	50
1.2.3 Сплавы накопители водорода на основе интерметаллида LaNi ₅	51
1.3 Мембранная газоочистка.....	53
1.3.1 Мембранное газоразделение.....	54
1.3.2 Полимерные мембраны.....	55
1.3.3 Композитные мембраны.....	60
1.3.4 Металлические мембраны для разделения газов.....	62
1.3.5 Металлополимерные композиты на основе интерметаллидов.....	64
1.4 Синтез, структура и водородаккумулирующие свойства неравновесных многокомпонентных гидридообразующих сплавов.....	66
1.4.1 Методы и способы получения сплавов с множественными базовыми компонентами.....	67
1.4.2 Особенности многокомпонентных систем.....	69
Заключение по главе 1.....	73
Глава 2. Материалы и экспериментальные методы исследований	74
2.1 Материалы.....	74
2.2 Анализ на кислород.....	75
2.3 Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	75
2.4 Дилатометрический анализ.....	77
2.5 Тесты на окисление.....	77
2.6 Рентгенографический анализ состава и структуры реакционных смесей.....	78
2.7 Растровая электронная микроскопия.....	80
2.8 Водородсорбционные свойства.....	80
2.9 Определение размера частиц.....	84
2.10 Консолидация порошков.....	84
2.11 Механические испытания.....	85
2.11.1 Механические испытания на растяжение.....	85
2.12 Прессование и вальцевание металлополимерных порошков.....	87
2.13 Испытание газотранспортных свойств.....	89
2.14 Механохимический синтез и измерение фоновой температуры в процессе механической обработки порошков металлов в шаровом планетарном активаторе.....	91

2.15 Анализ температуропроводности.....	94
2.16 Высокотемпературные методы синтеза исследуемых сплавов.....	95
2.16.1 Электродуговая выплавка.....	95
2.16.2 Электронно-лучевая выплавка с последующей экстракцией капли из расплава.....	96
Заключение по главе 2.....	96
Глава 3. Влияние параметров механохимического синтеза на фазовые и структурные превращения, а также параметры тонкой кристаллической структуры.....	97
3.1 Механоактивационная обработка смеси порошков Ti – Fe.....	97
3.2 Рентгеновский флуоресцентный микроанализ частиц механосинтезированных порошков сплавов.....	102
3.3 Распределения частиц механосинтезированных порошков сплавов по размерам.....	102
3.4 Определение фоновой температуры внутри механореактора в процессе механохимического синтеза.....	104
Заклучение по главе 3.....	108
Глава 4. Моделирование процессов массопереноса в условиях механохимического синтеза.....	110
4.1 Оценка парциальных коэффициентов диффузии при механохимическом синтезе.....	111
4.2 Расчёт парциальных коэффициентов диффузии сплавов для двойных систем Ni-Al, Ni-Ti, Ti-Al, полученных механохимическим синтезом.....	118
4.2.1 Механохимический синтез порошков сплавов двойных систем Ni-Al, Ti-Al и Ni-Ti при получении покрытий на различных металлических подложках.....	119
4.2.2 Оценка коэффициентов диффузии	121
4.3 Определение константы скорости реакции.....	123
Заклучение по главе 4.....	129
Глава 5. Твёрдофазный механохимический синтез гидридообразующего интерметаллического соединения TiFe.....	130
5.1 Определение фазового состава и структуры механосинтезированных порошков сплавов.....	131
5.2 Химический элементный анализ механохимически синтезированного интерметаллида TiFe.....	135
5.3 Анализ размеров частиц порошков механосинтезированных сплавов.....	135
5.4 Стабильность механосинтезированного интерметаллида TiFe в процессе нагрева.....	138

5.5 Водородсорбционная ёмкость механохимически синтезированного порошка сплава...	141
5.6 Термодинамика гидрирования порошка интерметаллического соединения TiFe, полученного механохимическим синтезом.....	144
Заключение по главе 5.....	146
Глава 6. Исследование фазообразования при механохимическом синтезе, а также гидридообразующей способности легированных соединений на основе интерметаллического соединения TiFe.....	147
6.1 Система (TiFe) _{100-x} Mn _x	150
6.2 Система (TiFe) _{100-x} Cu _x	151
6.3 Система (TiFe) _{100-x} Zr _x	152
6.4 Система (TiFe) _{100-x} S _x	153
6.5 Система (TiFe) _{100-x} Al _x	154
6.6 Система (TiFe) _{100-x} Cr _x	155
6.7 Система (TiFe) ₉₈ Nb ₂	156
6.8 Система (TiFe) ₉₈ Co ₂	159
6.9 Система (TiFe) _{100-x} Ni _x	163
6.10 Система (TiFe) _{100-x} Mg _x	166
Заклучение по главе 6.....	168
Глава 7. Разработка подходов к получению объемных пористых структур на основе сплавов для обратимого хранения водорода.....	170
7.1 Консолидация порошков сплавов, полученных механохимическим синтезом.....	170
7.2 Вязкость и скорость усадки механоактивированных материалов.....	175
Заклучение по главе 7.....	175
Глава 8. Получение защитных полимерных покрытий на порошках гидридообразующих сплавов.....	176
8.1 Нанесение защитных полимерных покрытий методом механоактивационной обработки.....	176
8.2 Термический анализ порошков интерметаллического соединения TiFe с нанесённым защитным покрытием.....	178
8.3 Тесты на окисление порошков интерметаллического соединения TiFe с нанесённым защитным покрытием.....	180
Заклучение по главе 8.....	182
Глава 9. Получение и исследование композиционных металл-полимерных мембран.....	183
9.1 Анализ структуры композитных мембран.....	183
9.2 Изучение процессов при нагреве и окислении.....	190

9.3 Измерение водородсорбционных свойств.....	193
9.4 Газотранспортные свойства полученных образцов.....	195
9.4.1 Проницаемость композитных металлополимерных мембран.....	195
9.4.2 Селективность композитных металлополимерных мембран.....	198
9.4.3 Влияние давления газов на проницаемость композитных металлополимерных мембран.....	201
9.5 Результаты физико-механических испытаний композиционных мембран.....	206
9.6 Динамический механический анализ композиционных мембран.....	210
Заключение по главе 9.....	215
Глава 10. Выбор систем многокомпонентных сплавов, перспективных для обратимого гидрирования.....	216
10.1 Оценка возможности образования однофазных твердых растворов в многокомпонентных системах, на основе термодинамических данных.....	216
10.2 Сплавы на основе шестикомпонентной системы Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf.....	219
10.3 Влияние добавок Mo, Cr, Fe и Ni в многокомпонентную систему.....	222
10.4 Изготовление экспериментальных образцов однофазных сплавов на основе результатов термодинамического анализа.....	227
10.4.1 Сплавы системы TiZrVCrFeNi и TiZrNbMoV.....	227
10.4.2 Сплавы на основе элементов Ti, Zr, V, Nb, Hf и Ta.....	230
10.4.3 Теплофизические свойства сплавов на основе элементов Ti, Zr, V, Nb, Hf и Ta.....	271
10.5 Получение и исследование многокомпонентных сплавов со структурой C14.....	276
10.5.1 Структурные исследования сплава эквиатомного состава CoFeMnTiVZr.....	277
10.5.2 Исследование водородсорбционных свойств сплава CoFeMnTiVZr.....	279
10.5.3 Результаты просвечивающей электронной микроскопии и анализ коэффициента диффузии водорода.....	279
10.5.4 Исследования структуры сплава эквиатомного состава ZrTiVNiCrFe.....	281
10.5.5 Исследование водород-сорбционных свойств сплава эквиатомного состава ZrTiVNiCrFe.....	283
10.6 Получение сплавов на основе металлического стекла, исследование их структуры, термической стабильности и водородсорбционных свойств.....	288
Заключение по главе 10.....	290
ОБЩЕЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ.....	292
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	295
ПРИЛОЖЕНИЕ А (список основных публикаций).....	318

Введение

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 сложнолегированных 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 $\text{M} = \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Ni}, \text{Cr}$ и S).

2. Разработка способов:

- создания объёмных образцов на основе гидридообразующих сплавов, обратимо аккумулирующих водород на базе ИМС LaNi_5 , TiFe, Mg_2Ni , 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 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 $(\text{TiFe})_{100-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Zr, Nb, Mn, Co, Cu, Mg, Al, Ni, Cr}$ и 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 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 водородаккумулирующих 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 НПП 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 твёрдофазного механохимического синтеза и последующей поверхностной термической обработки» (Конкурс научных проектов в

рамках реализации мероприятия по развитию вузовской системы грантовой поддержки молодых НПР 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 β 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 РФ 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 НПР 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.

Глава 1. Аналитический обзор литературных данных

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 (МХС). Проведён анализ процессов, происходящих при МХС, включая аномально высокий массоперенос. Предложено ранжирование сплавов-накопителей водорода (СНВ) на основе ИМС, изучены их особенности, описаны основные параметры, структура, легирование, способы получения исследуемых сплавов и методы их консолидации. Отдельно изучено получение исследуемых 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 и 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 данные литературных источников.

1.1 Использование механохимического синтеза для получения сплавов-накопителей водорода и газоразделительных мембран

1.1.1 Общее описание метода механохимического синтеза

Механохимический синтез (МХС) представляет собой синтез новых фаз (в том числе и в наноструктурном состоянии) в условиях одновременной совместной высокоэнергетической холодной интенсивной пластической деформации смеси компонентов выбранных систем или соединений.

Методы механохимического синтеза, которые представляют собой обработку смесей порошков разных металлов или сплавов в шаровых планетарных мельницах [1, 2], стали относительно широко использоваться для получения сплавов на основе твердых растворов, интерметаллических соединений и аморфных фаз. Процесс получения аморфных (или нанокристаллических) материалов с помощью МХС активно изучается более 30 лет [3-10]. Такой процесс (аморфизация металла) может осуществляться и под действием механической активации, во время которой происходит накопление энергии в материале в виде дефектов или других изменений в твердом веществе, что позволяет снизить энергию активации протекающего или последующего химического превращения вещества или улучшить условия протекания текущего процесса.

Одним из важных вопросов в области МХС сплавов остаётся проблема аномально высокого массопереноса в условиях низких температур обработки. Этой проблеме посвящено большое количество работ [11-21]. Например, при обычных (высокотемпературных) условиях формирования фаз коэффициент диффузии хрома в железо равен 10^{-12} см²/с, при температуре 1400–1600 К он становится равным 10^{-8} см²/с. В условиях же механической активации он достигает значения 10^{-5} – 10^{-7} см²/с [22]. Спор здесь идёт о том, какой механизм массопереноса превалирует вакансионный, межузельный (краудионный) или же каналами диффузии служат дислокации. Нужно отметить, что большие напряжения и большие скорости нагружения при достаточно низких температурах, как было предсказано теоретиками (В.Л. Инденбмом и А.Н. Орловым 1960-70 гг.), приводят в действие новый механизм пластической деформации с участием межузельных атомов [16, 17]. В связи с чем, для более точной характеристики соответствующей технологии целесообразно включить в ее определение принципиальные особенности деформации по условиям Инденбма – Орлова: Высокоэнергетическая холодная пластическая деформация (ВЭХПД).

Метод МХС изначально был использован в направлении формирования дисперсно-упрочненных композиционных и жаропрочных сплавов, а теперь рассматривается как метод создания материалов с уникальными микро- и наноструктурами. Аналогично некоторым способам кристаллизации МХС представляет неравновесный метод. Получение материала может происходить при комнатной температуре, что является преимуществом по сравнению с высокотемпературным синтезом – при синтезе интерметаллических соединений (ИМС).

МХС может быть использован для формирования интерметаллических соединений и твердых растворов в метастабильном состоянии, т.е. можно существенно сдвинуть границы существования твердых растворов замещения значительно за пределы, устанавливаемые для равновесного состояния. Например, по диаграмме равновесия предельная растворимость Al в Ni равна 13.5 ат. % при 1000 °С, но она уменьшается в 3,5 раза при 500 °С и достигает долей процента при комнатной температуре. С помощью МХС удастся получать твердые растворы Al в Ni с содержанием Al до 28 атомных процентов [23]. Один из основных недостатков МХС заключается в высокой склонности реагирующих веществ (порошков) к взаимодействию с продуктами воздушной среды (в условиях обработки на воздухе). Основные направления по применению МХС представлены на рисунке 1.

Процесс МХС относится к методам механического измельчения и синтеза наноматериалов. Методы механического измельчения делятся на следующие:

а) Размол в шаровых мельницах (Рис. 2). Внутри цилиндрического барабана находятся размольные тела (стальные и твердосплавные шары). При вращении барабана размольные тела поднимаются в направлении вращения пока их сила тяжести не превысит суммы остальных сил, затем они скатываются или падают вниз, измельчая материал истиранием его о

внутреннюю поверхность барабана или поверхность других шаров, либо дробя материал ударами. На интенсивность и механизм размол оказывают влияние скорость вращения мельницы, качество размольных тел и их форма, масса загруженного материала порошка и их форма, продолжительность и среда размол.



Рисунок 1 – Основные направления применения технологии МХС

б) Размол в гироскопических мельницах. Барабан вращается относительно как горизонтальной, так и вертикальной оси. Мелющие тела приобретают сложное движение, которое вызывает интенсивное измельчение загруженного материала.

в) Размол в атриторах. Размольные тела загружаются в вертикальный неподвижный барабан внутри которого со скоростью 100 об/мин и более вращается вертикальная лопастная мешалка. Гребки мешалки обеспечивают циркуляцию размольных тел и измельчение материала.

г) Размол в вибрационных мельницах. Неуравновешенность массы вала – дисбалансы – при его вращении вызывают круговые колебания корпуса с амплитудой 2...4 мм, траектория, которой лежит в плоскости, перпендикулярной оси вибратора. Размольные тела и измельчаемый материал получают импульсы от стенок корпуса за счет которых они подбрасываются, соударяются, и скользят.

д) Размол в вихревых мельницах. Соударение и истирание частиц в рабочей камере вихревых мельниц. Поступая в вихревой поток частицы сталкиваются друг с другом и измельчаются.

е) Размол в струйных мельницах. Измельчение происходит за счет энергии, сообщенной частицам струями сжатого газа (воздуха, азота и т. п.). Создается вихревое движение и многократное соударение измельчаемых частиц.

ж) Размол в планетарных центробежных мельницах. Используется для производства ультрадисперсных порошков. Вертикально расположенные барабаны с измельчаемым материалом вращаются как вдоль собственной продольной оси, так и вокруг оси, общей для диска, на котором они укреплены. При этом направления вращения противоположны. Это

обеспечивает тонкое измельчение трудноразмалываемых материалов во много раз быстрее, чем в обычных шаровых, вихревых и вибрационных мельницах.

Процесс твердофазного МХС проходит в три этапа:

- а) дробление (измельчение) компонентов смеси;
- б) перемешивание этих компонентов с образованием большого количества контактов частиц одного компонента с частицами другого;
- в) взаимная диффузия атомов или ионов компонентов, образование твердого раствора и выделение конечного продукта реакции.

Интенсивная механическая обработка смесей металлических порошков ведет к образованию структур, подобных растворам и сплавам даже при комнатной температуре.

В процессе механической обработки происходят и химические процессы. Процессы химического превращения, инициированные или ускоренные механическим воздействием, и есть механохимический синтез. Другими словами, в твердой фазе протекают реакции, которые наблюдаются в растворах или расплавах, т.е. при высоких температурах. Ход механохимических реакций зависит от дисперсности измельчаемых веществ, от характера и режима диспергирования.

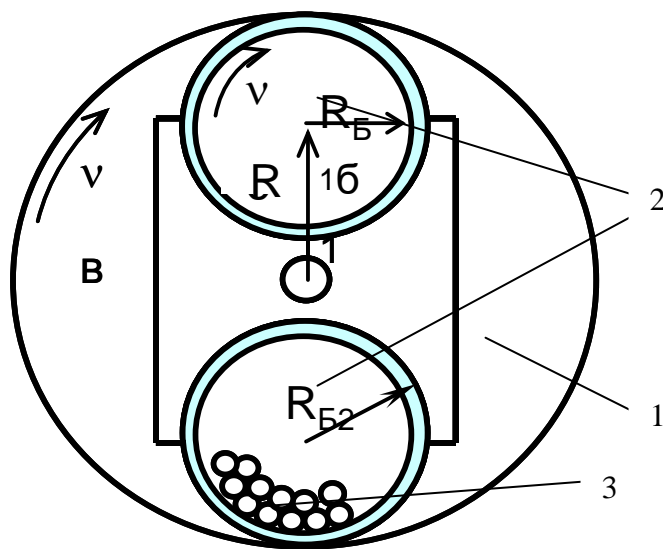


Рисунок 2 – Схема рабочей части шаровой планетарной мельницы (АГО-2У).

1 – водило, 2 – механореакторы (барбаны), 3 – шары и порошок

Можно также сказать, что при МХС происходят механические процессы, в результате которых повышается способность твердого тела участвовать в химических реакциях.

Результатом МХС является в основном изменение строения кристаллической решетки и появление дефектов, которые являются очагами химической реакции.

Мощность установки важна при определении возможности получения конечного продукта. В общем случае более мощные установки производят конечный продукт быстрее. Энергия установок зависит от внутренней механики определенной мельницы, ее мощности, состава смеси, размера и дисперсии шаров. Так как кинетическая энергия шаров - функция от их массы и скорости, то более плотный материал (сталь или карбид вольфрама) обеспечивает большее количество энергии, чем легкие материалы (например, керамические шары). Размер и дисперсия размера шара должны быть оптимизированы для мельницы.

При поведении механической активации (МА) на начальной стадии обработки частицы металлов, попадая между шарами, деформируются, наклепываются, образуя при этом слоистые композиты. При дальнейшей обработке, на второй стадии, эти слои утончаются, и микроструктура сплавов изменяется таким образом, что происходит взаимодействие компонентов на атомарном уровне.

1.1.2 Основные гипотезы, описывающие явление механоактивации

На сегодняшний день существует ряд теорий, объясняющих кинетику процессов и превращений, происходящих при низкотемпературном МХС. Основоположниками исследований в этом направлении стали ученые Московского института стали и сплавов и Уральского государственного технического университета - Скаков Ю. А., Штремель А. В. и Фарбер В. М. В работах этих ученых были развернуты основные дискуссии по поводу процессов массопереноса, происходящих при низкотемпературном механохимическом синтезе.

Гипотеза, поддерживаемая Фарбером В. М., заключается в том, что формирование структуры при низкотемпературном механохимическом синтезе происходит за счет генерации сверх равновесных вакансий дислокациями, поэтому происходит ускорение диффузии по ядру дислокаций и границам зерен, измельченных большим сдвигом [11].

Гипотеза, поддерживаемая Скаковым Ю. А., заключается в том, что структурообразование при низкотемпературном механохимическом синтезе происходит за счет образования междоузельных атомов и краудеонов [12, 13].

Штремель М. А. поддерживает гипотезу, согласно которой бездиффузионное формирование структуры происходит при низкотемпературном механохимическом синтезе. Так как при этом процессе происходит образование твердых растворов, которое не возможно при термодинамическом равновесии и усматривается нарушение второго начала термодинамики, то, по его мнению, происходит деформация частиц, которая постепенно идет от поверхности в глубину, то есть «перемешивание сдвигом» [14, 15].

Скаков Ю. А., не соглашаясь с теориями Фарбера В. М. и Штремеля М. А., говорит в своих работах о том, что для генерации вакансий дислокациями необходимо определенное

повышение температуры, так как при низких температурах движение дислокаций затруднено. А именно при температурах, близких к комнатным, происходит механохимическое сплавление. Что касается того, что Штремель М. А. усматривает нарушение второго закона термодинамики, Скаков Ю. А. отмечает то, что процессы, происходящие при низкотемпературном механохимическом синтезе, имеют очень большой запас внутренней энергии, которая и позволяет формировать уникальные структуры, противоречащие диаграмме состояния. Влияние возникающей внутренней энергии в гипотезе Штремеля М. А. не учитывается.

В целом отметим, что вышеизложенные гипотезы до конца не подтверждены и не опровергнуты, поэтому вопрос о характере образования структур на данный момент считается открытым.

1.1.3 Физическая сущность явления механоактивации. Предположения о способах перемешивания и о роли применяемого способа деформации

Общим для всех моделей является представление о химическом взаимодействии на контактных поверхностях частиц компонентов А/В. При этом роль деформации должна состоять в дроблении частиц и в образовании новых поверхностей раздела; в связи с известными ограничениями предела дробления металлического вещества механическим путем приходится допустить либо необходимость объемной диффузии, либо участие другого механизма механического переноса.

В одной из первых работ, посвященных механоактивации как физическому явлению [18], Неверов предполагал, что механизм механического перемешивания может включать в себя движение масс материалов путем экструзии, интрузии и действия давлением. В этом случае существенным является соотношение механических свойств. В работе Неверова предполагалась обычная диффузия, но на короткие расстояния.

В работе М. С. Штремеля [14] была предложена возможность механического сплавления механизмом диффузии по вакансионному механизму. Итог был отрицательный. Вакансионный механизм нереален даже с учетом избыточных и неравновесных вакансий.

Сторонники диффузионного механизма развивали свои идеи с учетом эффекта аномально быстрых диффузий (взрывная деформация) [19], а также с учетом известных фактов аномально высокой подвижности одного из компонентов определенных диффузионных пар (Cu в Ge).

В работе Ю. А. Скакова [16] была установлена диффузионная природа механизма механического сплавления и высказано предположение, что в процессе холодной пластической деформации одним из механизмов является образование и миграция точечных дефектов (междоузельных атомов).

Среди механизмов массопереноса при интенсивной пластической деформации в условиях больших нагрузений и достаточно низких температур возможен механизм генерации и движения междоузельных атомов [16]. Междоузельные атомы дают эффект дополнительной механической активации диффузии.

Существует ещё ряд гипотез, целью которых является объяснение диффузионных процессов в ходе МХС. Одной из таких гипотез является предположение о том, что под действием интенсивной пластической деформации значительный массоперенос происходит по границам зёрен (блоков), а также по дислокационным петлям. При таком механизме массопереноса дислокации играют для атомов роль транспортной магистрали ускоренного движения [24, 25].

В ряде работ развивается представление о преимущественной диффузии по границам [26]. В этих работах говорится о неравновесном состоянии границ зёрен, содержащих внесённые зернограницные дислокации высокой плотности, данный факт может обеспечить высокую подвижность атомов в границах зёрен и существенно уменьшить энергию активации роста зёрен.

В работе [27] на примере МХС Fe – Fe₃C сплавов говорится о колоссальной неравновесной концентрации углерода в железе (98%), которая может достигаться под действием МХС. Причем под действием ИПД в процессе МХС происходит измельчение материала до наноразмеров, при этом объёмная доля границ увеличивается. В этой связи, основная неравновесная концентрация легкоподвижных атомов сосредотачивается на границах и затем всасывается внутрь зерна (блока) по вакансионному механизму. Как показано в ряде работ [28], даже в маломощных планетарных мельницах в момент удара шаром по частице порошка температура разогрева частицы может повышаться до 400-500 °С, а в высокоэнергетических мельницах до 500 – 700 °С и более. По некоторым данным [29] локальный разогрев происходит до 3000 °С и более и по мнению этих авторов именно контактная температура определяет диффузию при МХС, а не фоновая температура внутри барабана, которая может не превышать и 100 °С в процессе МХС.

1.1.4 Эффект увеличения периода решетки

В МИСиС наряду с исследованиями синтеза двухкомпонентных систем проводили рентгенографические исследования структурных изменений при деформации порошков чистых металлов Fe, Ni и сплавов (смесей) Ni-Ti разного состава. Было четко показано, что к моменту наиболее активного протекания реакции синтеза в системе Ni-Ti (около 1 часа работы в высокоэнергетической мельнице АГО-2у планетарного типа) для дифракционной картины никеля достигается практически постоянный уровень эффекта физического уширения. При

этом анализ угловой зависимости этого эффекта точно соответствовал эффекту дисперсности $\sim 30\text{-}40$ нм. Плотность дислокаций $1,7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-1}$ при сравнительно невысоком значении среднеквадратичной микродеформации $(\Delta a/a)^{1/2} = 2,5 \cdot 10^{-3}$. Особый интерес представил эффект увеличения периода решетки, максимальное значение этого эффекта составило $\Delta a/a = +0,15 \%$ (для Ni). Энергия активации возврата обратимой части прироста периода в интервале $100 - 250^\circ\text{C}$ и возврата эффекта уширения рентгеновских линий оказались практически одинаковыми и составили $0,3$ эВ. Эта величина близка к энергии миграции междоузельных атомов ($\sim 0,1$ эВ).

В том же плане выполнялось структурное исследование в работе [30], посвященной магнитным свойствам системы Fe-Ni. Объектом структурной части исследования был синтезированный твердый раствор Fe-Ni. Каких-либо значительных различий характеристик структурного состояния, полученных при исследовании Ni, и в работе [30] по изучению сплава на железной основе, содержащего Ni ($\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$), нет. Надо отметить очень важный общий результат: авторы наблюдали увеличение периода решетки $\Delta a/a = 0,1 \%$. Растворение Ni в Fe могло существенно уменьшить эффект прироста периода, который определялся авторами по отношению к недеформированному железу в составе смеси (ОЦК). Учет этого обстоятельства позволил существенно сблизить фактические результаты работы [30] и наших исследований. Прирост периода в наших работах связывался с образованием значительного количества собственных междоузельных атомов в ходе высокоэнергетической пластической деформации.

1.1.5 Диффузионные процессы при механохимическом синтезе

Прежде чем обратиться к механизму диффузионного массопереноса при МХС, нужно определиться с тем, каким образом идут процессы в материалах под давлением. Из литературных данных [31, 32] известно, что в изотермических процессах (при постоянной температуре) причинной диффузии может служить пространственная неоднородность давления (или тензора напряжения), что иногда, в частности, связано с пространственной неоднородностью общего числа частиц в физическом элементарном объёме и пространственной неоднородностью состава. Под действием деформации кристаллической решётки возникает новая «движущая сила диффузии» - пространственная неоднородность внутреннего давления.

Перемещение какого либо атома можно рассматривать в среднем силовом поле решётки, т.е. в силовом поле, образованном остальными атомами системы, находящимися в своих средних положениях в узлах кристаллической решётки [31].

Из тех же работ [31, 32] известно, что результирующие потоки равны нулю только в чистых металлах (где C_1 и C_2 равно 0), а во всех остальных отличны от нуля, причём

$J'_2 = -J'_1$. Следовательно, под влиянием внешней силы в сплаве нарушается пространственная неоднородность в распределении компонентов, возникает градиент концентраций и, как следствие, начинается процесс взаимной диффузии.

Для бинарной системы:

$$J'_1 = \frac{c_1}{kTv} (D_1^* - c_1 D_1^* - c_2 D_2^*) F = \frac{c_1 c_2}{kTv} (D_1^* - D_2^*) F , \quad (1)$$

$$J'_2 = \frac{c_2}{kTv} (D_2^* - c_1 D_1^* - c_2 D_2^*) F = \frac{c_1 c_2}{kTv} (D_2^* - D_1^*) F \quad (2)$$

Возможно, под действием ИПД возникает эффект Киркендала и действуют два механизма массопереноса. Из уже выше отмеченных работ [24, 31] известно, что под влиянием силового поля, вызванного неоднородным перераспределением атомов внедрения, диффузионное перемещение атомов замещения происходит в одном направлении, но с разной скоростью.

$$J'_1 = -\frac{1}{v} \{ [c_2 D_1^* g_{11} + c_1 D_2^* g_{22}] \nabla c_1 + \frac{c_1 c_2}{c_0} [D_1^* g_{10} - D_2^* g_{20}] \nabla c_0 \} \quad (3)$$

Внешнее силовое поле вызывает некомпенсированный поток вакансий и, как следствие, эффект Киркендала.

Из литературных данных также следует, что ширина диффузионной зоны в условиях температурной диффузии увеличивается от степени деформации на 30-50% по сравнению с недеформируемым образцом [31, 33].

Кроме всего прочего, в бинарных сплавах коэффициент взаимной диффузии будет меняться с определённым максимумом, в зависимости от соотношения компонентов в сплаве [31]. Причиной смещения максимумов на кривых $\tilde{D}(c)$ по мере уменьшения атомного номера компонента в сторону большего содержания малоподвижного компонента можно объяснить следующим:

1. различием атомных радиусов,
2. в металлических системах, для которых характерна металлическая связь, силы связи между атомами определяются зарядом ионов и их электронной структурой, атомным объёмом и, в значительной мере, плотностью распределения электронов проводимости, т.е. в конечном

счете, числом последних, приходящихся на 1 атом сплава. При изменении состава сплава, в котором атомы разных химических компонентов сплава отдают в полосу проводимости неодинаковое число электронов, число последних на атом естественно будет меняться, вызывая изменение сил связи, а, следовательно, и диффузионных характеристик. Этот эффект сказывается как на коэффициенте самодиффузии, так и на термодинамическом множителе. Особенно сложен этот эффект у сплавов, содержащих переходные элементы, из-за наличия d-полосы (электроны которой участвуют в образовании металлической связи).

«Расплавление» упомянутых выше экстремумов на диффузионной кривой тем сильнее, чем больше величина $\Delta T_{пл}$ (разница температур плавления исходных компонентов) и тем меньше система отклоняется от идеального раствора. Кроме того, наличие максимумов на диффузионной кривой соответствует наличию минимумов на диаграмме плавкости соответствующих компонентов.

Здесь нужно отметить, что диффузионная подвижность атомов металлов в аморфной фазе больше, чем в кристаллической. А диффузионная подвижность атомов металлоидов в аморфной фазе меньше, чем в кристаллической [34].

Первые эксперименты в подтверждение нового механизма пластической деформации были выполнены микроскопическими методами: исследования дислокационных петель в металлических фольгах [35] и исследования окрестностей отпечатков индентора, где были обнаружены области свободные от дислокаций [36]. Применение метода микрокатодного люминесцентного анализа поверхностей, образованных при испытаниях микротвердости, привело к выводу о действии механической имплантации [37]. Количественные данные о ходе деформации во времени и изменениях запасенной энергии при действии сосредоточенной нагрузки были получены в самые последние годы [38, 39]. Применение нового импульсного метода нагружения («динамическая микротвердость») позволило четко выявить стадию деформации («вторая стадия»), на которой активационный объем для Al и Pb составил 10^{-29} м^3 , для аморфного сплава $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{35}\text{B}_{15}$ – 10^{-30} м^3 , то есть значения того же порядка, что и величина объема иона металла. На заключительной третьей стадии микроиндентирования для аморфного сплава величина активационного объема остается сопоставимой с величиной объема иона металла, но активационные объемы для Al и Pb возрастают в сотни раз, что характерно для дислокационного механизма массопереноса. На второй стадии микроиндентирования действуют моноатомный механизм. По оценкам авторов преобладающая доля энергии деформации при микроиндентировании (до 90% для Ge) связана с генерацией неравновесных точечных дефектов.

Таким образом, значительный деформационный массоперенос при низких температурах и больших нагружениях осуществляется путем генерации и движения междоузельных атомов. В случае совместной деформации разнородных тел, находящихся в диффузионном контакте

(т.е. тел образующих диффузионную пару), надо ожидать действия междоузельного механизма химической диффузии. Производство междоузельных атомов, краудионов и т.п. – ключевая функция пластической деформации в технологии механохимического синтеза.

Названные выше экспериментальные работы относились только к проблеме механизма пластичности. Специальные работы по массопереносу проводили для деформации при разных скоростях нагружений, вплоть до взрывных. Среди предположений о механизме «аномально быстрого» массопереноса одним из первых было предположение Л. Н. Ларикова [19] об участии междоузельных атомов.

С другой стороны, уже в конце 60-ых годов было признано, что при обычной (термической) активации «аномально высокие» значения коэффициентов диффузии могли быть обусловлены действием междоузельного механизма. Это характерно для диффузии металлов группы меди (а также последних металлов в рядах d-переходных элементов) в решетке элементов IV группы (Sn, Pb) и в решетке переходных d-металлов начала длинных периодов Таблицы Менделеева (Ti, Zr) [40], то есть для элементов с большими атомными радиусами и, соответственно, с большими межатомными расстояниями. При этом различие коэффициентов диффузии растворяющего элемента и самодиффузии растворителя может составить несколько порядков. В той или иной степени этот же механизм действует и в некоторых других системах, что проявляется в заметной асимметрии значений парциальных коэффициентов диффузии. Можно принять, что диффузия «легкоподвижного» компонента (например, Au и Ni) происходит по междоузельному механизму, а малоподвижного (например, La и Ti) – по вакансионному.

Некоторые металлы имеют определенную склонность к образованию «собственных» междоузельных атомов (за счет термической активации) или к тому, чтобы допускать в «свои» междоузлия «чужие» атомы. Если этот процесс состоялся и даже привел к уменьшению свободной энергии системы, то можно говорить об образовании твердого раствора внедрения. Так происходит, например, при затвердевании расплава Y – 20% Cu в условиях очень быстрого охлаждения [41]. Эта же система в обычных условиях служит примером очень высокой диффузионной подвижности атомов меди в решетке из практически неподвижных атомов иттрия. В аналогичной системе La – Au впервые наблюдалась твердофазная реакция аморфизации при нагреве пленочного композита до 5 – 80 °C. Другим примером системы с большой асимметрией парциальных коэффициентов диффузии является Ti – Ni (элемент начала и элемент конца ряда 3d-переходных металлов); меньшая асимметрия характерна для элементов того же ряда, но ближе расположенных друг к другу (для Ti – Fe, по видимому, она составляет 10, а для Ti – Cr по табличным данным [42], при 950 °C отношение парциальных коэффициентов равно 1,5).

Условия деформации порошков в высокоэнергетической шаровой мельнице – ударное нагружение, то есть большие напряжения и высокие скорости нагружения при температурах, близких к комнатным, соответствуют условиям, при которых, согласно гипотезе Инденбоба – Орлова, может действовать механизм пластической деформации с участием междоузельных атомов.

Высокая скорость диффузионных процессов при механохимическом синтезе может быть обеспечена только механизмом диффузии по междоузлиям, так как подвижность вакансий при низких температурах слишком мала. Таким образом, процесс механохимического синтеза подтверждает теорию Инденбоба – Орлова.

Характерным для диффузионных пар, в которых значительную роль играет диффузия по междоузлиям, является асимметрия парциальных коэффициентов диффузии. Преимущественная диффузия одного из компонентов («легкоподвижного») известна из табличных данных (для обычных условий исследования гетеродиффузии) и сохраняется или усиливается в условиях механохимического синтеза.

1.1.6 Явление аморфизации в процессе механоактивационного синтеза

Механоактивацию сначала использовали, чтобы разработать дисперсно-упрочненные композиты и жаропрочные сплавы, а теперь рассматривают как метод создания материалов с уникальными микроструктурами. Аналогично некоторым способам кристаллизации механоактивация представляет неравновесный метод. Получение материала может происходить при комнатной температуре, что дает преимущество перед высокотемпературным синтезом, в частности, при производстве интерметаллидов.

Одним из главных недостатков механоактивации является высокая склонность реагирующих веществ (порошков) к взаимодействию с воздушной средой (при помоле на воздухе), что приводит к значительным загрязнениям получаемых сплавов.

Можно сформулировать общий принцип образования аморфного состояния в металлических сплавах: для перехода в аморфное состояние необходимо создать исходное кристаллическое состояние с высокой свободной энергией, необходимой для преодоления энергетического барьера, отделяющего стабильную кристаллическую фазу от метастабильной аморфной фазы. Для получения такого состояния необходимо образование слоистой системы из двух различных металлов с отрицательной энергией смешения и введение дефектов в интерметаллид.

Получение аморфной фазы характерно для МХС и отражено во многих работах [42-47], поэтому стабильность сплавов полученных МХС, можно охарактеризовать стабильностью традиционных аморфных сплавов.

Материал, полученный технологией МХС, характеризуется высокой плотностью дислокаций. Из работы [34] известно, что если в кристалл вводить в беспорядке много дислокаций, то может возникнуть состояние, когда имеет место только ближний порядок, т.е. аморфное состояние. При этом возникающий ближний порядок сильно отличается от дальнего порядка.

Термическая стабильность аморфных сплавов и переход стабильной аморфной в своё метастабильное равновесное состояние протекает через ряд изменений композиционного и топологического порядка и уменьшений избыточного свободного объёма, который обычно составляет 0,5% [34].

Зависимость аморфизации от коэффициента диффузии тем больше, чем выше степень аморфизации. При аморфизации сплавов образуются структуры, имеющие ближний порядок того химического соединения, к которому был близок по составу сплав исходных закладываемых компонентов [34].

Пределом существования аморфной фазы является граница раздела между кристаллической и аморфной фазой, приблизительно составляющая 10\AA [34].

1.1.7 Представления о механизме механоактивации, взаимодействии компонентов и фазообразовании

В предположении одного из ведущих исследователей технологии механоактивационного синтеза А. Javaгу, определяющую роль в фазообразовании в ходе МА играет формирование контактных поверхностей между частицами, на поверхности которых и происходит реакция.

Наряду с этим предположением существует иное объяснение процессам, происходящим при МА: в условиях пластической деформации, сопровождающейся образованием межузельных атомов, следует ожидать межузельного механизма решеточной диффузии.

Многие авторы считают представление о заметной роли диффузии в массопереносе неосновательным для условий разрушительного непрерывного действия деформации и предлагают модель деформационного массопереноса, а в качестве основного процесса механического легирования – перемешивание сдвигом.

Подробнее остановимся на механизме фазообразования в процессе механоактивации или МХС. Из работ [12, 13, 32, 34, 48-58] известно, что за время МХС в двухкомпонентных и многокомпонентных системах могут образовываться как стабильные фазы, в том числе и интерметаллические соединения, так и метастабильные фазы (то есть те фазы, которые отсутствуют на равновесных диаграммах фазового равновесия).

Представления о механизмах образования как стабильных, так и метастабильных фаз в процессе МХС развивались прежде всего на основе анализа изменений дифракционных

спектров порошков исходных элементов и продуктов реакции. Если компоненты двухкомпонентной системы различаются по своей подвижности, то результаты фазового анализа позволяют определить их подвижность. В работе [50] проведён математический анализ с целью обоснования образования фаз путём внесения в диффузионное уравнение (учитывающее вакансионный механизм диффузии) дополнительных граничных условий. Такие граничные условия должны учитывать наличие стоков и источников вакансий, действующих в процессе холодной интенсивной пластической деформации (ИПД). Тем не менее, вопрос, касающийся практической стороны механизма образования фаз, остаётся открытым.

С целью объяснения этого механизма воспользуемся понятием «открытой системы» [50, 59]. Под «открытой системой» прежде всего мы понимаем такую систему, которая обменивается с внешней средой энергией и материей. В нашем случае, за счёт того, что система является открытой, в процессе МХС одновременно происходят несколько параллельных реакций: взаимодействие исходных компонентов друг с другом, взаимодействие исходных компонентов с продуктами реакции, а также взаимодействие продуктов реакции между собой. Причём продукты реакции в данном случае могут быть различны по своему химическому составу, который зависит от времени МХС, и, в первую очередь, от времени нахождения продуктов реакции в контакте между собой и исходными компонентами, так как за время таких контактов и происходит химическое взаимодействие компонентов и продуктов реакции. Продуктами реакции могут быть как кристаллические фазы равновесного и неравновесного состава (твёрдые растворы, химические соединения), так и аморфные фазы.

Образование стабильных соединений в процессе МХС (интерметаллические фазы), можно объяснить разностью атомных радиусов и эффектом Киркендала [24, 31]. Другими словами происходит диффузия атомов легкоподвижного компонента (с меньшим атомным радиусом) в кристаллическую решётку компонента с малоподвижными атомами (с большим атомным радиусом), при этом одни атомы могут диффундировать по междоузлиям, а другие по вакансиям. Тем самым возникают фазы на основе малоподвижного компонента.

Параллельно в процессе МХС идёт образование аморфной фазы, концентрация которой увеличивается под действием ИПД. Образование аморфной фазы может происходить как при обработке в шаровой мельнице смеси элементарных порошков, так и при обработке порошков интерметаллидов, полученных по металлургической технологии [16].

1.1.8 Устойчивость фазового состава и структуры материалов, полученных экстремальными методами

МХС представляет собой один из способов интенсивной пластической деформации (ИПД) и приводит к формированию ультрамелкозернистых неравновесных структур в

исследуемых материалах. Для этих структур характерно присутствие высоких плотностей решеточных, зернограницных и других дефектов, которые создают поля дальнедействующих упругих напряжений. В результате имеют место значительные атомные смещения из узлов идеальной кристаллической решетки, поэтому полученные ИПД наноструктуры обладают высокой запасённой энергией и являются метастабильными [60]. Поэтому вопрос об устойчивости этих структур к внешним воздействиям является важным.

1.1.8.1 Стабильность материалов, полученных экстремальными методами воздействия

Из ранее опубликованных работ [61, 62] известно, что рост зёрен в наноструктурных материалах, полученных ИПД, начинается уже при относительно низких температурах, близких к $0,4T_{пл}$ и даже ниже. Исследование природы такой низкой термостабильности, изучение эволюции структуры во время отжига позволяет лучше понять природу высоких внутренних упругих напряжений, их связь с решеточными дефектами и неравновесным состоянием границ зёрен, закономерности кристаллографической текстуры и другие структурные особенности ИПД материалов. Кроме этого, интерес вызывает наблюдение за разупорядочением и формированием пересыщенных твёрдых растворов во многих сплавах [60].

Влияние нагрева на эволюцию наноструктуры проводились на чистых металлах Cu [63], Co, Ni [64], Fe [65], промышленных сталях [66] и интерметаллидах [67]. В этих исследованиях были установлены температуры, соответствующие началу росту зёрен, обнаружено интенсивное развитие процессов возврата. Тем не менее, особенности процесса эволюции дефектной структуры при отжиге всё ещё изучены не достаточно [60].

Как было указано выше, за время отжига происходят процессы возврата (исчезновение дислокаций внутри зёрен), причём это происходит уже при комнатной температуре в течение одного месяца. Уже после одного месяца после ИПД плотность дислокаций в Ni уменьшилась с 10^{15} м^{-2} до 10^{13} м^{-2} . Повышение температуры приводит к полному исчезновению дислокаций, рекристаллизации и укрупнению зерен. Кроме того, при отжиге имеет место уменьшение коэрцитивной силы, изменение электросопротивления (начинает изменяться с ростом зёрен) и микротвёрдости.

Что касается интерметаллидов, то влияние нагрева здесь изучено на Ni_3Al , основной особенностью которого является то, что в узком интервале температур начинает восстанавливаться дальний порядок.

Подытоживая сказанное выше, отметим, что эволюция структуры при нагреве наноструктурных материалов имеет ряд общих закономерностей. Поэтому в литературе выделяется несколько стадий, которые могут перекрываться [60]:

1. Перераспределение и уменьшение числа дислокаций, существующих в зёрнах материала, подвергнутого ИПД,

2. Перераспределение дислокаций в неравновесных границах зёрен, образующихся при интенсивной деформации, что приводит к формированию большеугловых границ зёрен, имеющих узкую толщину, соизмеримую с размером атомов,

3. Одновременное уменьшение дальнедействующих полей напряжений и упругих искажений кристаллической решётки в результате структурного возврата неравновесных границ зёрен. При этом формируется поликристаллическая структура с очень маленьким размером зёрен. Стадии зародышеобразования отсутствуют. Обычно на этой стадии не наблюдается миграция границ зёрен и механизм соответствует рекристаллизации *in situ*. В случае же, если некоторые границы зёрен претерпевают возврат быстрее, чем другие, и способны мигрировать за счёт соседних зёрен, механизм соответствует обычной рекристаллизации.

4. Укрупнение зёрен при нагреве. Если после возврата в структуре остаются отдельные неравновесные границы зёрен, то в процессе рекристаллизации возможен аномальный рост зёрен.

Температуры, при которых происходят те или иные процессы эволюции структуры, зависят от нескольких факторов:

- природы исследуемого материала и его химического состава (основных элементов и особенно легирующих добавок и включений, которые могут значительно задержать эволюцию).

- метода и параметров интенсивной деформации (РКУ - прессование, кручение или комбинация процессов), влияющих на структуру, формирующуюся сразу после деформации, и через нее на последовательность процессов, протекающих при последующем отжиге.

В сплавах и интерметаллидах, вдобавок к изменениям к дефектной структуре, наблюдаются дополнительные явления, связанные с перераспределением атомов различных химических элементов. Причиной перераспределения атомов, приводящей к разупорядочению и фазовым превращениям, является ИПД. Во время отжига наблюдается тенденция к переходу материала в равновесное состояние. При этом могут происходить:

- локальные атомные перестройки, которые наблюдаются в случае упорядочения дальнего порядка в деформированных интерметаллидах (в случае упорядочения ближнего порядка к настоящему времени таких исследований проведено не было);

- перемещение атомов на большие расстояния, что необходимо для фазовых превращений, таких как выделение включений и коалесценция второй фазы в твёрдом растворе, который оказался пересыщенным в результате интенсивной деформации (место в последовательности структурной эволюции, где происходят эти явления, связано с перераспределением атомов и зависит от конкретного сплава).

До настоящего времени взаимное влияние этих двух механизмов эволюции структуры (изменение дефектной структуры кристаллической решётки и изменения распределения атомов разных химических элементов) в ходе отжига деформированных сплавов и интерметаллидов изучено не достаточно.

При сравнении стабильности порошков, полученных ИПД кручением и РКУ прессованием с порошками, полученными МХС, в работе [60] показано, что стабильность у порошков, полученных МХС выше, чем у порошков после ИПД, предположительно за счёт загрязнения кислородом, водородом и азотом из воздуха.

Короткий отжиг не приводит к заметному росту зёрен, однако ведёт к возврату дефектной структуры их границ, выраженному в резком уменьшении внутренних напряжений. Поэтому на прочность влияет не только размер зерна, но и дефектная структура [60].

Высокие пластические свойства материалов, полученных интенсивной пластической деформацией (ИПД) можно объяснить механизмом изгиба дислокаций (принятые дислокациями формы полуокружности), который начинает действовать после увеличения дислокационной плотности. Увеличение внутренних напряжений влияет на процесс образования дислокаций, препятствуя выгибанию, и, таким образом, увеличивая величину приложенных напряжений, необходимых для продолжения деформации. В то же время увеличение внутреннего гидростатического давления при растяжении активизирует зернограницную диффузию и способствует протеканию процессов возврата [60].

В работах других авторов [68] представлено влияние МХС на изменения определённых свойств, конкретно речь идёт о том, что у активированных систем заметное химическое взаимодействие начинается при более низких температурах. Максимум скорости тепловыделения смещён в область низких температур. Превращение запасённой избыточной энергии в тепловую ещё больше интенсифицирует химическое превращение и увеличивает скорость реакции.

1.1.8.2 Термическая устойчивость аморфных фаз

При отжиге аморфных сплавов ниже температуры кристаллизации металл переходит в более стабильное аморфное состояние. При этом происходит возникновение новых аморфных конфигураций, повышается плотность из-за структурной релаксации механических и магнитных свойств, происходит перегруппировка атомов [34].

При релаксации (отжиге ниже температуры кристаллизации) смещение составляет всего лишь около 0.1 от среднего межатомного расстояния. С увеличением времени или температуры отжига происходит фазовое расслоение аморфной фазы (кристаллизация) [34].

Превращения, происходящие при нагреве аморфных сплавов, можно разделить на:

1. Структурную релаксацию,
2. Кристаллизацию.

В процессе структурной релаксации происходят следующие изменения:

- а) значительное уменьшение свободных промежутков в структуре,
- б) геометрический (топологический) ближний порядок,
- в) химический ближний порядок

В процессе кристаллизации возникают кристаллические кластеры и происходит фазовое расслоение. Энергия активации выделения кристаллов в аморфной фазе 145-250 кДж/моль.

Охрупчивание аморфных сплавов на железной основе при повышении температуры происходит при наличии в сплавах металлоидов (B, Si, P) за счёт образования в аморфной фазе зародышей с ОЦК структурой. Содержание областей с ГЦК и ГП структурой повышает пластичность [34].

Следует отметить, что элементы, стоящие правее Fe в периодической таблице Менделеева, понижают температуру кристаллизации, снижают силы межатомной связи и повышают коэффициент диффузии. Элементы, стоящие левее Fe в периодической таблице Менделеева, действуют наоборот [34].

Температура кристаллизации сильно зависит от среднего числа внешних электронов, которое определяет связь между атомами в сплаве. Если путём легирования ввести вакантные состояния, которые увеличивают концентрацию s и d электронов, дающих вклад в связь атомов металлов, температура кристаллизации увеличится. При этом происходит увеличение связи между атомами металла и металлоидами [34].

Таким образом, нагрев аморфных металлов за счёт протекания процессов релаксации приводит к уменьшению объёма и к возникновению топологического и химического ближнего порядка. Происходит расслоение и выпадение кристаллов, структурная релаксация (диффузия на короткие расстояния – 0.5 эВ), фазовые расслоения и выделение кристаллов (диффузия на большие расстояния – 1 эВ). При нагреве частично устраняются локальные напряжения, происходит изменение физических и механических свойств.

1.1.9 Консолидация порошков сплавов, полученных механохимическим синтезом

Проблема компактирования порошков, полученных механохимическим синтезом, является особенно важной технологической задачей. Её решение позволит получать объёмные и массивные полуфабрикаты или изделия в объёмном наноструктурном состоянии. Особенно это важно для сплавов - накопителей водорода, которые в компактном виде обладают более высоким комплексом водородсорбционных свойств.

Сочетание механохимического синтеза и процесса консолидации порошка с целью получения объёмных компактов даст возможность более глубокого измерения приобретённых в ходе механохимического синтеза физических, механических и химических свойств.

Способ изготовления образцов путём компактирования должен сохранять уровень упрочнения (включая максимальный) и соответствующее фазовое и структурное состояние (в частности, наноструктурное), что возможно при минимальных допустимых деформационных статических нагрузениях и минимальных термических воздействиях.

1.1.9.1 Взаимодействие металлов в твёрдом состоянии под действием приложенной нагрузки

Соединение металлов в твёрдом состоянии - один из широко используемых на сегодняшний день способов получения неразъёмных соединений без потери свойств соединяемых материалов, которое могло бы произойти в случае сварки плавлением. При таком способе соединения порошков сплавов, полученных МХС, ключевые параметры процесса схватывания (температура, давление и т.п.) могут быть снижены за счет энергии, полученной в ходе МХС, а также сохранены свойства материала и достигнутое в ходе МХС наноструктурное или аморфное состояние.

Анализ процесса образования соединения по отдельным стадиям открывает широкие перспективы для кинетических исследований и построения моделей, предназначенных для энергетических оценок, и, в конечном итоге, для лучшего понимания природы процесса и целенаправленного управления им путём определения параметров режима и обоснованной технологии сварки.

Практика соединений металлов в твёрдом состоянии, в особенности разноимённых металлов, опровергает определяющее значение гетеродиффузии в процессе фазообразования. Согласно гипотезе А.П. Семёнова непосредственный контакт соединяемых материалов, при котором расстояние между атомами соединяемых поверхностей имеет порядок параметра кристаллической решётки, ещё не достаточен для проявления схватывания. Автор гипотезы считает, что «... способность к схватыванию поликристаллического металла способствует его определённому состоянию. Для проявления схватывания необходимо, чтобы энергия атомов, находящихся в контакте объёмов металла, поднялась выше какого-то, определённого для данного металла, уровня, который можно назвать «энергетическим порогом» схватывания». При этом «... между поверхностями образуются металлические связи и поверхность раздела двух соприкасающихся объёмов металла исчезает» [69-71].

В указанной выше гипотезе А.П. Семёнов, основываясь на теории абсолютных скоростей реакции и пользуясь понятием активированного состояния и активированного

комплекса, впервые предложил рассматривать процесс образования соединения в энергетическом аспекте.

Важной для понимания природы образования соединения между материалами в твёрдой фазе является монография Ю.Л. Красулина [72]. В этой работе показано, что процесс образования соединения при любых способах сварки без расплавления следует рассматривать как процесс, состоящий из трех основных стадий:

1. Образование физического контакта, т.е. сближение атомов соединяемых материалов за счёт пластической деформации на расстоянии, при котором возникает физическое взаимодействие, обусловленное силами Ван-дер-Ваальса, или на расстоянии, при котором возможно слабое химическое взаимодействие. При этом происходит активирование контактной поверхности пластически деформируемого материала за счёт выхода дислокаций. Это создаёт условия для образования слабых химических связей.

2. Активация контактных поверхностей (образование активированных центров). При сварке разнородных материалов на этой стадии происходит образование активных центров на поверхности более твёрдого из соединяемых материалов, например полупроводника или керамики. Наличие этого периода и его длительность обусловлены особенностью пластической деформации более твёрдого материала. При сварке однородных металлов первая и вторая стадия практически сливаются в одну, так как активация обеих контактных поверхностей начинается уже в процессе их сближения при смятии отдельных микровыступов за счёт совместной пластической деформации.

3. Объёмное взаимодействие. Эта стадия наступает с момента образования активных центров на соединяемых поверхностях. В течение этой стадии происходит развитие взаимодействия соединяемых материалов с образованием прочных химических (в частном случае металлических) связей в плоскости контакта, так и в объёме зоны контакта. Этот процесс протекает на активных центрах, представляющих собой в частном случае дислокации с полем напряжения. В плоскости контакта он заканчивается слиянием дискретных очагов взаимодействия, а в объёме – релаксацией напряжений (в той степени, которая необходима для сохранения образовавшихся связей). Однако для обеспечения прочности соединения часто необходимо дальнейшее развитие релаксационных процессов типа рекристаллизации, а иногда и гетеродиффузии.

Согласно работе [70] главная особенность процесса образования физического контакта при соединении в твёрдой фазе состоит в том, что при деформации элементарных микровыступов на контактных поверхностях происходит непрерывное уменьшение контактного напряжения P_K (отношение усилия сжатия к фактической площади контакта) при постоянном напряжении P_P (отношение усилия сжатия к номинальной площади контакта), т.е. $P_P \leq P_K \leq P_\infty$, где P_∞ величина, которую можно условно принять равной ∞ .

Модель образования физического контакта будет описывать процесс в том случае, если при её построении учтён механизм пластической деформации, и в соответствии с ним определён вид зависимости между скоростью деформации $\dot{\epsilon}$ и параметрами режима сварки (температура T , давление P , длительность t).

Величина деформации определяется общим числом скользящих дислокаций ρ' и средним диаметром плоскости сдвига в кристалле L' [70].

$$\epsilon = b\rho'L' \quad (4)$$

Эта модель относится к стадии лёгкого скольжения когда значительная часть дислокаций удерживается барьерами.

На следующей стадии образуется значительное число дислокаций Ломер – Котрелла (в результате роста пластической деформации), которое определяет длину пробега дислокаций.

С ростом деформации уменьшаются расстояния, проходимые дислокациями, а также происходит накопление перед барьерами хаотически расположенных групп дислокаций, в дополнение ко всему предотвращается обратное скольжение дислокаций (при изменении значительной нагрузки или её уменьшении).

Таким образом, на данной стадии происходит построение определённым образом расположенных дислокаций, причём этот процесс не зависит от температуры и скорости деформации.

Процессы, обуславливающие деформационное разупрочнение и динамический отдых в Г.Ц.К. металлах, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Энергия активации должна существенно зависеть от напряжения,
2. Энергия активации должна быть мала для металла с высокой энергией дефектов упаковки и велика для металлов с низкой энергией дефектов упаковки.

Процесс, удовлетворяющий этим требованиям – поперечное скольжение винтовых и краевых дислокаций. Поперечное скольжение может происходить при любых температурах, если кристаллы способны не разрушаясь противостоять высоким напряжениям.

При образовании контакта происходят такие процессы как динамический отдых (поперечное скольжение дислокаций), статический отдых (переползание дислокаций, характерно для высоких температур).

При температуре выше $0,5 T_{пл}$ энергия активации ползучести не зависит от уровня приложенных напряжений.

При постоянном напряжении скорость деформации в зависимости от времени на стадии установившейся ползучести описывается [70]:

$$\dot{\varepsilon} = A t^{-n} \quad (5)$$

где A – коэффициент, зависящий от температуры и приложенного напряжения

n – показатель, который принимает значения от 0 до 2

Таким образом, схватывание различных материалов происходит за счёт ползучести (поперечного скольжения и переползания дислокаций с поверхности одного материала в поверхность другого) после интенсивной пластической деформации этих материалов.

В процесс образования физического контакта происходит пластическая активная деформация и деформация, определяемая процессом ползучести микронеровностей при непрерывно уменьшающемся напряжении. Развитие физического контакта обусловлено подвижностью дислокаций [70].

Схватывание происходит между приповерхностными слоями. Кинетика роста прочности соединения будет отражать кинетику активации и схватывания контактных поверхностей только после того, как физический контакт полностью образовался и в дальнейшем может происходить процесс активации и схватывания. При схватывании идёт образование межатомных связей [70].

Аномальная пластичность поверхностных слоёв обусловлена более лёгким образованием и движением дислокаций в поверхностных слоях (большей скоростью движения дислокаций, их плотностью и меньшим уровнем критичности напряжений сдвига при которых источник начинает генерировать петли) [70].

В качестве примеров соединения материалов в твёрдой фазе приведём следующие [70]:

1. Соединение керамики с металлами. Использовались керамики $ZrO-TiO_2$, $Al_2O_3-SiC-Si$, в качестве металла использовали ВТ1-1 и нихром Х20Н80. Сварку проводили в вакууме, основными параметрами являлись давление, время, степень вакуума.

В процессе сдавливания происходит активация всей контактной поверхности. Для более высокого уровня сцепления в качестве прокладки использовали чистый никель, нанесённый на металл химическим способом. Скорость ползучести Ni выше, чем у Ti и намного превышает скорость ползучести нихрома, что облегчает образование связей между контактными поверхностями [70].

2. Получение сотовых конструкций сваркой давлением с подогревом, при которых обеспечивается качественное соединение обшивки с сотовым блоком без потери устойчивости элементов последнего. В качестве обшивки использовался сплав ОТ4, а в качестве сотового блока сплав ВТ15.

При сварке с подогревом материал в зоне соединения подвергался более интенсивной пластической деформации, что приводило к развитию деформационного упрочнения материала

в приконтактной зоне, а затем сдавливаю с подогревом. Вследствие высокой активности Ti и предупреждении взаимодействия его с кислородом воздуха [70] процесс сварки осуществляли в вакууме.

В качестве сдавливания применяют как прессование, так и прокатку.

В работе [73] показано, что предварительная активация поверхностных слоёв металла приводит к лучшему схватыванию его поверхностных слоёв с оксидами. Значительную роль при этом играют точечные дефекты, увеличение количества которых приводит к лучшей адгезии оксидов. Соединение активированного металла с оксидами происходит методом прессования.

1.1.9.2 Консолидация порошковых материалов прессованием с подогревом

Основным способом консолидации порошковых материалов является прессование порошков с последующим их спеканием. Данный способ получения объёмных образцов из порошков сплавов, полученных МХС, может быть одним из оптимальных способов, т.к. наряду с консолидацией порошинок при спекании происходят диффузионные процессы.

Движущей силой происходящих диффузионных процессов является разность (градиент) концентрации вакансий между различными по расположению в объёме порошкового тела поверхностями и между поверхностями разной кривизны. Возникающий градиент концентраций между границами зерен, находящихся под разными по величине или знаку напряжениями, представляет собой движущую силу механизма переноса вещества, связанного с процессом диффузионной ползучести [74].

С увеличением дисперсности порошка и дефектности кристаллической решётки вещества и его частиц температура спекания уменьшается, т.к. уменьшается температура плавления. Интенсивное измельчение частиц увеличивает их суммарную поверхность, повышая запас избыточной энергии порошка, усиливает действие капиллярных сил с возрастанием кривизны поверхности частиц и приводит к большой дефектности кристаллической решётки. Температура плавления снижается в связи с изменением колебательного спектра атомов, при размере частиц 10 нм примерно 30% атомов находится на поверхности частиц, что нарушает симметрию в расположении сил и масс по сравнению с объёмом частиц. В связи с этим фактом, с увеличением дисперсности порошка процесс спекания формовок из него ускоряется, а механические и электрические свойства растут [74].

Под действием интенсивной пластической деформации порошков систем Fe-Ti и Ni-Ti (или малоподвижный компонент – высокоподвижный компонент) в высокоподвижном компоненте накапливается большая концентрация вакансий (на поверхности частицы). При

прессовании и подогреве из-за разницы концентрации вакансий происходит поверхностная диффузия.

Таким образом, можно предположить, что в процессе прессования порошков сплавов непосредственно сразу после операции МХС (в момент нахождения их в активном состоянии, о чем говорилось в предыдущем разделе) на поверхности порошинок начинают действовать процессы ползучести. Другими словами происходит диффузионная транспортировка вещества с поверхности одной порошинки в поверхность другой порошинки за счёт высокой концентрации точечных дефектов, образованных вследствие движения образующихся в процессе ИПД дислокаций, т.е. происходит поверхностная диффузия. Об образовании в процессе МХС огромного количества дислокаций говорилось во многих работах [27, 75]. Незначительное повышение температуры может привести к ускорению такого процесса и при этом практически не влияет на тонкую структуру в объёме зерна. Происходит схватывание именно приконтактных зон отдельных порошинок. За время вылёживания порошков сплавов, полученных МХС, происходят процессы возврата и полигонизации (дефектов на поверхности порошинок становится меньше). Кроме всего прочего, при вылёживании на воздухе происходит реакция поверхностного слоя порошинок с составляющими воздушной смеси (кислородом или азотом). Всё это приводит к уменьшению интенсивности диффузионных процессов в контактных площадках при прессовании, а, следовательно, и к снижению величины схватывания.

1.1.10 Процессы, происходящие в шаровых высокоэнергетических планетарных центробежных мельницах

В процессе механохимического синтеза (МХС) двухкомпонентных смесей порошков тепловая активация происходит при относительно низких температурах и характеризуется высоким коэффициентом диффузии. Это происходит вследствие того, что материал в процессе МХС находится в «активированном состоянии», которое характеризуется возбужденным состоянием диффузионной пары.

Упрочнение в результате интенсивной низкотемпературной пластической деформации (ИПД) в ходе МХС при обработке смеси порошков (двухкомпонентной системы) в шаровой планетарной мельнице связано с высокой дисперсностью и процессами легирования.

Основная структурная особенность, как главный фактор упрочнения, т.е. собственно образование сплава, состоит в образовании дефектной структуры (дислокаций, их группировок и точечных дефектов). В работах Панина и его сотрудников [76] было введено представление об образовании сильно возбужденного состояния как фактора повышения свойств. Это состояние связывается с возбуждением как атомной, так и электронной подсистем материала.

Возбужденное состояние характеризуется особенно высокой диффузионной подвижностью атомов, которая обуславливается как тепловой, так и деформационной активацией. Другие проявления активированного состояния состоят в образовании устойчивых связей между группами атомов, которые обусловлены химическим взаимодействием, то есть реакциями образования группировок атомов компонентов Ti и Ni, Ti и Fe и т.д.

В работе [77] представлена информация о влиянии возбуждённого состояния на образование стабильных и метастабильных фаз, диссипативных структур («вакансионные» пары, атомвакансионные состояния), а также аномальный массоперенос.

Процессы, происходящие в системах при возбуждающем воздействии происходят благодаря возбуждению электронов, которые за счёт своей повышенной энергии начинают толкать ядра, сообщая им дополнительную скорость. Кроме того, возбуждённые электроны, реагируя между собой в кристаллической решётке, способствуют смещению атомов из своего нормального положения равновесия, увеличивая амплитуду их колебаний. Само возбуждение электронов (повышение их энергии) происходит благодаря увеличению числа степеней их свобод. Аналогичные результаты представлены в работах [78, 79], в которых также говорится о возбуждённых состояниях электронов и увеличении периода колебаний вокруг своего положения равновесия. В связи с этим, можно полагать, что массоперенос по межузельному механизму в данном случае будет облегчен.

В работе [80] говорится о микроструктуре нанокристаллических материалов, полученных в неравновесных условиях (одним из таких способов является МХС). Такие материалы обладают уникальными физическими свойствами (большая магнитная анизотропия в атомно-неупорядоченном состоянии). В работе проводится попытка объяснить приобретённые уникальные свойства нанокристаллического материала его неравновесным состоянием и возбуждением электронной и атомной подсистемы.

Нанокристаллический материал можно рассматривать как материал с большим количеством дефектов, поэтому атомная структура наночастиц не всегда может быть описана в рамках классической кристаллографии.

Формирование нанокристаллических плёнок происходит в неравновесных условиях, поэтому возникает множество дефектов (внедрения, примесные атомы, дисклинации). В результате, в плёнке формируются большие внутренние напряжения и создаются условия для магнитострикционных эффектов.

В этой же работе [80] применяется понятие о возбуждённых атомах. Согласно этой модели, энергия активации равна работе смещения атомов на критическое расстояние и составляет величину, близкую к теплоте плавления. Энергия, заключённая в возбуждённом объёме вещества, может максимально повышать теплоту стеклования примерно в 32 раза.

В работе [80] делается вывод о существовании возбуждённых атомов в объёме, близком к Берналловскому, то есть 25-30% от общего объема вещества. Эти возбуждённые атомы представляют собой неравновесное состояние вещества, они же и являются причинами скачкообразного изменения свойств материала.

В работе [81] говорится о том, что в процессе ИПД может возникать такое пространственное расположение атомов в решётке, которое облегчает диффузию атомов водорода (его загрузку и выгрузку) за счёт определённого распределения электронной плотности кристаллической решётки. Незначительное изменение расположения атомов кристаллической решётки может привести к резкому изменению свойств материала и снижению коэффициента диффузии.

Основными исследуемыми материалами были квазикристаллы TiZrNi, TiZrHf, TiZrFe, TiZrCu. На данных материалах исследовалось распределение заряда атомов водорода и атомов металла при различных соотношениях Н/М (число абсорбированных атомов водорода Н к числу атомов металла М).

Наряду с изменением атомной и электронной структуры в получаемых ИПД нанокристаллических материалах происходит изменение целого ряда других характеристик, например изменение Дебаевской частоты и температуры от размеров структуры. Чем меньше структурные составляющие, тем больше Дебаевская частота колебаний и температура Дебая [60, 82].

В работах [30, 82, 83] было рассмотрено изменение таких характеристик как микродеформация решётки, размер блоков, накопленная энтальпия, намагниченность насыщения от времени МХС. Как и предполагается, размер блоков от времени МХС уменьшается, а микродеформация решётки растёт. Накопленная энтальпия меняется не однозначно - в процессе МХС её значения увеличиваются, но затем, при продолжении помола, падают. Таким образом, на кривой изменения энтальпии можно наблюдать максимум.

Исходя из представленных данных на изменение свойств материала, полученного ИПД, влияет не только уменьшение размеров его структурных составляющих, но и возбуждение электронной и атомной подструктуры.

1.1.10.1 Физика и механика механоактивационных процессов

Центральным событием, которое определяет микроскопическую деформацию, сварку, и характер перелома является соприкосновение шариков и порошка. На эти столкновения, в свою очередь, влияют макроскопические параметры, которые отличаются для различных типов мельниц. Для выяснения процессов, происходящих при механохимическом синтезе, проводят компьютерное моделирование. Это моделирование делят на два широких класса: локальное

моделирование и глобальное моделирование. Глобальное моделирование рассматривает характеристики определенных приборов и их воздействие. Локальное моделирование рассматривает события столкновения "шар - порошок - шар". Моделирование локального события рассмотрено на нескольких уровнях сложности. Важная переменная, которую трудно измерить - локальная температура порошков в процессе столкновения.

Во время удара шаров происходит быстрый локальный разогрев области у поверхности шара. С помощью компьютерного моделирования был проведен анализ характера движения шаров и определены зависимости интенсивности подвода механической энергии и средней температуры в реакторе планетарного активатора АГО-2У от различных условий проведения процесса. Показано, что интенсивность подвода энергии и температура в реакторе зависят от степени его заполнения шарами. При достижении степени заполнения $\sim 55\%$ происходит резкое падение интенсивности подвода энергии и температуры, что связано с изменением характера движения шаров: переходом от движения шаров скоплением к эффекту их "растекания" по стенке реактора. Варьируя степень заполнения реактора шарами можно менять характер воздействия на материал от истирания до ударной деформации [84]. График зависимости температуры от коэффициента заполнения представлена на рисунке 3.

При малых коэффициентах заполнения (до $\sim 0,3$) температура шаров значительно выше, чем при больших ($> 0,5$), а стационарное значение температуры шаров достигается за время ~ 1 мин [14]. Полученные результаты позволяют выбирать оптимальные режимы механоактивационной обработки с учетом специфики конкретных задач.

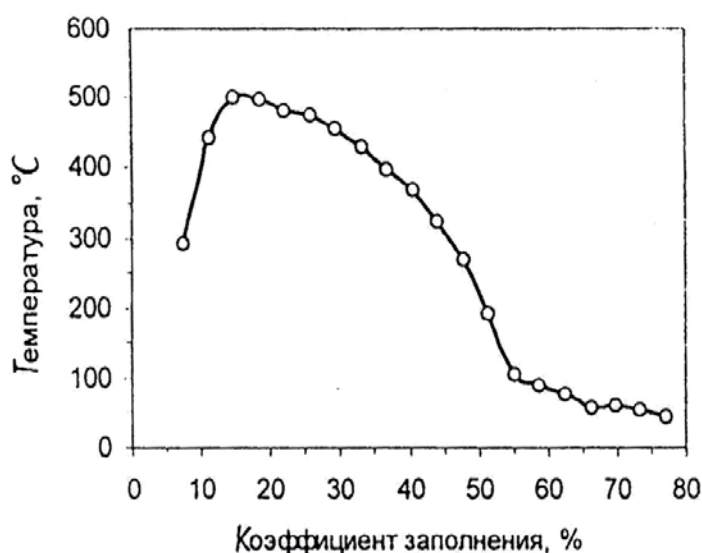


Рисунок 3 – Зависимость температуры от коэффициента заполнения барабана [84]

1.1.11 Проблемы экспериментальной и расчётной оценки температуры в механо-реакторах при механохимическом синтезе

При оценке температуры при МХС разделяют фоновую (общую) температуру и локальные температуры [85, 86]. Фоновая температура МХС представляет собой среднюю температуру контейнера, мелющих тел и обрабатываемого материала. Данный параметр экспоненциально возрастает в процессе обработки и выходит на постоянное значение, которое характеризует стационарный тепловой режим МХС [85]. Локальные импульсы температур возникают в площадках контакта мелющих тел между собой и стенками контейнера и имеют малую продолжительность порядка $\sim 10^{-3}$ с. Фоновая и локальные температуры МХС определяются кинетической энергией мелющих тел и возможными экзо- и эндотермическими реакциями в процессе обработки [86].

1.1.11.1 Экспериментальная оценка температуры при механохимическом синтезе

Осуществлять прямую экспериментальную оценку локальных температур в объеме высокотемпературной зоны в течение $\sim 10^{-3}$ с крайне затруднительно, поэтому данный параметр оценивают по изменениям структуры частиц порошка в процессе обработки [86]. Например, в работе [87] при обработке закаленной стали Fe-1,2%С по соотношению мартенсита и цементита было показано, что локальные температуры достигали ~ 300 °С. Похожим образом, при обработке Sb и сплавов Ga-Sb на основе формирования фазы Sb_2O_3 было рассчитано, что локальные температуры при МХС достигали ~ 570 °С [88, 89]. На основе образования (Al) при МХС бомита и гибента предполагалось, что локальные температуры достигали по меньшей мере 1000 °С [90, 91]. Однако, как правило, определенные таким образом локальные температуры находятся в интервале от 180 до 590 °С [86]. Такие оценки характеризуются относительно невысокой точностью, поэтому больший интерес представляет экспериментальная оценка фоновой температуры при МХС.

Оценка фоновой температуры при МХС является достаточно сложной экспериментальной задачей. Один из наиболее распространенных методов состоит в измерении температуры внешней поверхности контейнера с помощью термопары или беспроводного датчика [86]. В настоящее время довольно распространены механоактиваторы со встроенными датчиками температуры, которые помещаются на стенке рабочего контейнера и позволяют фиксировать изменения температуры в процессе обработки. Основной недостаток данного метода состоит в том, что температура внешней стенки контейнера существенно отличается от температуры мелющих тел и обрабатываемого материала. В работе [85] отмечается, что современные мельницы имеют довольно высокую интенсивность, и мощность внутри контейнера может превышать 1 Вт/см^3 . В таких условиях элементарные расчеты показывают, что даже для контейнеров с относительно небольшим объемом $\sim 200 \text{ см}^3$, площадью стенок $\sim 100 \text{ см}^2$ и толщиной стенок $\sim 5 \text{ мм}$ на стационарном тепловом режиме МХС разница температур

между внутренней и внешней стенкой контейнера может достигать нескольких сот градусов. Следовательно, если поток тепла из контейнера приводит к столь существенным градиентам температуры даже в компактной металлической стенке контейнера, разница температур между стенкой и мелющими телами, которые лишь периодически соударяются со стенкой контейнера, а также между стенкой и обрабатываемым материалом может быть существенно выше [85]. Следовательно, температура внешней стенки контейнера позволяет приблизительно оценить фоновую температуру при МХС.

Известно достаточно большое число работ, в которых фоновую температуру при МХС оценивали данным способом [92-97]. Так, температура внешней стенки контейнера вибрационной мельницы качания “SPEX 8000” при обработке Ni-Zr [93] и Al-Mg [94] и пустом контейнере [92] составили 180, 120 и 50 °С соответственно. Следовательно, фоновая температура при МХС значительно зависит от режима загрузки рабочего контейнера. При этом разные типы механоактиваторов характеризуются существенно отличающимися фоновыми температурами обработки. В целом, более высокие температуры в пределах 120-200 °С, наблюдались при обработке в вибрационных мельницах качания “SPEX 8000” [93, 94], атриторах [95, 96] и высокоэнергетической шаровой мельнице [97]. Таким образом, по данным измерений внешней стенки контейнера фоновая температура при МХС находится в интервале 80-200 °С и существенно зависит от типа механоактиватора, режима загрузки контейнера мелющими телами и свойств обрабатываемого материала.

В работе [98] был осуществлен метод прямого измерения фоновой температуры при МХС по температуре газовой атмосферы внутри контейнера путем вмонтирования датчика температуры в крышку контейнера планетарной мельницы, в место, недоступное для удара шара. Датчик был снабжен радиопередатчиком для передачи показаний к компьютеру для расшифровки и записи показаний. Однако в данном случае фиксировалась температура газовой среды, которая не полностью характеризует разогрев обрабатываемого материала. Так, основным механизмом разогрева в процессе МХС является теплопередача при столкновениях мелющих тел, которая протекает на 3-4 порядка быстрее, чем теплообмен через газовую среду [99].

В работе [100] фоновую температуру при МХС оценивали по температурам плавления реперных веществ. Вещество с известной температурой плавления помещалось в специальную гильзу, закрываемую с торцов двумя винтами, которая загружалась в контейнер и участвовала в процессе МХС в качестве мелющего тела и, соответственно, имела температуру, равную температуре обрабатываемого материала. По тому, произошло ли плавление реперного вещества, судили о фоновой температуре. В качестве реперных веществ использовали нафталин, сплав Вуда, сплав $\text{Cd}_{32.3}\text{Sn}_{67.7}$, олово, свинец, цинк (Табл. 1). Однако в работе [100] гильза с реперными телами имела форму, отличную от остальных мелющих тел, и, вероятно,

нарушала обычный характер движения мелющих. Следовательно, использование метода реперных тел для оценки фоновой температуры затрудняется необходимостью использования гильзы массой и размером, одинаковой с применяемыми мелющими телами.

Таблица 1 – Температуры плавления реперных веществ

Реперное вещество	нафталин	сплав Вуда	сплав $\text{Cd}_{32.3}\text{Sn}_{67.7}$	Sn	Pb	Zn
Тпл	80,8°C	115°C	177°C	232°C	327°C	419°C

В работе [85, 100] фоновую температуру при МХС в планетарной мельнице с водным охлаждением с шаровой загрузкой определяли методом калориметрии. Для этого сначала в процессе обработки по разнице температур входящей и выходящей охлаждающей жидкости, оценивали температуру внешних стенок контейнера, а затем, зная поток воды, оценивали мощность, рассеиваемую в процессе обработки. Исходя из геометрических параметров контейнера и теплопроводности его стенок, оценивали градиент температур в стенке контейнера и его теплосодержание. После этого МХС останавливали и помещали контейнеры в калориметр. Для того, чтобы теплосодержание контейнера не успевало значительно измениться, промежуток времени между остановкой МХС и помещением в калориметр не превышал 30 с. Далее, из значения теплосодержания шаров и контейнера вычитали теплосодержание контейнера и определяли температуру шаров, которая составляла ~150-700 °С, в зависимости от радиуса шаров, количества обрабатываемого материала, скорости вращения водила, а также газовой атмосферы.

Преимуществом данной методики является возможность оценки фоновой температуры по температуре мелющих тел, которая в наибольшей степени позволяет оценить температуру обрабатываемого материала в процессе обработки. Однако недостатком методики эксперимента, предложенной в работе [100, 101] является трудность точной оценки теплосодержания контейнера по разнице температур входящей и выходящей охлаждающей жидкости, которая при мощном водном охлаждении может составлять десятые и сотые доли градуса. Для повышения точности оценки фоновой температуры данным методом, теплосодержание мелющих тел следует непосредственно рассчитывать по теплосодержанию заполненного контейнера на основе предварительной калибровки или проводить прямые измерения теплосодержания мелющих тел.

Среди описанных в литературе способов измерения фоновой температуры МХС наибольшей точностью и простотой характеризуется калориметрический метод.

1.1.11.2 Расчетная оценка температуры в механореакторе

Сложность экспериментальной оценки фоновой и локальной температуры при МХС способствовала развитию расчетных методик оценки данных параметров. В случае локальной температуры МХС расчет является основным методом оценки данного параметра [102-106]. Так, в работе [104] локальную температуру при столкновении 2 шаров рассчитывали по формуле:

$$\Delta T = F \cdot (\Delta t / \pi \cdot K_0 \cdot \rho_p \cdot c_p), \quad (6)$$

где ΔT -прирост температуры возникающей при столкновении двух шаров;

F -тепловой поток рассеянный тепловой поток через площадь контакта,

$$F = \sigma_n \cdot v_r, \quad (7)$$

где σ_n -нормальное напряжение шара,

$$\sigma_n \cong \rho_b \cdot v_r \cdot v_s, \quad (8)$$

где ρ_b -плотность материала шаров;

v_r -скорость сближения двух шаров;

v_s -скорость звука в материале шаров;

Δt -время контакта,

$$\Delta t \cong 2 \cdot d / v_s, \quad (9)$$

где d -диаметр шара;

K_0 -теплопроводность оцениваемая по закону Видерман-Франца;

ρ_p -плотность порошка покрывающего шары;

c_p -удельная теплоемкость порошка.

На основе данных расчетов локальная температура при МХС сплавов систем Ni-Nb и Ni-Ti составляла в зависимости от режима обработки от 30 до 350 К.

Расчетные оценки фоновой температуры характеризуются большей точностью и могут быть с большей достоверностью проверены экспериментально. Как правило, расчет фоновой температуры при МХС проводится на основе динамических и глобальных моделей процесса МХС. Так, на основе математического приближения из работ [84, 99, 100] были проведены расчеты фоновой температуры в планетарной мельнице с шаровой загрузкой. Расчет температуры проводили в предположении, что теплообмен осуществляется через площадки контакта при ударе шаров. Расчет размера этих площадок и времени контакта проводили в

рамках теории упругости. Учитывали увеличение площади контакта при соударении шара со стенкой контейнера, обусловленное отличием радиусов кривизны стенки и шара. При этом пренебрегали теплопередачей через газовую среду в реакторе (воздух, аргон), так как ее теплопроводность на 3-4 порядка ниже теплопроводности металлических материалов, из которых изготовлены шары и контейнеры.

Моделирование разогрева шаров выполняли в предположении, что порции тепла, выделяющиеся при соударении и перетекающие от шара к шару или стенке, мгновенно растекаются по всему объему шара, приводя к равномерному его нагреву (охлаждению).

Общим решением является суперпозиция решений однородного и неоднородного (т.е. с источниками тепла в зоне контакта) уравнений теплопроводности:

$$T(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} T(x', 0) \cdot e^{-\frac{(x-x')^2}{4Dt}} \cdot dx', \quad (10)$$

$$\Delta T(x, t) = \frac{1}{c_v} \int_0^t dt' \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \cdot \frac{e^{-\frac{(x-x')^2}{4D(t-t')}}}{\sqrt{4\pi D \cdot (t-t')}} \cdot q(x', t'), \quad (11)$$

где x – координата по нормали к площадке контакта определяющая деформацию шара,
 t – время контакта (место и время начала контакта соответствуют $x = 0$ и $t = 0$),

$T(x', 0)$ равна T_2 при $x < 0$ и T_1 при $x > 0$ (T_1 и T_2 – температуры двух шаров или шара и стенки),

D – коэффициент определяющий тепловые свойства взаимодействующих тел ($D = \kappa / c_p$ где κ – теплопроводность,

c_p – теплоемкость, отнесенная к единице объема),

$q(x', t')$ – функция распределения источников тепла по времени и по объему.

В работе [107] были подробно изучены зависимости расчетных значений фоновой температуры при МХС, полученных на основе математического приближения из работ [84, 99, 100], от степени заполнения контейнера шарами, диаметра шаров, коэффициентов трения и упругости лобовых соударений в парах шар-шар и шар-стенка контейнера и других параметров. Было показано, что зависимости расчетных значений фоновой температуры и интенсивности МХС не совпадают. Так, при изменении степени заполнения контейнера шарами максимуму интенсивности при МХС соответствует степень заполнения шарами ~40-50 %, а максимуму фоновой температуры соответствует ~10-20 %. Это связано с тем, что при низких степенях заполнения контейнера количество соударений шаров невелико, что ограничивает интенсивность и существенно снижает теплоотвод.

С дальнейшим увеличением степени заполнения контейнера фоновая температура, как и интенсивность существенно снижается. Это связано с тем, что при больших степенях заполнения контейнера шарами к обрабатываемому материалу подводится незначительное количество энергии, что приводит к одновременному снижению интенсивности и фоновой температуры. Варьирование диаметра шаров также приводит к изменению фоновой температуры при МХС. При небольших степенях заполнения контейнера мелющими телами с увеличением диаметра шаров фоновая температура линейно возрастает и резко снижается при предельных значения диаметра шаров.

При сопоставлении расчетных значений фоновой температуры МХС с шаровой загрузкой из работы [107] с экспериментальными значениями данного параметра из работы [108] видно их неплохое соответствие для шаров больших размеров. Так, для шаров с диаметром 3 мм расчеты из работы [107] дают 400 °С, а данные [108] – 160 °С, а для диаметра шаров 5 мм - 455 и 480 °С и для диаметра шаров 9 мм - 520 и 610 °С.

Таким образом, расчеты фоновой температуры при МХС характеризуются большей точностью и могут быть с большей достоверностью проверены экспериментально. В свою очередь, экспериментально проверенные результаты расчетов фоновой температуры при МХС в планетарной мельнице с шаровой загрузкой могут быть использованы для оптимизации режима обработки с целью достижения конкретных задач.

1.1.12 Влияние различных условий механохимического синтеза на процессы фазообразования

1.1.12.1 Влияние газовой атмосферы

Источником загрязнения обрабатываемого материала в процессе МХС является газовая атмосфера внутри контейнера. Существует большое количество работ, где сообщается о влиянии газовой атмосферы на структуру и свойства получаемых МХС материалов. Установлено, что обработка образцов в атмосфере воздуха ускоряет процесс образования пересыщенных твердых растворов [109] и аморфных фаз [110] по сравнению с обработкой в инертной атмосфере. Также известны данные, согласно которым адсорбирующийся на поверхности реагирующих при МХС компонентов кислород может вступать в реакцию с одним из них, образуя пленки, препятствующие образованию твердых растворов, например в системе Pd-Si [111]. При обработке в атмосфере воздуха могут образовываться аморфные оксиды, которые не различаются методом рентгеновского фазового анализа (РФА), но значительно влияют на свойства сплавов, полученных МХС. Так, например, при МХС смеси порошков Ni и Nb атмосфера обработки (воздух или гелий) не оказывает существенного влияния на

дифрактограммы полученных МХС сплавов, зато решительно влияет на форму ДСК кривой нагрева [112].

Атмосфера обработки значительно влияет на соотношение процессов сварки и разрушения сплавов, полученных МХС. Например, в работе [113] было показано, что порошок Ti, обработанный в атмосфере водорода имеет средний размер частиц 0,5 мкм, а тот же порошок, обработанный в вакууме, имеет средний размер частиц 50 мкм. В работе [114] исследованы результаты МХС бариового феррита на воздухе и в вакууме. Обработка на воздухе приводит к большей дисперсности частиц образца по сравнению с обработкой в вакууме. Установлено, что атмосфера обработки также влияет на структуру частиц порошка после МХС (микронапряжения, размер ОКР, период решетки). Так, в работе [115] при изучении влияния газовой атмосферы на процесс обработки порошка чистого железа было показано, что при обработке в атмосфере азота период решетки растет быстрее, чем при обработке в вакууме.

Таким образом, изменением атмосферы обработки может существенно влиять на структуру и свойства получаемых материалов. При этом для сведения к минимуму влияния газовой атмосферы на результат обработки предпочтительней проводить ее в герметичном контейнере, заполненном нейтральным газом (Ar, He).

1.1.12.2 Влияние скорости обработки (энергонапряжённости)

Скорость вращения рабочего контейнера в шаровой мельнице ограничена соотношением центробежных и гравитационных сил. Большая часть энергии подводимой к обрабатываемому материалу расходуется на разогрев [116], поэтому увеличение кинетической энергии мелющих тел приводит к повышению температуры при МХС. Таким образом, скорость вращения или вибрации контейнера напрямую влияет на энергетические параметры при МХС и, соответственно, на фазо- и структурообразование в процессе обработки.

Так, в работе [109] увеличение скорости МХС приводило к усилению процессов диффузии и распаду метастабильных фаз, что характерно для повышения температуры обработки. С увеличением скорости МХС также происходит усиление динамической рекристаллизации и увеличение размера кристаллитов частиц порошка [117].

Увеличение скорости МХС влияет на фазовый состав обрабатываемого материала и его изменения при последующем нагреве. В работе [118] показано, что при обработке порошков ванадия и углерода при низкой скорости МХС порошок состоял из наноразмерных частиц V и аморфного C, которые формировали при нагреве соединение V_2C или смесь $V + VC$. При средней скорости МХС порошок состоял из нанокристаллического твердого раствора, на основе которого при нагреве формировалось соединение VC. При наибольших скоростях

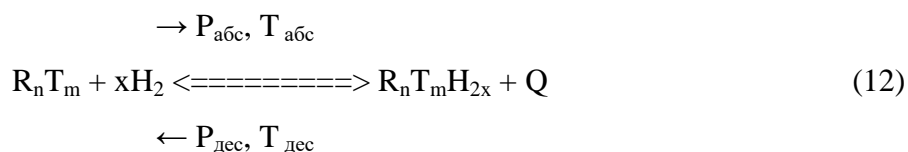
вращения контейнера соединение VC формировалось непосредственно в процессе обработки. Аналогичные результаты были получены при обработке металлов Ni и Zr [119].

1.2 Классификация сплавов-накопителей водорода. Газоразделительные мембраны

1.2.1 Сплавы-накопители водорода и их классификация

В книге «Гидриды переходных металлов» [120], опубликованной в 1960 году, впервые была отмечена возможность использования гидридов металлов как источника водорода высокой чистоты и показано, что атомы водорода в таких гидридах скомпактированы плотнее, чем в жидком водороде. Спустя время, было обнаружено, что ИМС LaNi_5 поглощает и выделяет водород при температурах, близких к комнатной, и давлениях порядка 0,2 МПа [121]. Таким образом, сплавы-накопители водорода (СНВ) – это материалы, формирующие гидриды или материалы, которые при сравнительно низких давлениях и температурах образуют богатые водородом фазы, легко отдающие водород при изменении внешних условий [122].

При этом поглощение водорода происходит по следующей реакции [123]:



где, R - гидридообразующий металл II, III и IV групп; T – 3d и 4d-переходный металл; n, m=1...5; Q – теплота реакции.

Реакция (12) происходит с выделением теплоты при образовании гидрида и поглощением теплоты при диссоциации гидрида.

Изотермы реакции (12) приведены на рисунке 4. Область I соответствует растворению водорода в металле (ИМС). Область II соответствует двухфазной смеси металл (ИМС) + гидрид; этой области соответствует постоянное или мало меняющееся давление водорода (давление «плато»). Область III соответствует растворению водорода в гидриде; в этой области давление водорода сплава повышается [122].

Сплавы-накопители водорода содержат гидрообразующий металл и металл-катализатор процесса их взаимодействия с водородом. По гидрообразующему металлу СНВ могут быть разделены на следующие типы [122]: а) СНВ на основе редкоземельных элементов; б) СНВ на основе титана; в) СНВ на основе циркония; г) Магний и его сплавы; д) СНВ на основе кальция; е) сплавы на основе других гидрообразующих металлов.

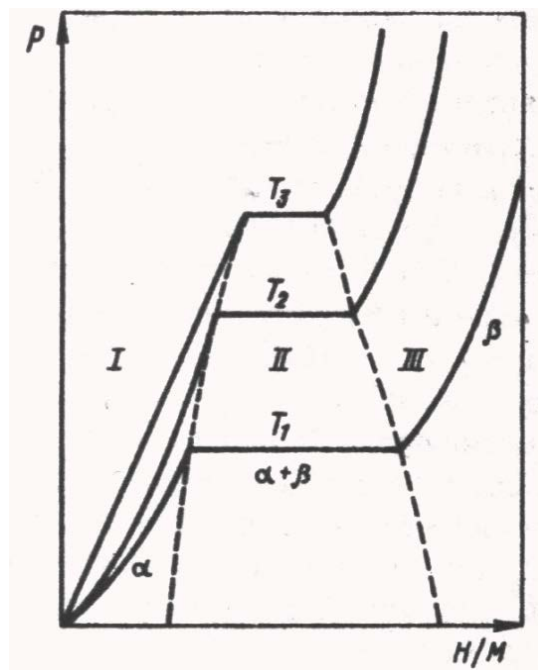


Рисунок 4 – Изотермы реакции взаимодействия металлов (ИМС) с водородом [122]

СНВ могут быть классифицированы по типу интерметаллического соединения на котором они основаны [122]: AB_5 , AB , AB_2 , $AB_3 + A_2B_7$ и Mg .

СНВ на основе других металлов разработано не так много [124]. В качестве примера можно привести такие сплавы, как СНВ типа $(V_{1-x}Ti_x)_{1-y}M_y$, где M – Fe, Cr, Mn, Si, Al, Ni [125]. К преимуществам этих сплавов можно отнести возможность непрерывного изменения термодинамических характеристик путем изменения параметров состава x и y .

Основные водородсорбционные характеристики наиболее перспективных металлгидридных систем хранения водорода представлены в таблице 2.

Сравнение наиболее распространенных сплавов-накопителей водорода (по показателю отношения водородсорбционной емкости к массе и объёму) с углеродными нанотрубками, бензином и другими углеводородами было проведено в работе [126] (Рис. 5).

Нужно также отметить, что металлгидридные накопители могут использоваться как для безопасного и компактного хранения водорода, так и для решения некоторых других задач, перечисленных ниже:

- а) Очистка водорода (удаление из водорода до единиц ppm примесей);
- б) Отделение водорода (выделение водорода из смеси, содержащей от 1 до 90% неводородных атомов и молекул);
- в) Разделение изотопов протия, дейтерия и трития;
- г) Компримирование водорода (водород сорбируется при низкой температуре, а десорбируется при более высокой температуре, создавая высокое давление);
- д) Аккумулирование тепла (процесс основан на использовании теплового эффекта (20 - 60 кДж/моль) реакции гидрирования/дегидрирования для поглощения или выделения тепла).

Таблица 2 – Характеристики металлгидридных систем хранения водорода [123]

Металлическая фаза	Плотность сплава (гидрида), г/см ³	Содержание Водорода в гидриде масс. %	Условия выделения водорода Т, К	Условия выделения водорода Р, МПа	ΔН кДж / моль
La _{0,7} Mm _{0,3} Ni ₅	8,2(6,5)	1,4	293	0,35.....0,4	30
LaNi ₅	8,3(6,6)	1,4	293	0,12.....0,15	31
TiFe	6,9(5,5)	1,7	293	0,1.....0,2	30.....33
(Ti,Zr)(Mn,V,F e,Cr) ₂	6.....7 (5.....6)	1,8.....2,2	293	0,1.....1,0	30.....40
Mg ₂ Ni	3,4(2,7)	3,7	523	0,12....0,15	65
Mg – Mm-Ni	2,5(2,1)	5.....5,4	573	0,3 и 0,1	70

Сплавами-накопителями водорода занимаются во многих странах мира. В таблице 3 показаны страны, на которые приходится основная доля публикаций в этой области водородной энергетики [126].

Таблица 3 – Относительная доля публикаций специалистов ведущих стран в области СНВ

Сплавы типа AB ₅	Япония ~ 37%	США ~ 11%	Канада ~ 8%	Франция ~ 7%	Германия ~5%
Сплавы на основе Ti	Япония ~ 35%	США ~ 17%	Германия ~ 8%	Канада ~ 8%	Индия ~4%
Сплавы на основе Zr	Япония ~ 24%	США ~ 19%	Германия ~ 8%	Индия ~6%	Украина ~ 5%
Сплавы на основе Mg	Япония ~ 33%	Канада ~ 15%	США ~ 8 %	Германия ~ 7%	Франция ~ 6%

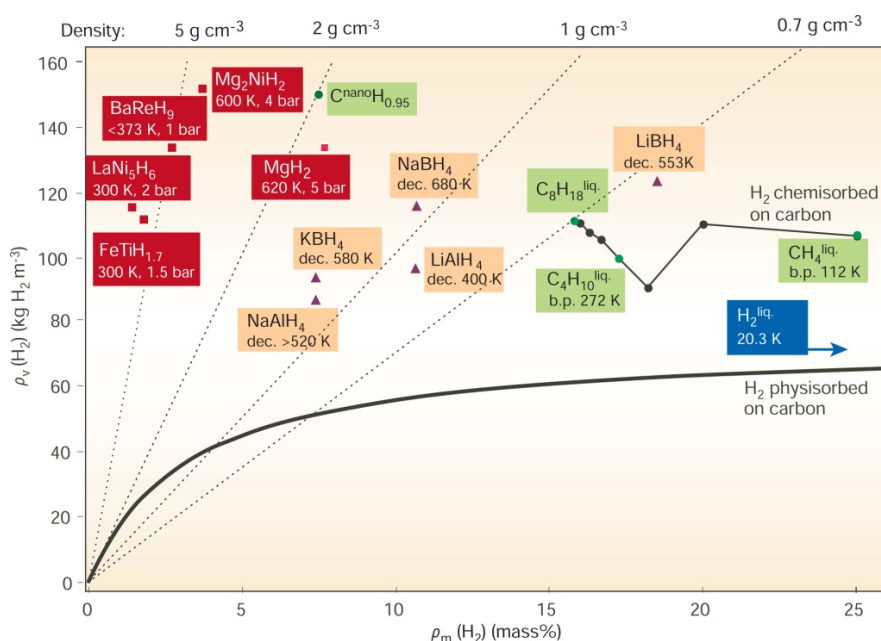


Рисунок 5 – Сравнение СНВ с углеводородными нанотрубками, бензином и другими углеводородами [127]

1.2.2 Применения механоактивационных технологий для получения интерметаллического соединения TiFe

Особые свойства механоактивированных материалов имеют большое значение при создании высокоэффективных гидридообразующих металлических сплавов и композиций для обратимого хранения водорода. Модифицирование металлов и интерметаллических соединений на наноуровне в процессе МХС устраняет необходимость проведения предварительной высокотемпературной обработки в вакууме или в атмосфере водорода, обеспечивая при этом высокие значения водородсорбционной емкости и скорости гидрирования-дегидрирования [128]. Оптимизация этих параметров является ключевым условием для многих металлгидридных материалов, способных найти широкое применение в области хранения водорода.

В ряду таких материалов особого внимания заслуживает интерметаллическое соединение (ИМС) TiFe, сочетающее высокую емкость (до 2 масс.% водорода) в наиболее востребованном диапазоне давлений 0.1 – 1 МПа при температурах, близких к комнатной, и относительно низкую стоимость [125]. Традиционным способом получения соединения TiFe является высокотемпературное сплавление компонентов в инертной атмосфере с последующим продолжительным гомогенизирующим отжигом при 800-900 °С [125]. Такой сплав взаимодействует с водородом лишь после длительной обработки в вакууме при температуре 450 °С [129]. В работах [130, 131] было показано, что измельчение в шаровой мельнице полученного металлургическим методом TiFe значительно облегчает взаимодействие с водородом. В то же время, при повышенной интенсивности измельчения и переходе соединения в аморфное состояние изотермы "давление-состав" для системы TiFe-H₂ полностью утрачивают область плато при сокращении емкости более чем вдвое [130]. Форма изотерм частично восстанавливается для нанокристаллической формы после длительного отжига при температуре 400 °С.

Альтернативным способом получения высокоактивных сорбентов водорода может быть прямой МХС из индивидуальных компонентов, в данном случае железа и титана. Однако, исследования процессов, протекающих при механохимической обработке эквиатомной смеси Ti-Fe [132], показали, что в этой системе одновременно происходит образование двух интерметаллических фаз, одна из которых - TiFe₂ - с водородом не взаимодействует. Авторам [133] удалось получить интерметаллическое соединение TiFe путем продолжительной механоактивационной обработки смеси порошков Fe – 50% (ат.) Ti в шаровой планетарной мельнице в течение 40 часов и последующим отжигом синтезированной аморфной фазы при температуре 500 °С. В работах [134, 122] время синтеза индивидуального соединения было

сокращено до 20 часов, но для активации процесса гидрирования потребовалось пятикратное вакуумирование при 300 °С с выдержкой в атмосфере водорода при давлении 15 МПа.

1.2.3 Сплавы-накопители водорода на основе интерметаллида LaNi_5

LaNi_5 поглощает водород при комнатной температуре и при умеренных давлениях, лишь немного превышающих атмосферное (от 0,16 МПа), образуя фазы внедрения приблизительного состава $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,7}$ (1,5 % массовой доли водорода). Эти насыщенные водородом фазы легко разлагаются при минимальном нагреве (или даже при комнатной температуре при сбросе давления ниже уровня насыщения) с образованием исходного ИМС и водорода [135-137].

Структуру интерметаллида LaNi_5 можно представить пространственной группой $R\bar{6}/mmm$ гексагональной сингонии (Рис. 6). В этой структуре имеется 12 тетраэдрических и 12 октаэдрических междоузлий на ячейку. Атомы водорода не могут все их заполнить из-за эффекта блокировки [138]. Межъядерное расстояние Н—Н в бинарных гидридах должно быть больше, чем 0,21 нм, но длина с-оси в AB_5 составляет лишь около 0,4 нм, от $Z = 0$ до $Z = 1$. Следовательно, тетраэдрические поры должны быть в позициях $Z=1/4$ и $Z=3/4$, что невозможно без сильного изменения структуры. Таким образом, атомы водорода не могут занимать оба зеркальных отображения выше и ниже плоскости $\gamma=1/2$, оставляя максимум 6 тетраэдрических пор в AB_5 соединениях. Так же из 12 октаэдрических позиций в элементарной ячейке могут быть заполнены только три из них из-за пространственного влияния. Поэтому, в общей сложности может быть заполнено 9 пор (6 тетраэдрических и 3 октаэдрических), что дает предельный состав гидрида LaNi_5H_9 . Максимальный состав, который был достигнут – $\text{LaNi}_5\text{H}_{8,35}$ при давлении гидрирования в 1650 атм. [139].

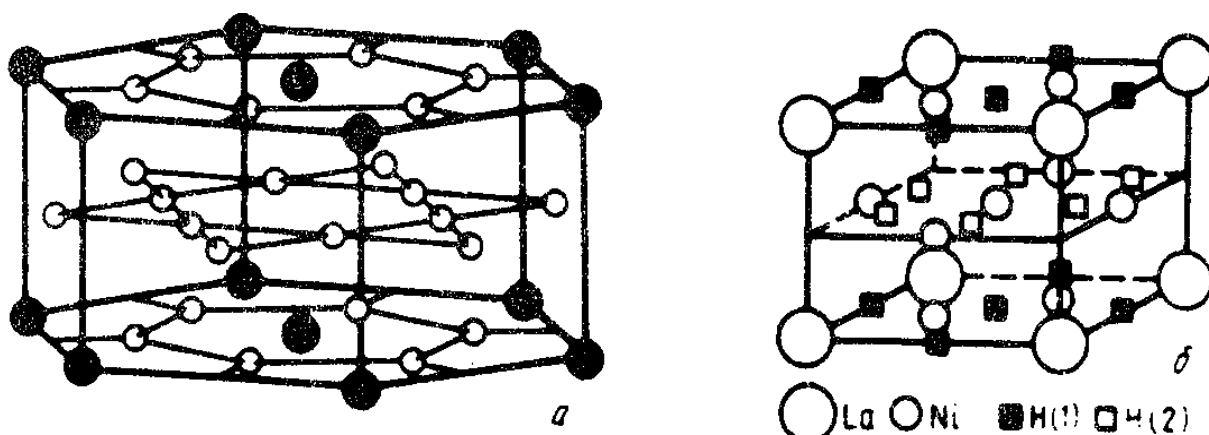


Рисунок 6 – структура LaNi_5 (а) и LaNi_5D_6 (б) [140]

Показано, что частичное замещение никеля на марганец, алюминий, медь, элементы триады железа, платину, палладий приводит к снижению давления плато при данной

температуре; частичное замещение лантана другими редкоземельными элементами напротив, приводит к повышению давления плато [141]. Замещение лантана кальцием в небольших количествах приводит к снижению давления плато [142].

В единице объема гидрида LaNi_5 содержится в 1,5 раза больше водорода, чем в жидком водороде. При комнатной температуре равновесное насыщение интерметаллида LaNi_5 водородом достигается за время менее 10 мин, причем большая часть водорода поглощается за первые 3-5 мин. Скорость поглощения водорода этим ИМС мало зависит от температуры, что свидетельствует о малой энергии активации этого процесса, которая составляет примерно 15 кДж/моль [140].

Рассмотрим данные по воздействию циклирования (то есть данные по многократному образованию и разложению гидридной фазы в чистом водороде) с тем, чтобы впоследствии включить в сферу рассмотрения вопрос о влиянии примесей. На рисунке 7 приведены изотермы абсорбции и десорбции водорода для образцов сплава LaNi_5 из слитка, отожженного при 1100 °С в течение 5 часов в атмосфере аргона. Результаты первого и последующих измерений, выполненных при температуре 80 °С, существенно отличны. Давление абсорбции водорода при первом измерении существенно выше, чем при последующих, а давления десорбции близки по своим значениям. Соответственно, гистерезис давлений водорода при первом измерении существенно больше, чем при последующих.

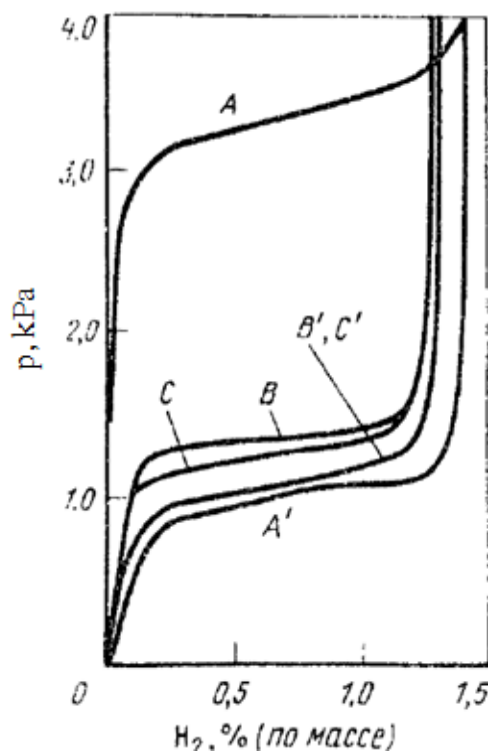


Рисунок 7 – Изотермы $p - C$ для образцов сплава LaNi_5 из слитка, отожженного при 1100 °С после первого (AA'), второго (BB') и третьего (CC') циклов процессов абсорбция (ABC) – десорбция ($A'B'C'$) [140]

Если рассматривать гидрогенолиз - реакцию разрушения интерметаллического соединения водородом, то для LaNi_5 реакция гидрогенолиза (13) протекает с заметной скоростью лишь при температурах выше 200°C и давлениях выше 20 МПа [143].



В работе [144] на основании рентгенофазового анализа и исследования спектров Мёссбауэра прошедших 1500 циклов термического циклирования при ~1 МПа образцов LaNi_5 показано, что причиной уменьшения водородной сорбционной емкости является скорее образование стабильного гидрида редкоземельного элемента, чем окисление возможными примесями кислорода и воды. Однако кристаллический никель, который должен бы был образовываться по реакции (13), авторы [144] получить не смогли.

1.3 Мембранная газоочистка

Мембранная газоочистка – одна из наиболее востребованных и активно развивающихся в последние годы областей науки и техники. Особое значение в разработке новых высокопроизводительных и экономически конкурентоспособных мембранных материалов приобретает процесс производства водорода высокой чистоты. Производство водорода высокой чистоты является одной из важных научных и технологических проблем. На сегодняшний день основным компонентом устройств глубокой очистки водорода являются палладий-содержащие сплавы. Металлические мембраны из палладия и сплавов на его основе работают по принципу сорбции [145].

Основным недостатком производимых палладиевых мембран в настоящее время является их высокая стоимость. Помимо этого они подвергаются повторно-переменным тепловым, механическим и водородным нагрузкам, вследствие чего происходит их разрушение – водородное охрупчивание.

Также существует ряд более доступных интерметаллических соединений (ИМС) на основе редкоземельных металлов, циркония, титана и других гидридообразующих металлов. Не уступая палладию по большинству параметров эти металлогидридные материалы могут применяться преимущественно в системах хранения и очистки водорода сорбционного типа, так как подвергаются водородному охрупчиванию и поэтому в индивидуальном состоянии для производства мембран малопригодны [146]. Для создания мембран на основе гидридообразующих ИМС необходимы новые решения, направленные на предотвращение их охрупчивания и диспергирования, и повышение устойчивости к пассивации поверхности примесными газами.

Таким решением может быть разработка композитных металлополимерных мембран, или другими словами – мембран со смешанной матрицей.

Термин "мембраны со смешанной матрицей" был введен в 1988 году автором [147], который предложил добавить силикаты в полимерную матрицу ацетата целлюлозы для увеличения селективности пары газов CO_2/H_2 . Мембраны со смешанной матрицей отличаются сочетанием положительных характеристик обоих компонентов их составляющих, таких как: превосходные транспортные свойства и высокая химическая и термическая стабильность неорганических наполнителей с высокими механическими свойствами, низкая стоимость и простота промышленной обработки полимеров. В этом смысле, идея смешивания органических и неорганических компонентов может привести к увеличению производительности разделения газов.

Для выделения водорода из газовых смесей применялась попытка исследовать модификации различных полимеров с включением неорганических наполнителей. В качестве наполнителей использовали цеолиты, пористые титаносиликаты, оксид кремния, диоксид кремния, углеродные нанотрубки [147].

Гидридообразующие ИМС и МБК в таких композитных системах могут быть существенно более эффективными благодаря своей уникально высокой сорбционной способности и селективности по отношению к водороду.

1.3.1 Мембранное газоразделение

В последние годы весьма интенсивно развиваются мембранные технологии разделения газовых смесей. Эти процессы характеризуются низкой стоимостью, простым аппаратным оформлением, малой энергоемкостью и высокой эффективностью разделения газов. Мембраны успешно используют в процессах выделения водорода из газовых смесей, при обогащении воздуха кислородом, а также для очистки природного газа. Основными характеристиками мембран, определяющими область их применения, являются проницаемость и селективность газоразделения, а также устойчивость и механическая прочность в условиях эксплуатации [148].

Метод мембранного газоразделения начинает изучаться для выделения примесных компонентов из газовой смеси и получения чистых газов. Для этих целей метод может использоваться самостоятельно или совместно с другими процессами [149].

По сравнению с традиционными методами глубокой очистки газов мембранный метод может оказаться более экономичным и эффективным для очистки ряда веществ. Так, по сравнению с методом низкотемпературной ректификации, мембранное разделение проводится при комнатной температуре и в отсутствие фазовых превращений. Отсутствие жидкой фазы при работе с такими взрывоопасными веществами, как летучие неорганические гидриды,

существенно увеличивает безопасность метода мембранного газоразделения. По сравнению с абсорбционными и химическими методами очистки исследуемый метод является непрерывным и не требует применения каких-либо реагентов [149].

Вследствие этого разработка мембранного метода глубокой очистки газов является актуальной задачей [149] и тесно связана с решением крупной научной проблемы – созданием научных основ глубокой очистки газов с помощью непористых полимерных мембран, а также с созданием технологии глубокой очистки газов методом мембранного газоразделения.

Мембрана является физическим барьером, который обеспечивает селективный транспорт вещества и широко используется для разделения и очистки во многих отраслях промышленности.

Главная роль мембранного слоя – это контроль транспорта компонентов. Эффективность мембраны при разделении смесей определяется двумя параметрами - проницаемостью и селективностью. Проницаемость определяется как поток (молярный или объемный поток на единицу площади мембраны) через мембрану нормированный по отношению к толщине мембраны и движущей силе. Вторым важным параметром является мембранная селективность, которая характеризует способность мембраны разделять две указанные молекулярные частицы и которая, как правило, определяется как отношение отдельных проницаемостей для двух видов газов. Есть еще два основных требования, которыми должны обладать мембраны: износоустойчивость и механическая прочность. Относительная значимость каждого из этих требований зависит от применения. Тем не менее, селективность и скорость проникновения являются наиболее основными свойствами мембраны [147].

Мембранными материалами являются многочисленные полимеры (как природные (целлюлоза), так и синтетические), керамика, графит и металлические сплавы. Полимерные мембраны занимают около 80 % рынка, керамические – около 15 % [149].

Самый обычный способ классификации мембран для разделения газов – по составу:

- неорганические (керамические оксиды, углеродные молекулярные сита, цеолиты, металлические и металлических сплавов),
- чисто органические материалы (полимерные мембраны)
- гибриды или композиты, такие как мембраны со смешанной матрицей.

1.3.2 Полимерные мембраны

Полимеры – это высокомолекулярные вещества, построенные из большого числа повторяющихся или мономерных звеньев, чем больше это число, тем больше молекулярная масса, количество структурных звеньев, связанных вместе образуют линейную макромолекулу.

По отношению к проницаемости можно разделить полимерные мембраны на два вида: пористые и непористые мембраны.

В газоразделительных мембранных модулях транспорт молекул газа осуществляется в результате молекулярно-кинетического движения. В теории свободного объема вводится понятие «молекулярной поры», определяемой наличием свободного объема в полимере. В рамках этой модели полагают, что молекулы газа могут диффундировать в полимере от одного фрагмента к другому при наличии свободного объема [150]. Этим, как правило, и определяется диффузионная подвижность молекул газа в полимере.

Полимерные мембраны сегодня составляют до 80% мирового рынка мембран. Разнообразие их огромно. В настоящее время происходит бурное развитие в сфере разделения газов с применением полимерных мембран. Во-первых, из-за их хорошей способности поддаваться обработке и низкой стоимости, по сравнению с неорганическими материалами. Во-вторых, органические мембраны в форме полых волокон, плоских листов могут легко принимать форму, необходимую для помещения их в модули для разделения газов. Мембраны из полых волокон обычно используют в промышленных масштабах из-за высокой площади поверхности на единицу объема. Однако, чтобы конкурировать с неорганическими мембранами полимерные материалы должны обладать высокой проницаемостью и селективностью [147].

С помощью полимерных мембран методом многоступенчатого каскадного разделения [149] предложено проводить глубокую очистку выбросных газов из атомных электростанций от радиоактивного криптона и ксенона.

В [151] полимерные мембраны применяли при извлечении водорода из его смеси с силаном, отводимой из реактора для получения высокочистого кремния и последующего возвращения силана снова в реактор, а также для отделения H_2 и HCl от трихлорсилана, выходящего из реактора гидрохлорирования кремния.

На сегодняшний день основными торговыми полимерными мембранными материалами являются полисульфон и ацетат целлюлозы.

- Полисульфон характеризуется дифенилен сульфоновыми повторяющимися звеньями ($-Ar-SO_2-Ar'-$). Он считается одним из самых химически и термически устойчивых термопластичных полимеров и одним из самых доступных. Повторяющиеся фениленовые кольца создают магистральную (скелетную) жесткость, пространственное затруднение вращения внутри молекулы и электронное притяжение резонансных электронных систем между соседними молекулами. Эти свойства способствуют высокой степени молекулярной неподвижности, и, как результат – обеспечивают полисульфону высокую прочность, хорошее сопротивление ползучести, стабильность размеров и высокую температуру тепловой деформации.

Полисульфон является важным коммерческим мембранным материалом для разделения газов в связи с его отличными механическими свойствами, широким диапазоном рабочих температур, довольно хорошей химической стойкостью и легкостью изготовления мембран в широком спектре конфигураций и модулей. Полисульфон остается широко используемым для разделения водорода и воздуха.

- Ацетат целлюлозы - целлюлозы эфиры общей формулы $[C_6H_7O_2(OH)_3-x(OCOCH_3)_x]_n$. Ацетицеллюлоза – белая аморфная масса плотностью около 1300 кг/м³. При нагреве до 190-210 °С изменяется окраска вещества. При 230 °С начинает разлагаться.

Ацетат целлюлозы и его производные были среди первого поколения коммерческих мембран, используемых для разделения природного газа. Он используется в разделении газов для удаления кислых газов (CO₂ и H₂S) из природного газа, а также разделения CO₂ из смесей с углеводородами во вторичных операциях по добыче нефти.

Помимо полисульфона и ацетата целлюлозы для разделения газов было бы интересно рассмотреть следующие полимеры:

- Ароматические полиамиды, или арамиды, которые обычно получают на стадии полимеризации или поликонденсации ароматических диаминов с ароматическими двухосновными хлоридами.

Полностью ароматические структуры арамидных полимеров дают им отличные тепловые и механические свойства, которые делают их полезными в таких технологиях, как разделение газов. Арамиды традиционно считаются очень эффективными барьерными материалами.

Такие материалы теперь широко используются в различных приложениях водородной сепарации. Эти полимеры имеют проницаемость H₂ в диапазоне от 4 до 40 баррер и селективность от 75 до 600 для H₂/CH₄ 50/50 смеси H₂/CH₄ при 90°С. Арамиды превосходят коммерческий полисульфон по транспортным свойствам, напряжению текучести и модулю упругости [152].

- Полиэтилен $[-CH_2-CH_2-]_n$ существует в двух модификациях, отличающихся по структуре и по свойствам. Обе модификации получаются из этилена CH₂=CH₂ [153].

Молекула полиэтилена представляет из себя длинную цепь из атомов углерода к каждому из которых присоединено по два атома водорода. Полиэтилен подразделяется на две основные группы в зависимости от степени разветвления и плотности макромолекулы [153]:

Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) – полиэтилен со сравнительно сильно разветвленной макромолекулой и низкой плотностью (0,916-0,935 г/см³). Процесс его изготовления протекает при очень высоком давлении от 100 до 300 МПа и температуре 100-300 °С, поэтому обозначается так же, как полиэтилен высокого давления (ПЭВД) [153].

Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) – полиэтилен с линейной макромолекулой и относительно высокой плотностью ($0,960 \text{ г/см}^3$). Это полиэтилен, называемый также полиэтиленом низкого давления (ПЭНД), который получают полимеризацией со специальными катализаторными системами [153].

Полиэтилен является важным коммерческим мембранным материалом для разделения газов в связи с его удачным и редким сочетанием химической стойкости, механической прочности, чрезвычайно низкой газопроницаемостью и влагопоглощением. Кроме того, легкость и безвредность делают полиэтилен незаменимым в ряде областей применения [153].

- Политетрафторэтилен – фторопласт-4 – полимер $(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n$ с молекулярной массой 50000-10000000. Плотность $2,12-2,28 \text{ г/см}^3$. Температура плавления 330°C . Температура разложения 415°C . Фторопласт-4 – кристаллический полимер [154].

Политетрафторэтилен является полимером этилена, у которого все атомы водорода замещены фтором. Отличительной особенностью этого материала от других полимеров является одновременное наличие следующих свойств: необычайно широкий диапазон устойчивости к температурам от -260°C до $+300^\circ\text{C}$ (кратковременно), а также устойчивость практически ко всем химически агрессивным средам. В связи с этим его можно применять как мембранный материал [155].

Метод разделения газов с помощью непористых полимерных мембран является сравнительно новым процессом разделения, нашедшим применение в промышленности [156-158]. К его достоинствам относится непрерывность, низкая энерго - и материалоемкость, относительная простота применяемых массообменных аппаратов. Процессы разделения проводятся при комнатной температуре без фазовых превращений, не создают вредных выбросов и не требуют реагентов. Имеется возможность изменения эффективности разделительного процесса путем изменения свойств полимерного материала мембраны, повышения селективности и проницаемости [149].

В целом проницаемость газов через непористую полимерную мембрану представляет собой сложный процесс, включающий следующие стадии [149]:

1. адсорбцию газа на поверхности мембраны;
2. растворение газа в мембране со стороны этой поверхности;
3. диффузию газа в мембрану;
4. выделение газа из полимера на противоположной стороне мембраны;
5. десорбцию газа с этой поверхности мембраны.

Рассмотрим механизм транспорта в непористых полимерных мембранах.

Разделение газов непористыми мембранами определяется различием проницаемостей материала мембраны для этих газов. Простейшим способом описания диффузии газа является первый закон Фика [150].

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad 14)$$

где J – поток через мембрану;

D – коэффициент диффузии;

dc/dx – градиент концентрации по обе стороны мембраны, являющийся движущей силой диффузии.

Для стационарного состояния (к которому только и относится первый закон Фика) после интегрирования это уравнение переходит в

$$J = \frac{D(c_0 - c_l)}{l} \quad 15)$$

где c_0 и c_l — концентрации на входе в мембрану и на выходе из нее соответственно;

l — толщина мембраны.

Концентрации связаны с парциальными давлениями по закону Генри, поэтому существует линейная связь между концентрацией внутри мембраны и парциальным давлением газа вне мембраны:

$$c = Sp \quad 16)$$

где S — коэффициент растворимости.

Закон Генри применим главным образом к аморфным высокоэластическим материалам. Растворимость ниже температуры стеклования, как правило, имеет более сложный характер.

Комбинация уравнений (15) и (16) дает:

$$J = \frac{DS(p_0 - p_l)}{l} \quad (17)$$

Это уравнение обычно используется для описания проницаемости мембраны для газа. Произведение коэффициента диффузии на коэффициент растворимости называют коэффициентом проницаемости P :

$$P = DS \quad (18)$$

и тогда уравнение (17) можно переписать в виде:

$$J = \frac{P(p_0 - p_l)}{l} \quad 19)$$

Уравнение (19) показывает, что поток через мембрану пропорционален разности парциальных давлений и обратно пропорционален толщине мембраны. Идеальная селективность (или идеальный фактор разделения) задается отношением коэффициентов проницаемости:

$$\alpha_{i/j,ideal} = \frac{P_i}{P_j} \quad 20)$$

Для многих газовых смесей реальный фактор разделения отличается от идеального из-за возможной пластификации, которая наблюдается, если проникающий газ обладает химическим сродством к полимеру. Вследствии пластификации проницаемость возрастает, но селективность, как правило, уменьшается.

Коэффициент проницаемости P является сугубо характеристическим параметром и легко оценивается экспериментально путем определения проницаемости на основе уравнения (17) при использовании мембран с известными толщинами. Общепринятой единицей измерения коэффициента проницаемости является баррер:

$$1 \text{ баррер} = 10^{10} \text{ см}^3(\text{н.у.}) \cdot \text{см} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} (\text{см.рт.ст.})^{-1} = 0,76 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3 (\text{н.у.}) \cdot \text{м} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}.$$

Размерность коэффициентов проницаемости указывает, на зависимость потока от толщины и площади мембраны, а также давления.

1.3.3 Композитные мембраны

Наиболее интересным современным направлением создания мембранных материалов, сочетающих в себе высокие коэффициенты проницаемости с высокими селективностями по

целевым компонентам, являются так называемые «мембраны со смешанной матрицей» (от английского Mixed Matrix Membrane, MMM) или гибридные мембраны [159-161]. Их микроструктура состоит из неорганического материала в виде микро- или наночастиц (дискретная фаза), включенного в полимерную матрицу (непрерывная фаза). Использование двух материалов с различными проницаемостями и селективностями дает возможность разрабатывать более эффективные газоразделительные мембраны, позволяющие успешно сочетать технологичность получения полимерных мембран с высокой селективностью неорганических материалов. Кроме того, добавка неорганических наночастиц может улучшать некоторые физические и механические свойства полученной модифицированной полимерной мембраны [162].

Большая часть исследований, проведенных на сегодняшний день на MMM, была сосредоточена на неорганическом наполнителе полимерных матриц. Эти два материала должны быть селективными в отношении одних и тех же пар газа, и, в большинстве случаев, неорганические наполнители могут иметь намного более высокую селективность по сравнению с чистым полимером. В идеале, включение небольшой объемной доли неорганических наполнителей в полимерную матрицу может привести к значительному увеличению общей эффективности разделения газов. [163]

Многие исследования показали, что относительно высокие свойства разделения и селективности для газовой пары O_2/N_2 наблюдаются в MMM при добавлении цеолитов в такие полимеры [164-166], как поливинилацетат (ПВА), полиэфирэmid и полиимид марки Matrimid, обладающие высокой производительностью и проницаемостью для кислорода. Цеолиты имеют поры, соразмерные молекулам O_2 , вследствие чего повышается селективность O_2/N_2 [167]. Включение цеолитов приводит к повышению селективности O_2 по отношению к N_2 .

Авторами работы [168] был исследован эффект добавления наночастиц TiO_2 на мембрану со смешанной матрицей (MMM) на основе полимера – полиимида марки Matrimid, полученную с использованием метода литья. Было обнаружено, что при малом содержании частиц (менее 15%) они были рассеяны в основном по отдельности, формируя наноразмерные агрегаты. Однако, при высоких содержаниях (более 20%) размер агрегатов увеличивается в микро-масштабе. Были измерены проницаемости N_2 , CH_4 , O_2 , CO_2 для того, чтобы определить влияние TiO_2 на производительность разделения газов данной MMM. Результаты показали, что включение частиц TiO_2 увеличивает газопроницаемость MMM возможно, вследствие нарушения упаковки цепей, образования пустот на границе раздела полимер-наночастицы. Наконец, результаты показали, что использование наночастиц TiO_2 улучшает работу мембраны в разделении CH_4/CO_2 .

Мембрана на основе полисульфона показывает приемлемую производительность разделения газов, но ее применение ограничено "компромиссом" между селективностью и

проницаемостью. В исследовании [169] было предложено добавить наночастицы палладия в мембрану со смешанной матрицей на основе полисульфона с целью повышения селективности к водороду при разделении газов. Экспериментальные данные подтвердили, что MMM способны достигнуть высокой селективности H_2/N_2 и удовлетворительной проницаемости H_2 .

В работе [170] были получены нанокомпозитные мембраны из ПВА (поливинилацетат) и TiO_2 с использованием метода литья из раствора и проведено сравнение с чистыми мембранами ПВА. Было установлено, что добавление TiO_2 до 10 % по массе улучшило как проницаемость, так селективность этих мембран. Проницаемость O_2 , CO_2 и H_2 была увеличена на 95%, 79% и 62% соответственно. Избирательная проницаемость газовых пар O_2/N_2 , H_2/N_2 , CO_2/N_2 , также была увеличена на 38%, 26,5% и 14% соответственно.

Композитные MMM обладают очень интересными свойствами, однако их стоимость и трудности при масштабном коммерческом производстве остаются основными недостатками. Успешное развитие MMM зависит от нескольких факторов, таких как правильный выбор полимерной матрицы и неорганической добавки, а также устранение дефектов на границе между двумя фазами.

1.3.4 Металлические мембраны для разделения газов

Существуют различные композиции металлических мембран, они коммерчески доступны и могут использоваться в крупномасштабном производстве для получения мембранных модулей. Селективность подобных мембран к водороду при этом очень высокая, так как основной механизм включает в себя транспорт свободных электронов в присутствии определенных каталитических поверхностей для диссоциации водорода со стороны подачи потока и рекомбинации протонов и электронов со стороны отвода продукта, тем самым предотвращая прохождение других молекул, таких как CO_2 , CO , N_2 или CH_4 [147].

Все металлические мембраны следует разделить на две группы [150]:

- а) непористые, которые используются в диффузионных мембранных процессах;
- б) пористые, используемые для ультра- и микрофльтрации.

Непористые металлические мембраны обычно изготавливаются в виде плоских пластин и капилляров литьем, прокаткой и вытяжкой и используются в основном в мембранном разделении газов. Такие мембраны производятся из палладия и палладиевых сплавов (Pd–Ag–Ni–Nb) [150].

Пористые металлические мембраны получают спеканием металлических порошков (сталь, титан и титановые сплавы), а также выщелачиванием какой-либо части сплава (например, нержавеющей стали). На такие пористые подложки часто производится напыление Ni, Zn, Cu, Co и других металлов для формирования селективных слоев [150].

Для разделения газов используются непористые металлические мембраны из палладия и сплавов на его основе, которые работают по принципу сорбции. Этот металл, как установил в 1866 г. английский ученый Томас Грэм, проницаем для водорода и только для водорода. Никакой другой газ не проникает через фольгу или стенку трубки из палладия. Поэтому из смеси газов палладиевая мембрана позволяет выделить водород. Еще важнее то, что водород, проникший через палладий, содержит не более одной миллионной доли процента примесей.

Известно, что палладий накапливает водород в больших объемах и имеет высокий коэффициент водородной диффузии. Равновесное давление для образования гидрида при комнатной температуре составляет менее одной атмосферы. Несмотря на уникальные свойства практическое применение системы Pd-H имеет серьезные недостатки. Взаимодействие водорода с атомами палладия приводит к нежелательным изменениям атомной структуры и свойств в объеме и на поверхности, что отражается на прочности материала в технологических циклах внедрения и извлечения водорода. Более того, гидрогенизация палладия приводит к появлению аномально большого количества вакансий. Улучшение свойств водородосодержащих соединений и гидридов может быть достигнуто за счет легирующих добавок элементов разной степени сродства с водородом [171].

Первым сплавом на основе палладия стал сплав палладий-серебро. Мембраны из сплава палладия с серебром не теряют прочности после многократного нагревания и охлаждения в водороде. И водород через них проникает легче, чем через чистый палладий.

После этого во многих лабораториях стали изучать сплавы палладия с другими металлами. Появились десятки патентов в Англии, США, Японии и других странах на водородопроницаемые сплавы. Основным их компонентом является палладий. Добавки никеля, рутения, родия увеличивают механическую прочность мембран, добавки золота повышают проницаемость для водорода [172].

При производстве мембран для очистки водорода и разделения изотопов водорода наиболее эффективным и экономичным является применение сплава палладия с иттрием и индием. Это повышает прочностные свойства мембран и их работоспособность в водородосодержащих средах [173].

В России специалистами ИНХС РАН и ЗАО «СИНП-ГАЗ» разработаны конструкции мембранных элементов и модулей, использующие плоские мембраны в виде дисков из фольги палладиевых сплавов диаметрами 50-150 мм (Рис. 8) и толщиной 30-70 мкм (Рис. 9) [148].

Основным недостатком производимых палладиевых мембран в настоящее время является их высокая стоимость и водородное охрупчивание (разрешение мембран), которое происходит вследствие повторно-переменных тепловых, механических и водородных нагрузок.

Мембранные модули для очистки водорода на основе палладиевых мембран, работают при высоких давлениях до 10 МПа и температурах ~ 300 – 800 °С [148].



Рисунок 8 – Мембранные элементы с диаметром 150 мм [148]

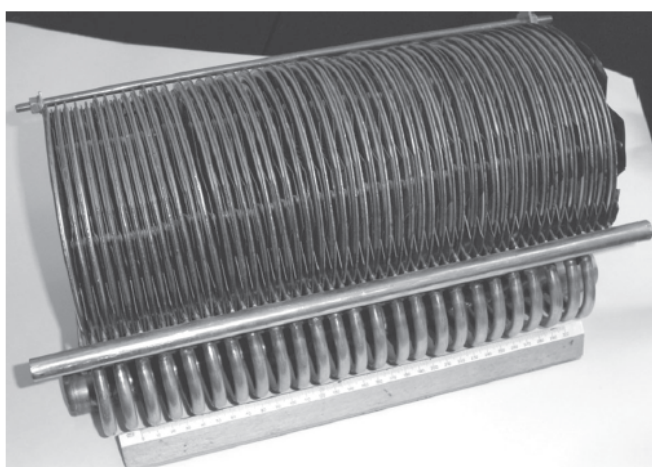


Рисунок 9 – Фильтрующий узел промышленного модуля очистки водорода [148]

1.3.5 Металлополимерные композиты на основе интерметаллидов

За последние несколько десятилетий газовое разделение на основе мембран доказало свой потенциал как лучшая альтернатива традиционным процессам разделения, и данная область науки эффективно развивается, особенно в направлении поиска замены дорогостоящего палладия более выгодными материалами. Поэтому разработка мембранных материалов на основе ИМС и полимеров наиболее актуальна, в связи со следующими качествами ИМС:

Относительно невысокая стоимость;

Относительно высокая водородсорбционная емкость;

Поглощение водорода при комнатных температурах и умеренных давлениях;

Легкая процедура измельчения (например, в мельнице) для хорошего смешивания с полимером и получения композитов и мембран.

Но, сплавы на основе ИМС при повторных циклах гидрирования/дегидрирования подвергаются водородному охрупчиванию, вследствие большого несоответствия между объемами кристаллической решётки гидрида и исходного металла [174]. Как следствие,

повторные водородные циклы гидрирования/дегидрирования создают свободные частицы наноразмерного металлического порошка. Фрагментация частиц приводит к значительному увеличению площади поверхности металла с последующим положительным повышением некоторых свойств, например, происходит улучшение кинетики гидрирования, даже если есть параллельное увеличение нежелательных деградиционных явлений (например, окисление), которые могут привести к ухудшению общей емкости материала. Кроме того, с технологической точки зрения, наличие неограниченных наночастиц может серьезно влиять на эффективность системы любого устройства для хранения и очистки водорода на основе ИМС.

Для повышения стабильности размеров металлических частиц в процессе циклов гидрирования/дегидрирования были разработаны металлополимерные композитные материалы. Основная идея состоит в разработке материала с металлической фазой, «внедренной» в соответствующую инертную матрицу, способную захватывать мелкие частицы и компенсировать объемные изменения во время циклов гидрирования/дегидрирования.

В работе [175] был исследован АВ₅/АБС (акрилонитрил-бутадиен-стирол) композитный материал для хранения водорода.

Металлогидридными частицами АВ₅ наполняли полимер с целью избежания разрушения этих частиц до микро и нано размеров, которое может происходить в процессе водородного циклирования. В качестве матрицы был выбран сополимер акрилонитрил-бутадиен-стирол (АБС) благодаря комплексу его физических и химических свойств. Композитные гранулы АВ₅/АБС были получены с помощью метода сухого механического покрытия с использованием шаровой мельницы и последующей консолидации с помощью одноосного горячего прессования. Общие результаты показали, что АВ₅/АБС композит хорошо переносит воздействие гидрирования на металлические частицы без каких-либо потерь в кинетике гидрирования. Проведена оценка характеристик материала, которые были бы необходимы в случае его применения в металлогидридных устройствах для хранения водорода.

Аналогичное исследование было проведено теми же авторами в работе [175] с использованием конкретного ИМС - LaNi₅ марки Hy-Stor 208 и полимера - акрилонитрил-бутадиен-стирол марки Sinkral.

Композит был консолидирован методом горячего прессования, а его гранулы были охарактеризованы с точки зрения свойств гидрирования-дегидрирования. Полученный материал не показали существенных потерь в емкости или кинетических свойствах. Полимерная матрица способствует относительно стабильному циклированию водорода. Было показано, что частицы металлического порошка оставались «встроены» в полимерной матрице даже после нескольких циклов гидрирования/дегидрирования, т.е. являются относительно стабильными. Таким образом, технология механообработки позволила разработать АВ₅/АБС

композит с высоким соотношением металлополимерной массы, без значительных потерь в емкости или кинетике [175].

1.4 Синтез, структура и водородаккумулирующие свойства неравновесных многокомпонентных гидридообразующих сплавов

В 20-ом веке стали стремительно зарождаться и развиваться новые направления машиностроения такие как: авиация, космонавтика, атомная энергетика и многие другие, которые испытывают потребность в различных конструкционных и функциональных металлических сплавах. Это послужило толчком для совершенствования существующих и создания новых технологий легирования металлических сплавов. Постепенно увеличивались как число основных легирующих элементов, так и их доля в общей массе материалов. Некоторые марки применяемых сталей и сплавов, прежде всего, нержавеющей, жаропрочных, высокопрочных, уже содержали 4-5 контролируемых основных легирующих элементов массой до 30-40 %, высокопрочные алюминиевые сплавы – 3-4 элемента по массе до 10-15 %, латуни и бронзы – до 40 и 15 %, соответственно [176].

Следующий важный этап направленный прежде всего на улучшение комплекса конструкционных, функциональных и технологических параметров сплавов и интерметаллидов был связан с микро- и макролегированием (третьими, четвертыми, пятыми, шестыми элементами), разработкой новых современных упрочняющих и пластифицирующих технологий как синтеза, так и последующей обработки поли- и монокристаллов, модификации и иерархирования их микро- и субмикроструктур [176].

В последнее время появились работы по созданию и комплексному исследованию новых, так называемых высокоэнтропийных, полиметаллических сплавов (ВЭС), включающих до 5–6 основных элементов, каждый в большой концентрации (от 5 до 35%) [176]. Данные сплавы отличаются тем, что обладают одновременно высокой прочностью и пластичностью, а также высокими эксплуатационными свойствами. Т.к. «высокоэнтропийные сплавы» не совсем корректное название и получение этих сплавов происходит путем создания многокомпонентных композиций, без базового химического элемента, далее по тексту эти сплавы будут называться как **сплавы с множественными базовыми компонентами (МБК)**. МБК сплавы могут найти применение в качестве конструкционного материала для транспорта, точных приборов, спортивного инвентаря, износостойких и коррозионностойких материалов, а также как основы для получения метаматериалов, в которых требуется высокая прочность и вязкость разрушения составляющей конструкции (в частности для массивных антенн).

Отдельный интерес представляет использование МБК сплавов в качестве сплавов-накопителей водорода (СНВ). Такие сплавы способны абсорбировать большее количество

водорода по сравнению с обычными гидридообразующими металлами и интерметаллическими соединениями (до 2,5 Н/М или до 3 вес. %) благодаря искажениям кристаллической решётки и увеличению количества тетраэдрических и октоэдрических позиций, доступных для размещения водорода. Исследованиям в направлении получения МБК сплавов в качестве СНВ будет посвящён соответствующий раздел диссертации.

1.4.1 Методы и способы получения сплавов с множественными базовыми компонентами

Поскольку большинство МБК сплавов являются термодинамически стабильными сплавами, то для их получения применяют широкий спектр методов синтеза, что является одним из существенных преимуществ этого семейства сплавов. На сегодняшний день разработан ряд методов для получения МБК сплавов. Выбор метода синтеза определяется природой и свойствами металлов, составляющих будущий сплав, а также требуемой формой конечной продукции (объемные сплавы, порошки, ленты, пленки) [177].

Метод быстрой закалки (БЗР)

Метод БЗР представляет собой один из эффективных способов создания материалов с сильно неравновесными химическим и фазовым составами, высокодисперсной кристаллической или аморфизированной структурой. Этот метод явился результатом неоднократных попыток зафиксировать высокотемпературное метастабильное состояние путем быстрой закалки массивного образца [178].

Высокая скорость охлаждения играет решающую роль, во-первых, в достижении переохлаждений, необходимых для реализации больших отклонений от равновесия, во-вторых, в осуществлении быстрого затвердевания, необходимого, например, для измельчения дендритной структуры и, в-третьих, в подавлении процессов распада при прохождении во время охлаждения через твердофазную стадию. Основным условием достижения высокой скорости охлаждения при БЗР является быстрое формирование тонкого слоя или маленькой капли расплава и обеспечение при этом хорошего контакта с теплоприемником [178]. К методу БЗР относятся такие способы создания ВЭС как: разливка на охлаждаемую поверхность, распыление, закалка «по типу сварки».

Метод интенсивной пластической деформации (ИПД)

Достижение наноструктурных состояний может быть обеспечено при использовании методов ИПД. Задачей методов ИПД является формирование наноструктур чаще всего в массивных металлических образцах и заготовках путем измельчения их микроструктуры до наноразмеров.

Для реализации этих принципов были использованы и развиты специальные схемы механического деформирования: интенсивное кручение под высоким давлением, кручение дисковых заготовок на наковальнях Бриджмена, равноканально-угловое (РКУ) прессование, всесторонняя ковка, механохимический синтез (МХС) и др. [179-180].

МХС зарекомендовал себя как один из наиболее производительных и эффективных методов получения новых материалов. Основой метода МХС служит высокоэнергетическое воздействие мелющих тел (измельчение, пластическая деформация, перемешивание компонентов, взаимная диффузия частиц) на исходный материал (порошок) [179-183].

Диспергирование непосредственно связано с передачей кинетической энергии мелющих тел частицам порошка. При этом кинетическая энергия расходуется непосредственно на хрупкое разрушение частиц, их пластическую деформацию, дефектообразование кристаллической решетки, преодоления сил трения между мелющими телами и самими частицами. Процесс диспергирования носит управляемый характер и зависит не только от режима диспергирования, размеров и материала мелющих тел, но и от того, в каких условиях происходит процесс. Так при диспергировании хрупких тел их разрушение происходит в связи с образованием и развитием зародышевых трещин, которые, в свою очередь зависят от подвижности дислокаций в твердом теле. С увеличением температуры барьеры для дислокаций «размываются» и становятся легче преодолимыми, *соответственно значения предела текучести*. Требуется более значительная деформация кристалла, поэтому с повышением температуры эффективность диспергирования уменьшается. На основании этого свойства материалов созданы эффективные способы диспергирования, при которых материал охлаждается до низких температур жидким азотом и подвергается измельчению. Так же большое влияние на процесс диспергирования оказывают добавки поверхностно-активных веществ (ПАВ). Разрушение твёрдых тел в присутствии ПАВ, как и разрушение в обычных условиях, связано с движением, размножением и накоплением дислокаций. При адсорбции ПАВ происходит ослабление связей поверхностных атомов с другими атомами, возникают индуцированные адсорбцией поверхностные заряды и поверхностные структуры, происходит деформация энергетических полос и т.д.

Результатом этого является более лёгкое образование зародышевых трещин. ПАВ, попадая в область микротрещины, вследствие снижения им поверхностной энергии, облегчает развитие микротрещины и трещины разрушения. Процесс диспергирования прямым образом влияет на химическую активность получаемых частиц, так как с точки зрения химии дефектных кристаллов твёрдое тело, содержащие повышенное, по сравнению с равновесным, количество дефектов, имеет более высокую реакционную способность [179].

Для диспергирования твёрдых тел находят применение аппараты различных конструкций, различающиеся видом механического воздействия на вещество: раздавливание, ударное

воздействие, истирание и т.д. В некоторых измельчителях возможно сочетание двух или более видов таких воздействий. Для диспергирования хрупких материалов, как правило, используют мельницы, в которых преобладают раздавливающие и ударные воздействия, для мягких – истирание, для волокнистых материалов – разрывающие нагрузки.

Характерной чертой планетарных мельниц является траектория движения загрузки, удельная сила воздействия на измельчаемые частицы и скорость движения загрузки в рабочем объеме барабан. Частицы в барабанах участвуют в двух движениях: относительном движении вокруг общей оси вращения вокруг собственной оси [179]. При таком методе синтеза мелющие тела внутри рабочего объема мельницы перемещаются хаотично.

1.4.2 Особенности многокомпонентных систем

В некоторых работах описан инновационный подход к успешному решению задачи получения высокопрочных пластичных конструкционных и функциональных материалов методом создания многокомпонентных сплавов без базового компонента (МБК) в кристаллическом состоянии с примерно равноатомным содержанием. Многокомпонентные сплавы без базового элемента имеют значительные концентрации пяти или более элементов необходимые для стабилизации фазы типа твердого раствора [179] или объемного металлического стекла [180] по сравнению с конкурирующими интерметаллическими соединениями. Это свидетельствует о большом потенциале для новых открытий в области научных знаний и практической полезности.

Изучение сплавов МБК с равноатомными составами легирующих элементов относится к числу быстро развивающихся областей исследований в области металловедения [182, 183]. Эти сплавы также имеют название «высокоэнтропийных сплавов». Однако, данный термин не является удачным поскольку увеличение числа компонентов приводит не только к увеличению конфигурационной энтропии, но и к возможному появлению атомных пар с высокой энтальпией образования химических соединений. Другой проблемой использования модели идеальных твердых растворов для концепции высокоэнтропийных сплавов является то, что она не принимает во внимание процессы атомного упорядочения в сплавах на малых расстояниях в результате разности энергии взаимодействия между атомами разных элементов уже при сравнительно небольшой энтальпии смешения, что ведет к уменьшению конфигурационной энтропии [184].

Некоторые из данных сплавов показали достаточно высокую прочность на сжатие (свыше 2000 МПа) и условный предел текучести (около 2000 МПа) [185, 186], что показывает их высокий потенциал для использования, в том числе и при высоких температурах (Рис. 10), сравнимую с суперсплавами семейства INCONEL, но только на сжатие.

Однако высокопрочные сплавы МБК с условным пределом текучести более 1000 МПа, известные на сегодня, оказались хрупкими при испытаниях на растяжение при комнатной температуре (см. данные для высокопрочного сплава AlCoCrCuFeNi на рисунке 11, где он показывает нулевую пластичность при комнатной температуре), что препятствует их промышленному применению, а дальнейший прогресс в улучшении их свойств был незначителен ввиду отсутствия четкой стратегии развития данных материалов. В частности, проблемы связаны с тем, что данные сплавы использовались в литом состоянии и не подвергались гомогенизационному отжигу и термообработке.

И, тем не менее, многокомпонентные твердые растворы переходных металлов (Fe, Co, Ni, Cr, Cu, Mn) с простыми кристаллическими структурами и с невысокими значениями условного предела текучести менее 600 МПа уже показали ненулевую пластичность. Это подает надежды на достижение более высоких свойств при оптимизации их составов с использованием элементов-упрочнителей, таких как алюминий, титан и др.

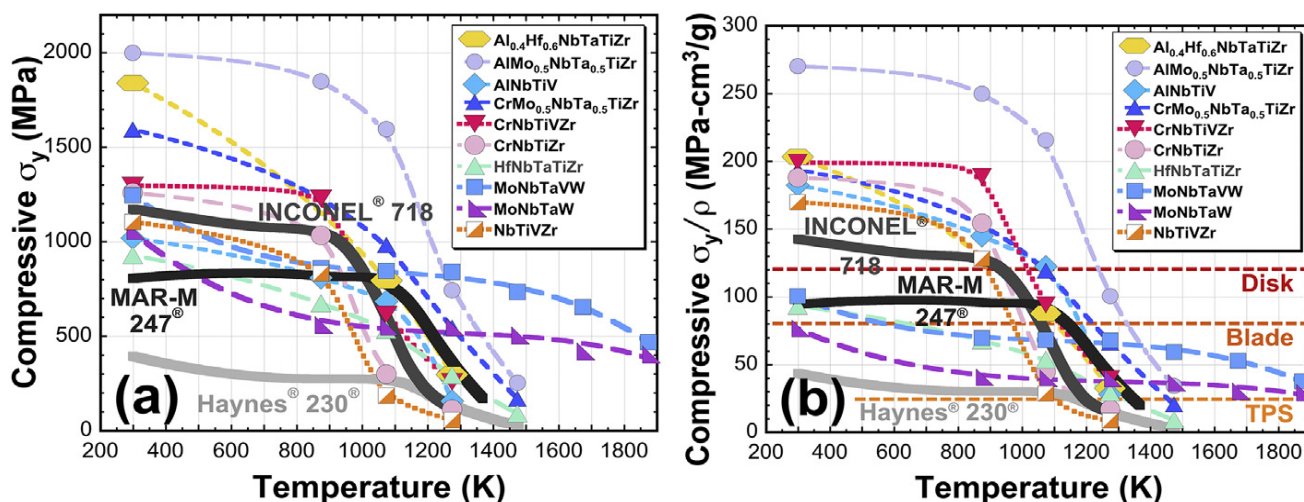


Рисунок 10 – Температурная зависимость условного предела текучести сплавов МБК при сжатии (а) как показателя прочности и удельной прочности (прочности нормированного на плотность сплава) (б) [183]

В работах, проведённых нами ранее, были исследованы сплавы Fe-Ni-Co-Cu-Mn-Al-Ti. Составы некоторых сплавов приведены в таблице 4. Термическую и термомеханическую обработку сплавов проводили на многофункциональном комплексе физического моделирования термомеханических процессов Gleeble 3800. Сплав HE-2 показал условный предел текучести 930 МПа на сжатие при комнатной температуре после горячей деформации. Однако составы сплавов не были оптимизированы, а образцы других сплавов недостаточно детально исследованы.

Ранее [187] коллективом авторов показано, что эквиатомный сплав Al₂₅Ti₂₅Ga₂₅Be₂₅ показывает относительно высокую устойчивость к коррозии и термическую стабильность, по

сравнению со стандартными высоколегированными сплавами и нержавеющей стали. В работе [186] исследовали микроструктуру и механические свойства многокомпонентного сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Nb}_{20}\text{X}_{20}$ ($\text{X} = \text{V}$ или Cr), полученного индукционной плавкой и литьём в инертной атмосфере. Показано, что сплав $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Nb}_{20}\text{V}_{20}$ имеет преимущественно кубическую объемно-центрированную решётку (ОЦК), тогда как сплав $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Cr}_{20}$ содержит небольшое количество интерметаллических соединений на основе фаз Лавеса: Cr_2Nb и Cr_2Hf (Рис. 12). Также, сплав $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Nb}_{20}\text{V}_{20}$ показал относительно высокую прочность и однородную деформацию на сжатие при комнатной температуре. Прочность и твердость сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Cr}_{20}$ дополнительно усиливается за счет Cr-содержащих фаз Лавеса, образующихся во время литья. В той же работе показано, что оба сплава устойчивы к нагреву (имеет высокую термическую стабильность).

(at%)	Fe	Ni	Co	Cu	Al	Ti	Mn
HE-0	25	25	25	25			
HE-2	22.5	22.5	22.5	22.5	5	5	-
HE-7	16	16	16	16	10	10	16

Рисунок 11 – Механические свойства сплавов МБК 3d переходных металлов на растяжение: (a) условный предел текучести, σ_y , (b) предел прочности, σ_{uts} , и (c) пластичность при растяжении, ε , от температуры. (d) $\ln(\sigma_v)$ как функция $1000/T$ [183]

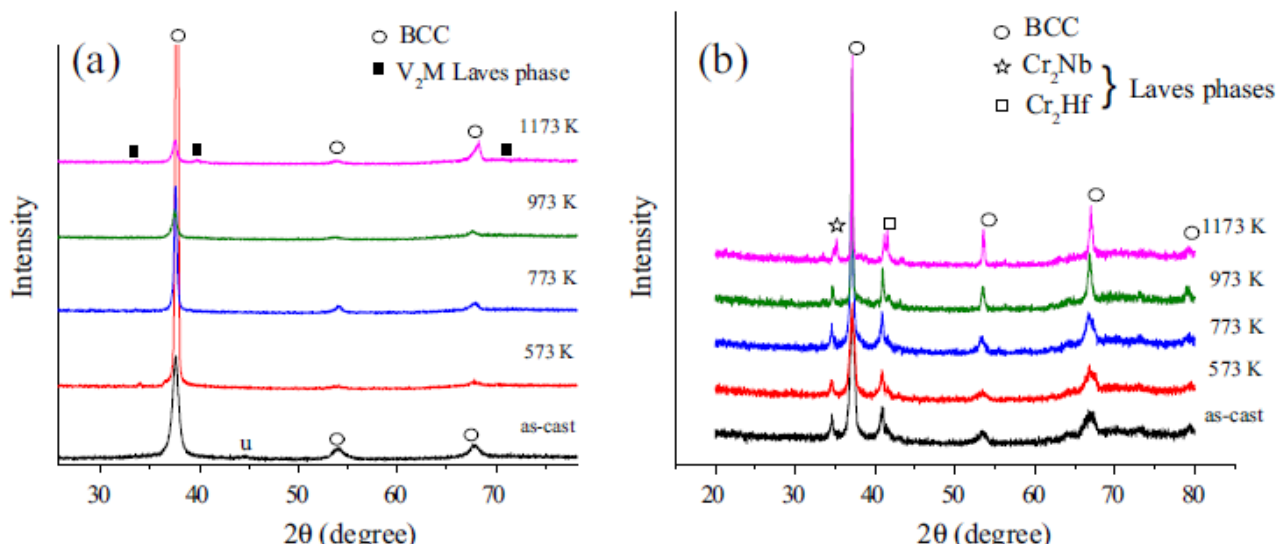


Рисунок 12 – Рентгеновские дифрактограммы многокомпонентных сплавов $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Nb}_{20}\text{V}_{20}$ (a) и $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Cr}_{20}$ (b) в литом и отожженном состояниях, для фазы Лавеса V_2M , под М имеются ввиду такие компоненты как Ti, Zr, Hf и Nb

В работе [182] был проведён анализ микроструктуры и механических свойств многокомпонентных сплавов $\text{Al}_{25}\text{Ti}_{25}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$, $\text{Al}_{22.5}\text{Ti}_{22.5}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ и $\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}$, полученных методом электродуговой плавки и разливки в инертной атмосфере. Полученные литые сплавы были подвергнуты термической обработке при различных температурах: 773, 973 и 1173 K продолжительностью 1800 сек. с целью достижения эффекта старения и изучения влияния этого эффекта на пластичность, твердость и упругие свойства. По сравнению с обычными многокомпонентными (высокоэнтропийными) сплавами, сплавы $\text{Al}_{25}\text{Ti}_{25}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$, $\text{Al}_{22.5}\text{Ti}_{22.5}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ и $\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}$ обладают относительно высокой твёрдостью и пластичностью. Например, после термообработки при 973 K сплав $\text{Al}_{22.5}\text{Ti}_{22.5}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ показал относительно высокую прочность и однородную деформацию при сжатии (Рис. 13).

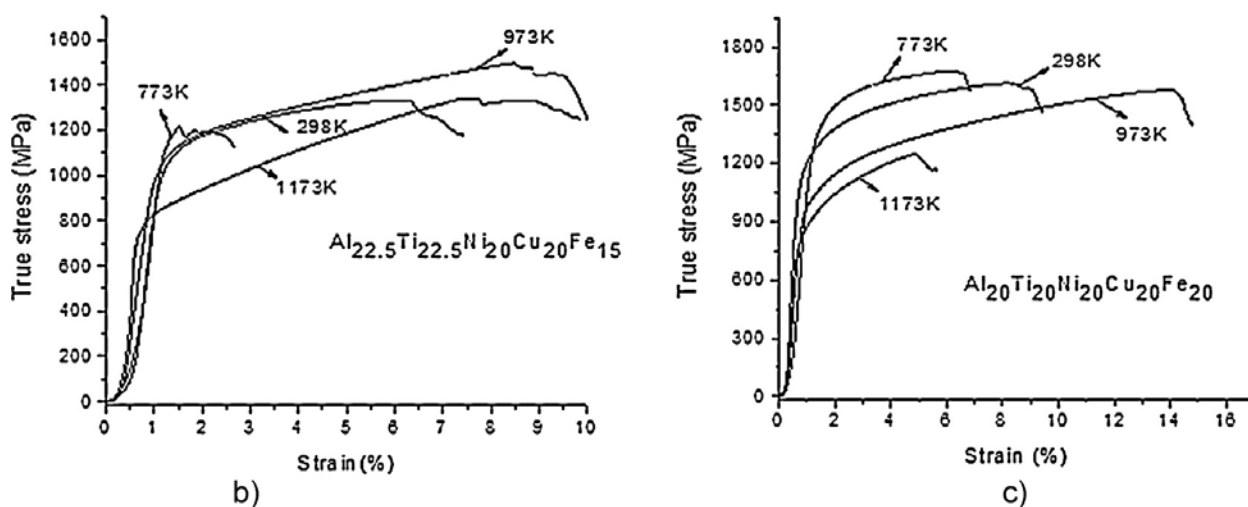


Рисунок 13 – Диаграммы напряжение-деформация сплавов $\text{Al}_{22.5}\text{Ti}_{22.5}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ (b) и $\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}$ (c), в литом и, как отожженном состояниях

Заключение по главе 1

Таким образом, достижения материаловедения в последние десятилетия открывают перспективы использования различных неравновесных металлических соединений в направлении обратимого хранения водорода, а также в области газоразделения при их использовании в качестве наполнителей газоразделительных мембран. Особенно актуальным является исследование методов экстремальных воздействий (механохимический синтез, сверхбыстрая закалка из расплава и т.д.), позволяющих получить такого рода неравновесные структуры в материалах, которые могли бы найти применение в области водородной энергетики для водородсбционных и водородсепарирующих устройств (металлогидридные баллоны, кассеты фильтрующего узла модуля очистки водорода и пр.).

Получение неравновесных материалов вышеописанными методами могло бы, с одной стороны, способствовать наноструктурированию материалов, т.е. увеличению суммарного объёма границ зёрен, по которым мог бы дифundировать водород, что позволит ускорить кинетику его взаимодействия с материалом, а, с другой стороны, расширить концентрационные области содержания легирующих добавок в таких соединениях, по сравнению с равновесными диаграммами, что позволит улучшить другие эксплуатационные свойства СНВ (сузить гистерезис сорбции-десорбции, уменьшить давление плато постоянных давлений, снизить температуру активации и т.п.).

В этой связи, данная диссертация обобщает результаты автора в направлении синтеза неравновесных, композиционных и сложнолегированных структур на основе гидридообразующих металлических систем для обратимого хранения и очистки водорода.

Глава 2. Материалы и экспериментальные методы исследований

2.1 Материалы

В настоящей работе исследовали сплавы на основе интерметаллического соединения TiFe, LaNi₅, Mg₂Ni, а также МБК сплавы различных составов.

Для приготовления исходных порошковых смесей использовались порошки карбонильного железа (ПЖРЗ, чистота 99.5%), иодидного титана (ПТХ1, чистота 99.4%), а также порошки марганца (99.0%), циркония (95,0%), меди (99,0%), алюминия (99.0%), хрома (99.0%), никеля (99,0%), магния (95,0%), кобальта (99,0%), ниобия (99,0%) и серы (99,9). Размер частиц 5 ÷ 100 мкм. Состав используемого интерметаллического соединения TiFe составлял Ti – 50% (ат.) Fe. Содержание легирующих компонентов составляло 2-8 ат.% (Mn, Zr, Cr), 2-10 ат.% (Cu), 5-20 ат.% (Al) и 0,08-1 ат.% (S) при сохранении атомного соотношения Ti/Fe = 1/1. Также в работе использовались литые образцы TiFe марки HY-STOR-101, производства «Sigma-Aldrich Corporation». В качестве защитного полимера использовался порошок политетрафторэтилена (ПТФЭ) со средним размером частиц 180 мкм. Размер частиц и чистота порошков используемых металлов представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Размер частиц и чистота используемых порошков металлов

Элементы	Чистота, %	Средний размер частиц, mesh
Ti	99,4	≤ 100
Fe	99,5	≤ 200
Mo, Cr, Ni, Mg	99,0	≤ 100
Zr, V, Hf	99,5	≤ 325
Nb	99,8	≤ 60
Ta, Co	99,9	≤ 325
Mn, Cu, Al	99,0	≤ 225
S	99,0	≤ 150

В качестве исходных материалов для наполнения мембран были выбраны сплавы на основе интерметаллических соединений LaNi₅ и TiFe марок HY-STOR 105 и HY-STOR 101 соответственно, фирмы «Sigma-Aldrich»; в качестве связующих полимеров – линейный полиэтилен высокой плотности – ГОСТ 16338-85 и политетрафторэтилен марки ФП-4, производитель ООО «Формопласт» (Санкт-Петербург). Состав используемого интерметаллического соединения TiFe составлял Ti – 50% (ат.) Fe. Состав LaNi₅ – LaNi_{4,32}Al_{0,18}Co_{0,5}.

В таблицах 6 и 7 представлены основные свойства полимеров и сплавов, использованных в работе.

Таблица 6 – Свойства полимеров

Полимеры	Полиэтилен (ПЭ) [153]	Политетрафторэтилен (ПТФЭ) [154]
Плотность, г/см ³	0,96	2,2
Максимальная рабочая температура, °С	80	260
Температура плавления, °С	130-137	340-350

Таблица 7 – Свойства сплавов [122]

Сплавы	LaNi ₅	TiFe
Плотность, г/см ³	8,3	6,9
Температура активации, °С	–	300
Содержание водорода, Н/м	1,5	1,8

2.2 Анализ на кислород

Анализ на содержание кислорода и азота проводился на анализаторе ТС 436, который предназначен для экспресс-анализа содержания кислорода и азота в металлах, сплавах и других неорганических материалах. Данный анализатор работает по принципу восстановительного плавления образца в импульсной печи сопротивления в токе инертного газа-носителя. Кислород определяют по количеству образовавшейся двуокиси углерода методом инфракрасного поглощения. Выделившийся азот определяют по теплопроводности.

Диапазон измерений, массовая доля (%): кислорода 0-0,1; азота 0-0,5. Среднее квадратичное отклонение случайной составляющей погрешности измерения в диапазоне массовой доли до 0,01%: кислорода 0,0003; азота 0,0001.

2.3 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Измерения тепловых эффектов методом дифференциальной сканирующей калориметрии проводили на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix (Рис. 14).

Нагрев проводили с продувкой аргоном со скоростью нагрева 20 град/мин до температуры 600°С, масса навески была около 50 мг. При испытании образцов с защитным полимерным

покрытием нагрев проводили с продувкой аргоном со скоростью нагрева 10 град/мин до температуры 450 °С, масса навески около 10 мг.



Рисунок 14 – дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК) NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix

Суть метода ДСК заключается в создании однородного температурного поля в печи калориметра и измерении тепловых потоков, направленных к образцу и эталону.

Если теплоемкости образца и эталона различаются или в образце происходит поглощение (выделение) тепла, то наблюдается изменение тепловых потоков, фиксируемое сенсором. Это изменение отображается на ДСК-кривой в виде пиков или ступеней и используется для последующих расчетов.

Поглощаемое тепло Q представляет собой сумму теплоты, необходимой для нагрева образца в интервале температур, и энтальпии теплового эффекта процесса:

$$Q = C_p \Delta T + \Delta H, \quad (21)$$

Где C_p – теплоемкость образца; ΔT – интервал температур; ΔH – изменение энтальпии при протекании исследуемого процесса.

Для потока тепла $\frac{d}{dt}Q$ можно записать:

$$\frac{d}{dt}Q = C_p \beta + \frac{d}{dt}\Delta H \quad (22)$$

Где β – скорость нагрева образца, °С/мин.

Калориметр DSC 204 F1 Phoenix имеет следующие основные характеристики:

- диапазон измеряемых тепловых потоков – 750 мВт;
- предел ДСК – детектирования – 0,01 мкВт;
- постоянная времени – 0,6...2,3 с;
- воспроизводимость результатов определения температуры – 0,1 К.

2.4 Дилатометрический анализ

Дилатометрический анализ объёмных консолидированных образцов проводили на высокотемпературном дилатометре NETZSCH DIL 402 C (Рис. 15) Измерения проводили при нагреве от комнатной температуры до 450 °С в атмосфере аргона. Скорость нагрева составляла 5 °С/мин.

Температурный диапазон прибора: –180 ... 1500°С (печи: –180 ... 500 °С и 30–1550 °С). Держатели образцов: кварц/ Al_2O_3 . Длина образцов: 0 ... 25 мм. Диаметр образцов: 1 ... 12 мм. Диапазон измерений: 5000 мкм (макс.). Разрешение: 0.125 нм/град.

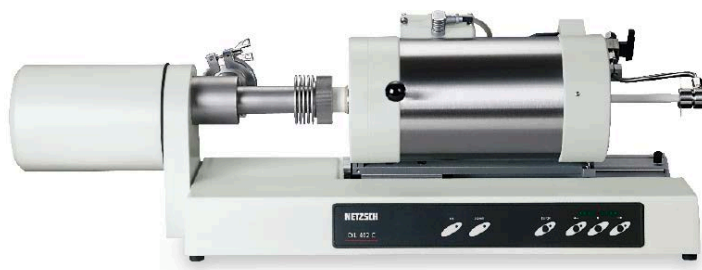


Рисунок 15 – Высокотемпературный дилатометр NETZSCH DIL 402 C

2.5 Тесты на окисление

Тесты на окисление проводились методом термогравиметрического анализа при помощи системы для термогравиметрического анализа TA Instruments Q600 (Рис. 16). При испытаниях в качестве тестового газа использовался поток воздуха 100 мл/мин. Скорость нагрева составляла 10 °С/мин. Максимальная температура нагрева образцов была 300 °С, выдержка при максимальной температуре составляла 60 мин.

Точность определения массы 0,1 мкг. Калориметрическая точность $\pm 2\%$ (по металлическим стандартам).

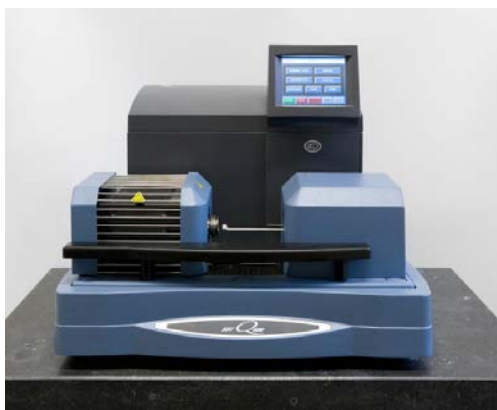


Рисунок 16 – Синхронный термоанализатор ТГ/ДСК/ДТА SDT Q600

2.6 Рентгенографический анализ состава и структуры реакционных смесей

Анализ фазового и структурного состояния исследуемых материалов на различных стадиях их обработки проводили на дифрактометре типа «ДРОН» с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения. Точность определения параметров кристаллической решетки составляла $\pm 0.0005 \text{ \AA}$, погрешность определения фазового состава $\pm 5\%$.

Размер кристаллитов или ОКР (областей когерентного рассеивания) в образцах определяли методом аппроксимации по уширению дифракционных линий. В качестве аппроксимирующей функции использовали функцию Коши. Погрешность определения размеров ОКР составляет $\pm 1 \text{ нм}$. Проведенный анализ исходных компонентов показал, что размер кристаллитов в них составлял 320 нм (Fe) и 150 нм (Ti). Анализ количества аморфной фазы проводился с использованием метода кинематического эталона [84]. В качестве эталонного образца применяли отожженный порошок Ni. Режим съемки описан в таблице 8.

Таблица 8 – Режимы съемки рентгенограмм

Режимы съемки	ДРОН-4
Радиус гониометра, мм	192
Детектор	сцинтилляционный
$\text{K}\alpha$ излучение	Cu
Выделение $\text{K}\alpha$ составляющей	графитовый монохроматор на дифрагированном пучке
Шаг сканирования, град	0.1
Время экспозиции, сек	5
Начало и конец интервала съемки по 2θ в градусах	10-120

Рентгенографический дифракционный анализ включает качественный и количественный фазовый анализ, прецизионное определение параметров решетки, расчет субструктуры – областей когерентного рассеяния и среднеквадратичных остаточных микродеформаций, а также определение вероятности образования дефектов упаковки в кристаллической решетке исследуемых образцов.

Обработка полученных дифрактограмм осуществлялась с использованием набора программ [99, 188]: программа начальной обработки рентгеновского спектра OUTSET; программа качественного фазового анализа PHAN; программа количественного фазового

анализа PHAN%. Данные программы вместе с входящим в них банком данных о структуре и дифракционных спектрах неорганических соединений являются автоматизированной системой фазового анализа, удобной для научно-исследовательской работы.

Количественный фазовый анализ проводили методом подгонки экспериментального спектра линейной комбинацией теоретических спектров фаз и задаваемого полиномом фона. Этот метод основан на упрощенном методе Ритвельда. Значения объемных долей, полученных в результате минимизации функции рассогласования спектров, являются искомым результатом количественного анализа фаз, входящих в состав образца. Учет дополнительных параметров, влияющих на ширину и положение линий фаз, позволяет достичь наилучшего совпадения экспериментального и модельного спектров и извлечь при первом приближении основную информацию о присутствующих фазах в исследуемом образце и периодах решеток этих фаз.

Расчет субструктурных параметров – величины ОКР и среднеквадратичной микродеформации – проводился с использованием метода Вильямсона-Холла, основанного на разной зависимости блочного и деформационного уширения рентгеновских линий от угла отражения.

Уширение рентгеновских рефлексов определяли по двум порядкам отражений, выделяя физическое уширение линий. В большинстве случаев (для симметричных физических синглетов) применяется метод аппроксимации измеренного синглета функцией, т. е. линейной комбинацией лоренцианов различной кратности k (обычно $k = 2$) с общим параметром ширины a , что дает возможность тонкого учета формы линии.

Размеры ОКР $\langle D \rangle$ и величины остаточных микронапряжений $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ вычислялись с учетом различной угловой зависимости физического уширения дифракционных линий:

$$D_{hkl} \approx \frac{K\lambda}{\beta_D \cos \Theta} ; \quad \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \approx \beta_{(\varepsilon)} \operatorname{ctg} \Theta \quad (23)$$

где λ – длина волны, β_D , $\beta_{\langle \varepsilon \rangle}$ – блочное и деформационное физическое уширения.

Прецизионное определение периодов решетки в случае использования всех линий рентгеновского спектра фазы, осуществлялось экстраполяцией по функции Нельсона-Райли:

$$f(\Theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \Theta}{\Theta} + \frac{\cos^2 \Theta}{\sin \Theta} \right) . \quad (24)$$

В многофазных образцах периоды решетки определялись по центру тяжести синглета одной линии каждой фазы. Линия выбиралась из прецизионной области ($2\Theta > 60$).

Определение концентрации дефектов упаковки в деформированных металлах и сплавах осуществлялось методом подгонки экспериментального спектра с оптимизацией структурных параметров и задаваемого полиномом фона.

Подгонка однофазных спектров кристаллов проводилась при варьировании следующих подгоночных параметров: вероятности образования дефектов упаковки α (от 0 до 100%), изотропных параметров уширения линий – среднего (по объемной доле) диаметра сферического блока и среднеквадратичной микродеформации, а также периодов решеток модификаций фазы.

При подгонке спектра минимизируется квадратичная форма:

$$U(\alpha, D, \varepsilon, a, G, B_k) = \sum_i \left[\frac{N_i - G \cdot I(q_i) - \sum_{k=0}^n B_k \cdot P_k(x_i)}{\sqrt{N_i}} \right]^2, \quad (25)$$

где I – номер точки съемки, N_i – набранное в эксперименте число импульсов, a – набор параметров решетки, G – множитель интенсивности при модельном спектре $I(q)$, B_k – коэффициент полинома фона, $P_k(x)$ – полиномы Лежандра (весь интервал съемки соответствует $-1 \leq x \leq 1$). Минимизация по нелинейным параметрам α , D , ε , периодам решетки a проводится градиентно со вложенной внутрь минимизацией линейных параметров G , B_k .

2.7 Растровая электронная микроскопия

Для проведения исследований применялся сканирующий электронный микроскоп JSM 6610 высокого разрешения фирмы JEOL, Япония. Микроскоп способен обеспечивать пространственное разрешение до 3 нм, максимальное ускоряющее напряжение 30 кВ и прямое увеличение до 300 тысяч раз. Исследование морфологии поверхности методом сканирующей электронной микроскопии проводили во вторичных и в отраженных электронах при ускоряющем напряжении 20 кВ и 5 кВ. Величина тока зонда SS = 60, 40. Рабочее расстояние WD = 10 мм. Химический анализ образцов был исследован на том же микроскопе с использованием приставки распределения электронов по энергиям (EDX) X-Max 80.

Просвечивающая электронная микроскопия проводилась на просвечивающем микроскопе JEOL JEM-1400 с применением максимального ускоряющего напряжения 1200 кВ. Перед прямым наблюдением структуры образцы готовились ионным полированием на установке «Gatan 691».

2.8 Водородсорбционные свойства

Водородсорбционные свойства материалов изучали на установке типа Сиверса для прецизионных p - V - T измерений в атмосфере высокочистого водорода (99.9999%), полученного десорбцией из гидридной фазы на основе сплава Ti-V-Fe [189].

Схема экспериментальной установки приведена на рисунке 17. Установка состоит из автоклавов, манометров, вентилях, коммуникаций, стеклянной калиброванной емкости с вакуумметром.

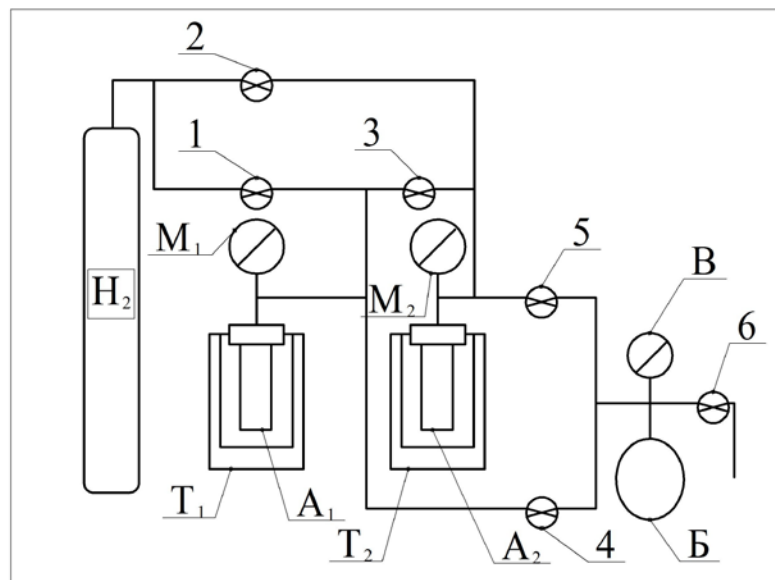


Рисунок 17 – Схема установки для исследования взаимодействия ИМС с водородом.

1-5 – вентили, A_1 , A_2 – автоклавы, M_1 , M_2 – манометры, В – вакуумметр, T_1 , T_2 – термостатирующие устройства, 6 – стеклянный кран, Б – стеклянная калиброванная емкость

Водород из баллона подается в автоклавы A_1 и A_2 через вентили 1 и 2, соответственно. Вентиль 3 служит для соединения автоклавов между собой. Вентили 4 и 5 позволяют соединять автоклавы со стеклянной вакуумной частью установки и вакуумным насосом. Требуемая температура эксперимента поддерживается с помощью термостатируемых стаканов (или печей сопротивления) T_1 и T_2 .

Для исследования структуры продуктов гидрирования образцы закаливали под давлением водорода жидким азотом, а затем выдерживали при той же температуре на воздухе для пассивации поверхности и предотвращения разложения нестабильных при нормальных условиях гидридных фаз. Погрешность определения водородсорбционной емкости составляет 0,05%.

Перед проведением гидрирования необходимо очистить образец от окисной пленки, для этого проводят «активацию» образца. Для различных материалов накопителей водорода процедура активации может существенно отличаться. Чтобы определить необходимый режим активации взаимодействия с водородом для образцов, исследуемых в данной работе, был разработан план работ, состоящий из трех частей. Если испытуемый образец начинает

абсорбировать водород после проведения активации по первой части плана, то принимается, что для взаимодействия с водородом активация образцу не требуется. Если активация проходит по второй части плана, то принимается, что образец активируется при нагреве в атмосфере водорода. Образец, который поглощает водород по процедуре активации, описанной в 3 части плана, активируется наиболее трудоемким путем, только после нагрева и выдержки при высоких температурах 300-450 °С.

1. проведение испытаний взаимодействия водорода без нагрева (без активации):

1.1 провести дегазацию автоклава с помещенным в него образцом известного объема до получения оптимального вакуума при комнатной температуре.

1.2 гидрировать и дегидрировать с максимально возможной скоростью (при высоком давлении и комнатной температуре) для получения начальных данных о количестве поглощенного и выделившегося водорода.

1.3 провести дегазацию автоклава (комнатная температура) до получения оптимального вакуума.

1.4 гидрировать и дегидрировать (комнатная температура) для подтверждения предыдущих результатов, создать диаграммы сорбции и десорбции по получаемым результатам.

1.5 при большой разнице полученных данных по 2 и 4 пунктам, повторить 3 и 4 пункт.

2. проведение активации при нагреве в атмосфере водорода:

2.1 провести дегазацию автоклава до получения оптимального вакуума при комнатной температуре.

2.2 после дегазации подать в автоклав водород до достижения давления 1,5-2 МПа и нагревать автоклав до первой контрольной температуры 100 °С. При этой температуре проводится выдержка 30 мин. после чего автоклав охлаждают до комнатной температуры и фиксируют изменения давлений внутри автоклава до нагрева и после остывания нагретого образца.

2.3 Если образец после проведенной процедуры начал поглощать водород, необходимо записать полученные данные и перейти к пункту 4; если образец не поглощает водород - провести процедуру нагрева в атмосфере водорода еще раз, но при температуре выше на 100 °С, чем предыдущая.

2.4 Дегазировать автоклав до оптимального вакуума при комнатной температуре.

2.5 гидрировать и дегидрировать (комнатная температура) для подтверждения предыдущих результатов, создание диаграммы сорбции и десорбции по полученным результатам.

3. проведение активации при нагреве в вакууме.

3.1 провести активацию образца (дегазировать до оптимального вакуума при температуре 300-450 °С, выдержать образец при температуре 60 минут, охладить до комнатной температуры)

3.2 гидрировать и дегидрировать с максимально возможной скоростью (при высоком давлении и комнатной температуре) для получения начальных данных о количестве поглощенного и выделившегося водорода (записать данные).

3.3 повторить активацию образца пункт 1

3.4 гидрировать и дегидрировать (комнатная температура) для подтверждения предыдущих результатов, создание диаграммы сорбции и десорбции по полученным результатам.

3.5 при большой разнице полученных данных по 2 и 4 пунктам, повторить 3 и 4 пункт.

Для расчета количества поглощенного или выделившегося водорода необходимо знать начальное и конечное давление водорода в системе, температуры и объемы всех ее частей.

Состав образующегося в ходе эксперимента соединения определяется на основе волюмометрических измерений. Сначала рассчитывается количество молей водорода, поданное в систему n_0 . После завершения реакции рассчитывается остаточное количество молей водорода в системе n_1 . Разница между расчетными значениями количества водорода в системе до (n_0) и после (n_1) протекания реакции соответствует количеству молей водорода Δn , поглощенному или выделившемуся из твердой фазы.

Для расчета количества молей водорода Δn в области давлений $P < 0,1$ МПа используется уравнение состояния идеального газа

$$PV=nRT, \quad (26)$$

а для давления $P > 0,1$ МПа – уравнение Ван-дер-Ваальса (уравнение состояния реальных газов):

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) \cdot (V - nb) = nRT \quad (27)$$

где в отличие от уравнения Менделеева-Клапейрона учитываются реальные размеры молекул (коэффициент b) и взаимодействие между молекулами (коэффициент a). Вклад константы a невелик, и в диапазоне давлений до 50-70 атм им можно пренебречь.

т.е. $P + \frac{an^2}{V^2}$ - соответствует реальному давлению, измеряемому манометром.

$$P < 0,1 \text{ МПа:} \quad \Delta n = \left(\frac{P_1 V_1}{RT_1} + \frac{P_2 V_2}{RT_2} \right) - \left(\frac{P_3 V_2}{RT_3} + \frac{P_3 V_1}{RT_1} \right) \quad (28)$$

$$P > 0,1 \text{ МПа:} \quad \Delta n = \left(\frac{P_1 V_1}{P_1 b + RT_1} + \frac{P_2 V_2}{P_2 b + RT_2} \right) - \left(\frac{P_3 V_2}{P_3 b + RT_3} + \frac{P_3 V_1}{RT_1} \right) \quad (29)$$

P_1 – давление газа в ячейке перед началом опыта (атм),

P_2 – давление газа в системе перед началом опыта (атм),

P_3 – давление газа в системе после установления равновесия (атм),

T_1 – температура в калориметре (К),

T_2 – комнатная температура перед началом опыта (К),

T_3 – комнатная температура в конце опыта (К),

V_1 – объем ячеек (мл),

V_2 – объем металлической (для давлений > 1 атм) ($V_{2\text{мет}}$) или стеклянной (для давлений < 1 атм) ($V_{2\text{ст}}$) части установки (мл),

$R=82,06$ (мл·атм)/(моль·град К) – универсальная газовая постоянная

b – константа табулированная (для водорода $b=26,629$ мл/моль)

2.9 Определение размера частиц

Определение размера частиц полученных металлополимерных порошков проводили методом гранулометрии на лазерном анализаторе размеров частиц Fritsch Analysette-22 Nanotech, позволяющем проводить распределение частиц по размерам в диапазоне от 0,01 до 2000 мкм. Данная установка использует физический принцип флуктуации электромагнитных волн для определения распределения частиц по размерам.

2.10 Консолидация порошков

Консолидацию механообработанных порошков проводили на лабораторной прессовочной машине АПВМ-904. При прессовании использовались цилиндрические пресс-формы с внутренним диаметром 8 и 12,7 мм. Усилие прессования составляло 55-60 кН. Давление на образцы составляло 1100 МПа и 475 МПа с последующим отжигом при 600 °С в вакуумной электропечи трубчатого типа СОУЛ-0,4.4/12-М2 с глубиной вакуума 10^{-3} Па. Выдержка при максимальной температуре составляла 60 минут.

2.11 Механические испытания

Механические испытания полученных образцов проводились методом сжатия на универсальной гидравлической системе для статических механических испытаний «INSTRON» серии «SATEC», модель 150 LX. Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 25.503-97.

Анализ микротвёрдости, а также определение механических свойств консолидированных образцов проводили на микроинденторе для определения механических характеристик материала CSM Micro Indentation Tester и микротвердомере HVS – 1000. Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 9450-76.

Определение плотности испытываемых порошков проводилось при помощи гелиевого пикнометра «Ultrapycnometer 1000», Quantachrome instrument.

2.11.1 Механические испытания на растяжение

Механические испытания на растяжения были проведены на универсальной испытательной машине ZWICK/ROELL Z020 (рисунок 23). Это стандартная разрывная универсальная испытательная машина, обеспечивающая измерение нагрузки с погрешностью не более 1% в диапазоне нагрузок от 1 до 20,0 кН и снабженная захватами для закрепления плоских образцов. Позволяет проводить испытания на растяжение, сжатие, изгиб образцов из полимерных материалов, пластмасс, испытания волокон, тканей и композиционных материалов на их основе. Скорость перемещения траверсы 0,0005...1000 мм/мин во всем диапазоне нагружения.



Рисунок 23 – Универсальная испытательная машина ZWICK/ROELL Z020

При проведении испытаний на растяжения применяли образцы форма и размер которых указаны на рисунке 24 и в таблице 10 ГОСТ 11262-80.

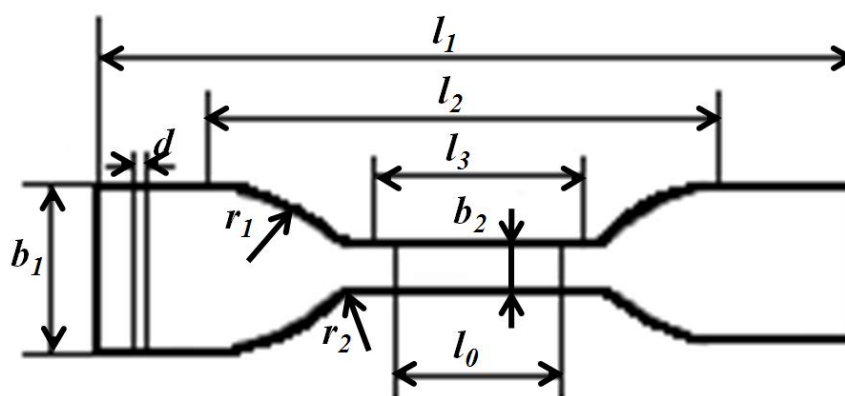


Рисунок 24 – Форма образца для испытаний на растяжение ГОСТ 11262-80

Таблица 10 – Размеры образцов для испытаний на растяжение ГОСТ 11262-80

Параметр	Образец
Общая длина l_1 , мм, не менее	115
Расстояние между метками, определяющими положение кромок зажимов на образце l_2 , мм	80 ± 5
Длина рабочей части l_3 , мм	33 ± 1
Расчетная длина l_0 , мм	25 ± 1
Ширина головки b_1 , мм	25 ± 1
Ширина рабочей части b_2 , мм	$6 \pm 0,4$
Большой радиус закругления r_1 , мм	25 ± 1
Малый радиус закругления r_2 , мм	$14 \pm 0,5$

Физико-механические испытания разработанных композитных материалов проводились методами определения прочности при растяжении композитных материалов на основе используемых полимеров и металлов и определения упругих и деформационных свойств этих композитных материалов при растяжении. За основу методики определения прочности при растяжении были взяты требования ГОСТ 11262-80 «Пластмассы».

Настоящая методика устанавливает метод выполнения измерений при определении предела текучести при растяжении и предназначена для использования при проведении исследований и контроля качества материалов.

В основе метода лежит измерение величины максимальной растягивающей нагрузки, приложенной к образцу, и вызывающей его пластическую деформацию без дальнейшего увеличения нагрузки.

Границы допускаемой относительной погрешности измерения по данной методике с вероятностью $P=0,95$ составляет $\pm 1,5 \%$.

Образцы для испытаний изготавливают методом термического прессования. Для проведения испытаний применяются образцы-лопатки в соответствии с ГОСТ 11262-80 тип 1.

Сущность метода состоит в том, что к установленному в захватах образцу прикладывают возрастающую растягивающую нагрузку при постоянной скорости перемещения активной траверсы испытательной машины до его разрушения с измерением величины разрушающей нагрузки и записью диаграммы «нагрузка-деформация».

Предел текучести при растяжении определяется как отношение величины максимальной нагрузки к первоначальной площади поперечного сечения образца в его рабочей части.

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

1) Микрометром измеряют поперечные размеры образца в середине его рабочей части в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Измеренные размеры образца заносят в рабочий журнал оператора.

2) Устанавливают скорость перемещения активной траверсы испытательной машины в пределах от $0,17 \cdot 10^{-4}$ до $1,7 \cdot 10^{-4}$ м/с.

3) Устанавливают шкалу силоизмерителя испытательной машины таким образом, чтобы максимальная величина ожидаемой нагрузки составляла 10-90% от выбранного диапазона измерения.

4) Устанавливают образец в захваты испытательной машины, обеспечивающие одноосное нагружение образца.

5) Производят нагружение образца до его разрушения в соответствии с Инструкцией по эксплуатации данного типа испытательной машины.

6) Считывают величину разрушающей нагрузки по записанной диаграмме с точностью до $0,5 \cdot 10^{-3}$ м в зависимости от типа применяемой испытательной машины.

Программа для универсальной испытательной машины ZWICK/ROELL Z020 позволяет ввести данные с компьютера. Окончательный результат измерений выводится на компьютер.

2.12 Прессование и вальцевание металлополимерных порошков

Механообработанный интерметаллический гидридообразующий порошок смеси TiFe/ПТФЭ подвергался термопрессованию на вулканизационном прессе (АПВМ-904, рисунок 18) с усилием на прессе 2,1 МПа при температуре 370 °С (выше температуры плавления полимера) в атмосфере воздуха. Полученный металлополимерный компакт остывал вместе с установкой. После термопрессования полученный образец подвергался вальцеванию на лабораторных вальцах (UB-6175, рисунок 19) при температуре 150 °С, выше этой температуры происходит возгорание на воздухе. Толщина полученных мембран составляла 0,1-0,3 мм.



Рисунок 18 – Вулканизационный пресс типа АПВМ-904

Аналогично механообработанный интерметаллический гидридообразующий порошок смеси $\text{LaNi}_5/\text{ПЭ}$ (и $\text{LaNi}_5/\text{ПТФЭ}$) подвергался термопрессованию на вулканизационном прессе (АПВМ-904) под давлением 2,1 МПа при температуре 140 °С (выше температуры плавления полимера) в атмосфере воздуха. Полученный металлполимерный компакт остывал вместе с установкой. После термопрессования полученный образец подвергался вальцеванию на лабораторных вальцах (УВ-6175) при температуре 90 °С, при которой он наиболее податлив. Выше этой температуры происходят структурные изменения (он начинает плавиться) и при более высоких температурах возникают разные эффекты, такие как эффект памяти формы. Толщина полученных мембран составляла 0,1-0,3 мм.



Рисунок 19 – Лабораторные вальцы типа УВ-6175

В зависимости от концентрации наполнителя – металла были получены мембраны разных составов (таблица 9).

Таблица 9–Составы полученных для исследования композитных металлополимерных мембран

Полимер/Сплав	ПЭ/LaNi ₅	ПТФЭ/TiFe	ПТФЭ/LaNi ₅
Концентрация металла, % масс.	10	10	10
	50	50	50
	70	70	70

Также для исследования были получены мембраны из ПЭ и ПТФЭ без добавления наполнителя.

2.13 Испытание газотранспортных свойств

Газотранспортные характеристики металлополимерных пленок исследовали на барометрической установке «GKSS» (Германия), включающей вакуумный пост Pfeiffer Vacuum, датчик давления MKS Baratron, для управления экспериментом используется программное обеспечение LabView. Принципиальная блок-схема барометрической установки представлена на рисунке 20. Фотография внешнего вида установки представлена на рисунке 21.

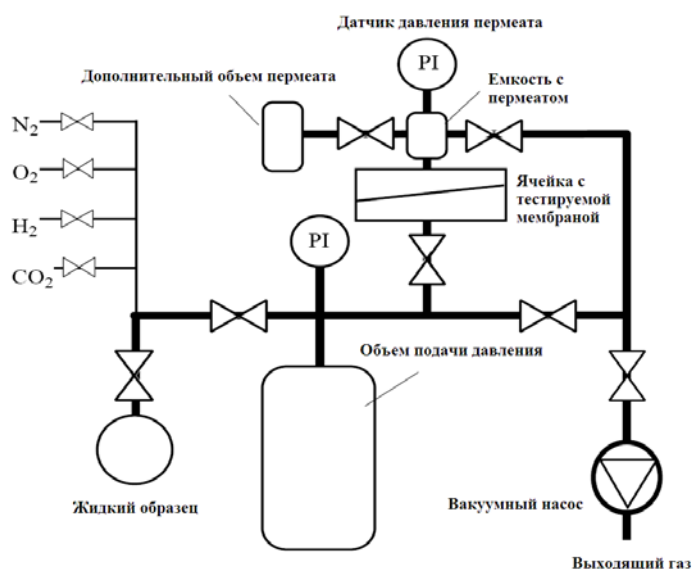


Рисунок 20 – Принципиальная схема барометрической установки «GKSS»

Измерения проводили для газов O₂, N₂, CO₂, CH₄, H₂ при температуре 35±1.

Анализируемую пленку помещали в герметичную термостатируемую ячейку. Особая конструкция ячейки, а также специальная методика последовательного уплотнения резиновыми кольцами исключают проникновение газов, минуя пленку. Исследуемый газ из баллона под давлением до 1 атм. подается в надмембранное пространство. Со стороны приемного объема создается глубокий вакуум, что позволяет пренебречь обратной диффузией пенетранта (низкомолекулярное вещество (газ), диффундирующее через полимерную пленку или мембрану) в мембране. Прошедший через мембрану газ накапливается в калиброванном объеме установки. Расчеты проводились по формулам пункта 1.3.2 первой главы настоящей работы.



Рисунок 21 – Внешний вид барометрической установки «GKSS»

Для фиксации давления установка оснащена двумя датчиками давления для отдельной регистрации изменения концентрации стационарных потоков чистых газов в над- и подмембранном пространстве с последующей компьютерной обработкой.

В установке был использован интегральный режим регистрации. В интегральном методе газ, прошедший через мембрану, заполняет постоянный замкнутый калиброванный объем от мембраны до анализатора. При этом проницаемость определяется как скорость увеличения давления пермеата (сырьевой поток, проникший через мембрану) в указанном объеме. На рисунке 22 представлена схема процесса газоразделения.

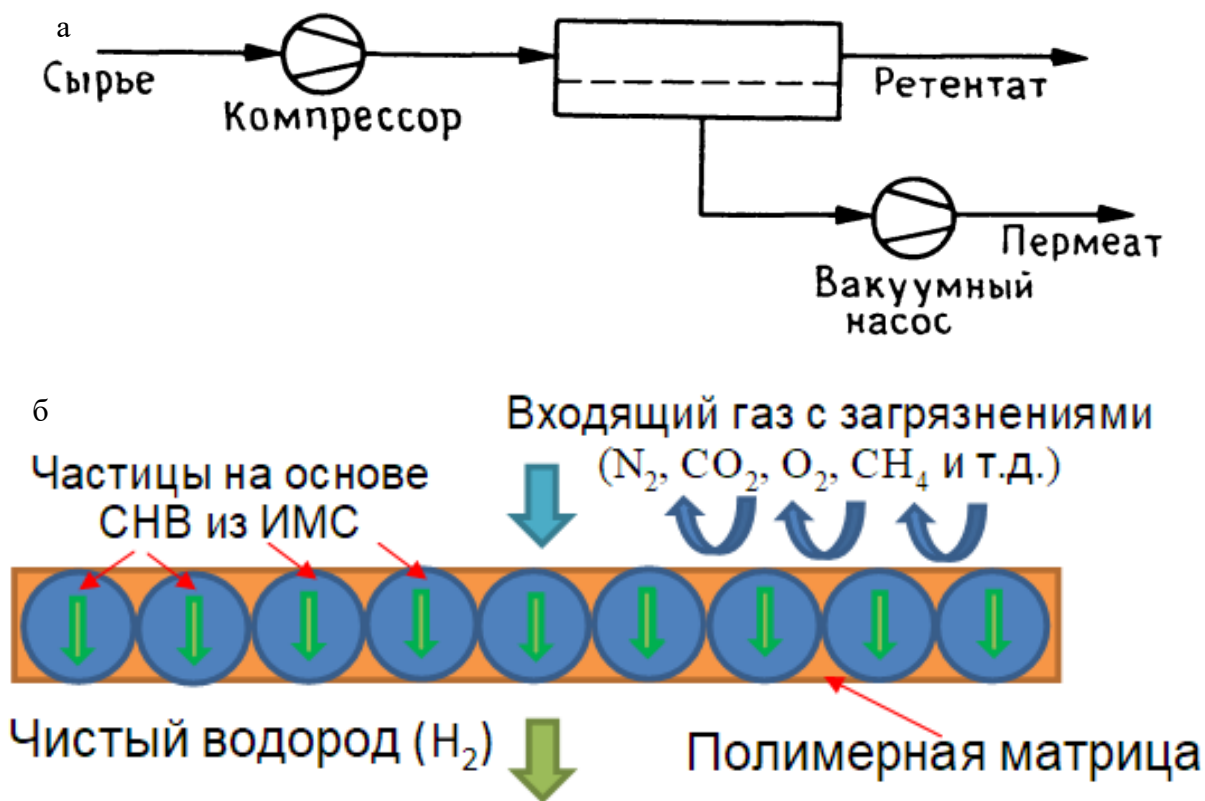


Рисунок 22 – Схема процесса газоразделения (а) и схема выделения водорода из газовых смесей композиционной мембраной, предложенной в настоящей работе (б)

2.14 Механохимический синтез и измерение фоновой температуры в процессе механической обработки порошков металлов в шаровом планетарном активаторе

Значительное влияние на фазовые и структурные превращения в процессе обработки порошков в планетарной мельнице оказывает температура процесса механической активации (МА). Как уже было отмечено в первой главе, высокие температуры приводят к ускорению процессов диффузии и рекристаллизации обрабатываемого материала, а низкие температуры способствуют формированию нанокристаллического и аморфного состояний [86, 190].

Измеряемые в процессе МА температуры можно разделить на локальные и фоновые (общие) [86, 87]. Фоновая температура МА, представляющая собой среднюю температуру мелющих тел и обрабатываемого материала, не является постоянной и возрастает в процессе обработки [191]. Локальные импульсы температур возникают в площадках контакта мелющих тел между собой и стенками контейнера и имеют малую продолжительность (время соударения порядка 10^{-3} с) [191]. Основными источниками фоновой и локальной температуры являются кинетическая энергия мелющих тел.

Определение фоновой температуры позволяет более точно связать физические параметры с закономерностями поведения, как чистых материалов, так и сплавов, что делает возможным получать наиболее полные данные о механизмах происходящих процессов. В связи с этим, одной из задач было исследование особенности процесса МА обработки, а также установление роли температуры в этом процессе. При этом температура наружной стенки барабана не может рассматриваться как фоновая, т.к. для того, чтобы осуществлялась теплоотдача с его нагретых стенок в окружающую среду, внутренние стенки, обрабатываемый материал и мелющие тела должны иметь более высокую температуру [192, 193].

Методы определения фоновой температуры аналогичны представленным в работе [100]. Экспериментально полученные значения температур будут сравниваться с данными компьютерного моделирования процесса МА рассчитанными ранее [194-197].

Процесс МА проводили на шаровом планетарном активаторе типа АГО-2С. Основные параметры этого активатора (мельницы) АГО-2С представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Основные параметры планетарной мельницы АГО-2С

Технические параметры	АГО-2С
Радиус водила, мм	50
Частота вращения водила, с^{-1}	14
Внутренний объем контейнера, см^3	160
Внутренний радиус контейнера, мм	31
Внешний радиус контейнера, мм	37
Глубина контейнера, мм	33
Тип мелющих тел	Шаровая загрузка

Скорость вращения водила мельницы составляла 620 и 840 об/мин.

Энергонапряжённость измельчения в мельнице на скорости 620 об/мин и 840 об/мин составляет приблизительно 8 Вт/г и 12 Вт/г соответственно в случае относительно упругих соударений шаров друг с другом [192, 193].

В качестве реакторов использовались металлические контейнеры (барабаны) массой 910 г. из стали 40Х13 (Рис. 25).

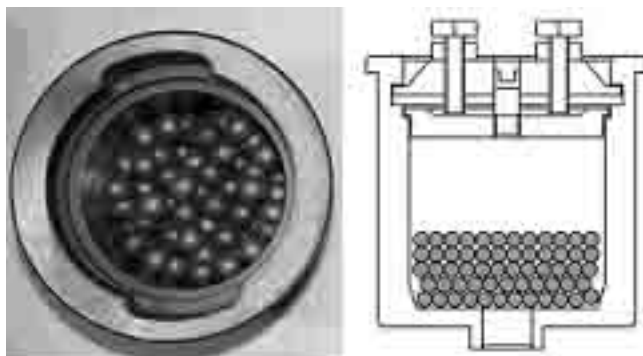


Рисунок 25 – Контейнеры для МА с шаровой загрузкой

В качестве размольных тел использовались металлические шары диаметром 6 и 10 мм из стали ШХ15. Оптимальное соотношение компонентов закладываемых в контейнеры шары – порошок составило 10:1 [194].

Коэффициент заполнения контейнера (барабана) 25% и 50%.

Состав закладываемых смесей порошков Ni-Ti и Fe-Ti соответствовал следующим соотношениям: (1) Ni – 67% (ат.), Ti – 33% (ат.); (2) Fe – 35% (ат.), Ti – 65% (ат.); (3) Fe – 50% (ат.), Ti – 50% (ат.) и (4) порошок Ni.

При определении фоновой температуры методом плавления реперных веществ использовалась капсула из стали 45. Размеры капсулы $l = 20$ мм, $D = 10$ мм (Рис. 26).

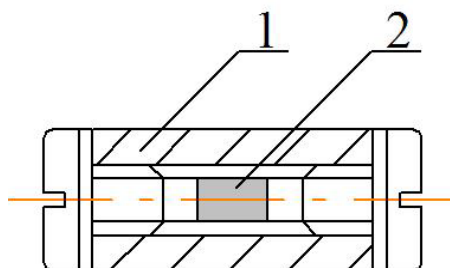


Рисунок 26 – Капсула с реперным веществом: 1 - капсула, 2 - реперное вещество

В качестве реперных веществ использовались олово (Sn, $T_{пл} = 232^{\circ}\text{C}$), свинец (Pb, $T_{пл} = 327^{\circ}\text{C}$) и цинк (Zn, $T_{пл} = 419^{\circ}\text{C}$) [198]. Предварительно утонченное до фольги и закрученное в виде рулона реперное вещество закладывалось в капсулу. Утончение до фольги и закручивание в рулон проводилось с целью определения оплавления используемого реперного вещества.

При калориметрическом методе определения фоновой температуры использовался сосуд с толстым слоем теплоизоляции как на стенках сосуда, так и на его крышке. Сосуд (калориметр) заполнялся водой в количестве 350 мл. После завершения механической обработки барабан помещали в калориметр (промежуток времени от отключения мельницы до помещения барабана в калориметр не превышал 30 секунд). Изменение температуры воды в калориметре анализировалось с помощью термометра со шкалой температур от 0 до 70 °С.

Расчет фоновой температуры, т.е. расчет температуры шаров, проводился по формуле:

$$T_B = T_F + \frac{C_W \cdot M_W \cdot (T_F - T_W) + C_V \cdot M_V \cdot (T_F - T_V) + C_P \cdot \frac{M_P}{2} \cdot (T_F - T_V)}{C_B \cdot M_B + C_P \cdot \frac{M_P}{2}} \quad (30)$$

где MW, MV, MP и MB – масса воды, контейнера (барабана), порошка и шаров,

CW, CV, CP и CB – теплоёмкости воды, контейнера, порошка и шаров [198],

TW, TV и TB – исходные температуры воды, контейнера (барабана) и шаров.

TF – конечная температура воды в калориметре, после погружения в него контейнера (барабана), по окончании процесса помола.

Калориметрическая формула (30) получена в предположении, что половина обрабатываемого порошка налипла на стенки барабана (и имеет температуру барабана), а другая половина налипла на шары или существует в виде свободной фракции и имеет температуру шаров (или близкую к ней), поэтому в формуле (30) «MP/2». Поскольку масса порошка невелика по сравнению с массами шаров и барабана, это грубое предположение несущественно влияет на результат. Исходная температура барабана Tv предполагалась равной температуре охлаждающей воды или на ~2 градуса больше, поскольку внутренняя стенка барабана на ~4 градуса горячее внешней.

С целью определения надежности расчёта фоновой температуры калориметрическим методом был проведен дополнительный эксперимент. В качестве объектов исследования использовались три стальных цилиндра размерами: l = 50 мм, D = 2,4 мм и массой 175 гр. Цилиндры загружались в муфельную печь и нагревались до температур: 370 °С, 580 °С и 1000 °С. После нагрева цилиндры вынимались из печи и помещались в пустой контейнер (барабан), который плотно закрывался крышкой и загружался в калориметр. Затем, в течение одного часа, фиксировалось изменение температуры, и по формуле 30 рассчитывалась фоновая температура, а вместо MP и Mb использовалась масса стального цилиндра. Во всех трех случаях вычисленная калориметрическим методом фоновая температура соответствовала температуре, до которой были нагреты цилиндры в печи (Табл. 12).

Таблица 12 – Проверка калориметрического метода

Температура нагрева стальных цилиндров в печи, °С	370	580	1000
Расчетная температура нагрева стальных цилиндров, °С	366	582	1010

Этот эксперимент показывает, что определение фоновой температуры калориметрическим методом и ее расчет по формуле 30 удовлетворяет требованиям, необходимым для измерения фоновой температуры МА обработки.

Данные по фоновой температуре, полученные в настоящей работе, хорошо согласуются с данными, приведенными в работе [199].

Анализ химического состава порошковых смесей, а также фазовых превращений был проведен рентгеновскими дифрактометрами типа «ДРОН» с использованием медного и кобальтового излучений, а также специализированных компьютерных программ по расшифровке рентгеновских дифракционных спектров [188].

Анализ количества аморфной фазы проводили с использованием метода кинематического эталона [194], в качестве эталона использовали отожженный порошок Ni.

2.15 Анализ температуропроводности

Для измерения температуропроводности различных материалов использовался метод лазерного импульса. Измерения проводились на установке Netzsch LFA 447 NanoFlash (Рис. 27). Композиционные материалы были исследованы в температурном интервале от 25 °С до 300 °С. Измерение теплопроводности проводилось в соответствии с требованиями ASTM-E1461.



Рисунок 27 – Прецизионный анализатор температуропроводности Netzsch LFA 447 NanoFlash

Температуропроводность образцов определяли методом лазерной вспышки в соответствии с ASTM E1461-07 на установке NETZSCH LFA447 NanoFlash. Использовались

образцы диаметром 12,7 мм и толщиной от 0,5 до 1 мм, полученные методом холодного прессования, измерения проводились в интервале температур от 25 °С до 300 °С.

В процессе измерения методом лазерной вспышки определяется температурная зависимость температуропроводности образца – a (мм²/с).

Для расчета теплопроводности образца необходимо определение его плотности и теплоемкости материала образца.

Расчет теплопроводности для заданной температуры проводится по формуле:

$$\lambda(t) = a(t) \cdot d_k \cdot C_p(t) \quad (31)$$

где $\lambda(t)$ – теплопроводность при заданной температуре, Вт/м·К

$a(t)$ - значение температуропроводности для температуры t , мм²/с

d_k - плотность материала, г/см³

$C_p(t)$ – удельная теплоемкость, Дж/г·К

Плотность образцов определяется методом обмера и гидростатического взвешивания с использованием аналитических весов A&D GR-202 с приставкой для определения плотности.

2.16 Высокотемпературные методы синтеза исследуемых сплавов

2.16.1 Электродуговая выплавка

Плавку сплавов проводили в вакуумной дуговой печи с не расходуемым электродом Arg Cast Arc 200 в атмосфере аргона. Вакуумирование камеры проводилось до давления 10⁻³ Па. Давление аргона при плавке составляло 450 мм рт.ст. Для дополнительной очистки атмосферы от газов, перед каждым переплавом проводилась плавка титанового геттера. Получение готового сплава проводилось путем сплавления чистых металлов, а так же (например, в случае ввода в расплав тантала) использовалась лигатура Zr-50 ат. % Та. Переплав слитка осуществляли 5 раз для достижения однородности состава по сечению слитка. Разливку сплава проводили в медную цилиндрическую изложницу диаметров 12,5 мм.

Из некоторых полученных слитков (например, из сплавов на основе структуры С14) была изготовлена лента методом быстрой закалки расплава на вращающийся медный диск в печи Vacuum Melt Spinner Model DX-II. Разливка проводилась с температуры 1020 °С из кварцевой ампулы в атмосфере аргона, после вакуумирования камеры до давления 5·10⁻⁴ Па. Скорость вращения диска составляла 35 м/с.

2.16.2 Электронно-лучевая выплавка с последующей экстракцией капли из расплава

Одним из способов получения метастабильных материалов является метод электронно-лучевой выплавки с последующей экстракцией висящей капли из расплава (ЭВКР) вращающимся диском (теплоприемником). Основная особенность метода ЭВКР заключается в том, что расплавленный металл находится в свободном состоянии и образует висящую каплю на торце стержня. С каплей контактирует вершина рабочей кромки вращающегося охлаждаемого теплоприемника. В зоне контакта происходит затвердевание расплава. Вследствие вращения теплоприемника, материал выносятся из расплава, и под действием центробежных сил сбрасывается с вершины рабочей кромки. В результате быстрого охлаждения синтезируются волокна.

Метод ЭВКР привлекателен для получения волокон в силу следующих возможностей:

- 1) значительный диапазон толщин получаемой продукции: от 20 до 150 мкм;
- 2) разнообразие геометрических форм (порошки, частицы игольчатой, пластинчатой или чешуйчатой формы, непрерывное или мерное волокно);
- 3) применение метода к получению тугоплавких и химически активных материалов благодаря бестигельной плавке;
- 4) высокая производительность при нанесении на теплоприемник нескольких рабочих кромок, на которых происходит затвердевание расплава;
- 5) достижение сверхвысоких скоростей охлаждения (до 10⁶ К/с).
- 6) возможность изготовления пористого материала в процессе вытягивания волокна из расплава.

В настоящей работе этот метод был использован для синтеза многокомпонентных, так называемых "высокоэнтропийных" сплавов на основе тугоплавких металлов (например, Nb и Ta).

Заключение по главе 2

В главе 2 были рассмотрены основные материалы, используемые и исследуемые в настоящей работе, а также основные методы получения сплавов и композитов на основе этих материалов и методики их исследований.

Следует также отметить, что в работе использованы относительно современные и уже давно зарекомендовавшие себя методы исследований, поэтому достоверность полученных результатов не должна вызывать сомнений, тем более, что эти результаты прошли апробацию и рецензию при их публикации в ведущих мировых рецензируемых изданиях.

Глава 3. Влияние параметров механохимического синтеза на фазовые и структурные превращения, а также параметры тонкой кристаллической структуры

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 фазо- и структурообразования в системах Ti–Fe и Ni–Ti от температурно-энергетических условий МХС. Представлено исследование зависимости фоновых температур внутри механореактора (далее контейнера) от различных условий обработки порошков в шаровой мельнице. Проведённое исследование представляет особый научный интерес, т.к. относительно детально характеризует процессы фазо- и структурообразования, протекающие в процессе МХС. Результаты исследований анализа фоновых температур реакции механоактивационных процессов, массопереноса и других параметров МХС использованы при изготовлении материалов на последующих этапах работы.

3.1 Механоактивационная обработка смеси порошков Ti – Fe

Проведение экспериментальной части настоящей работы началось с комплексных исследований по определению оптимальных режимов синтеза интерметаллидных фаз в процессе механоактивационной обработки смесей порошков Fe и Ti в механоактиваторе. Для этого проводили обработку смеси порошков Ti – 50% (ат.) Fe при скоростях вращения водила 620 до 840 об/мин. в атмосфере аргона и воздуха в течение времени 10, 30, 60 и 120 мин.

Обработка порошков исходных компонентов в механоактиваторе в атмосфере воздуха с не высокими скоростями обработки 620 об/мин. (малая интенсивность процесса) приводит к его сильному загрязнению, что подтверждается фазовым рентгеноструктурным анализом при расшифровке полученных дифрактограмм (Табл. 13). Так, с увеличением времени механообработки происходит образование нитрида титана (TiN), по-видимому, вследствие взаимодействия исходных компонентов с воздушной смесью, что является отрицательным фактором особенно для сплавов накопителей водорода. Кроме того, обработка смеси порошков Ti – 50% (ат.) Fe в условиях низких скоростей обработки приводит к увеличению доли аморфной фазы от времени обработки.

Размер кристаллитов тех кристаллических фаз, которые формируются при МХС и присутствуют в смеси порошков, снижается с ростом продолжительности обработки. При этом объёмная доля самих кристаллических фаз при увеличении времени обработки уменьшается, кристаллическая фаза постепенно переходит в аморфную фазу. Эта аморфная фаза, по нашему

мнению, является прекурсором того интерметаллического соединения, которому она близка по своему атомному строению, т.е. аморфная фаза является прекурсором интерметаллида TiFe.

Таблица 13 – Изменение объёмной доли механосинтезированных фаз от продолжительности механообработки смеси порошков Ti – 50% (ат.) Fe (атмосфера воздуха, скорость 620 об/мин.)

Изменение объёмной доли, %					
Время обработки, мин	0	10	30	60	120
α -Fe	50	50	40	15	5
Ti-alpha	50	50	40	15	-
Fe Ti	-	-	-	-	10
Ti N	-	-	-	10	15
Рентгеноаморфная фаза	-	-	20	60	70

С ростом продолжительности обработки происходит уменьшение размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния) кристаллических фаз (Табл. 14), увеличение искажённости кристаллической решётки этих фаз и рост среднеквадратичной микродеформации (Табл. 15).

Таблица 14 – Изменение размеров кристаллитов механосинтезированных фаз от продолжительности механообработки смеси порошков Ti – 50% (ат.) Fe. (атмосфера воздуха, скорость 620 об/мин.)

Изменение размеров кристаллитов, нм					
Время обработки, мин	0	10	30	60	120
α -Fe	130	30	25	15	10
Ti-alpha	140	30	20	8	-
Fe Ti	-	-	-	-	7

Таблица 15 – Изменение периодов решёток, а также среднеквадратичной микродеформации решёток механосинтезированных фаз от продолжительности механообработки смеси порошков Ti – 50% (ат.) Fe (атмосфера воздуха, скорость 620 об/мин.)

Изменение периода решётки, Å					
Время обработки, мин	0	10	30	60	120
α -Fe (a)	2,867	2,868	2,870	2,867	2,869
Ti-alpha (a)	2,950	2,949	2,954	2,943	-
Ti-alpha (c)	4,684	4,681	4,689	4,683	-
Fe Ti	-	-	-	-	2,997
Изменение среднеквадратичной микродеформации решётки, %					
Время обработки, мин	0	10	30	60	120
α -Fe	0,06	0,1	0,24	0,3	0,3
Ti-alpha	0,1	0,27	0,3	0,3	-
Fe Ti	-	-	-	-	0,3

Увеличение доли аморфной фазы от времени обработки происходит вследствие низкой температуры процесса внутри механореактора, поэтому дальнейшее увеличение времени механохимического синтеза привело бы к полной аморфизации системы, как это показано в работе [132], с образованием аморфной фазы, близкой по своему атомному строению к интерметаллиду TiFe. Проведение последующего отжига привело бы к кристаллизации этого интерметаллида.

Формирование аморфной фазы происходит после 30 минут обработки, формирование интерметаллида TiFe после 120 минут обработки.

Диаграмма, характеризующая процесс МА обработки смеси порошков Ti – 50% (ат.) Fe представлена на рисунке 28 (обработка в воздушной атмосфере, при 620 об/мин.).

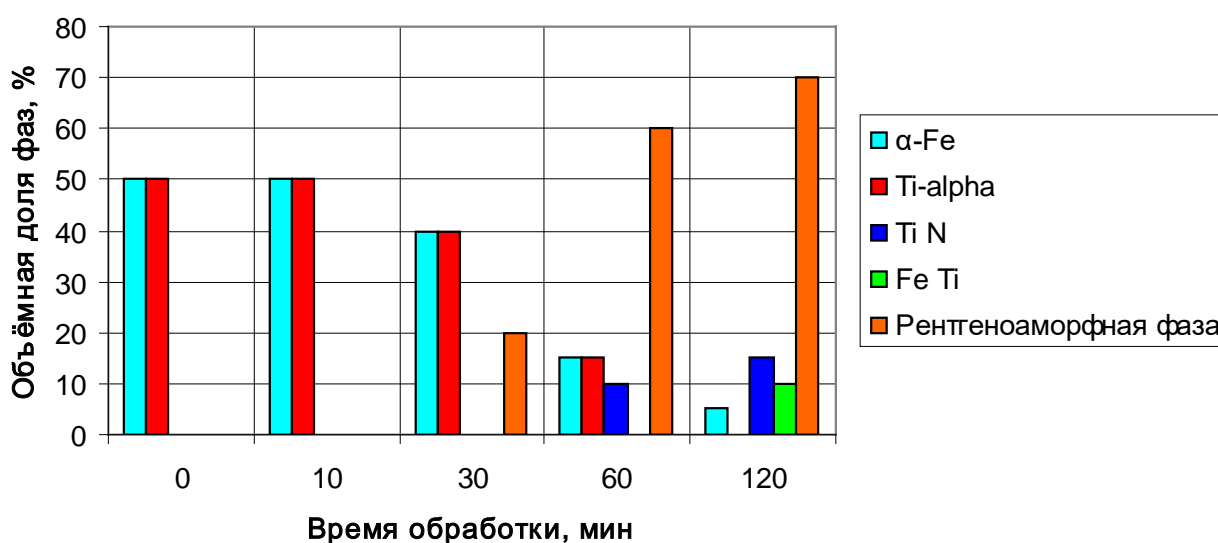


Рисунок 28 – Зависимость изменения объёмной доли фаз от времени обработки, при обработке смеси порошков Ti – 50% (ат.) в шаровой планетарной мельнице в воздушной атмосфере

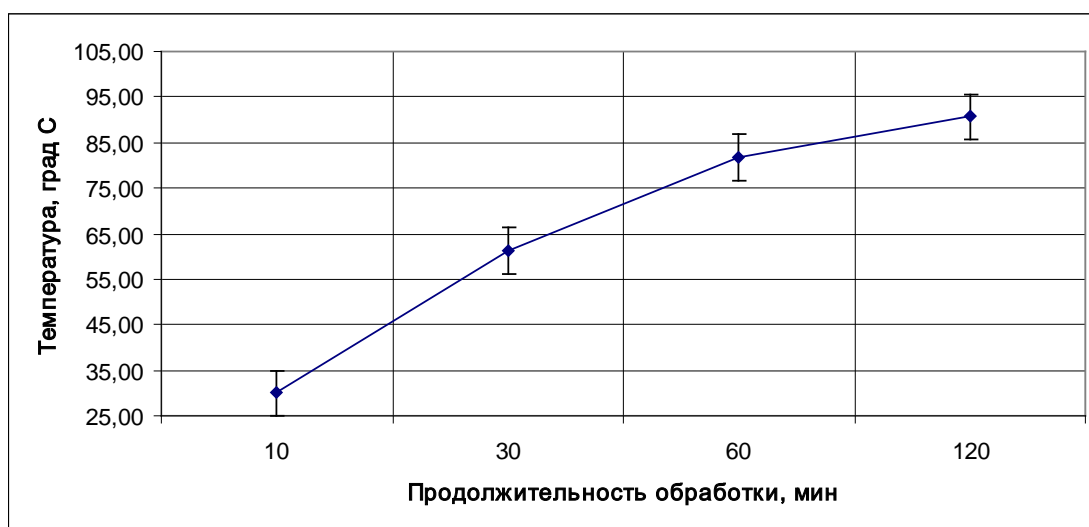


Рисунок 29 – Зависимость средней фоновой температуры механореактора от времени механообработки смеси порошков Ti – 50% (ат.) Fe (скорость обработки 620 об/мин.)

Образование и последующие увеличение доли аморфной фазы можно объяснить низкой фоновой температурой внутри механореактора в процессе механохимического синтеза. При измерении фоновых температур в процессе механоактивации [200, 201] было показано, что фоновая температура при скорости вращения валика 620 об/мин. около 100 °С (Рис. 29).

Исходя из полученных на первом этапе результатов, следующий этап обработки смесей порошков Ti – 50% (ат.) Fe решено было проводить в атмосфере аргона, во избежание взаимодействия порошка с воздушной смесью. Для предупреждения процессов аморфизации и получения интерметаллида TiFe непосредственно во время механоактивации скорость обработки решено было увеличить до 840 об/мин. (большая интенсивность процесса).

При обработке в аргоне смеси порошков Ti – 50% (ат.) Fe было установлено, что в процессе механохимического синтеза происходит формирование 10% пересыщенного твёрдого раствора титана в альфа железе после 30 и 60 минут обработки. Формирование интерметаллида TiFe происходит после 60 минут механообработки, при этом с ростом продолжительности механохимического синтеза доля ИМС возрастает и после 120 минут обработки достигает 75% (Табл. 16).

Образование рентгеноаморфной фазы при обработке в аргоне происходит после 30 минут обработки также как и при обработке на воздухе, но количество её с продолжением времени обработки меняется мало и остаётся на уровне 5-10%. Это происходит вследствие сравнительно высокой фоновой температуры внутри механореактора. Экспериментально полученные данные свидетельствуют о том, что температура внутри реактора при обработке смеси порошков со скоростью вращения валика 840 об/мин достигает 250 – 400 °С [202, 203]. Нагрев до таких температур препятствует росту объёмной доли кристаллоаморфной фазы.

Таблица 16 – Изменение объёмной доли фаз от продолжительности механообработки смеси порошков Ti – 50% (ат.) Fe (атмосфера аргона, скорость 840 об/мин.)

Время обработки, мин	0	10	30	60	120
α -Fe	50	50	40	30	-
Ti-alpha	50	50	40	20	-
Fe Ti	-	-	-	30	95
10%Ti в α -Fe	-	-	15	10	-
Рентгеноаморфная фаза	-	-	5	10	5

Как и на предыдущем этапе с ростом продолжительности обработки происходит уменьшение размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния) кристаллических фаз (Табл. 17), увеличение искажённости кристаллической решётки этих фаз и рост среднеквадратичной микродеформации (Табл. 18).

Нужно отметить, что изменение размеров кристаллитов при механообработке в атмосфере аргона происходит менее интенсивно, чем при обработке в атмосфере воздухе. Этот факт можно объяснить тем, что обработка на воздухе приводит к повышению реакционной способности и диффузионной восприимчивости материала. Диффузия атомов внедрения (кислород, азот) в деформируемый слой оказывает существенное влияние на процесс диспергирования зеренной структуры, которое выражается, как в увеличении толщины диспергированного слоя, так и в степени измельчения [204].

Таблица 17 – Изменение размеров кристаллитов механосинтезированных фаз от продолжительности механообработки смеси порошков Ti – 50% (ат.) Fe. (атмосфера аргона, скорость 840 об/мин.).

Изменение размеров кристаллитов, нм					
Время обработки, мин	0	10	30	60	120
α -Fe	130	50	40	30	20
Ti-alpha	140	20	15	10	-
Fe Ti	-	-	-	10	8
10%Ti в α -Fe	-	-	7	7	-

Таблица 18 – Изменение периодов решёток, а также среднеквадратичной микродеформации решёток механосинтезированных фаз от продолжительности механообработки смеси порошков Ti – 50% (ат.) Fe (атмосфера аргона, скорость 840 об/мин.)

Изменение периода решётки, Å					
Время обработки, мин	0	10	30	60	120
α -Fe (a)	2,867	2,867	2,865	2,866	2,865
Ti-alpha (a)	2,950	2,950	2,943	2,939	-
Ti-alpha (c)	4,684	4,681	4,675	4,683	-
Fe Ti	-	-	-	2,995	2,997
10%Ti в α -Fe	-	-	2,877	2,907	-
Изменение среднеквадратичной микродеформации решётки, %					
Время обработки, мин	0	10	30	60	120
α -Fe	0,06	0,2	0,2	0,3	0,3
Ti-alpha	0,1	0,1	0,3	0,3	-
Fe Ti	-	-	-	-	0,3
10%Ti в α -Fe	-	-	0,3	0,3	-

3.2 Рентгеновский флуоресцентный микроанализ частиц механосинтезированных порошков сплавов

Анализ химического состава навесок, полученных двух часовым механохимическим синтезом порошков сплавов, показал высокое соответствие химического состава навески химическому составу смеси порошков, закладываемой в механореакторы до начала механообработки и однородность химического состава по объёму навески (таблица 19).

Таблица 19 – Элементный состав образца.

Ат. номер	Элемент	Серия	Интенсивность	Концентрация
Съёмка 1				
22	Ti	K	127822	51,13%
26	Fe	K	210960	48,87%
Съёмка 2				
22	Ti	K	127941	51,04%
26	Fe	K	212061	48,96%
Съёмка 3				
22	Ti	K	124387	51,04%
26	Fe	K	206211	48,96%

3.3 Распределение частиц механосинтезированных порошков сплавов по размерам

В ходе экспериментальных исследований был проведён анализ изменения размеров частиц порошка Ti – 50% (ат.) Fe от времени механохимического синтеза (Рис. 30). Было установлено, что предельного минимального размера частицы (≈ 10 -20 мкм) достигают после 60 минут обработки в механоактиваторе, дальнейшее увеличение времени обработки к уменьшению размера частиц практически не приводит.

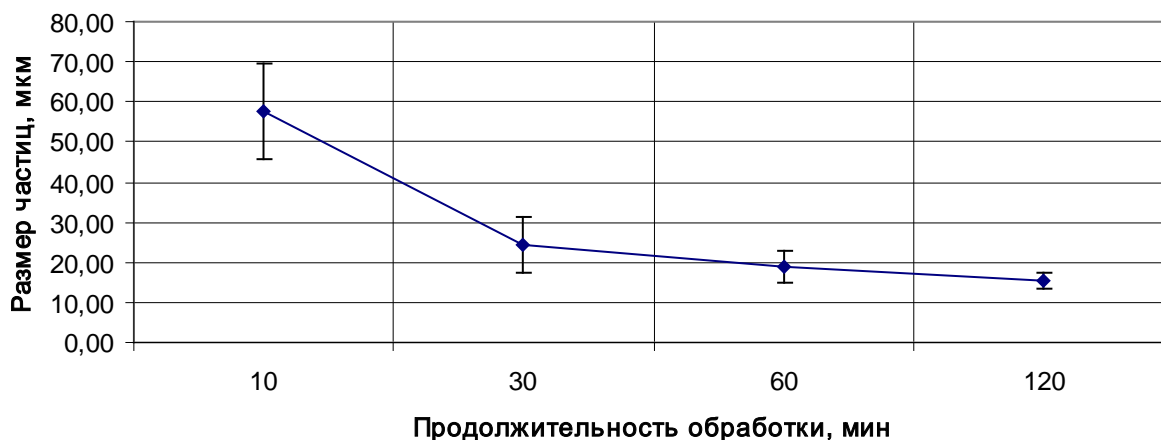


Рисунок 30 – Зависимость среднего размера частиц от времени обработки, при обработке смеси порошков Ti – 50% (ат.) в шаровой планетарной мельнице в атмосфере аргона

Проведение лазерного дифракционного анализа распределения частиц по размерам показало, что размер частиц порошков сплавов, полученных после 120 минут механохимического синтеза, меняется в широких пределах от 100 нм до 100 мкм, но основная доля частиц порошка приходится на область размером 10-20 мкм (Рис. 31).

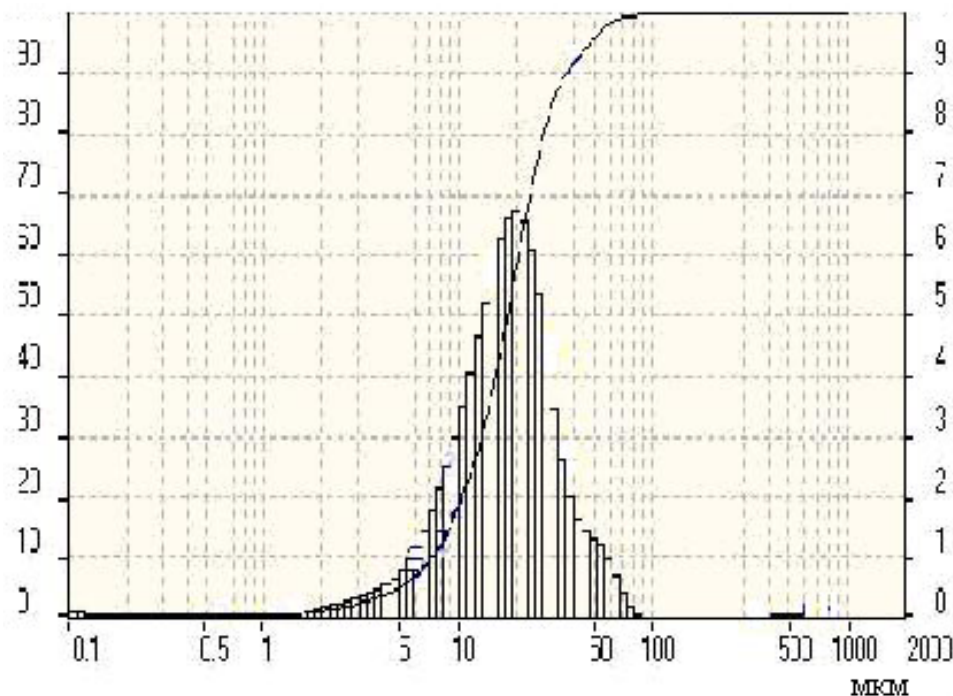


Рисунок 31 – Распределение частиц по размерам, после механообработки смеси порошков Ti – 50% (ат.) в течение 120

Микрофотографии частиц порошка после 120 минут механообработки смеси порошков Ti – 50% (ат.) Fe в шаровой планетарной мельнице представлены на рисунке 32.

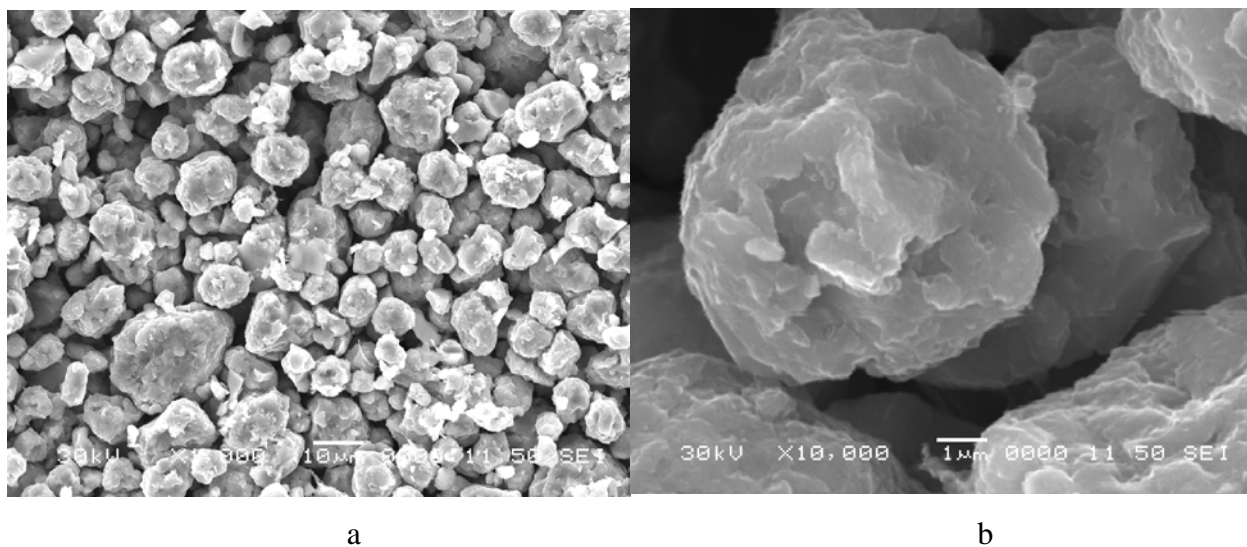


Рисунок 32 – Частицы порошка после обработки смеси Ti – 50% (ат.) Fe в течение 120 минут.
Увеличение x1000 (a) и x10000 (b)

3.4 Определение фоновой температуры внутри механореактора в процессе механохимического синтеза

Обработку порошка никеля проводили в планетарной мельнице со скоростью вращения водила 840 об/мин в воздушной атмосфере, фоновая температура измерялась после 30, 60 и 120 минут МА обработки.

Два контейнера с коэффициентом заполнения 25% и 50% устанавливались в гнёзда водила планетарной мельницы. Причем один из контейнеров содержал кроме шаров и порошка Ni три капсулы с реперными веществами (Sn, Pb и Zn). Другой контейнер был заполнен только шарами и порошком Ni. По окончании каждого этапа обработки (30, 60 или 120 минут) контейнеры извлекались. Контейнер, заполненный только шарами и порошком, помещался в калориметр, в котором фиксировалось повышение средней температуры воды. На основании полученных экспериментальных данных по формуле 30 определяли фоновую температуру.

Таблица 20 – Зависимость фоновой температуры от различных параметров МА обработки

Зависимость фоновой температуры при обработке порошка Ni в атмосфере воздуха от времени обработки и коэффициента заполнения контейнера шарами (скоростью вращения водила мельницы 840 об/мин)							
Коэффициент заполнения, %	Средняя фоновая температура внутри барабана, °C		Время обработки, мин				
	Рассчитанная калориметрически	Рассчитанная по реперным веществам					
25	108	327÷419	30				
	147	327÷419	60				
	147	327÷419	120				
50	147	327÷419	30				
	187	327÷419	60				
	187	327÷419	120				
Зависимость фоновой температуры при обработке смесей порошков интерметаллических составов в атмосфере воздуха и аргона от времени МА и скорости вращения водила (калориметрический метод определения температуры).							
Средняя фоновая температура внутри реактора	Время обработки, мин		1	10	30	60	120
	840 об/мин	Ni ₆₇ Ti ₃₃	156	-	390	-	-
		Fe ₃₅ Ti ₆₅	145	-	238	-	-
	620 об/мин	Ni ₆₇ Ti ₃₃	-	73 (80)*	100 (250)*	101	100
		Fe ₃₅ Ti ₆₅	-	61 (71)*	76 (97)*	82	82

* В скобках указана средняя фоновая температура при обработке в аргоне.

Второй контейнер, содержащий кроме шаров и порошка капсулы с реперными веществами, также вскрывался, из него извлекались капсулы, затем капсулы вскрывались, и по

внешнему виду реперного вещества определялось, произошло ли его плавление во время МА обработки или нет. При всех режимах олово и свинец по окончании механоактивационной обработки имели шарообразную форму, что свидетельствовало об их плавлении. Цинк не расплавлялся на всех этапах обработки, т.е. фоновая температура поднимается выше 327 °С, но не превышает 419 °С. Результаты измерения фоновой температуры представлены в таблице 20. Ее значения, рассчитанные по реперным веществам, существенно расходятся с данными по температуре, рассчитанными по формуле 30.

Расхождение значений температур, измеренных калориметрическим методом, со значениями температур, определенных с помощью метода плавления реперных веществ, возможно, связано с геометрией капсул (Рис. 26). Геометрия и теплоёмкость капсул, отличная от геометрии и теплоёмкости шаров, влияет на нагрев капсул, что приводит к плавлению реперных веществ. По этой причине неравноосные капсулы с Sn, Pb и Zn могли нагреваться значительно сильнее шаров.

Влияние режимов МА обработки на фоновую температуру

Влияние различных параметров режима МА обработки на изменение фоновой температуры проверяли, варьируя следующие параметры: 1. скорость вращения водила; 2. обработкой порошка в атмосфере аргона; 3. использование различных порошковых смесей.

Обработку смесей порошков составов (Ni – 67% (ат.), Ti – 33% (ат.)) и (Fe – 35% (ат.), Ti – 65% (ат.)), которые использовались в работе [205], проводили в планетарной мельнице со скоростью вращения водила 620 об/мин и 840 об/мин в воздушной атмосфере и атмосфере аргона. Средняя фоновая температура измерялась после 1, 10, 30, 60 и 120 минут МА обработки, при коэффициенте заполнения контейнера 25%. Измерение фоновой температуры при всех режимах проводили калориметрическим методом.

Опубликованные данные математического моделирования процесса механоактивационной обработки [194] показали, что обработка с коэффициентом заполнения барабана (25%) и диаметром шаров 10 мм должна приводить к повышению температуры внутри барабана до 500-600°С. Однако в работе [194] не принималось в расчёт обволакивание порошком стенок барабана и шаров, что может приводить к демпфированию соударений шар-шар и шар-стенка и, соответственно, к снижению фоновой температуры [206].

Обработка смесей порошков составов (Ni – 67% (ат.), Ti – 33% (ат.)) и (Fe – 35% (ат.), Ti – 65% (ат.)) в планетарной мельнице при различных скоростях вращения водила и с использованием различных атмосфер показала, что снижение скорости вращения водила способствует понижению фоновой температуры, а добавление аргона - её повышению (Таблица 20). Тем не менее, во всех случаях достижения фоновой температуры происходит с выходом на постоянное значение при продолжительной непрерывной обработке.

Дополнительным свидетельством понижения фоновой температуры при уменьшении скорости вращения валика в процессе МА обработки (с 840 об/мин до 620 об/мин) являются результаты рентгеноструктурного фазового анализа смеси порошков состава $\text{Fe}_{50}\text{Ti}_{50}$, используемого в работах [207-210], (Рис. 33). На дифрактограмме, полученной при обработке порошка со скоростью вращения валика 840 об/мин в течение 30 минут, отчётливо видны рефлексы от кристаллической фазы TiFe и, также, гало от небольшого количества аморфной фазы - менее 5% (Рис. 33, а). На дифрактограмме, полученной при обработке того же порошка со скоростью вращения валика 620 об/мин, различимы как кристаллические фазы, в том числе и исходные компоненты, так и большая доля аморфной фазы - около 15-20%, с отчётливо различимым аморфным гало (Рис. 33, б). При повышении фоновой температуры, вследствие увеличения скорости вращения валика, происходит ускорение массопереноса и кристаллизация аморфной фазы в интерметаллическое соединение TiFe . Вероятно, что и сама аморфная фаза была близка по составу к этому интерметаллическому соединению и фактически являлась его прекурсором.

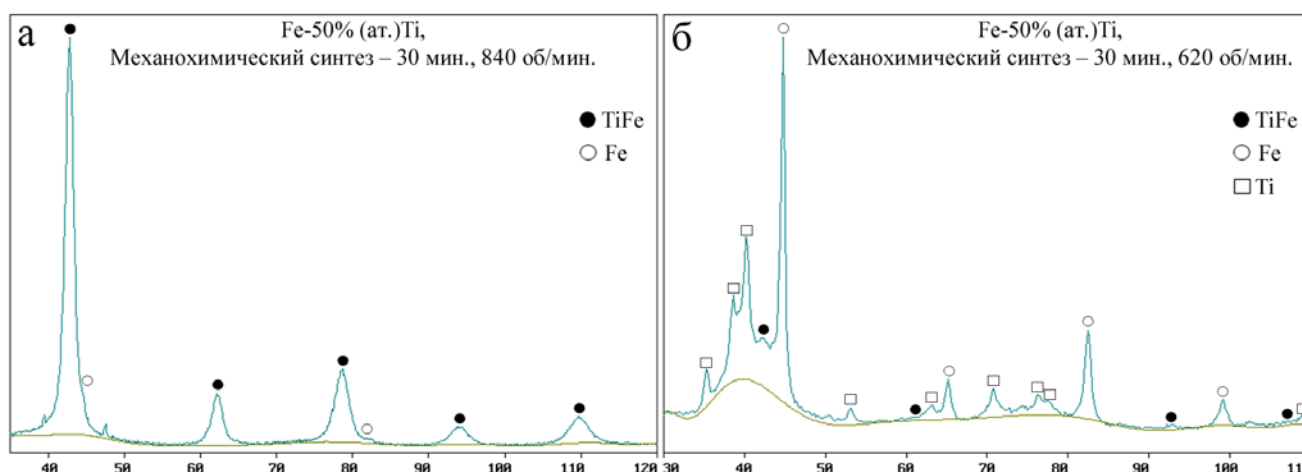


Рисунок 33 – Результирующие дифрактограммы смеси порошков Fe – Ti после 30 минут МА обработки, при скоростях вращения валика 840 об/мин и 640 об/мин

Из таблицы 20 видно, что при всех продолжительностях обработки фоновые температуры для смесей порошков состава $\text{Ni}_{67}\text{Ti}_{33}$ на 10-20°C выше, чем для состава $\text{Fe}_{35}\text{Ti}_{65}$. Это различие может быть связано с налипанием смеси порошков $\text{Ni}_{67}\text{Ti}_{33}$ на стенки барабана и на шары в процессе МА обработки. В результате происходит уменьшение фракции порошка в процессе МА и снижение демпфирующего воздействия на шары с повышением фоновой температуры. Подтверждением этого являются результаты взвешивания порошков до и после МА обработки. До МА обработки в контейнер закладывалась навеска порошков массой 10 г как смеси Ni-Ti, так и смеси Fe-Ti. После 10 минут обработки из контейнера извлекали 2 г порошка смеси Ni-Ti и 10 г порошка смеси Fe-Ti [206].

Химический анализ механосинтезированного порошка смеси состава (Ni – 67% (ат.), Ti – 33% (ат.)), извлечённого из механореактора, показал низкое содержание Ti в нем. Снижение содержания Ti происходит в процессе МА обработки продолжительностью 60 минут (Рис. 34). В начальный период МА происходит образование сплава, состав которого соответствует легкоплавкой эвтектике в системе Ni-Ti (76 ат. % Ti, $t_{пл.}=942$ °С [198]). Благодаря более высокой температуре в локальных участках соударений шаров друг с другом и со стенками реактора происходит холодная сварка – «налипание» порошка на мелющие тела и стенки контейнера. Это приводит к обеднению свободной фракции порошковой смеси Ti. Оценочный расчет, основанный на химическом анализе содержания Ti в свободной фракции порошка (Рис. 34) показал, что 8 г «налипшего» порошка действительно содержат количество Ti, близкое к сплаву эвтектического состава. Рентгеновский дифракционный анализ порошка, налипшего на поверхности крышки барабана и шаров, также показал его обогащение Ti. Увеличение продолжительности МА обработки свыше 60 мин приводит к отслаиванию «налипшей» фракции порошка с шаров и стенок барабана и выравниванию содержания Ti в порошке [206].

В системе Fe-Ti самая легкоплавкая фаза с большим содержанием Ti образуется при более высокой температуре (71 ат. % Ti, $t_{пл.}=1085$ °С [198]) и, вероятно, поэтому явления «налипания» порошка в точках соударений не происходит. Таким образом, количество свободной фракции порошка после МА обработки соответствует исходному (около 10 грамм).

Возможные экзотермические или эндотермические процессы, сопровождающие образование сплавов при МА, могут существенно влиять на холодную сварку и различное налипание элементов на мелющие тела [70, 211-213], но их влияние на фоновую температуру невелико, поскольку теплоты образования сплавов ничтожны в сравнении с энергиями соударения шаров за время помола [206].

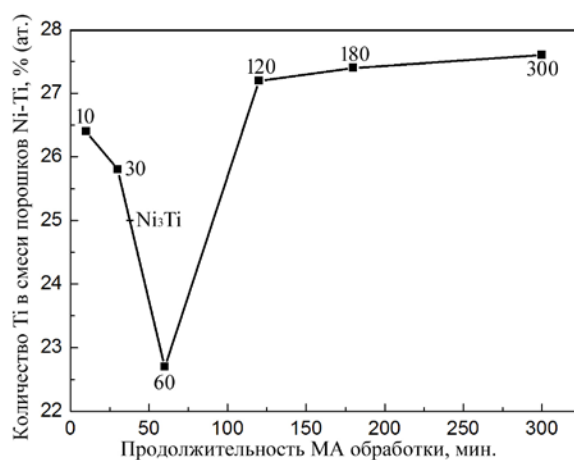


Рисунок 34 – Изменение химического состава смеси порошков Ni – 67% (ат.), Ti – 33% (ат.) от времени МА обработки [206]

Ниже проведено сравнение измеренных и рассчитанных значений фоновой температуры.

Расчет зависимости температуры от коэффициента заполнения барабана с помощью компьютерного моделирования показал, что максимальная фоновая температура достигается при коэффициенте заполнения 25%. При коэффициенте заполнения барабана 50% фоновая температура почти в 2 раза ниже [194]. Экспериментальные данные настоящей работы показывают, что для выбранных смесей порошков при коэффициенте заполнения 50% фоновая температура выше, чем при коэффициенте заполнения 25% (Таблица 20).

Экспериментальный уровень фоновой температуры при коэффициенте заполнения барабана 25% можно объяснить уменьшением количества размольных тел и, соответственно, уменьшением контактных площадок соударений шар-шар.

Измеренные в настоящей работе значения фоновой температуры оказались существенно ниже, чем ранее рассчитанные в работах [194-197]. В работе [194] расчет проводился для соударений шаров без учета экранирующего действия обрабатываемого порошка, причем все соударения шаров друг с другом и со стенкой барабана считались упругими (герцевскими). В более поздних вариантах программы расчёта [194-197] рассматривались упруго-пластические удары, т.е. случай, когда при увеличении скорости соударения происходит переход от упругого удара Герца к пластическому удару Мориса-Кортни [214-216]. Размер контактных площадок и время соударений при этом различаются, что влияет на теплоотвод в случае удара шара о стенку барабана. При этом учитывалось, что размер пластической контактной площадки зависит от твердости обрабатываемого порошка и толщину экранирующего мелющего тела слоя порошка рассчитывали в предположении равномерного осаждения всего порошка на шары и стенки барабана. Кроме того, принималась во внимание теплопроводность порошка, который влияет на теплоотвод ввне. В работе [194], в отличие от более поздних версий программы [194-197], не учитывали излучательный и газовый теплоотвод. Поэтому расчёт фоновых температур при моделировании МА обработки в более поздних версиях программы [194-197] даёт существенно более низкую температуру, близкую к экспериментальным значениям, полученным в настоящей работе [206].

Заключение по главе 3

Фоновая температура МХС представляет собой среднюю температуру контейнера, мелющих тел и обрабатываемого материала. Основными источниками повышения фоновой температуры являются кинетическая энергия мелющихся тел и возможные экзотермические и эндотермические реакции. Обнаружена 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:

1. Экспериментально показано, что процесс МХС протекает при сравнительно низких фоновых температурах ($< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$). Измерение фоновой температуры методом калориметрии дает более достоверные результаты, чем измерение ее методом плавления реперных веществ.

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 с её длительностью. При коэффициенте заполнения контейнера 50% фоновая температура выше, чем при 25% степени заполнения контейнера. Механическая активация в среде аргона повышает фоновую температуру внутри контейнера из-за низкого коэффициента теплопередачи аргона по сравнению с воздухом.

3. Состав смесей порошков, обрабатываемых в планетарной мельнице, существенно влияет на изменения фоновой температуры, понижая или повышая её. Это связано с сильным адгезионным взаимодействием порошковых смесей некоторых составов со стенками контейнера и мелющими телами, что обуславливает постепенное исчезновение свободной фракции порошка из реакционной зоны.

Футеровка порошком стенок контейнера приводит также и к изменению последовательности образования фаз в процессе МХС. Так, например, при обработке смеси порошков Ni – 67% (ат.), Ti – 33% (ат.) образуется относительно легкоплавкая эвтектика. Это способствует футеровке стенок контейнера и поверхности размольных тел порошком обрабатываемого сплава, обогащенного 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 валика фоновая температура контейнера снижается, что позволяет получать аморфные фазы методом МХС. Так, аморфизацию сплава наблюдали при проведении исследований порошков систем Ti-Fe и Ni-Ti. Например, при обработке порошковой смеси Fe-50%(ат.)Ti на более высокой скорости 840 об/мин, доля формирующейся аморфной фазы гораздо меньше из-за более высоких фоновых температур в контейнере, чем при обработке на скорости 620 об/мин.

Процессы МХС сопровождаются экзотермическими или эндотермическими реакциями, тем не менее, влияние таких процессов на общую фоновую температуру незначительно 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 [196].

Глава 4. Моделирование процессов массопереноса в условиях механохимического синтеза

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 проведенных экспериментов в этой главе представлены результаты оценки парциальных коэффициентов диффузии при МХС смесей порошков Ti – 35% (ат.) Fe и Ni – 33% (ат.) Ti. А также разработана модель с использованием объектно-ориентированного языка программирования «MATLAB» для оценки константы скорости реакции с учётом рассчитанного коэффициента диффузии.

Одним из основных процессов, происходящих при механической активации (МА) или механическом сплавлении, является процесс аномально высокого массопереноса вещества. Такой аномально высокий массоперенос способствует образованию интерметаллических соединений (механохимическому синтезу – МХС) из порошков индивидуальных компонентов за сравнительно короткий промежуток времени и при сравнительно низких температурах (близких к комнатным). Поэтому одним из основных параметров (в процессе МХС), позволяющих понять процессы аномально высокого массопереноса, является эффективный коэффициент диффузии. При этом, зная эффективный коэффициент диффузии и, имея математическую модель массопереноса, можно определить концентрацию растворённого вещества в определённый момент времени МХС и в любом объёме вещества растворителя.

В этой связи, предлагаемая ниже модель при наличии эффективного коэффициента диффузии позволит определить распределение растворенного вещества по сечению «пластины» вещества растворителя, а также определить константу скорости реакции. Определение этих характеристик позволит рекомендовать оптимальный режим механохимического синтеза не только для рассматриваемой системы компонентов (Fe-Ti), но и для других двойных или многокомпонентных систем.

4.1 Оценка парциальных коэффициентов диффузии при механохимическом синтезе

Оценка парциальных коэффициентов диффузии при МХС связана с подвижностью компонентов. Нужно определить, какие компоненты системы являются наиболее подвижными и на базе какого компонента образуются первые соединения. Согласно гипотезе фазообразования при МХС, изложенной Ю.А. Скаковым [12, 13], первыми должны образовываться фазы на основе менее подвижного компонента. В ходе МХС концентрация легкоподвижного компонента в малоподвижном компоненте должна увеличиваться.

Основываясь на оценке образования того или иного интерметаллического соединения от времени МХС можно предположить о том, какой именно компонент является наиболее подвижный и определить его эффективный коэффициент диффузии.

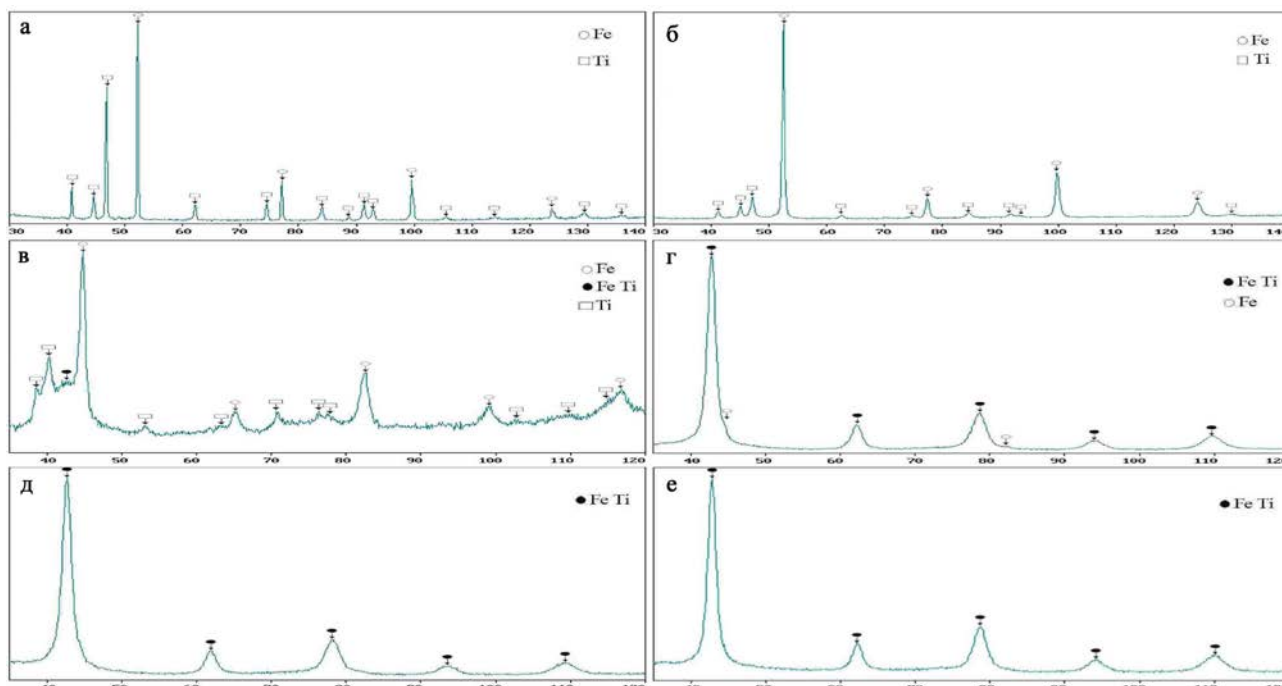


Рисунок 35 – Рентгеновские дифрактограммы сплавов TiFe, полученных с использованием различных режимов МХС смеси Ti-50 ат.%Fe

а. Исходная смесь порошков Ti-50 ат.%Fe; б. МХС, низкая скорость обработки, 10 мин.; в. МХС, низкая скорость обработки, 30 мин; г. МХС, высокая скорость обработки, 30 мин.; д. МХС, низкая скорость обработки, 120 мин; е. МХС, высокая скорость обработки, 120 мин.

Таблица 21 – Изменение объёмной доли фаз от времени МХС

Время МХС, мин	0	10	30	60	90	120	180
Весовая доля фаз, % (скорость обработки 620 об/мин.)							
Fe	50	50	28	5	2	0	4
Ti	50	50	45	0	0	0	0
FeTi	0	0	12	75	78	80	76
Аморф.	0	0	≈ 15	≈ 20	≈ 20	≈ 20	≈ 20
Весовая доля фаз, % (скорость обработки 840 об/мин.)							
Fe	50	-	3	0	0	0	0
Ti	50	-	0	0	0	0	0
FeTi	0	-	92	95	95	95	95
Аморф.	0	-	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5

В нашем случае образование интерметаллического соединения TiFe удалось зафиксировать уже после 30 минут МХС, что характерно как для скорости вращения водила 620 об/мин., так и для скорости 840 об/мин. (Рис. 35), но количество этой фазы в обоих случаях

не достигало 100% (Таблица 21). 100% содержание интерметаллической фазы для скорости 840 об/мин удалось получить после 60 минут МХС, а для скорости 620 об/мин - после 120 минут.

Согласно результатам проведённых экспериментов был определён эффективный коэффициент диффузии смесей порошков Fe-50% (ат.) Ti от времени обработки в шаровой планетарной мельнице.

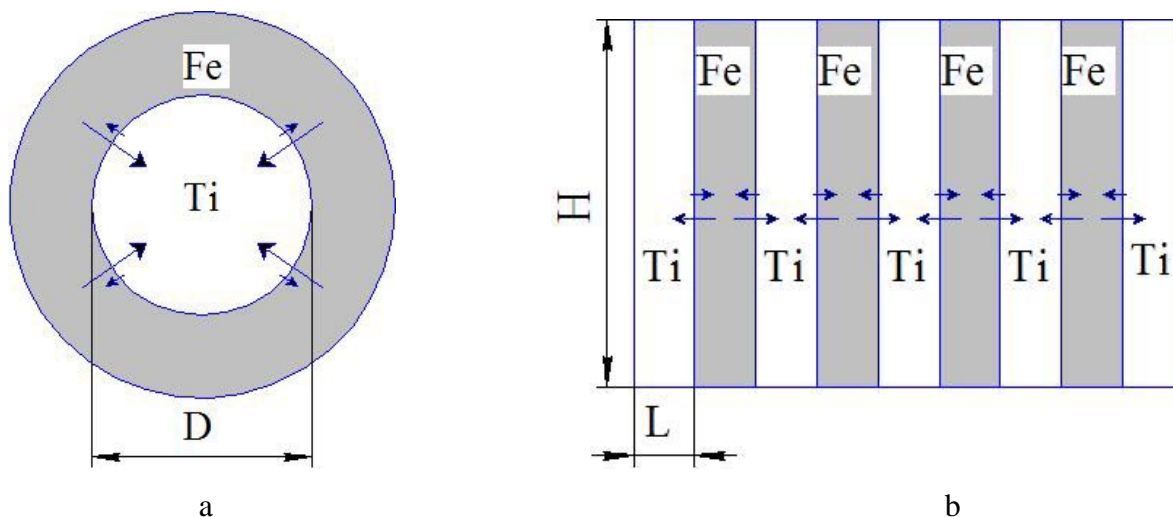


Рисунок 36 – Варианты схем взаимодействия частиц порошка двух разных компонентов смеси в процессе реакции механохимического синтеза

Определение коэффициента диффузии механически активированных двухкомпонентных смесей порошков было сведено к решению упрощённой задачи. Представим процесс механохимического синтеза (МХС) в виде реакции взаимодействия двух частичек порошка – частица порошка титана и частицы порошка железа (Рис. 36). При этом смесь этих порошков подвергается интенсивной пластической деформации (ИПД). При этом можно рассмотреть два случая взаимодействия: 1. Когда при МА одна порошинка (из наиболее пластичного материала) обволакивает порошинку менее пластичного материала, после чего на границе контакта двух порошинок начинается процесс их взаимодействия, т.е. массоперенос (диффузия) легкоподвижного компонента (Fe) в объём вещества малоподвижного компонента (Ti) (Рис. 36, а); 2. В процессе МА обработки происходит расплющивание частиц порошка и образование перемешанных между собой тонких слоёв индивидуальных компонентов, с продолжительностью обработки (в области контакта) эти вещества начинают взаимодействовать (начинается процесс массопереноса) (Рис. 36, б).

В момент контакта двух частиц порошка под действием ИПД происходит взаимная диффузия компонентов частиц порошка друг в друга (Рис. 36, а). При этом величина коэффициентов диффузии у разных компонентов смеси различна. Диффузия железа в титан протекает быстрее, чем диффузия титана в железо. Это характерно для случаев, когда атомы компонентов механически активируемой смеси имеют сильное различие в размерах, поэтому

под действием ИПД атомы компонентов смеси с меньшим диаметром способны достаточно быстро двигаться в решётке компонентов смеси с большим диаметром и наоборот. Этим и объясняется достаточно быстрое образование твёрдых растворов и химических соединений на базе малоподвижных компонентов в процессе МХС [12, 13]. Нужно также отметить, что процесс МХС происходит при достаточно низких температурах (о чём говорилось в предыдущей главе).

Для оценки парциального коэффициента диффузии железа в простейшем случае можно принять, что железо, быстро диффундируя в титан, образует интерметаллическое соединение (TiFe), а титан в железо практически не диффундирует. Тогда задача сводится к известному решению для диффузии i -го элемента в полубесконечный образец. Для диффузии Fe в Ti:

$$Q_x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot X_s \cdot A \cdot \sqrt{D_x \cdot t} \quad (32)$$

где Q_x – количество железа, проникшего в титан, кг;

X_s – концентрация железа на поверхности титановой порошинки (X_s можно принять равной растворимости железа в титане, C_0);

A – поверхность порошинки (для сферы $4\pi r^2$, для пластины $H \cdot L$), m^2 ;

D_x – коэффициент диффузии никеля (железа) в титане, $m^2 \cdot s^{-1}$;

t – время, сек.

Коэффициент A , характеризующий поверхность частицы порошка, включает в себя величину радиуса частицы (r), т.е. расстояние, на которое происходит диффузия и увеличение концентрации легкоподвижного компонента в малоподвижном. Зная r (радиус частицы), t (время образования соединения) и Q_x , из формулы 32 можно определить $D_{ск}$.

Случай, аналогичный схеме, представленной на рисунке 36 (а), показан на рисунке 37. Диффузия осуществляется через контакт двух частиц порошка. Так на рисунке 37 представлена фотография порошка сплава Cr-Ti после 1 часа МХС, где области тёмного цвета – частицы порошка Ti, светлые области – частицы порошка твёрдого раствора Cr в Ti. Таким образом видно, что при МХС диффузия осуществляется через контакт двух областей. Точками на фотографии отмечены участки, в которых определялся химический состав.

Можно пересмотреть расчёт и в качестве пути диффузии принять не радиус порошинки, а толщину слоя рулета (δ), который образуются при МХС (Рис. 38, б). Как и в ранее проведённых работах [217], так и в настоящей работе показано, что при МХС происходит образование рулетов, представляющих собой перемешанные слои из порошинок разных компонентов. Результаты РЭМ с изображением перемешанных слоёв после обработки смеси порошков 67Ni-33Ti в течении 10 минут представлены на рисунке 38. На дифрактограммах показано, что после 10 мин. обработки образуются как фаза Ni, так и фаза Ti, практически не

прореагировавшие между собой, поэтому слои в рулетах являются перемешанными слоями Ni и Ti. Толщина слоя образованного рулета (Рис. 38) ориентировочно равна 1 мкм, тогда за путь диффузии можно взять отрезок, равный половине слоя 500 нм.

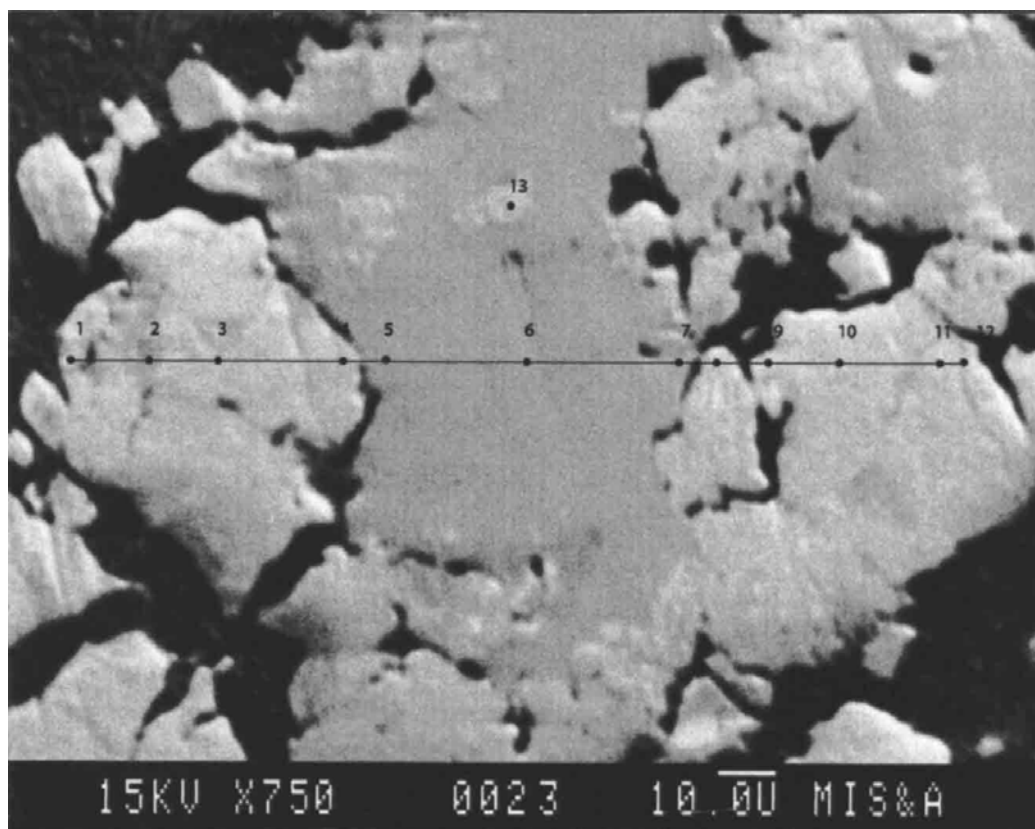


Рисунок 37 – Фотография частиц порошков после обработки смеси порошков 40Cr-60Ti в течение 60 минут. Увеличение x750

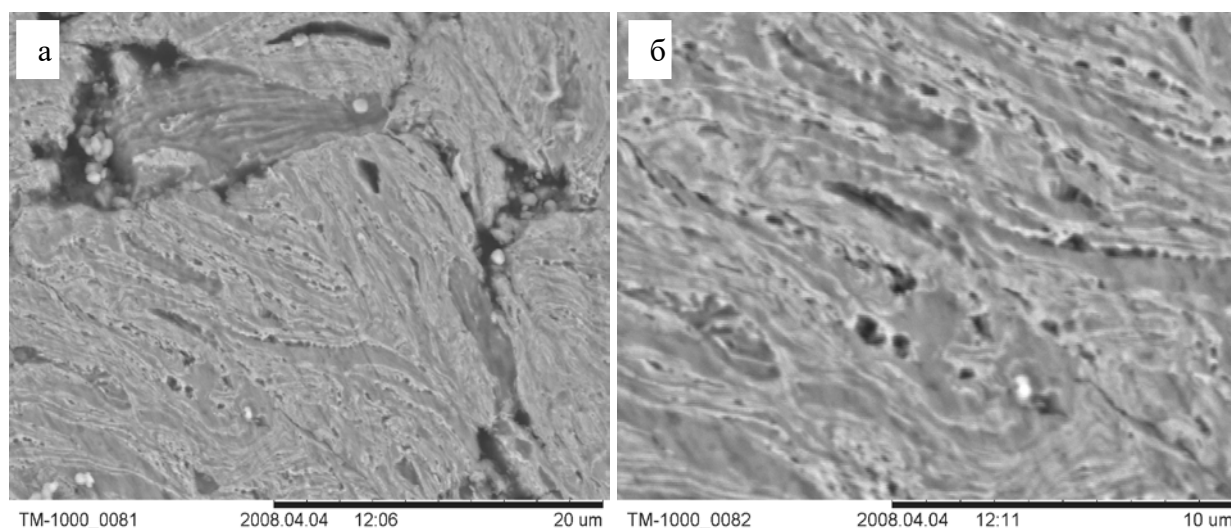


Рисунок 38 – Фотографии частиц порошков после обработки смеси порошков 67Ni-33Ti в течение 10 минут. Увеличение x2000 (a) и x10000 (b)

Уже после 30 минут МХС структура является более однородной и разделение на слои практически не заметно (Рис. 39). Вероятно, после 30 минут МХС происходит химическое взаимодействие между компонентами в слоях с образованием интерметаллических соединений NiTi и Ni_3Ti .

На основании полученных результатов можно предположить, что при МХС первым этапом является измельчение и перемешивание порошинок двух сортов компонентов смеси, а вторым этапом является диффузия с образованием ИМС и твёрдых растворов.

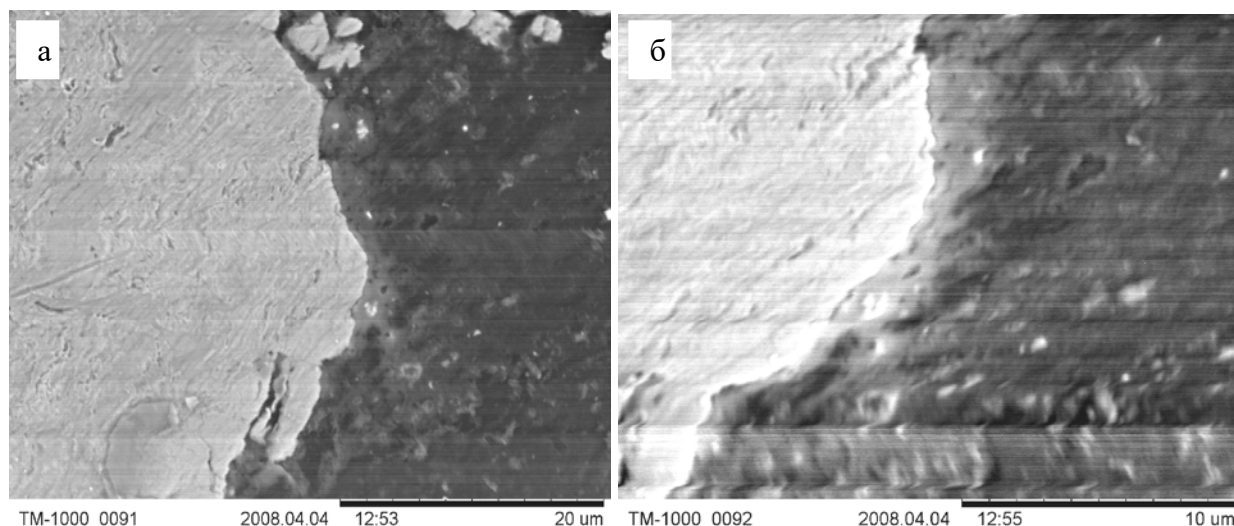


Рисунок 39 – Фотографии частиц порошков после обработки смеси порошков 67Ni - 33Ti в течение 30 минут. Увеличение $\times 4000$ (a) и $\times 8000$ (b).

Результаты РЭМ с изображением перемешанных слоёв после обработки смеси порошков Fe -50% (ат.) Ti в течении 10 минут представлены на рисунке 40. Исходя из результатов дифрактограмм (Рис. 35, Табл. 21) после 10 минутной обработки мы имеем как фазу Fe , так и фазу Ti , практически не прореагировавшие между собой и слои в рулетах являются перемешанными слоями Fe и Ti . Толщина слоя образованного рулета (Рис. 40) примерно равна 1 мкм, за путь диффузии можно взять отрезок равной половине слоя 500 нм.

Уже после 30 минут МХС (840 об/мин.) структура является более однородной и разделение на слои практически не заметно (Рис. 41). Т.е. после 30 минут МХС происходит химическое взаимодействие между компонентами в слоях с образованием интерметаллического соединения TiFe (Рис. 36, Табл. 21).

Результаты рассчитанных по формуле 32 парциальных коэффициентов диффузии представлены в таблице 22. Значения средних размеров частиц порошков от времени обработки указаны на рисунке 31. Нужно отметить, что порядки рассчитанных эффективных коэффициентов диффузии как при расчёте исходя из радиуса частицы, так и при расчёте исходя из толщины слоя рулета в частицы отличаются на один порядок и ориентировочно равняются

$10^{-12} - 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ для скорости обработки 620 об/мин. Для скорости обработки 840 об/мин для смеси порошков Fe-Ti эффективный коэффициент диффузии составляет $10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$. Порядок коэффициента диффузии при расчёте по толщине слоя рулета совпадает с коэффициентом диффузии, представленным в ранее проведённых работах [211, 218].

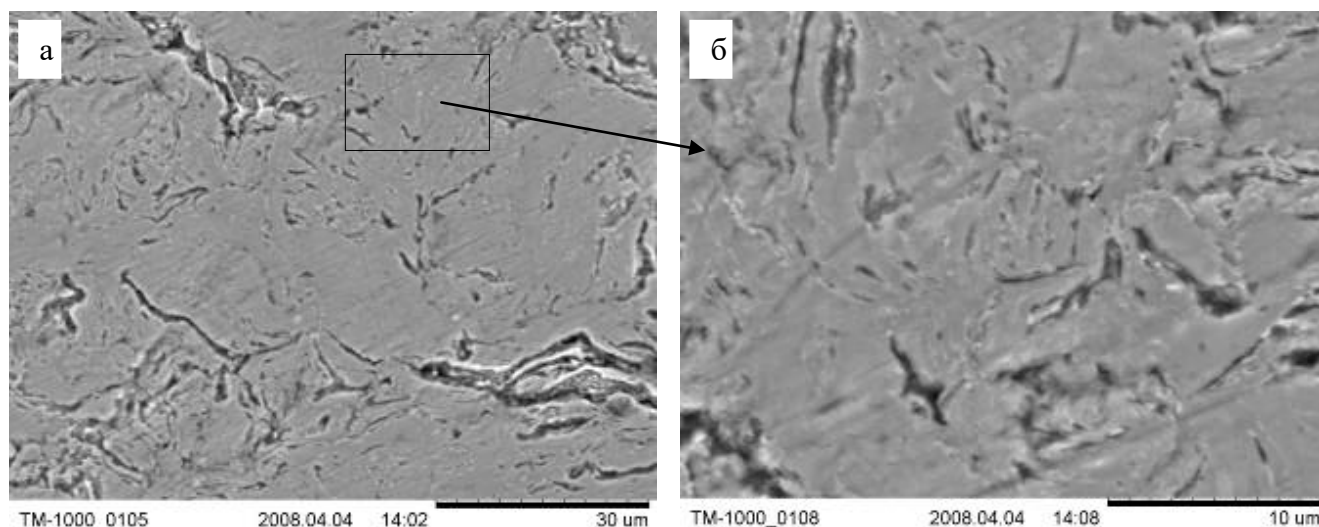


Рисунок 40 – Фотография частицы порошка после обработки смеси Fe-50% (ат.) Ti в течении 10 минут. Увеличение x2000 (в прямоугольнике показана слоистая область, характерная для всего образца) (а), Увеличение x6000 (б)

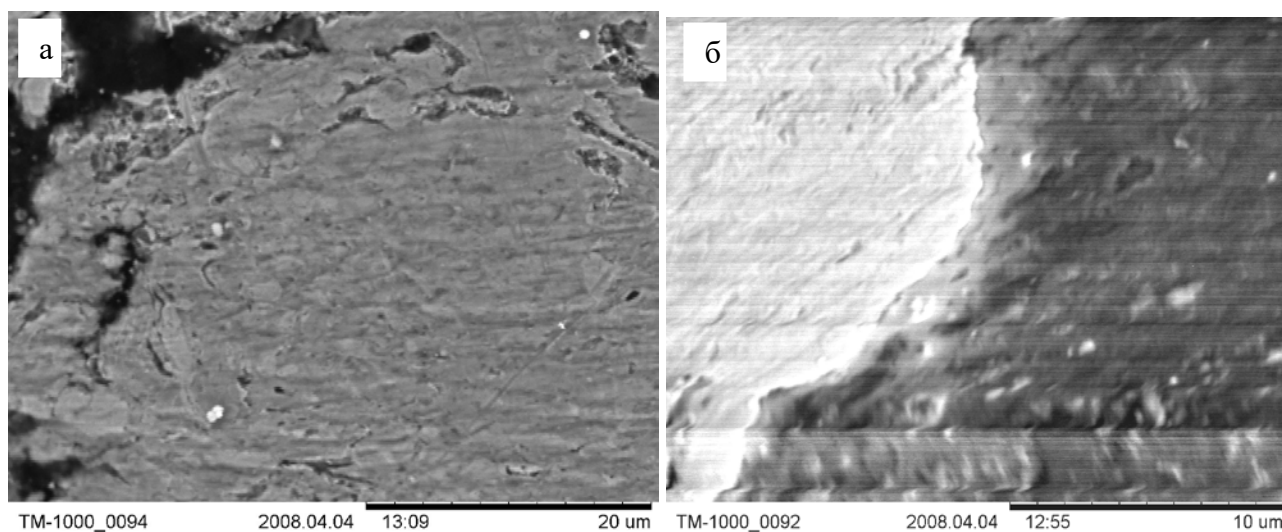


Рисунок 41 – Фотографии частиц порошков после МА обработки смеси порошков Fe-50% (ат.) Ti в течении 30 минут. Увеличение x4000 (а) и x8000 (б)

Нужно отметить, что ниже представленные данные расчёта эффективного коэффициента диффузии были получены исходя из результатов, свидетельствующих о полном образовании интерметаллического соединения TiFe, т.е. для скорости обработки 620 об/мин время, затраченное на образование интерметаллической фазы TiFe, соответствует 120 минутам, а для скорости 840 об/мин. это время соответствует 60 минутам.

Для системы Ni-Ti, согласно источнику [219], коэффициент диффузии Ni в α -Ti при температуре 870 °C равен $D = 6,7 \pm 0,7 \cdot 10^{-10}$ см²/с, поэтому при более низких температурах (температурах, при которых происходят процессы МХС ($\approx 100^\circ\text{C}$)) полученный порядок коэффициента диффузии вполне закономерен.

Для системы Ti-Fe видно, что коэффициенты диффузии, полученные при МХС, ориентировочно на 1 порядок больше, чем высокотемпературные коэффициенты диффузии при 1100 °C. Высокотемпературные коэффициенты диффузии приведены исходя из справочных данных [218].

Следует также отметить, что для системы Ti-Fe последовательность фазовых превращений в процессе МХС начинается с формирования соединений на базе малоподвижного компонента (на базе Ti). Таким образом, прослеживается следующая последовательность формирования фаз в процессе МХС: Ti_2Fe - TiFe - TiFe_2 , что хорошо согласуется с диаграммой равновесного состояния Ti-Fe (Рис. 42).

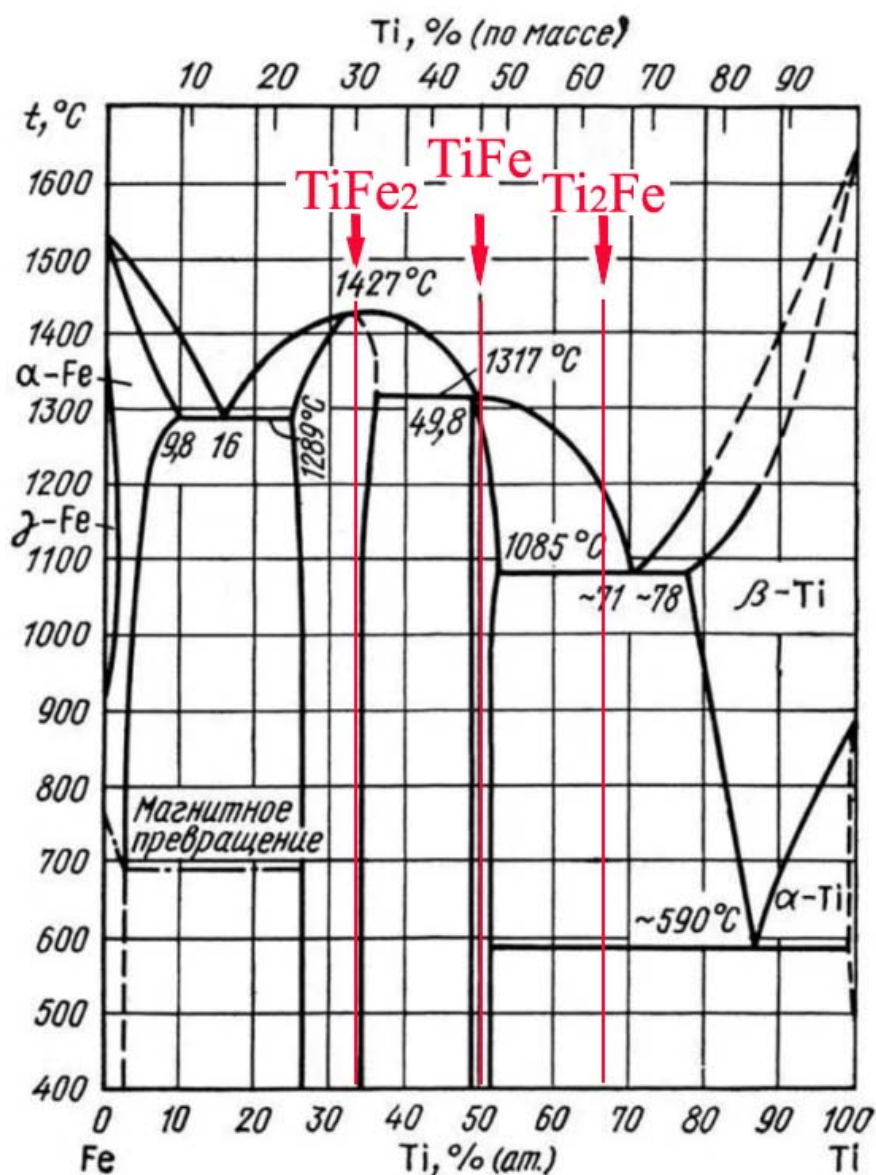


Рисунок 1 — фазовая диаграмма Fe-Ti [220]

Таблица 22 – Значения расчётных коэффициентов диффузии для систем Fe-Ti и Ni-Ti [221]

Синтезируемое интерметаллическое соединение	Ni ₃ Ti	TiFe
Время образования фазы при МХС, мин	30	120
Коэффициент диффузии D, см ² /с (по R частицы) – 620 об/мин. (≈ 100-150°C)	1,4·10 ⁻¹³	1·10 ⁻¹²
Коэффициент диффузии D, см ² /с (по δ слоя рулета) – 620 об/мин. (≈ 100-150°C)	1,1·10 ⁻¹²	2,8·10 ⁻¹³
Коэффициент диффузии D, см ² /с (по δ слоя рулета) – 840 об/мин. (≈ 250-300°C)	1,0·10 ⁻¹¹	1,1·10 ⁻¹¹
Высоко температурные D, см ² /с Fe и Ni, при 870 °C (для системы Ni-Ti) и 1100 °C (для системы Fe-Ti) [218]	1,6·10 ⁻¹⁰	1,6·10 ⁻¹²

Согласно проведённым исследованиям и полученным экспериментальным данным, оптимальным режимом МХС является обработка смеси индивидуальных компонентов Fe-50% (ат.) Ti со скоростью вращения водила 840 об/мин. Поэтому в дальнейших расчётах при создании модели нами будет учитываться парциальный коэффициент диффузии, полученный с учётом скорости обработки 840 об/мин и толщины слоя рулета 500 нм, т.е. $D_{Fe} = 1,1 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$.

4.2 Расчёт парциальных коэффициентов диффузии сплавов для двойных систем Ni-Al, Ni-Ti, Ti-Al, полученных механохимическим синтезом

Расчёт коэффициентов диффузии интерметаллических систем двухкомпонентных сплавов Ni-Al, Ni-Ti, Ti-Al, имеющих место в процессе механохимического синтеза, был проведён на основании данных, полученных ранее автором настоящей работы [222], [223], [224]. Но тогда был исследован процесс механоактивационного нанесения интерметаллических покрытий на различные металлические подложки с синтезом требуемых интерметаллических соединений. Для проведения адекватных расчетов были изучены микрофотографии СЭМ с целью установления толщины диффузионного слоя и утчены экспериментальные данные, отражающие продолжительность проведения механохимического синтеза (около 1 часа), максимальная растворимость компонентов друг в друге (в соответствии с диаграммами фазового равновесия двухкомпонентных систем), а также концентрации компонентов двухкомпонентных систем (в соответствии с данными дифракционного и химического анализов полученных образцов механосинтезированных сплавов).

На рисунке 43 представлена схема, используемая при нанесении двухкомпонентных интерметаллических покрытий методом механохимического синтеза. Металлическая подложка в виде пластины помещалась в механореактор (барабан) вместе с мелющими телами (металлическими шарами) и двухкомпонентными смесями наносимых порошков. Покрытие формируется в результате столкновений, происходящих между шарами и пластиной, благодаря нанесению и закреплению на этой пластине порошка при его попадании в зону столкновения.

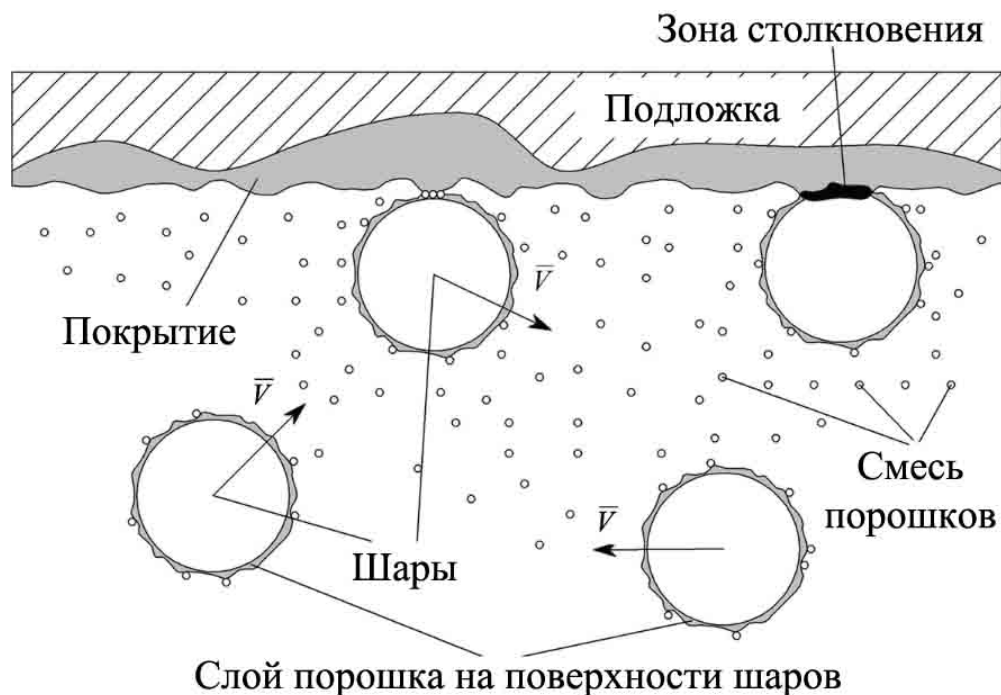


Рисунок 43 — схема механоактивационного формирования покрытия на подложке [222]

4.2.1 Механохимический синтез порошков сплавов двойных систем Ni-Al, Ti-Al и Ni-Ti при получении покрытий на различных металлических подложках

Выше в этой главе было отмечено, что формирование фаз в двухкомпонентных системах происходит на базе малоподвижного компонента. Поэтому в этой части работы для корректной оценки последовательности формирования фаз и образования интерметаллических соединений в последовательности NiAl_3 - Ni_2Al_3 - NiAl - Ni_5Al_3 - Ni_3Al при нанесении покрытий на подложки из Ni и Al выбрана обогащенная Al композиция порошковой смеси (Al – 31 ат. % Ni). Выбранное соотношение компонентов смеси согласно диаграмме фазового равновесия Al – Ni, соответствует двухфазной области NiAl_3 и Ni_2Al_3 (Рис. 44).

В результате механохимического синтеза получены фазы Ni_3Al и аморфная фаза, которая после отжига кристаллизовалась в интерметаллическое соединение Ni_2Al_3 , а также в небольшое количество фазы Ni_5Al_3 .

В процессе механохимического синтеза порошков сплавов системы Ti-Ni (в эквипотном соотношении) получены покрытия на основе ИМС NiTi , NiTi_2 и аморфной фазы. Вероятная последовательность формирования фаз в процессе МХС: NiTi_2 – NiTi – Ni_3Ti . На рисунке 45 представлена диаграмма состояния системы Ti-Ni, на которой отмечены синтезированные фазы (красным цветом).

С целью формирования интерметаллического соединения TiAl механохимический синтез интерметаллических фаз системы Ti-Al проводили с использованием смеси с соотношением элементов компонентов Al – 45 ат. % Ti. Вероятная последовательность формирования фаз в процессе МХС: AlTi_3 – AlTi – Al_2Ti - Al_3Ti .

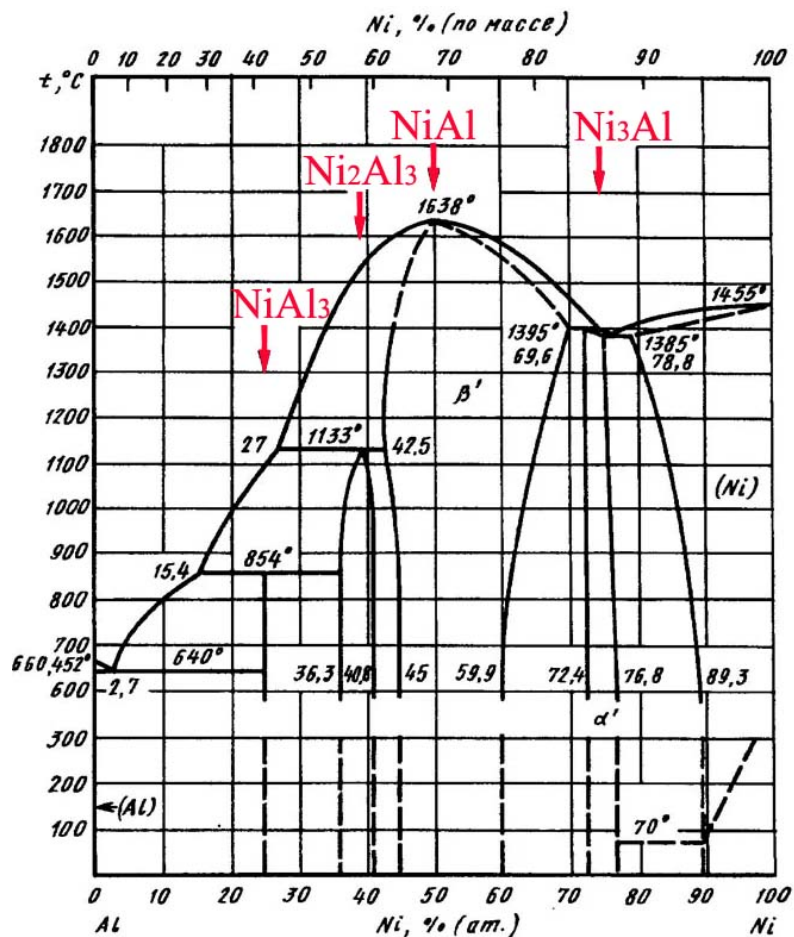


Рисунок 2 — фазовая диаграмма Al-Ni [198]

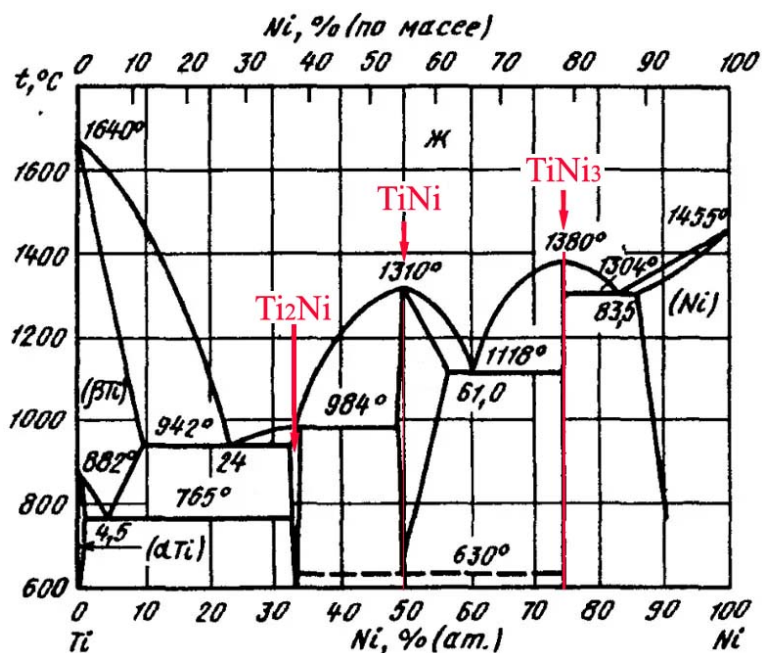


Рисунок 3 — фазовая диаграмма Ti-Ni с отмеченными фазами [198]

В результате механоактивационного нанесения покрытий в самом покрытии были сформированы интерметаллические фазы TiAl и Ti_3Al . На рисунке 46 представлена диаграмма фазового равновесия Ti-Al.

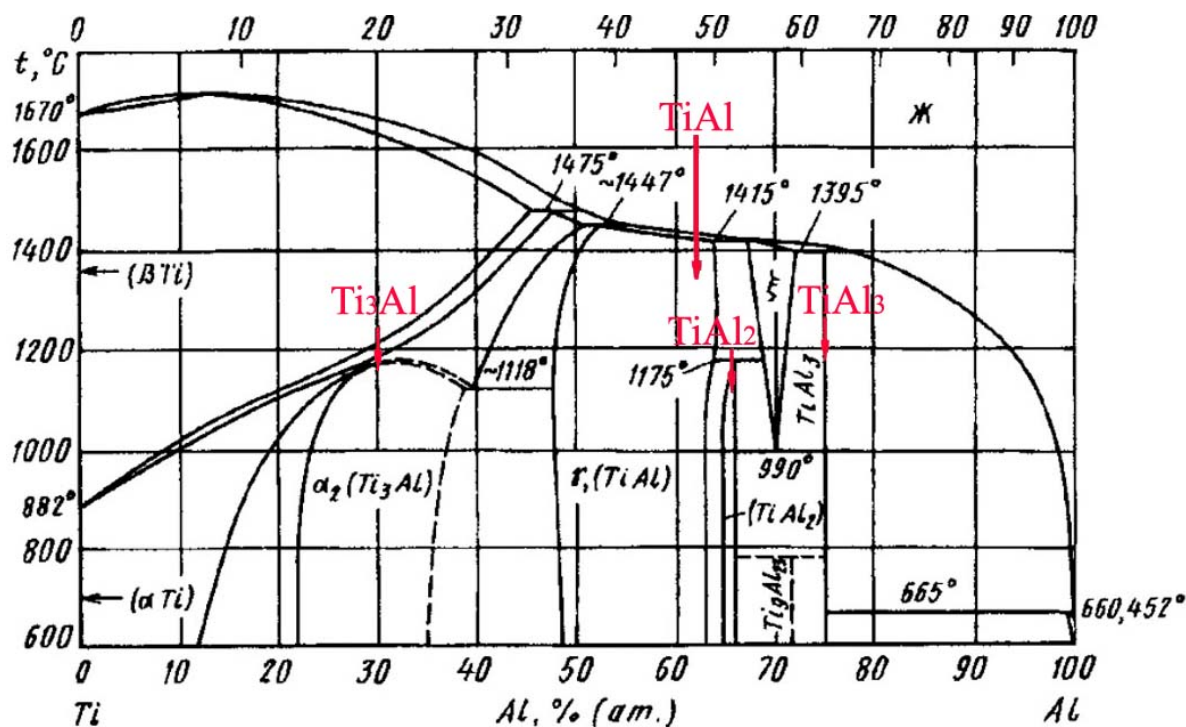


Рисунок 4 — фазовая диаграмма Ti-Al [198]

4.2.2 Оценка коэффициентов диффузии

На основе выше представленных данных проведён расчёт парциальных коэффициентов диффузии в процессе МХС обработки порошков сплавов систем Ni-Ti, Ti-Al и Ni-Al. При проведении расчёта использована формула (32), которая использовалась для расчёта в нашей работе [221]. Из формулы (32) выразили коэффициент диффузии:

$$D_x = \frac{w_x^2 Q_x^2 \pi h^2}{4 * t} \quad (33)$$

Здесь величина Q_x (доля компонента X, проникшего внутрь решетки неподвижного компонента, %) может быть расписана:

$$Q_x = C_x * w_x \quad (1)$$

где C_x — доля соединения, содержащего компонент X.

Время обработки порошков в мельнице было одинаковым и составило 1 час (3600 секунд). Величина пути диффузии h составляет различное значение (от 0,5 до 2 мкм) и зависит от толщины ламели, получившейся в толщине покрытия в результате механоактивации. Данная величина для расчетов получена на основании микрофотографий поперечных сечений образцов с синтезированным покрытием (Substrate — подложка, coating — покрытие).

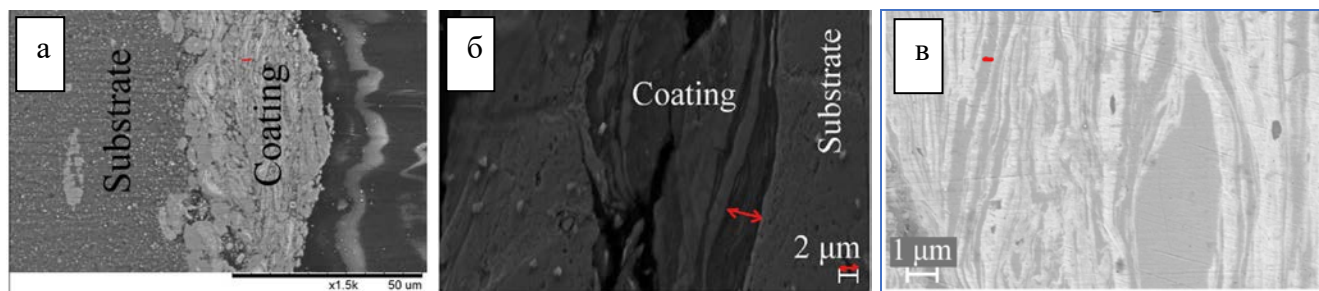


Рисунок 47 — Поперечное сечение образцов с нанесёнными МХС покрытиями: Ni-Al (а) [219], Ti-Al (б) [220] и Ni-Ti (в) [222]

На рисунке 47 (а) представлена микрофотография поперечного сечения образца с нанесенным ИМС покрытием Ni_3Al [219]. Красным цветом отмечена толщина ламели, соответствующая средней толщине формирующихся элементных слоёв (≈ 2 мкм), соответственно путь диффузии в этом случае равен ≈ 1 мкм. Для системы Ti-Al величина пути диффузии h подобрана по такому же принципу и составила ≈ 1 мкм (рисунок 47, б). На рисунке 47 (в) показана микрофотография поперечного сечения образца с нанесённым покрытием Ni-Ti, при этом величина h для проведения расчетов соответствует $\approx 0,5$ мкм.

Экспериментальные результаты, полученные в ходе выполнения расчётов, представлены в таблице 23. Также в таблице 23 приведены справочные значения высокотемпературного коэффициента диффузии (с соответствующими значениями температур в градусах Цельсия), которые взяты из справочника [198].

Таблица 23 — Значения коэффициентов диффузии для систем Ni-Al, Ti-Al, Ni-Ti

Система	w_x	Q_x	h , см	t , сек	D_x , см ² /сек	$D_{\text{таб}}$, см ² /сек
Ni-Al	0,5056	0,278	$0,25 \cdot 10^{-4}$	3600	$2,7 \cdot 10^{-9}$ (440 °C)	$2,5 \cdot 10^{-8}$ (650 °C)
Ti-Al	0,1579	0,11	$1 \cdot 10^{-4}$	3600	$3,4 \cdot 10^{-9}$ (400 °C)	$3,2 \cdot 10^{-16}$ (850 °C)
Ni-Ti	0,45	0,14	$0,25 \cdot 10^{-4}$	3600	$1,0 \cdot 10^{-11}$ (390 °C)	$6,7 \cdot 10^{-10}$ (870 °C)

Экстраполируя справочные данные парциальных коэффициентов диффузии, полученных для высоких температур, можно увидеть зависимость изменения парциальных коэффициентов диффузии для низких температур (Рис. 48). Расчётные данные по оценке уровня температур при соответственных рассчитанных парциальных коэффициентах диффузии, хорошо коррелируют с экспериментальными данными по расчёту фоновой температуры внутри механореактора, представленными в настоящей работе (глава 3, таблица 20). Так, для значений коэффициентов диффузии в системах N-Al, Ti-Al, Ti-Ni и Ti-Fe значения парциальных коэффициентов диффузии соответствует диффузионным процессам, происходящим при температурах ≈ 400 °C (Таблица 23).



Рисунок 48 – Экстраполяция зависимости парциальных коэффициентов диффузии при низких температурах, для системы Ni-Ti [198]

4.3 Определение константы скорости реакции

Константу скорости реакции (k) механически активированных двухкомпонентных смесей порошков можно попытаться определить методом конечных разностей (МКР), приняв граничное условие третьего рода на поверхности пластины. Тогда эта реакция и есть реакция растворения. Таким образом, полагая, что реакция на поверхности порошинки есть реакция растворения и, принимая значения коэффициента диффузии, рассчитанного из уравнения за 1, находим значение константы скорости реакции методом подбора.

Аналогичные задачи возникают при определении температурного и теплового состояния заготовки при нагреве, и их решение основано на втором уравнении диффузии.

Движение диффузии, рассматриваемое как проникновение растворенного вещества в растворитель, аналогично проникновению теплоты в проводник тепла и с математической точки зрения для него могут быть использованы те же уравнения, которые Фурье применял к проблемам теплопроводности: «Достаточно заменить в законе Фурье слова *количества тепла* словами *количество растворённого вещества* и слово *температура* словами *концентрация раствора*» [225]. Поэтому для решения задачи определения константы скорости реакции предлагается та же схема, что была предложена при определении температурного и теплового состояния заготовки [226]. Данная схема основана на решении задачи методом конечных разностей, путём использования стандартных блоков объектно-ориентированного языка программирования «MATLAB», описывающего тот или иной динамический процесс [227]. Задачу массопереноса можно представить в виде структурной схемы, отражающей процессы массопереноса в пространстве и во времени.

Рассмотрение способов построения и основных свойств разностных схем сводится к задаче массопереноса, возникающей при расчете симметричности массопереноса в бесконечной пластине толщиной 2δ (дельта). В этом случае в каждый момент времени изменение концентрации раствора в пространстве $C(y, t)$ происходит лишь в направлении оси x , перпендикулярной поверхности пластины [221, 228].

Используя свойство симметрии, поместим начало координат $y=0$ в точку, лежащую в средней плоскости пластины, и выберем в качестве расчетной области G интервал $0 < y < \delta$, соответствующий половине толщины пластины. Тогда уравнение массопереноса, описывающее взаимную диффузию в пластине, принимает вид [221, 228]:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2 c}{dy^2}, \quad 0 < y < \delta \quad (35)$$

Граничное условие при $x=0$ является следствием симметрии поля массопереноса.

$$\frac{dc}{dy} = 0, \quad \text{при } y = 0 \quad (36)$$

На поверхности пластины будем считать заданным линейное граничное условие 3 рода, соответствующее постоянной концентрации раствора C_0 и постоянному, не зависящему от концентрации, коэффициенту скорости реакции k [см/с].

$$D \frac{dc}{dy} = k \times (C_0 - C), \quad \text{при } y = \delta \quad (37)$$

При записи двух последних соотношений учтено, что при диффузии внешний поток растворённого вещества имеет направление, противоположное оси x [221, 228].

Рассмотрим сначала применение метода конечных разностей для решения линейной задачи массопереноса, предполагая, что диффузионные характеристики тела D и k не зависят от концентрации. В этом случае уравнение (36) принимает следующий вид [221, 228]:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2 C}{dy^2}, \quad 0 < y < \delta \quad (38)$$

Решать уравнение с частными производными можно только после его преобразования в эквивалентную систему обыкновенных дифференциальных уравнений по методу конечных разностей. Для этого геометрическую координату реагирующей в процессе МХС частицы (порошинки) разобьем на отрезки конечной длины Δx . В данной работе толщина слоя рулета

была разбита на 2 отрезка по $5 \cdot 10^{-7}$ м каждый (что соответствует толщине слоя рулета частицы порошка смеси компонентов Fe-50% (ат.) Ti после 10 минут МА, т.е. ≈ 1 мкм).

Производная (37) аппроксимируется центральными разностями по уравнению:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{D}{\Delta y^2} C_{i+1} - \frac{2D}{\Delta y^2} C_i + \frac{D}{\Delta y^2} C_{i-1} \quad (39)$$

на всех отрезках координаты x , кроме левого и правого граничных узлов [221, 228].

Для левого граничного узла в центре пластины производная (38) аппроксимируется разностью по уравнению:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{2D}{\Delta y^2} C_{i-1} - \frac{2D}{\Delta y^2} C_i \quad (40)$$

Для правого граничного узла на поверхности шара производная (38) аппроксимируется разностью по уравнению:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{2k}{\Delta y^2} C_{i-1} - \frac{2k}{\Delta y^2} C_i - \frac{2D}{\Delta y^2} C_i + \frac{2D}{\Delta y^2} C_{i+1} \quad (41)$$

где $\Delta x = 5 \cdot 10^{-7}$ м – половина толщины слоя рулета;

C_i - концентрация на i -том участке разбиения слоя.

Для выбранного примера выбираем сетку из 3 узловых точек, тогда для 2 участков одинаковой толщины вместо исходного уравнения с частными производными запишем эквивалентную схему из 3 дифференциальных уравнений первого порядка [221, 228].

$$\left\{ \begin{array}{l} 1. \frac{dC_1}{dt} = \frac{2k}{\Delta y^2} C_0 - \frac{2k}{\Delta y^2} C_1 - \frac{2D}{\Delta y^2} C_1 + \frac{2D}{\Delta y^2} C_2 \\ 2. \frac{dC_2}{dt} = \frac{D}{\Delta y^2} C_3 - \frac{2D}{\Delta y^2} C_2 + \frac{D}{\Delta y^2} C_1 \\ 3. \frac{dC_3}{dt} = \frac{2D}{\Delta y^2} C_2 - \frac{2D}{\Delta y^2} C_3 \end{array} \right. \quad (42)$$

Используя численные значения режимных и конструктивных параметров, получим различные расчётные значения коэффициентов системы [221, 228]:

$$A1 = \frac{D}{\Delta y^2}, (m^2 / c) \quad (43)$$

$$A2 = \frac{2 \cdot k}{\Delta y}, (m^2 / c) \quad (44)$$

$$\frac{A_2}{A_1}. \quad (45)$$

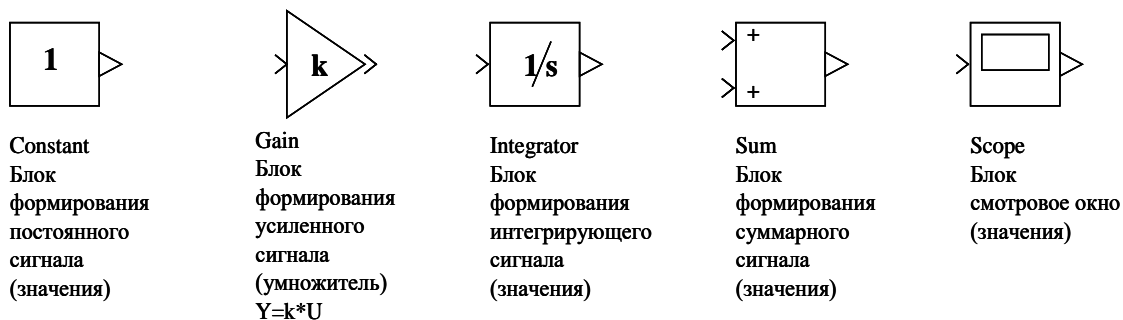
Граничное условие $C_0 = 0.1\%$ растворимости Fe в α -Ti (согласно диаграмме фазового равновесия). Начальные условия системы $C_i(0) = C(0, y_i) = 0\%$ количество растворённого вещества, ($i = 1, 2, 3$), вводятся на соответствующие интеграторы, с помощью которых решаются указанные выше дифференциальные уравнения. На выходе каждого интегратора, представляющего узловую точку сеточной области модели массопереноса, в результате расчёта будем иметь динамическую кривую распределения количества продиффундировавшего вещества в частицу в данной точке [221, 228].

Перед началом решения системы уравнений целесообразно произвести замену переменной времени t исходя из равенства $t = \theta / A_1$. При этом, значительная часть коэффициентов в уравнениях (40) становится равной единице. Этот прием фактически означает введение масштаба времени, численно равного $1/A_1$, однако замена независимой переменной t в исходных уравнениях позволяет изменить коэффициенты передачи на сумматорах или параметры на интеграторах, упрощая математическую модель процесса [221, 228].

Таким образом, после замены переменной, решению на машине подлежит следующая система уравнений [221, 228]:

$$\left\{ \begin{array}{l} 1. \frac{dC_1}{d\theta} = (A_2 / A_1)C_0 - (A_2 / A_1)C_1 + 2C_2 \\ 2. \frac{dC_2}{d\theta} = C_3 - 2C_2 + C_1 \\ 3. \frac{dC_3}{d\theta} = 2C_2 - 2C_3 \end{array} \right. \quad (46)$$

Решение этих уравнений (46) [221, 228] можно реализовать, используя всего три - пять типовых блоков, имеющих в инструментальном средстве визуального моделирования SIMULINK, входящего в состав популярного математического пакета MATLAB [229] (Рис. 49).



Рисункок 49 – Условное обозначение блоков MATLAB

Таким образом, задача по определению константы скорости реакции механически активированных двухкомпонентных смесей порошков сводится к подбору констант скоростей реакции (k), содержащихся в коэффициентах (A_2/A_1) системы уравнений (46). Отношение коэффициентов (A_2/A_1):

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{2 \cdot k \cdot \Delta X}{D} \quad (47)$$

Принимаем значения коэффициента диффузии исходя из решения уравнения 1. Тогда, имея зависимость концентрации растворенного вещества от времени МХС (полученного в ходе эксперимента), зная эффективный коэффициент диффузии и изменяя в типовых блоках значения константы скорости реакции, находим (методом подбора) значения константы скорости реакции (k). Подбор константы скорости реакции проводим до момента её соответствия химическому составу формирующегося ИМС, для заданного момента времени. Т.е., если формирование $\geq 95\%$ интерметаллического соединения TiFe происходило после 60 минут МА обработки, то константу скорости реакции подбираем до тех пор, пока концентрация растворенного вещества (Fe) в центральном слое пластины (левом граничном узле) не достигнет 50% (т.е. образованию интерметаллического соединения TiFe).

Нужно также обратить внимание на то, что данная модель способна как определить коэффициент взаимной диффузии по изменению количества продиффундировавшего вещества от времени, так и определить распределение количества продиффундировавшего вещества по имеющемуся коэффициенту взаимной диффузии и константе скорости реакции. Причём решение данных задач в предложенной модели заключается в преобразовании второго уравнения диффузии (второго закона Фика) и не отличается от аналогичных способов определения коэффициента диффузии графическими и аналитическими методами, в которых также производятся операции по преобразованию второго уравнения диффузии [31].

Структурные схемы для решения системы уравнений 46 в блоках MATLAB представлены на рисунках 50-52 [221, 228].

Значения парциальных коэффициентов диффузии Fe в Ti, рассчитанные по уравнению 32, а также значения константы скорости реакции, рассчитанные по системе уравнений 46, представлены в таблице 24. Блок-схема решения дифференциальных уравнений диффузии (Рис. 53).

Данная модель позволяет проводить приближённое моделирование процесса массопереноса при МХС. Это позволяет определять концентрацию лёгкоподвижного компонента в малоподвижном в любой момент времени МХС и на любом расстоянии от поверхности частицы. Кроме того, модель позволяет оценить эффективный коэффициент диффузии и константу скорости реакции процесса МХС.

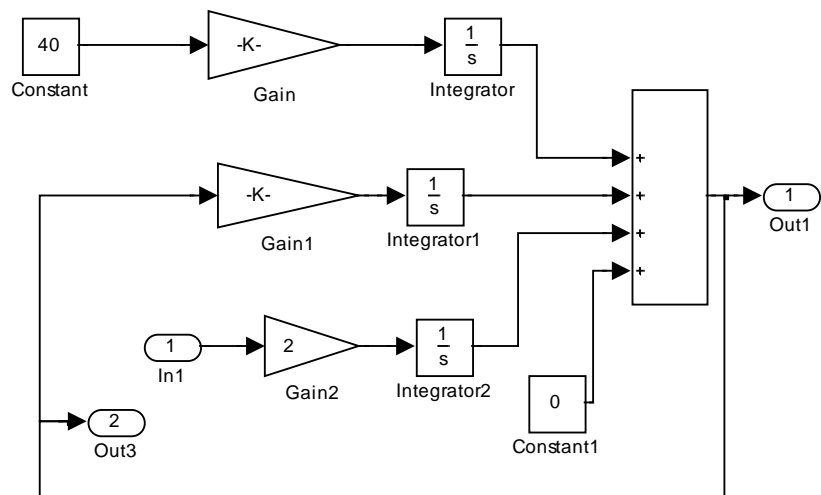


Рисунок 50 – Блок-схема модели начальных условий и модели поверхностного узла

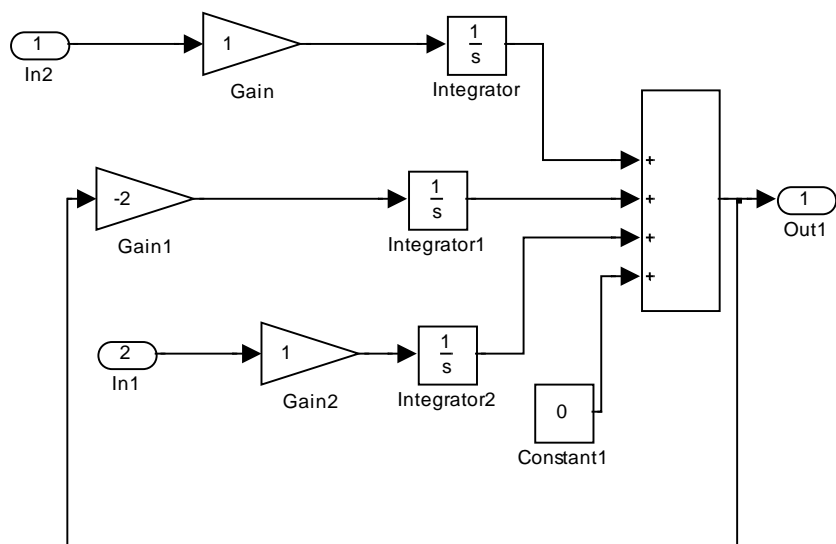


Рисунок 51 – Блок-схема модели внутреннего узла

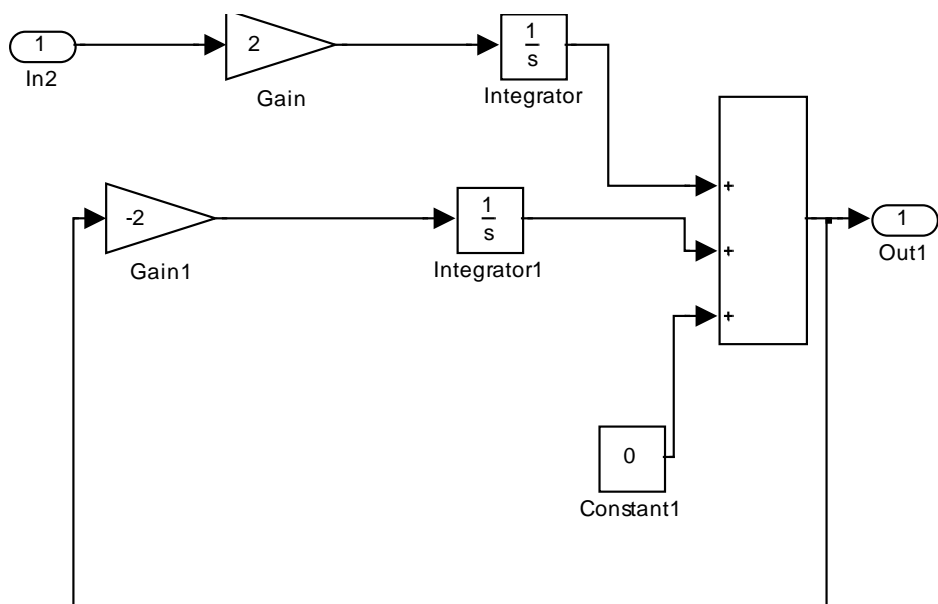


Рисунок 52 – Блок-схема модели осевого узла.

Таблица 24 – Значения коэффициента диффузии (D) и константы скорости химической реакции (k) для смеси порошков Fe-50% (ат.) Ti.

Время МХС	концентрация Fe в Ti, весовые доли %	$D_{Fe}, \text{см}^2/\text{с}$	$k, \text{с}^{-1}$
1 час	0,54	$1,1 \cdot 10^{-11} \text{см}^2/\text{с}$	$1,75 \cdot 10^{-6}$

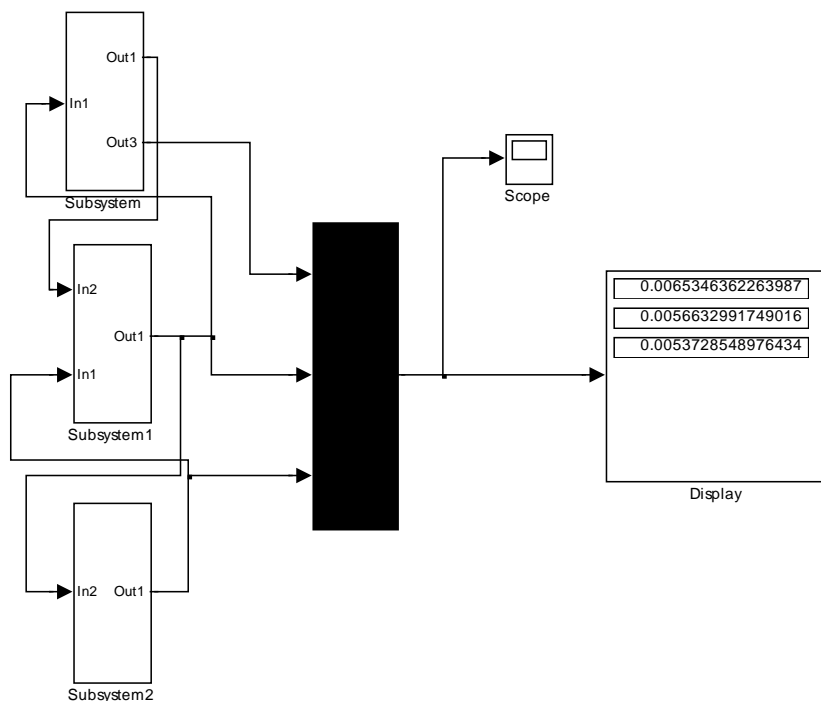


Рисунок 53 – Блок-схема для решения системы дифференциальных уравнений

Заключение по главе 4

Проведена оценка параметров массопереноса и парциальных коэффициентов диффузии при проведении твёрдофазного механохимического синтеза интерметаллических соединений для различных двухкомпонентных систем: Ti-Fe, Ti-Ni, Ti-Al и Al-Ni. Показано, что величина оценённых парциальных коэффициентов диффузии соответствует высокотемпературным значениям для выбранных систем и могут быть на порядок или несколько порядков выше. Для разных исследованных двойных систем в зависимости от условий твёрдофазного механохимического синтеза парциальные коэффициенты диффузии могут варьироваться в пределах от 10^{-9} до $10^{-13} \text{см}^2/\text{сек}$.

С помощью моделирования проведена оценка константы скорости реакции при механохимическом синтезе гидридообразующей системы Ti-Fe. Показано, что константа скорости реакции, рассчитанная для МХС смесей порошков Ti – 35% (ат.) Fe, соответствует $\approx 1,75 \cdot 10^{-6} \text{с}^{-1}$, в случае твёрдофазного механохимического синтеза интерметаллического соединения TiFe в условиях высокой интенсивности обработки (840 об/мин) в атмосфере аргона.

Глава 5. Твёрдофазный механохимический синтез гидридообразующего интерметаллического соединения TiFe

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

Отработка режима твёрдофазного МХС наноструктурированного порошка сплава ИМС TiFe в шаровом планетарном активаторе состоит из следующих этапов [228]:

а) Определение оптимальной продолжительности механохимического синтеза ИМС TiFe из порошков индивидуальных компонентов Fe и Ti;

б) Определение оптимальной скорости механоактивационной обработки, позволяющей сформировать ИМС TiFe;

в) Оценка устойчивости фазового состава и структуры полученного ИМС TiFe к нагреву.

г) Анализ обратимых водородсорбционных свойств полученного порошка ИМС TiFe.

Обработку смесей порошков Fe-50% (ат.) Ti проводили при скоростях вращения водила 620 об/мин. (низкие скорости обработки) до 840 об/мин. (высокие скорости обработки) в атмосфере аргона. Время механоактивационной обработки составляло 10, 30, 60, 90, 120 и 180 минут.

5.1 Определение фазового состава и структуры механосинтезированных порошков сплавов

Исследование синтеза интерметаллического соединения TiFe при разных параметрах механоактивационной обработки показали, что наиболее стабильные соединения образуются при более интенсивной скорости обработки (840 об/мин). Так, например, 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. 54, 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. 54, е).

В процессе синтеза и формирования ИМС TiFe на начальном этапе обработки происходит некоторое увеличение периода его кристаллической решетки, что свидетельствует об

изменении химического состава в области гомогенности исследуемого ИМС. Увеличение длительности обработки приводит к выравниванию концентрации компонентов в соединении и уменьшению параметра элементарной ячейки. При этом размер кристаллитов (ОКР - областей когерентного рассеяния) фазы TiFe уже на первых минутах синтеза стабилизируется на уровне 10 нм, независимо от интенсивности обработки.

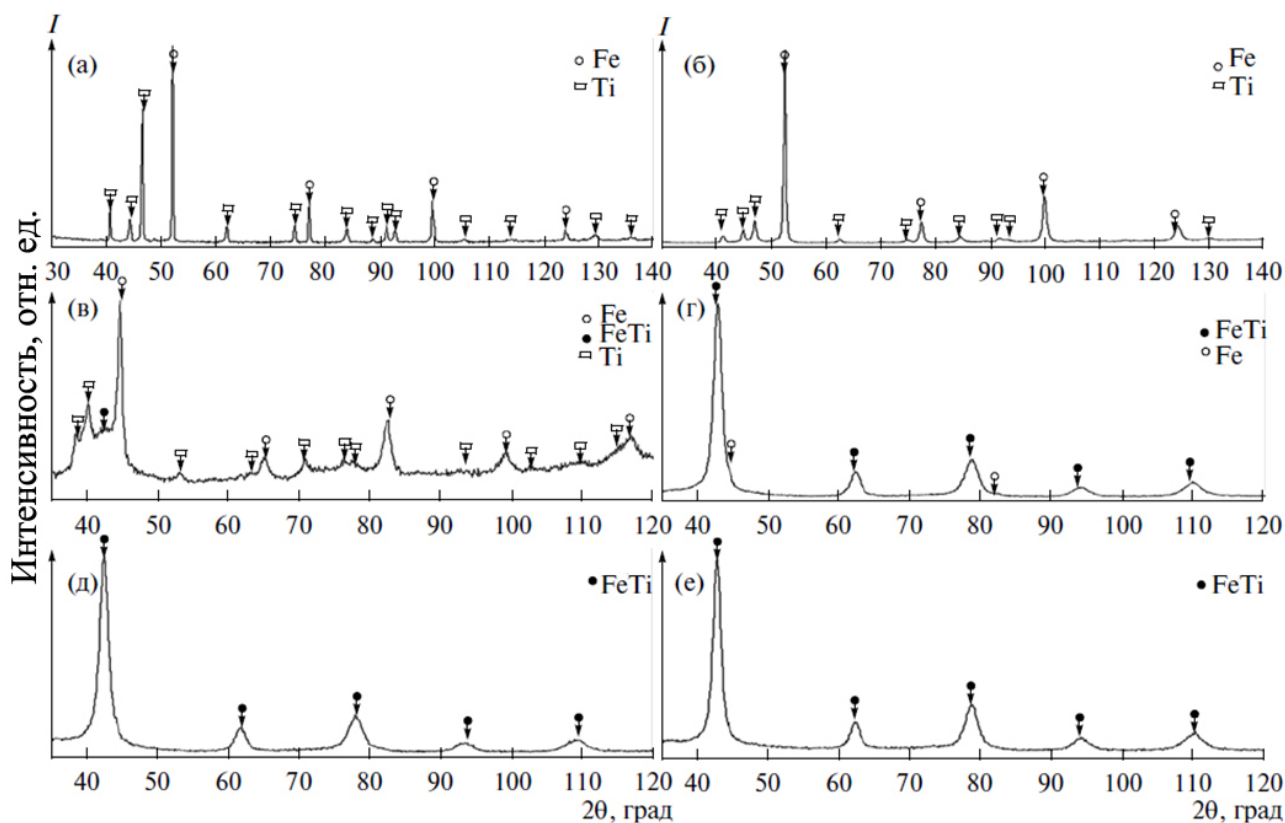


Рисунок 54 – Рентгеновские дифрактограммы сплавов TiFe, полученных с использованием различных режимов МХС смеси Ti-50 ат. % Fe: Исходная смесь порошков Ti-50 ат. % Fe (а); МХС, скорость обработка 620 об/мин. - 10 мин (б); МХС, скорость обработка 620 об/мин. - 30 мин (в); МХС, скорость обработка 840 об/мин. - 30 мин (г); МХС, скорость обработка 620 об/мин. - 120 мин (д); МХС, скорость обработка 840 об/мин. - 120 мин (е) [228, 230]

Режим МХС, соответствующий рисунку 54, 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 течении 30 минут с последующим охлаждением.

Данные РФА (Рис. 55, а) и прямые наблюдения ПЭМ (Рис. 55, б) подтверждают формирование наноструктуры с размерами кристаллитов порядка 10 нм в результате механохимического синтеза TiFe.

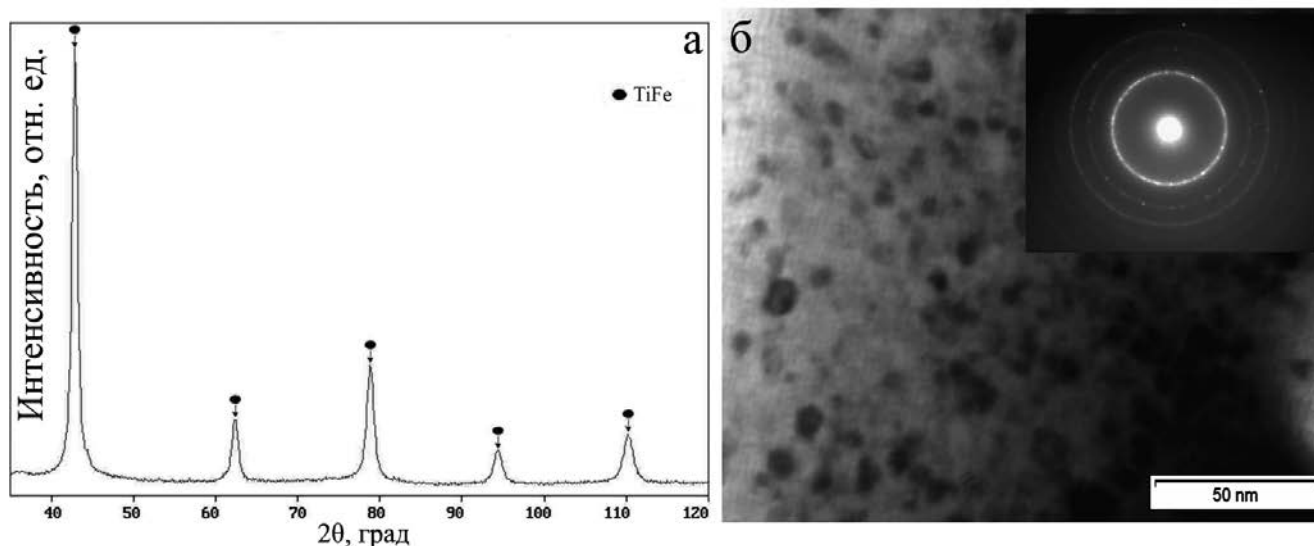


Рисунок 55 – Рентгеновская дифрактограмма механосинтезированного порошка ИМС TiFe (а);
Результаты просвечивающей электронной микроскопии и электронограмма
механосинтезированного порошка ИМС TiFe (б)

По результатам исследования установлено, что МА обработка смеси порошков Fe – 50% (ат.) Ti в планетарном активаторе более одного часа со скоростью обработки 840 об/мин, способствует полному формированию ИМС TiFe. Дальнейшее увеличение времени обработки мало влияет на фазовые и структурные превращения [228, 230].

В таблице 25 и на гистограммах (Рис. 56 и 57) представлена последовательность фазовых превращений от продолжительности механохимического синтеза [228, 230].

Таблица 25 – Изменение объёмной доли фаз в системе Ti-Fe от продолжительности МХС [228, 230]

Время МХС, мин	0	10	30	60	90	120	180
Весовая доля фаз, % (скорость обработки 620 об/мин.)							
Fe	50	50	28	≈ 5	≈ 5	0	≈ 5
Ti	50	50	45	0	0	0	0
TiFe	0	0	12	75	75	80	75
Аморф.	0	0	≈ 15	≈ 20	≈ 20	≈ 20	≈ 20
Весовая доля фаз, % (скорость обработки 840 об/мин.)							
Fe	50	-	≈ 5	0	0	0	0
Ti	50	-	0	0	0	0	0
TiFe	0	-	90	95	95	95	95
Аморф.	0	-	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5

В таблице 26 приведены результаты анализа тонкой кристаллической структуры (кристаллитов) порошков механосинтезированных сплавов.

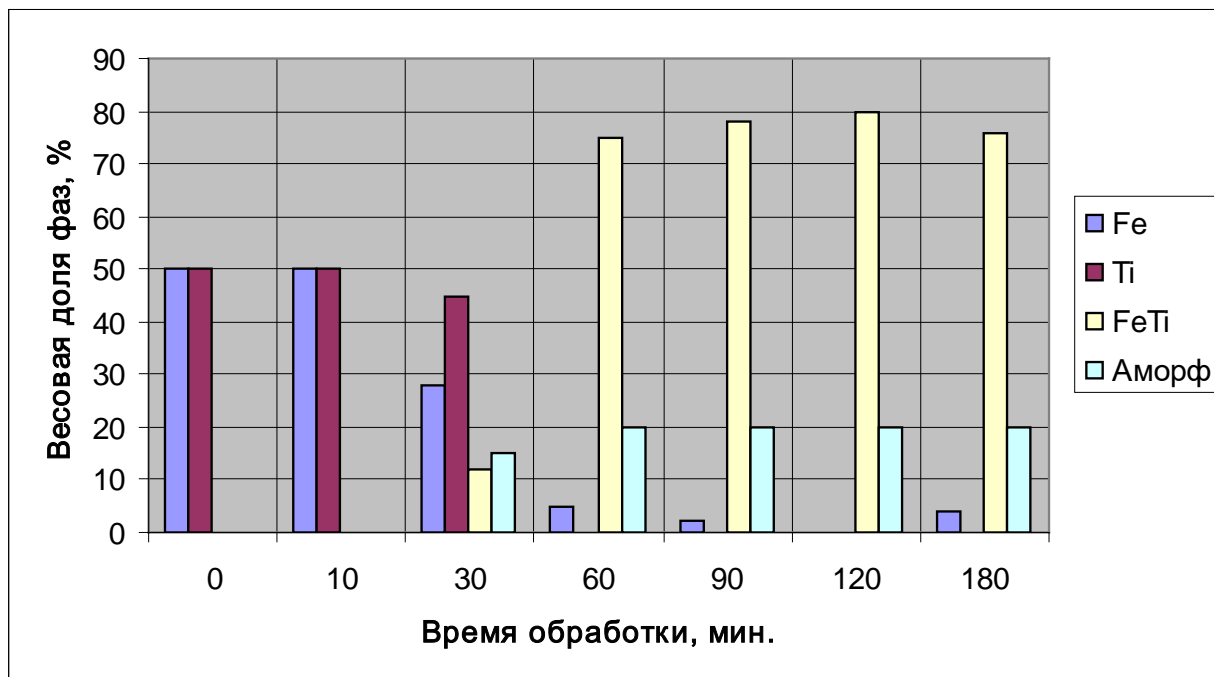


Рисунок 56 – Зависимость изменения объёмной доли фаз от продолжительности обработки, при обработке смеси порошков Fe-50% (ат.) Ti в шаровой планетарной мельнице в атмосфере аргона со скоростью обработки 620 об/мин. [228]

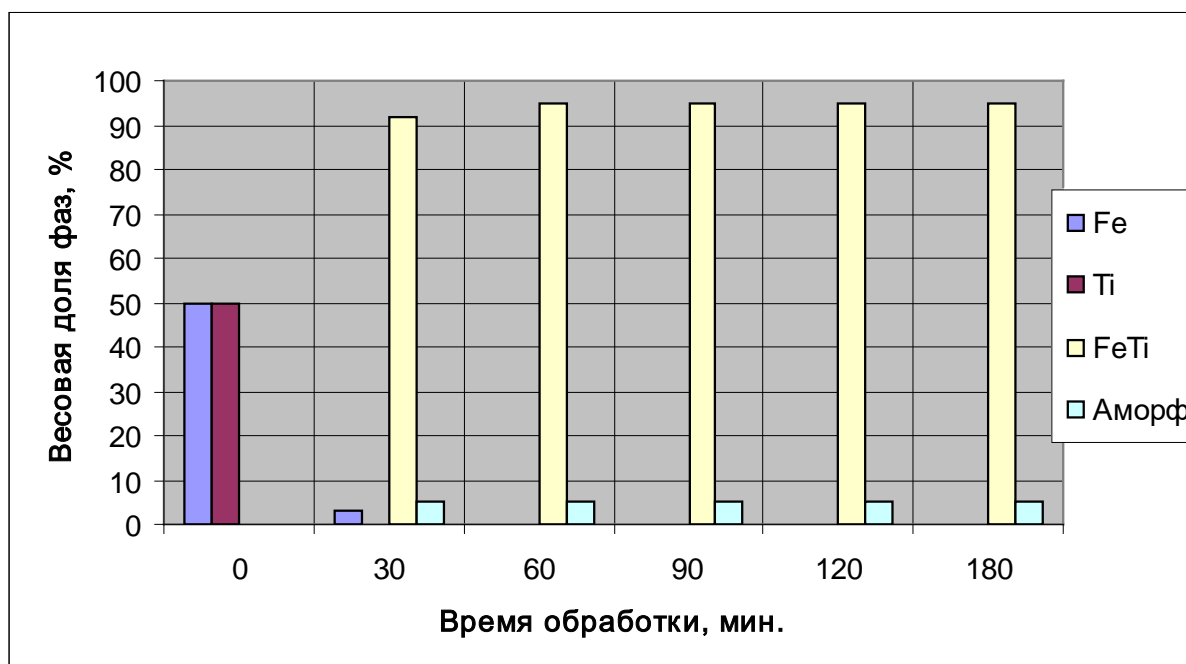


Рисунок 57 – Зависимость изменения объёмной доли фаз от продолжительности обработки, при обработке смеси порошков Fe-50% (ат.) Ti в шаровой планетарной мельнице в атмосфере аргона со скоростью обработки 840 об/мин. [228]

Наличие аморфного гало на рентгеновских дифрактограммах (под линией, соответствующей максимальной интенсивности и линией, второй по интенсивности) указывает на то, что рентгено-аморфная фаза присутствует во всех образцах, полученных МХС [228, 230].

Таблица 26 – Изменение размеров кристаллитов (ОКР) фаз от времени МХС [228, 230]

Время МХС, мин	0	10	30	60	90	120	180
Размер кристаллитов фаз, нм (скорость обработки 620 об/мин.)							
Fe	320	40	20	20	20	-	30
Ti	145	20	8	-	-	-	-
TiFe	-	-	≈ 8	≈ 8	≈ 8	≈ 8	≈ 8
Размер кристаллитов фаз, нм (скорость обработки 840 об/мин.)							
Fe	320	-	≈ 10	-	-	-	-
Ti	145	-	-	-	-	-	-
TiFe	-	-	≈ 10	≈ 8	≈ 8	≈ 8	≈ 8

Изменение параметров кристаллических решёток механохимически синтезированных ИМС TiFe представлено на графике (Рис. 58). Из графика заметно, что периоды решётки МХС ИМС TiFe, по сравнению с равновесным периодом решётки ИМС TiFe несколько увеличены. Это связано с пересыщением одним из компонентов смеси, вероятнее всего Fe, решётки ИМС TiFe. При обработке с низкой интенсивностью (620 об/мин.) период решётки МХС ИМС TiFe увеличен больше, чем при обработке с высокой интенсивностью (840 об/мин.) [228, 230]. Это связано с тем, что в процессе МХС обработки с низкой интенсивностью фоновые температуры достигают 100-150 °С, в этой связи тепловая подвижность атомов замедлена, поэтому и достигается пересыщенное состояние. При обработке с высокой интенсивностью фоновая температура внутри механореактора выше и достигает значений 400-450 °С [206, 231], что способствует повышению тепловой подвижности атомов и не приводит к формированию пересыщенных интерметаллических фаз. Продолжительность обработки более 120 минут приводит к уменьшению периода решётки. Это связано с тем, что длительная обработка приводит к достижению относительного равновесия в системе (Рис. 58) [228, 230].

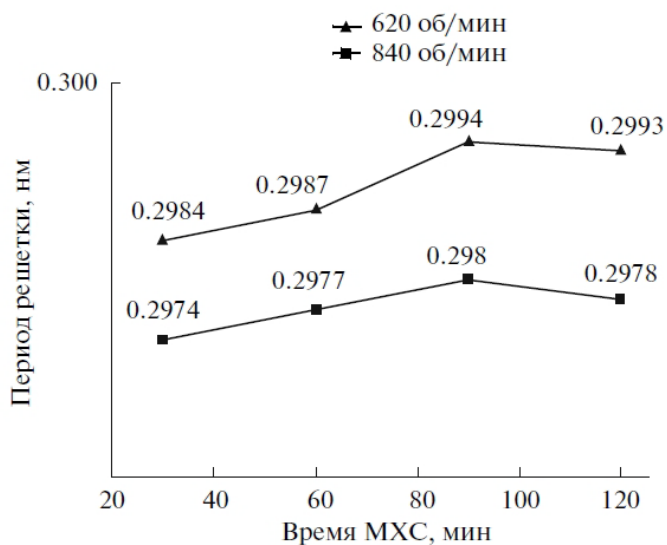


Рисунок 58 – Зависимость периода элементарной ячейки ИМС TiFe от продолжительности и скорости механохимического синтеза [230]

5.2 Химический элементный анализ механохимически синтезированного интерметаллида TiFe

Данные химического элементного анализа порошков МХС ИМС TiFe, полученных из порошков индивидуальных компонентов (скорость вращения водила 840 об/мин), представлены в таблице 27 [228, 232].

Таблица 27 – Результат рентгенофлуоресцентного анализа порошка TiFe, полученного МХС

Время МХС, мин.	До МХС	60	90	120	180
Fe, % (масс.)	53,8	52,2	51,7	53,6	54,1
Ti, % (масс.)	46,2	47,6	48,1	45,8	45,1
Cr, % (масс.)	0	0,2	0,2	0,6	0,8

Появление хрома объясняется натиранием его из шаров в процессе МА обработки, т.к. размольными телами служили шары на основе марки стали ШХ15.

Анализ образцов МХС сплавов выявил зависимость содержания кислорода в TiFe от времени механообработки (Рис. 59). Оказалось, 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 [232].

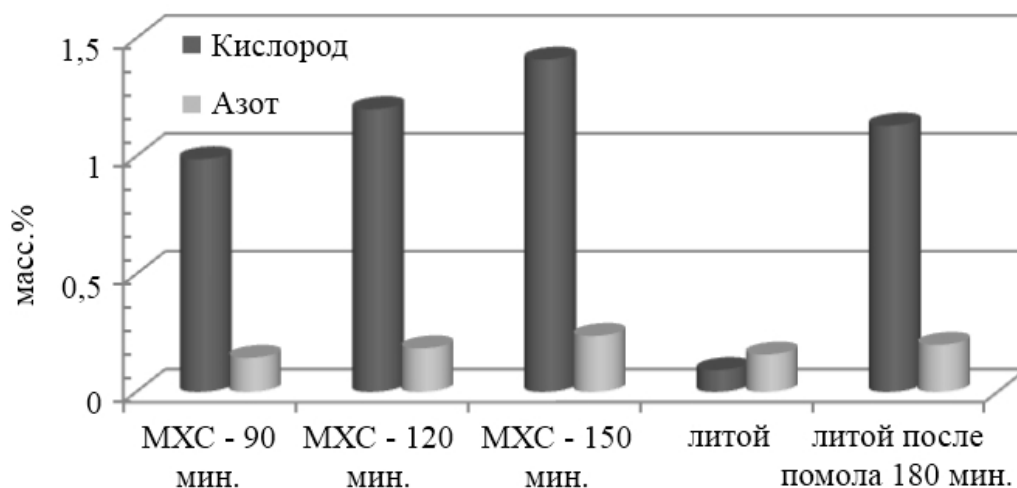


Рисунок 59 – Зависимость количества кислорода и азота в интерметаллическом соединении TiFe, от длительности механоактивационной обработки и способа синтеза ИМС [232]

5.3 Анализ размеров частиц порошков механосинтезированных сплавов

Средний размер частиц порошков Fe (ПЖР3) и Ti (ПТХ1) до МА обработки составлял от 5 до 10 и от 50 до 100 мкм соответственно (Рис. 60, 61) [203, 228].

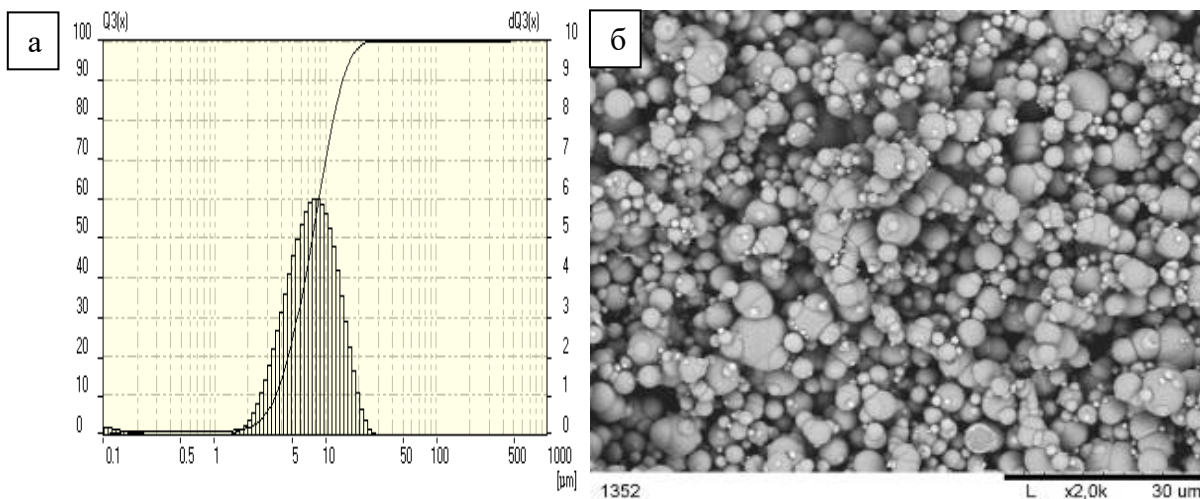


Рисунок 60 – Порошок Fe, исходный. а. График распределение частиц по размерам (а).
Микрофотография частиц. Увеличение x2000 (б) [203, 228]

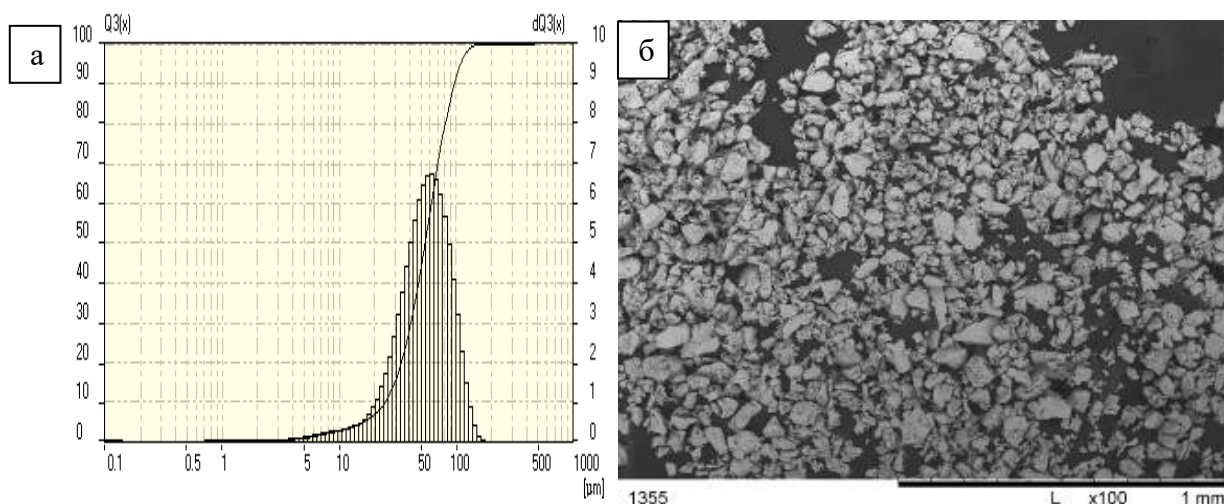


Рисунок 61 – Порошок Ti, исходный. График распределение частиц по размерам (а).
Микрофотография частиц. Увеличение x100 (б) [203, 228]

Механохимический синтез со скоростью обработки 840 об/мин приводит к формированию частиц размером от 100 нм до 50 мкм, при этом средний размер частиц порошка уменьшается до 10-20 мкм после 10, 30 и 60 минут МА обработки и 5-10 мкм после 90 минут МА обработки и более (Рис. 62-66). Дальнейшее увеличение продолжительности МА обработки выше 90 минут не приводит к уменьшению среднего размера частиц порошка [203, 228].

В этой связи средний размер частиц механохимически синтезированного порошка ИМС TiFe составляет 5-10 мкм [203, 228].

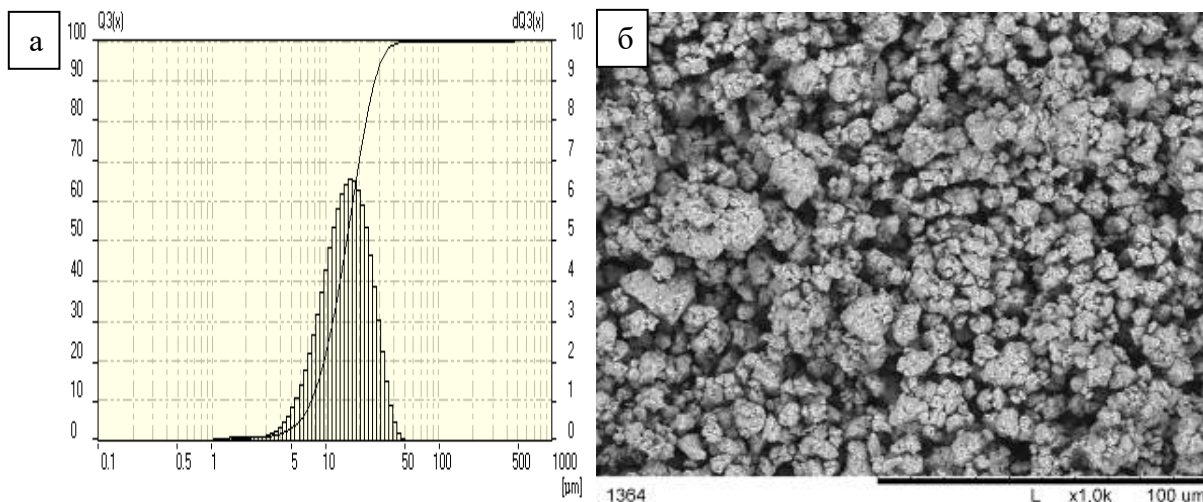


Рисунок 62 – Частицы порошка Fe-50% (ат.) Ti, после МХС-30 мин. График распределения частиц по размерам (а). Микрофотография частиц. Увеличение x1000 (б) [203, 228]

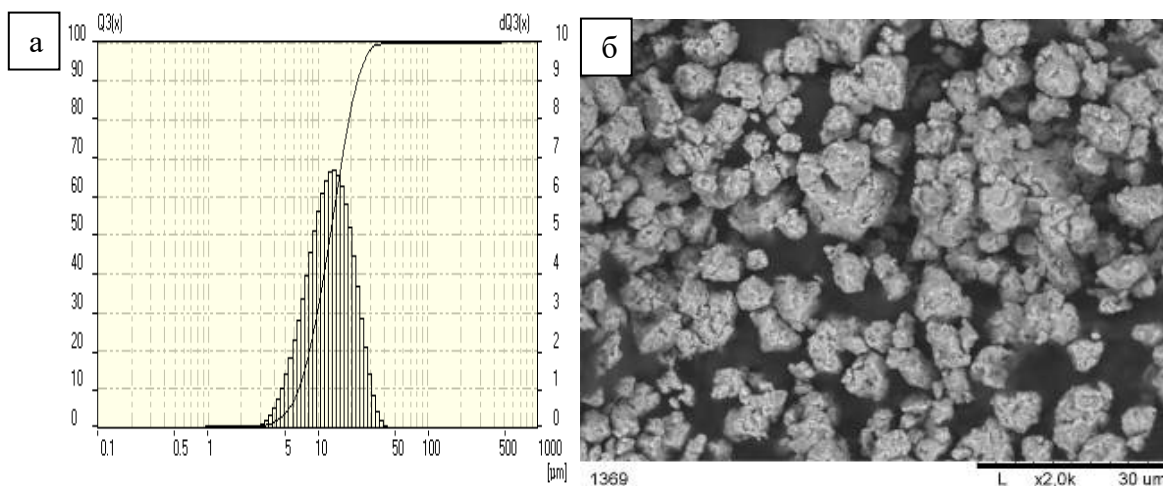


Рисунок 63 – Частицы порошка Fe-50% (ат.) Ti, после МХС-60 мин. График распределения частиц по размерам (а). Микрофотография частиц. Увеличение x2000 (б) [203, 228]

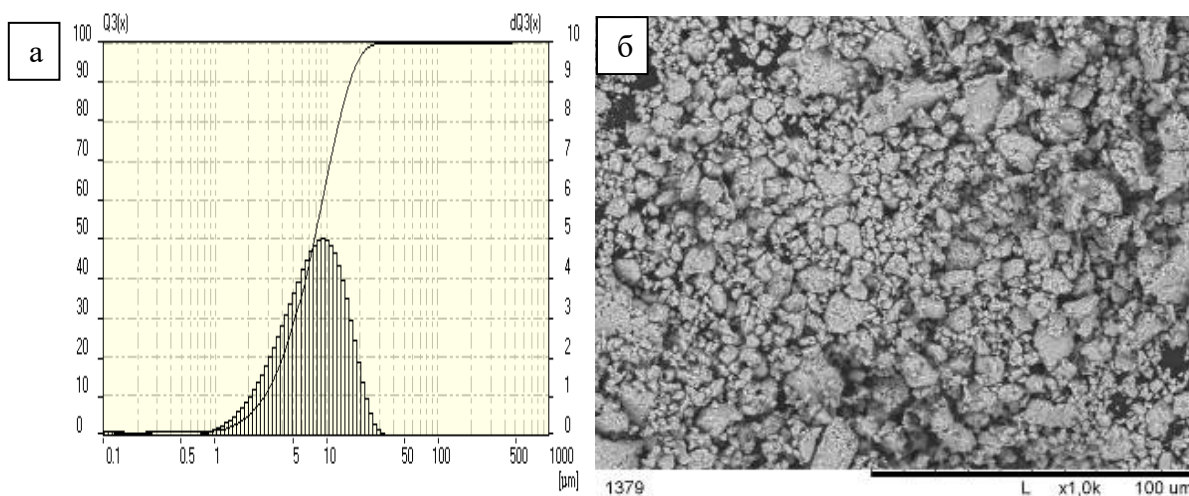


Рисунок 64 – Частицы порошка Fe-50% (ат.) Ti, после МХС-90 мин. График распределения частиц по размерам (а). Микрофотография частиц. Увеличение x1000 (б) [203, 228]

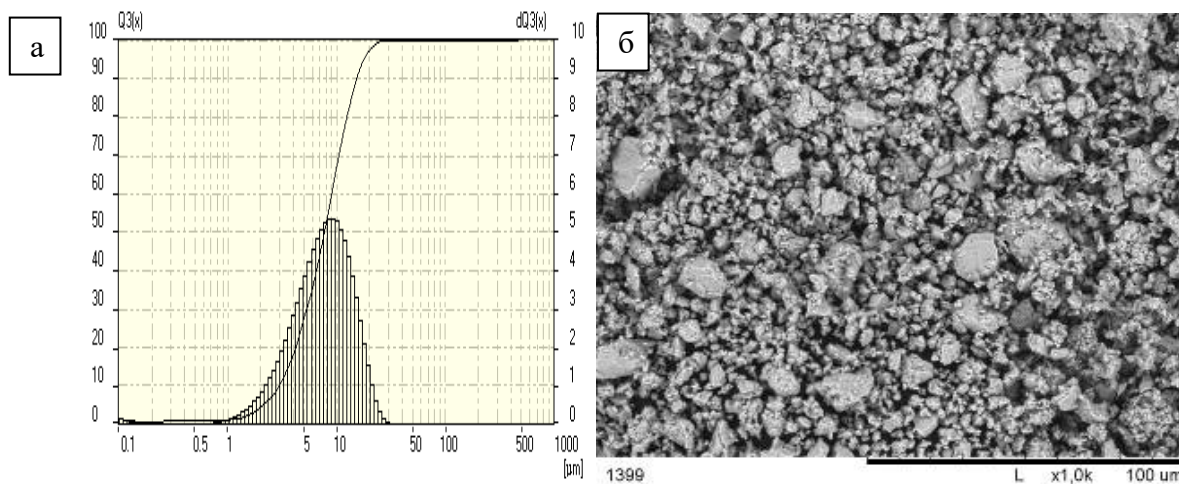


Рисунок 65 – Частицы порошка Fe-50% (ат.) Ti, после МХС-120 мин. График распределения частиц по размерам (а). Микрофотография частиц. Увеличение x1000 (б) [203, 228]

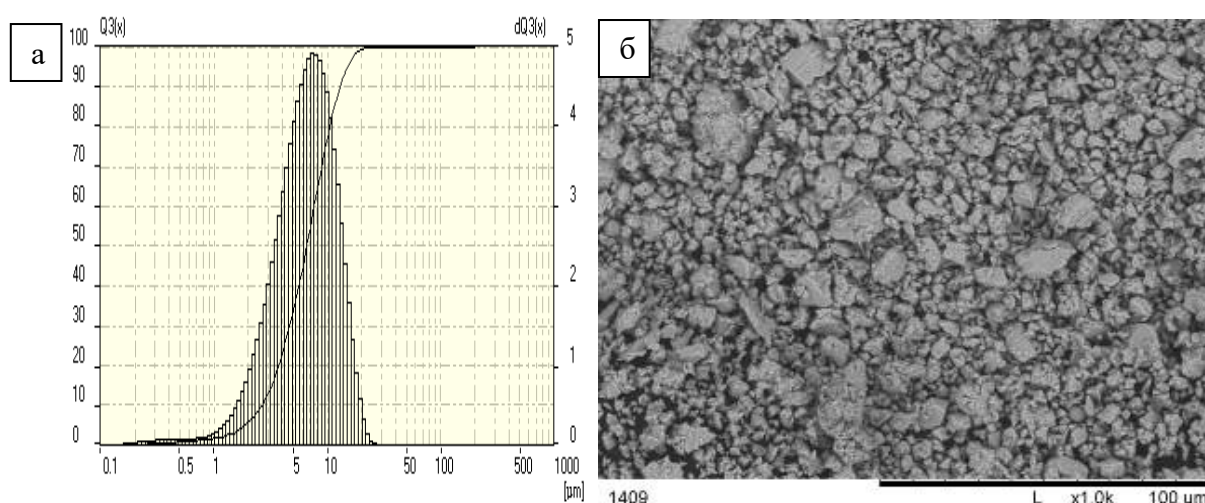


Рисунок 66 – Частицы порошка Fe-50% (ат.) Ti, после МХС-180 мин. График распределения частиц по размерам (а). Микрофотография частиц. Увеличение x1000 [228]

5.4 Стабильность механосинтезированного интерметаллида TiFe в процессе нагрева

Для анализа устойчивости к нагреву интерметаллического соединения TiFe, полученного МХС, порошки ИМС подвергали анализу на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК). Нагрев осуществляли до 600 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин, время выдержки при температуре 600 °С составляло 10 минут [228, 230].

ДСК анализ проводили только для порошков сплавов, в которых при МХС сформировалось ИМС TiFe в количестве $\approx 100\%$. Анализ ДСК показал, что в процессе нагрева происходят два значительных превращения в порошках МХС сплавов. Наиболее устойчивым является сплав, полученные МХС с высокой интенсивностью обработки (840 об/мин) продолжительностью 90 минут и более (Табл. 28). В случае МХС меньшей продолжительности, в процессе нагрева происходит формирование индивидуальной фазы железа, иногда титана (Табл. 28). Результаты

качественного дифракционного рентгеноструктурного анализа (исследования тонкой кристаллической структуры порошков сплавов, полученных МХС до и после ДСК анализа) представлены в таблице 29 [228, 230].

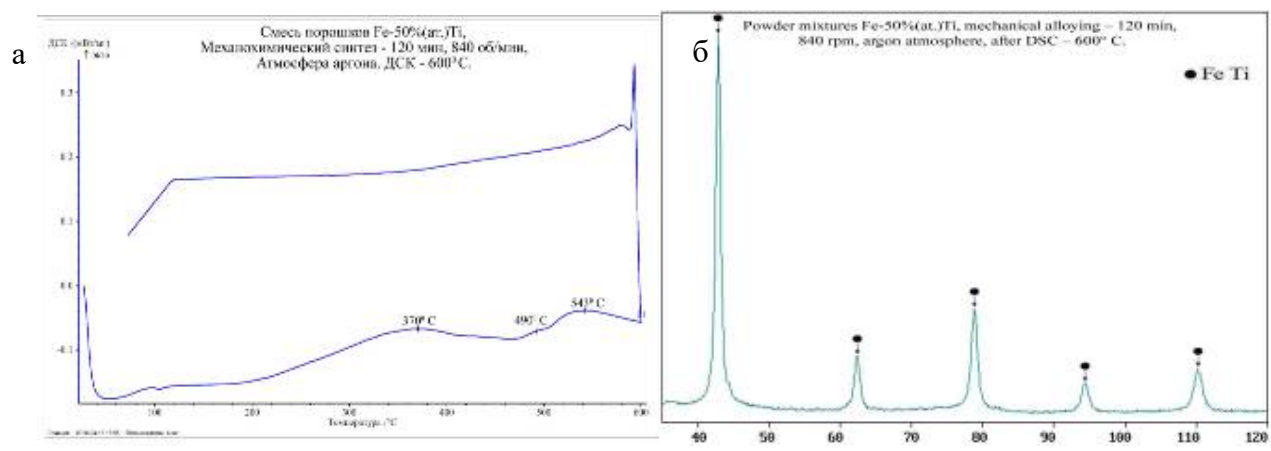


Рисунок 67 – ДСК анализ сплава TiFe, полученного МХС (120 минут, 840 об/мин.) (а), Дифрактограмма того же сплава, после ДСК (нагрев до 600 °С) (б) [228, 230]

На рисунке 67 представлены результаты ДСК анализа и дифрактограмма порошка сплава, полученного МХС продолжительностью 120 минут. Так, в процессе ДСК обнаружены значительные экзотермические эффекты в области температур 370 °С и 545 °С (Рис. 67, а). По результатам дифракционного рентгеноструктурного анализа расслоение ИМС TiFe и появление индивидуального элемента Fe, как в случаях с меньшим временем МХС, не было зафиксировано (Рис. 67, б).

Таблица 28 – Изменение объёмной доли фаз от продолжительности МХС и ДСК [228, 230]

Время МХС	0 мин.	120 мин. 620 об/мин	30 мин. 840 об/мин	60 мин. 840 об/мин	90 мин. 840 об/мин	120 мин. 840 об/мин	180 мин. 840 об/мин
Весовая доля фаз, % (после МХС).							
Fe	50	0	3	0	0	0	0
Ti	50	0	0	0	0	0	0
TiFe	0	80	92	95	95	95	95
Аморф.	0	20	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5
Весовая доля фаз, % (после ДСК анализа).							
Fe	50	10	5	5	0	0	0
Ti	50	5	0	0	0	0	0
TiFe	0	85	95	95	100	100	100
Аморф.	0	0	0	0	0	0	0

Экзотермические эффекты с максимумом при температуре 370 °С являются процессами отдыха и возврата (начинаются эти процессы при температурах ≈ 200 °С). Экзотермические эффекты с максимумом при температуре 545 °С относятся к процессам роста кристаллита (начинаются эти процессы при температурах ≈ 480 °С) [228, 230]. Небольшой экзотермический

эффект с максимумом при температуре 490 °С связан с кристаллизацией рентгеноаморфной фазы. Закристаллизовавшаяся рентгеноаморфная фаза является прекурсором ИМС TiFe, т.к. других фаз при ДСК анализе сплавов, полученных МХС продолжительностью более 90 минут, не обнаружено.

Таблица 29 – Изменение размеров кристаллитов фаз от времени МХС и ДСК нагрева [228]

Время МХС	0 мин.	120 мин. 620 об/мин	30 мин. 840 об/мин	60 мин. 840 об/мин	90 мин. 840 об/мин	120 мин. 840 об/мин	180 мин. 840 об/мин
Размер кристаллитов фаз, нм (после МХС).							
Fe	320	-	8	-	-	-	-
Ti	145	-	-	-	-	-	-
TiFe	-	8	10	10	10	10	10
Размер кристаллитов фаз, нм (после ДСК анализа).							
Fe	320	23	30	40	-	-	-
Ti	145	35	-	-	-	-	-
TiFe	-	12	13	12	14	12	12

Результаты проведённых исследований показывают, что в процессе нагрева и охлаждения неравновесная фаза TiFe, полученная МХС, возвращается к своему равновесному и стабильному состоянию. Сплавы, полученные при 120 и 180 минут МХС обработки на скорости 840 об/мин, имеют как равновесные периоды кристаллической решётки (2,969 Å), так и 100% содержание ИМС TiFe в составе (Рис. 68).

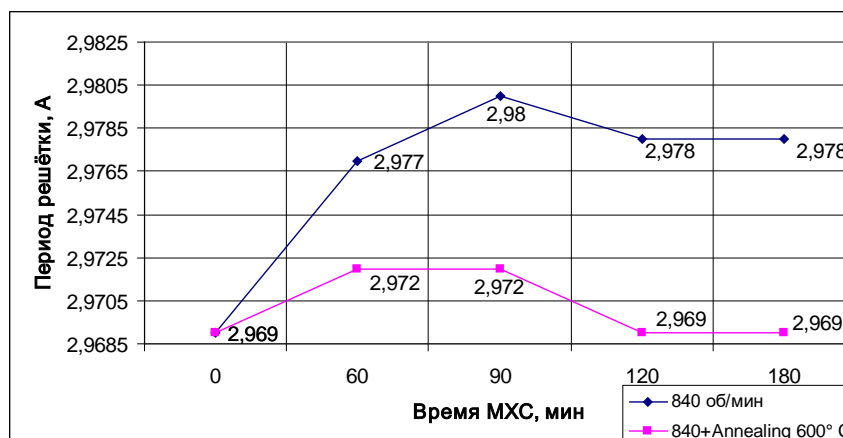


Рисунок 68 – Изменение периода решётки механохимически синтезированного ИМС TiFe, полученного с разной продолжительностью МХС обработки до и после ДСК анализа [228, 230]

С целью выявления характера экзотермических процессов, имеющих место при ДСК, порошки сплавов, полученные МХС (продолжительностью 120 минут при скорости 840 об/мин.) после нагрева до 150 °С и 450 °С с последующим охлаждением, проанализировали с помощью рентгеновского дифракционного анализа. Было установлено, что при температуре около 200 °С в МХС сплаве начинается процесс с интенсивным выделением тепла,

заканчивается этот процесс при температуре 450 °С. В этой связи, для определения характера процессов, имеющих место в интервале температур от 200 до 450 °, порошок исследуемого сплава был нагрет до температуры, предшествующей началу процесса интенсивного выделения тепла (≈ 150 °С), а также до температуры завершения этого процесса (≈ 450 °С) [228, 230].

Исследования показали, что заметных изменений тонкой кристаллической структуры в МХС сплаве, нагретом до температуры 150° С с выдержкой продолжительностью 10 минут, не наблюдаются. Так, например, размер кристаллитов соответствует значениям, которые были получены в этом же сплаве до нагрева (в пределах погрешности), период кристаллической решётки меняется незначительно (с 2,978 до 2,974 Å). Дифрактограммы порошков сплава TiFe (исходного, после МХС и после нагрева до 150 °С) представлены на рисунке 69 (а) [228, 230].

Нагрев до температуры 450 °С с выдержкой 10 минут привел к незначительным изменениям в тонкой кристаллической структуре (Рис. 69, б): размер кристаллитов изменился в пределах ошибки, период кристаллической решётки уменьшился с 2,978Å до 2,972Å [228, 230].

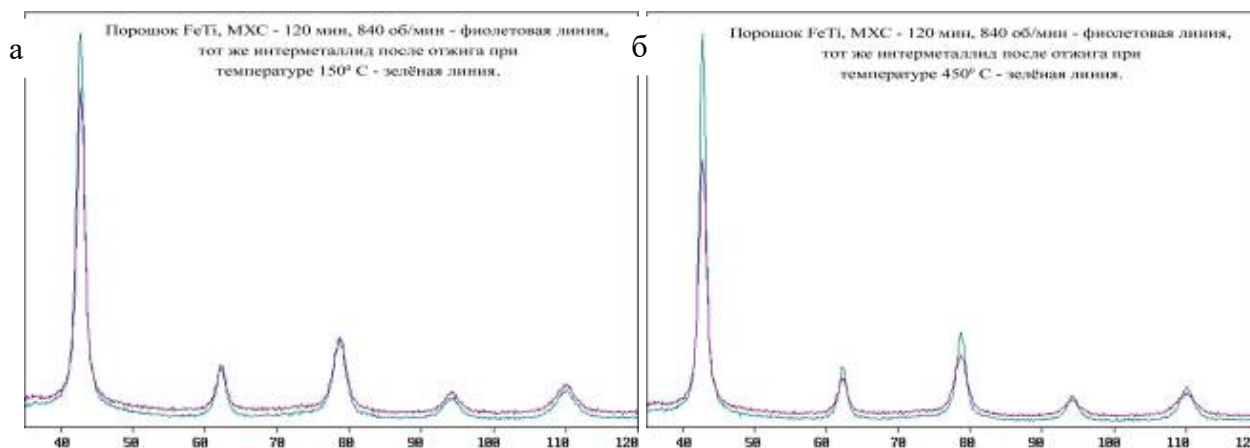


Рисунок 69 – Механохимически синтезированное ИМС TiFe до и после отжига при температуре 150 °С (а) и 450 °С (б)

Таблица 30 – Зависимость параметров тонкой кристаллической структуры МХС ИМС TiFe от температуры отжига [228, 230]

	МХС-120 мин (840 об/мин)	Отжиг (450 °С)	Отжиг (600 °С)
Период решётки, Å	2,978	2,972	2,969
Размер кристаллита, нм	8	9	12
Среднеквадратичная микродеформация, %	0,562	0,357	0,175

Анализ тонкой кристаллической структуры в исследованном порошке ИМС TiFe представлен в таблице 30. Превращения в механосинтезированном ИМС TiFe, происходящие в интервале температур 200 – 450 °С, объясняются процессами отдыха и возврата.

5.5 Водородсорбционная ёмкость механохимически синтезированного порошка сплава

Для дальнейших исследований водородсорбционных свойств был выбран образец ИМС TiFe, полученный МХС продолжительностью 120 минут при высокой интенсивности обработки, обладающий максимальным содержанием основной фазы и высокой стабильностью фазового состава в процессе нагрева.

Как известно из литературы [129, 233] ИМС TiFe требует проведения активации, состоящей в нагреве в вакууме до 673 – 723 К, последующем отжиге в водороде при давлении ~ 0,7 МПа и охлаждении до комнатной температуры с одновременным повышением давления водорода до 3,5-6,5 МПа. Данную процедуру, как правило, повторяют несколько раз для достижения полной активации и получения воспроизводимых результатов по гидрированию. После активации смеси TiFe её гидрирование происходит при комнатных температурах или температурах, чуть выше комнатных (50°C) и нормальном давлении.

Предварительная процедура активации состояла в дегазации сплава в вакууме и последующем нагреве в атмосфере водорода при давлении 1 МПа и температуре 400 °С в течении 30 минут. После этого образец был охлаждён до комнатной температуры и давление водорода повышено до 5 МПа. Изотермы «давление – состав» для абсорбции и десорбции водорода были получены при температуре 22 °С.

Как показано на рисунке 70 максимальная водородсорбционная ёмкость полученного наноструктурированного интерметаллического соединения TiFe достигает 1,4 масс.% при давлении около 40 МПа. При этом изотерма абсорбции характеризуется наличием протяжённого плато с незначительным наклоном, соответствующего давлению 1,6 МПа (абсорбция) и 0,6 МПа (десорбция) при температуре 22 °С.

Следует отметить отсутствие на изотерме характерного участка, отвечающего образованию γ фазы FeTiH_2 и равновесию моно- и дигидрида. Для равновесного литого сплава это равновесие соответствует давлениям около 1 МПа [129]. В то же время в работе [234] отмечено, что для TiFe, полученного механохимическим методом, данный фазовый переход протекает при существенно более высоких давлениях (около 25 МПа). В настоящей работе вплоть до давления 40 МПа не обнаружено соответствующего плато на изотермах, не смотря на достижение концентрации водорода в образце, существенно превышающей состав моногидрида. Рентгеновский анализ образца с максимальным содержанием водорода (1,35 масс. %) (Рис. 71, а), закаленного жидким азотом под давлением водорода с последующей пассивацией воздухом при температуре -192 °С, показал, что основной фазовой составляющей (95%) является β 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 $\Delta V/V_0=13,25\%$, что больше, чем описано в литературе для β фазы TiFeH [235] (11%).

Наличие практически горизонтального плато в широкой области концентраций водорода особенно важно для практического использования материала в системах хранения водорода и нетипично для гидридообразующих интерметаллидов, подвергнутых механоактивации в шаровых планетарных мельницах (Рис. 70). Для достижения подобных результатов авторы работ [130, 232] применяли продолжительный высокотемпературный отжиг и многократное циклическое гидрирование - вакуумирование образца с одновременным нагревом. Используемый в настоящей работе метод синтеза в условиях высокоэнергетического механохимического воздействия позволил получить из элементов индивидуальное интерметаллическое соединение TiFe и существенно упростить процедуру его активации с сохранением водородаккумулирующей способности [228, 230].

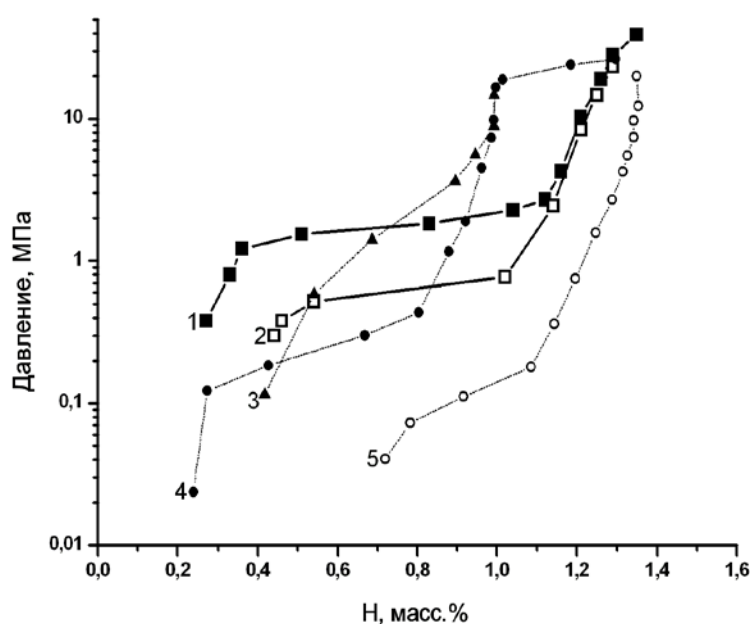


Рисунок 70 – Изотермы «давление – состав» абсорбции (закрытые символы) и десорбции (открытые символы) водорода для нанокристаллического ИМС TiFe. 1,2 – результаты, полученные в этой работе, $t=22\text{ }^{\circ}\text{C}$; 3-данные [130], $t=22\text{ }^{\circ}\text{C}$; 4,5-данные работы [134], $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Полученные экспериментальные данные по анализу водородсорбционных свойств МХС ИМС TiFe (Рис. 71, а) были сопоставлены с результатами исследования водородсорбционных свойств порошка ИМС TiFe (Hy-store), поставляемого компанией «Sigma-Aldrich». Дифрактограмма ИМС TiFe (Hy-store) представлена на рисунке 71, б [228, 230].

На дифрактограмме ИМС TiFe (Hy-store) зафиксированы относительно узкие линии рефлексов, что свидетельствует о микрокристалличности данного сплава (Рис. 71, б). Фазовый состав порошка этого сплава состоит из 95% (вес.) ИМС TiFe (с периодом кристаллической решётки: $2,974\text{ }\text{\AA}$) и 5% (вес.) фазы Лавеса Fe_2Ti (плохо взаимодействующей с водородом).

Установлено, что ИМС TiFe (Hy-store) обладает относительно трудоёмкой процедурой активации начала взаимодействия с водородом. При этом процесс проникновения водорода в

материал занимает относительно продолжительное время [230]. Давление в процессе сорбции составляет 5-7 атм., а изотерма сорбции характеризуется двумя плато. Похожие результаты, характеризующие процесс сорбции-десорбции водорода, представлены в работе [236].

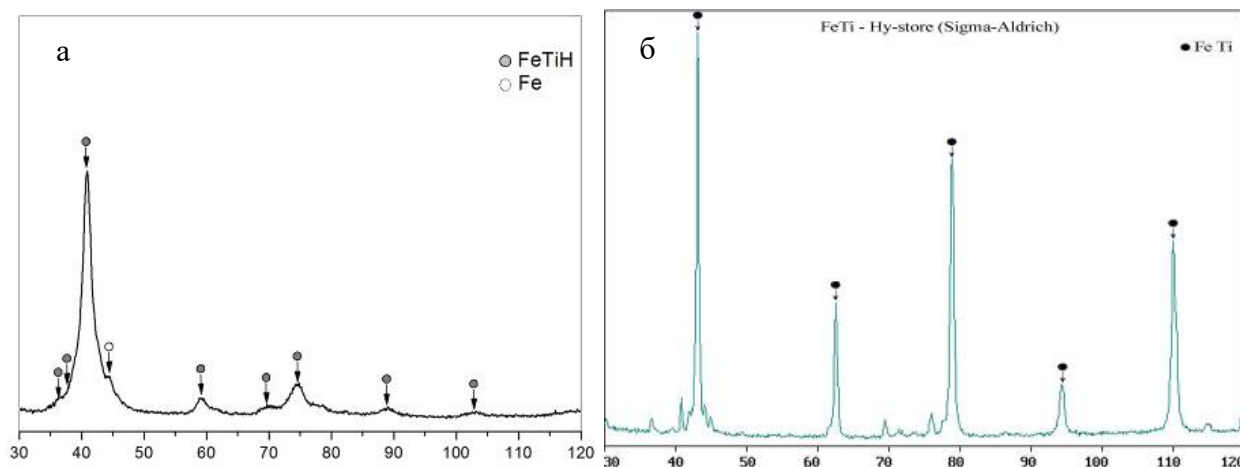


Рисунок 71 – Дифрактограмма МХС ИМС TiFe, полученного с использованием высокой скорости обработки продолжительностью 120 мин после гидрирования и пассивации (а). Дифрактограмма ИМС TiFe, изготовленного компанией «Aldrich-Sigma» (б) [228, 230]

Отметим, что получение ИМС TiFe традиционными высокотемпературными металлургическими технологиями, как правило, является относительно продолжительной процедурой, так, например, для сплавов ИМС TiFe требуется длительный гомогенизирующий отжиг при температуре 1073 К в течении 1440 часов и, затем, при 1173 К в течении 240 часов [237, 238]. Поэтому механохимически синтезированные сплавы ИМС TiFe, полученные из индивидуальных компонентов Fe и Ti, обладают упрощенной (по времени) процедурой синтеза и последующей активации, улучшенными кинетическими характеристиками сорбции-десорбции водорода.

5.6 Термодинамика гидрирования порошка интерметаллического соединения TiFe, полученного механохимическим синтезом

Реакция гидрогенолиза, приводящая к распаду гидроида, является термодинамически более предпочтительной, в отличие от процесса формирования гидроида, который негативно влияет на эксплуатационные свойства гидроидообразующих сплавов. Поэтому важно иметь общие представления о параметрах протекания реакций, которые можно учитывать при оценке устойчивости и определении оптимальных эксплуатационных характеристик изучаемых систем. К таким параметрам относятся энтальпия и энтропия образования или разложения гидроида, которые были изучены отдельно для механосинтезированного соединения TiFe.

На рисунке 72, 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. При этом изотерма абсорбции характеризуется наличием протяжённого плато с незначительным наклоном, соответствующим давлению 1,5-2 МПа (абсорбция) и 0,6 МПа (десорбция). Наличие практически горизонтального плато в широкой области концентраций водорода особенно важно для практического использования материала в системах хранения водорода, что обычно не характерно для гидридообразующих ИМС, синтезированных механоактивационным методом.

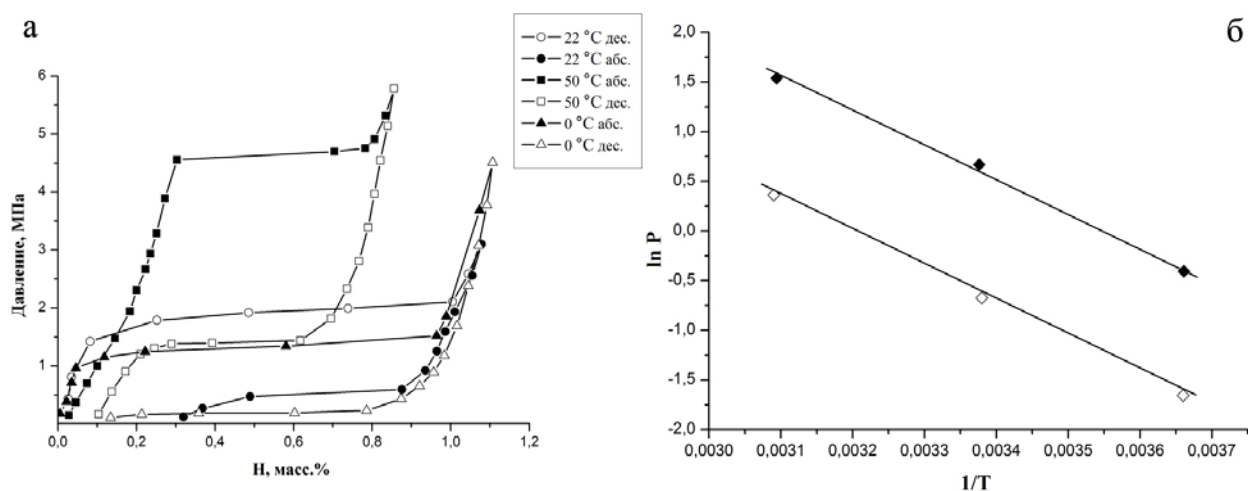


Рисунок 72 – Изотермы «давление – состав» для МХС ИМС TiFe при температурах 0 °С, 22 °С 50 °С (а); Зависимость давления водорода на изотермах от обратной температуры для ИМС TiFe (б). Абсорбция (черные символы) водорода, десорбция (белые символы) водорода

По данным изменения изотерм давление-состав при температурах 50 °С, 22 °С и 0 °С проведена оценка энтропии и энтальпии формирования и разложения гидрида для ИМС TiFe.

Давление плато на изотерме определяется из уравнения изобары Вант-Гоффа:

$$\ln p = \frac{\Delta H}{R \cdot T} + \frac{\Delta S}{R}, \quad (48)$$

где p – соответствует давлению H_2 , ΔH и ΔS это изменение энтропии и энтальпии реакции $\alpha + H_2 \leftrightarrow \beta$ (α - область существования твердого раствора атомарного водорода в матрице ИМС, β - область упорядочения твердого раствора после его насыщения водородом и перехода в гидрид):

Данные рисунка 72, а согласно уравнению (48) хорошо спрямляются в координатах $\ln p$ - $1/T$ (Рис. 72, б), ΔH определяется по углу наклона этой прямой линии к оси абсцисс.

Величина энтальпии образования гидридной фазы ($\Delta H=29\pm3$ кДж/моль H_2) хорошо согласуется с величиной энтальпии её распада ($\Delta H=-30\pm2$ кДж/моль H_2), что позволяет считать процесс обратимым. Энтропия образования гидридной фазы составляет $\Delta S=101\pm3$ Дж/(моль·К). В процессе десорбции величина энтропии составляет $\Delta S=-94\pm2$ Дж/(моль·К). Полученные величины близки к литературным данным [129].

Заключение по главе 5

Использованный в работе метод высокоэнергетического механохимического синтеза позволил получить из индивидуальных элементов интерметаллическое соединение TiFe, которое активируется по существенно менее сложной процедуре и легче обратимо гидрируется, чем сплавы, полученные традиционными высокотемпературными методами.

Оптимальным режимом механохимического синтеза является обработка порошков индивидуальных элементов железа и титана в эквимолярном соотношении с использованием шарового планетарного активатора с высокими скоростями вращения валика (840 об/мин.) в течение 120 минут. Полученное интерметаллическое соединение является нанокристаллическим (размер кристаллитов ≈ 10 нм), обладает удовлетворительной структурной стабильностью к нагреву, а также характеризуется максимальной водородсорбционной ёмкостью (до 1,4 масс. %) при комнатной температуре. Изотерма абсорбции механосинтезированного интерметаллического соединения TiFe характеризуется наличием протяжённого горизонтального плато, соответствующего давлению 0.3-0.4 МПа.

Далее, при проведении экспериментальных исследований, будет использован режим механохимического синтеза (двойных и тройных ИМС), представленный в этой главе.

Глава 6. Исследование фазообразования при механохимическом синтезе, а также гидридообразующей способности легированных соединений на основе интерметаллического соединения TiFe

С целью упрощения активации взаимодействия с водородом и улучшения водородсорбционных характеристик ИМС TiFe осуществляют замещение в нём титана, железа или этих двух металлов вместе одним или несколькими элементами [122, 125]. При этом механическое легирование может существенно расширить области гомогенности интерметаллических фаз (расширить интервалы концентраций легирующих элементов в ИМС), а также способствует получению этих фаз в наноструктурированном состоянии, повышая кинетику взаимодействия с водородом. Поэтому исследование влияния механического легирования на водородсорбционные свойства [242] представляет большой интерес.

В настоящей главе представлены результаты по исследованию влияния совместной механоактивационной обработки трёхкомпонентных сплавов на основе интерметаллического соединения TiFe на фазовые и структурные превращения, а также на водородсорбционные характеристики. Так, методом механохимического синтеза 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 S) [228, 239-243].

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 происходил распад и потеря однофазного состояния. По мере увеличения концентрации легирующего элемента наблюдали рост периода решётки в исследуемых ИМС (Табл. 31), при этом размер кристаллитов механолегированного ИМС TiFe соответствовал размерам кристаллитов его нелегированного аналога (10 нм).

Исследования водородсорбционных свойств проведены на трёхкомпонентных составах МХС сплавов, для которых известны и описаны в литературных источниках аналоги, полученные традиционными высокотемпературными методами.

Таблица 31 – Изменение периодов решёток ($\pm 0,0001$ нм) трехкомпонентных СНВ на основе ИМС TiFe, полученных совместной механоактивационной обработкой из индивидуальных элементов

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

Установлено, что для всех полученных сплавов процедура активации процесса гидрирования существенно упрощается по сравнению с литыми сплавами: снижаются требуемые температуры и продолжительность процесса активации. Одного цикла такой процедуры длительностью от 20 до 120 минут хватает для достижения воспроизводимых параметров взаимодействия MXC сплавов с водородом. Накопители водорода, полученные традиционными металлургическими способами, обычно требуют проведения многодневных активационных процеудр для достижения стабильных аккумулирующих свойств и максимальной обратимой ёмкости по водороду.

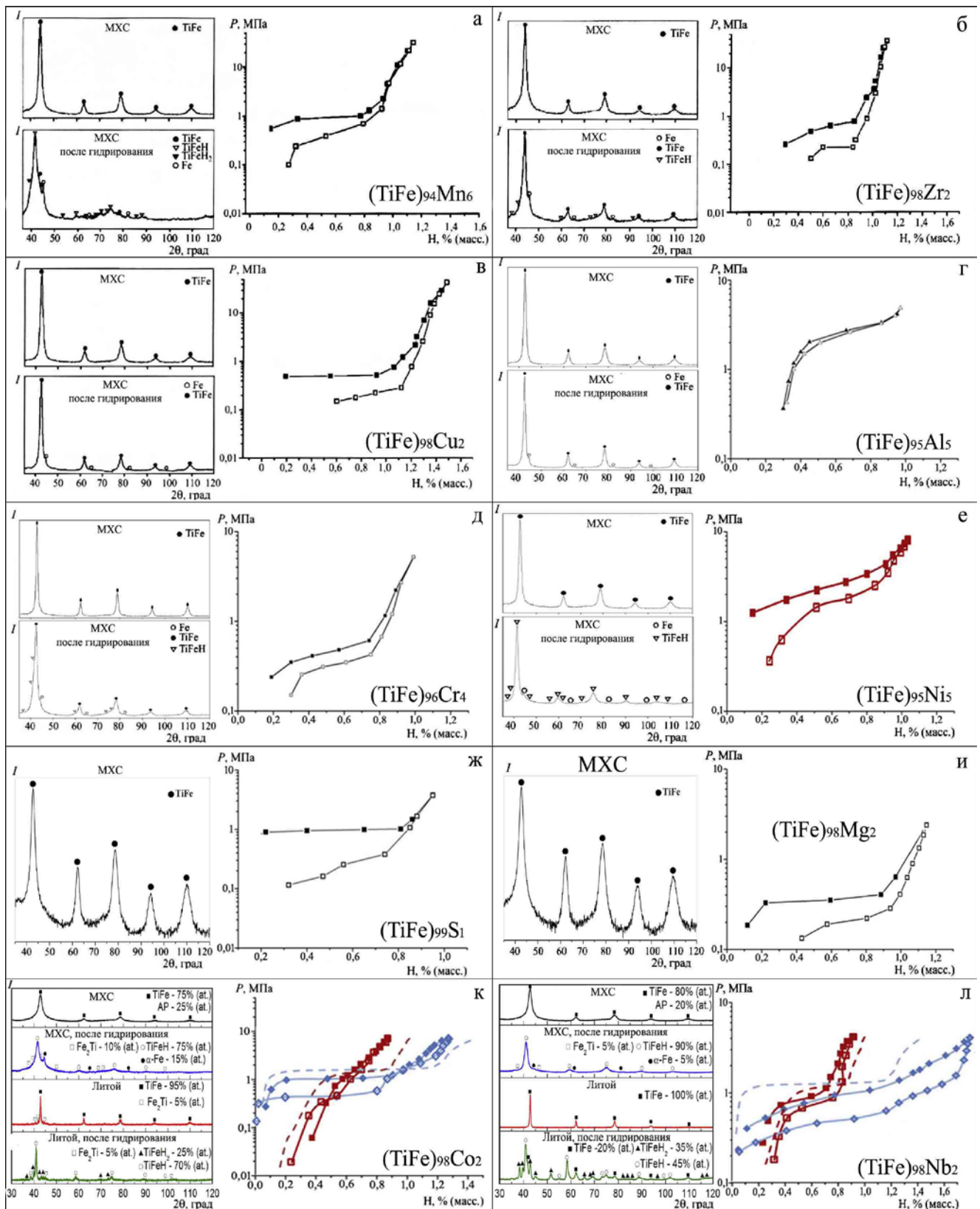


Рисунок 73 – Изотермы «давление – состав» при температуре 22 °С MXC сплавов на основе TiFe и их рентгеновские дифрактограммы до и после гидрирования: (TiFe)₉₄Mn₆ (а); (TiFe)₉₈Zr₂ (б); (TiFe)₉₈Cu₂ (в); (TiFe)₉₅Al₅ (г); (TiFe)₉₆Cr₄ (д); (TiFe)₉₅Ni₅ (е); (TiFe)₉₉S₁ (ж); (TiFe)₉₈Mg₂ (и); (TiFe)₉₈Co₂ (к) и (TiFe)₉₈Nb₂ (л) (пунктирная красная линия - изотерма абсорбции водорода MXC TiFe, синяя - TiFe Hy-store-101, компании «Sigma-Aldrich»), ромбы – литье, квадраты – MXC). Абсорбция водорода - закрытые символы, десорбция водорода - открытые символы

На рисунке 73 обобщены результаты исследования структуры и водородсорбционных характеристик для некоторых исследованных систем. Ниже представлены наиболее характерные из них, полученные при исследовании трёхкомпонентных сплавов. Основные результаты исследования водородсорбционных свойств представлены в таблице 32.

Таблица 32 – 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
(TiFe) ₉₄ Mn ₆	1,14 (32 МПа)	0,95	0,8 / 0,3	73, а
(TiFe) ₉₈ Zr ₂	1,1 (40 МПа)	0,66	0,6 / 0,2	73, б
(TiFe) ₉₈ Cu ₂	1,46 (40 МПа)	0,86	0,5 / 0,2	73, в
(TiFe) ₉₅ Al ₅	0,97 (5 МПа)	0,7	2,0 / 1,8	73, г
(TiFe) ₉₆ Cr ₄	1,0 (7 МПа)	0,7	0,4 / 0,3	73, д
(TiFe) ₉₅ Ni ₅	1,0 (8 МПа)	0,77	0,4 / 0,2	73, е
(TiFe)₉₉S₁	0,95 (4 МПа)	0,63	1,0 / 0,2	73, ж
(TiFe) ₉₈ Mg ₂	1,1 (3 МПа)	0,7	0,4 / 0,2	73, и
(TiFe) ₉₈ Co ₂	0,8 (7 МПа)	0,5	0,8 / 0,3	73, к
(TiFe) ₉₈ Nb ₂	0,95 (7 МПа)	0,7	0,7 / 0,6	73, л
TiFe	1,4 (40 МПа)	1,0	1,2 / 0,4	73, к (красная пунктирная линия)
TiFe (Литой)	1,5 (6 МПа)	1,3	0,6 / 0,2	73, к (синяя пунктирная линия)

6.1 Механохимический синтез трёхкомпонентных сплавов (TiFe)_{100-x}Mn_x

Марганец (Mn) облегчает активацию взаимодействия с водородом ИМС TiFe, но с увеличением содержания марганца в ИМС TiFe происходит уменьшение сорбционной ёмкости и давление плато [244]. Кроме того, при замещении Fe в TiFe, Mn в сплаве значительно снижается гистерезис [244]. С увеличением содержания Mn давление плато снижается и вырождается, а сорбционная ёмкость остаётся неизменной [245, с. 665].

В условиях отработанного режима МХС Mn растворяется в решетке TiFe, замещая железо, о чем свидетельствует увеличение периода кристаллической решетки и выпадение избыточной фазы на основе α -Fe, которое происходит при увеличении содержания Mn более 8 ат. % (Табл. 31). В фазовом составе МХС ИМС (TiFe)₉₄Mn₆ после гидрирования и пассивации (закалка под давлением водорода с использованием жидкого азота) формируются β и γ гидриды (TiFeH₂ – 20 масс.% и TiFeH – 70 масс.%), наблюдаются остатки ИМС TiFe, а также малое содержание твёрдого раствора на базе α -Fe - около 7 масс.% (это свидетельствует о невысокой стабильности синтезированного соединения, т.к. происходит распад твёрдого раствора при замещении атомов железа атомами марганца в процессе гидрирования) (Рис. 73,а).

Без активации сплав с водородом не взаимодействует. Нагрев в атмосфере водорода до 300°C с последующим охлаждением до комнатной температуры не способствует возникновению взаимодействия с водородом. Лишь после активации в вакууме при нагреве до 450°C с последующим охлаждением до комнатной температуры сплав начинает поглощать водород. Следует отметить, что для достижения стабильных сорбционных свойств и максимальной ёмкости (1-1,2% (масс.)) у сплавов, полученных традиционными металлургическими переплавами, процедура активации занимает 2 часа и требует проведения активации на протяжении 2 дней, в то время как аналогичные МХС сплавы обладают упрощённой процедурой активации (для начала процесса поглощения водорода требуется 30 минут с выдержкой в вакууме при температуре 450°C, два этапа такого процесса (\approx 5-8 часов) необходимо для достижения ёмкости 1,2% (масс.)). [228, 239].

После нескольких циклов гидрирования-дегидрирования ёмкость по водороду у МХС сплава (TiFe)₉₄Mn₆ сохранилась на уровне 1,14 масс. % при давлении 32 МПа, а в процессе десорбции выделилось 0,95 масс. % водорода.

У МХС сплава температура гидрирования ниже (22 °C), чем у аналогичных сплавов, полученных традиционными высокотемпературными переплавами (50 °C) [246, 247]. Давление плато МХС сплавов ниже (1 МПа абсорбция и 0,3-0,5 МПа десорбция), чем у аналогичных сплавов, приготовленных традиционными технологиями (5-7 МПа и 3-5 МПа) [228, 239].

6.2 Механохимический синтез трёхкомпонентных сплавов (TiFe)_{100-x}Cu_x

Медь повышает стабильность гидридов, снижает давление плато, уменьшает сорбционную ёмкость [248, с. 539; 249, с. 1239].

Максимальная концентрация Cu в ИМС TiFe соответствует около 8 ат.% (Табл. 31), так как с ростом содержания меди происходит образование ИМС на основе фазы TiFe₂ содержанием до 5-6 масс. %. При проведении дифракционного рентгеновского анализа МХС ИМС (TiFe)₉₈Cu₂, подвергнутого пассивации в жидком азоте после гидрирования, выявлено присутствие ИМС фазы TiFe (до 95 масс. %), а также твёрдого раствора на базе α -Fe (до 5 масс. %) (Рис. 73, в). Формирование твёрдого раствора на базе α -Fe свидетельствует о нестабильности однофазного соединения к гидрированию, которое приводит к расслоению и выделению второй фазы. Но при этом медь образует на поверхности сплава неокисленные участки, облегчающие выход водорода, поэтому фазы β и γ у гидроида на дифрактограммах отсутствуют. Сплав (TiFe)₉₈Cu₂, полученный МХС, характеризуется низким плато постоянных давлений, как при сорбции, так и при десорбции (Рис. 73, в), что согласуется с ростом периода кристаллической решётки до 0,2978 нм. Ёмкость по водороду МХС ИМС (TiFe)₉₈Cu₂ составляет 1,46 масс. % при давлении 40 МПа, что выше, чем у нелегированного МХС ИМС TiFe. В

процессе десорбции сплав выделяет 0,86 масс. % водорода, что объясняется низким давлением плато десорбции (ниже 0,1 МПа) [228, 239].

Без активации сплав $(\text{TiFe})_{98}\text{Cu}_2$ с водородом не взаимодействует. Нагрев этого сплава в атмосфере водорода до 300°C с выдержкой в течение 20 минут и охлаждением до комнатной температуры способствует началу взаимодействия с водородом. Для достижения оптимального гидрирования процедуру необходимо повторить 2-3 раза (8-10 часов), что легче, чем у аналогичных сплавов, полученных высокотемпературными методами [228, 239].

Относительно небольшое количество выделившегося водорода по всей видимости связано с очень низким давлением плато десорбции. Сорбция происходит при давлении плато от 0,48 до 0,52 МПа, а десорбция происходит при давлении плато от 0,14 до 0,3 МПа [228, 239].

У сплава МХС $(\text{TiFe})_{98}\text{Cu}_2$ температура гидрирования ниже (22°C), чем у аналогичных сплавов, полученных традиционными высокотемпературными переплавами (40°C) [134]. Давление плато МХС сплавов ниже (0,5 МПа абсорбция и 0,2-0,3 МПа десорбция), чем у аналогичных сплавов, полученных традиционными технологиями (0,35-0,75 МПа) [228, 239].

6.3 Механохимический синтез трёхкомпонентных сплавов $(\text{TiFe})_{100-x}\text{Zr}_x$

С увеличением содержания Zr в ИМС TiFe давление плато снижается, а сорбционная ёмкость уменьшается [250]. Легирование Zr облегчает процедуру активации сплава TiFe [251, с. 325; 252, с. 435; 253] и позволяет получить максимальное количество водорода при десорбции, повысив эксплуатационные свойства [254].

В процессе механохимического синтеза сплавов $(\text{TiFe})_{100-x}\text{Zr}_x$ значение неравновесных концентраций Zr в сплаве TiFe составило до 6 ат. % (Табл. 31). Рост содержания Zr выше 6 ат.% вызывает выделение из твёрдого раствора $\alpha\text{-Ti}$ (до 5-6 масс. %) и фазы $\alpha\text{-Fe}$ (до 5-6 масс. %) (Рис. 73, б). В МХС сплаве $(\text{TiFe})_{98}\text{Zr}_2$ фаза TiFe составляет 60 масс.%. После гидрирования и последующей пассивации в жидком азоте в сплаве образуется небольшое количество твёрдого раствора на основе $\alpha\text{-Fe}$ (8 масс.%). При этом количество фазы β гидрида (TiFeH) соответствует 32 масс. %, что связано со способностью циркония формировать активные центры на поверхности ИМС, которые препятствуют полной пассивации сплава и обеспечивают частичный выход водорода из сплава. Для сплава $(\text{TiFe})_{98}\text{Zr}_2$, полученного МХС, характерно низкое положение плато постоянных давлений (Рис. 73, б), что подтверждается увеличением периода решетки с 0,2969 нм (у нелегированного ИМС TiFe) до 0,2979 нм. Максимальное количество водорода в таком сплаве $(\text{TiFe})_{98}\text{Zr}_2$ составляет 1,1 масс.% при давлении 37 МПа, что ниже, чем у нелегированного МХС TiFe. При десорбции выделяется 0,66 масс. % водорода.

Без проведения предварительной процедуры активации взаимодействие с водородом у этого сплава не происходит. Началу процесса взаимодействия с водородом способствует нагрев этого сплава в атмосфере водорода до 300 °C с последующей выдержкой в течение 20 минут и

охлаждением до комнатной температуры. Оптимальное гидрирование наблюдается у сплава, процедуру активации которого повторили 2-3 раза (8-10 часов). У МХС сплава $(\text{TiFe})_{98}\text{Zr}_2$ процедура активации взаимодействия с водородом значительно упрощена по сравнению с аналогичным сплавом, но полученными высокотемпературными переплавами. Так, для МХС сплава $(\text{TiFe})_{98}\text{Zr}_2$ требуется 30 минут выдержки при температуре 300°C в атмосфере водорода для начала процесса абсорбции, для достижения ёмкости 1,11% (масс.) требуется два этапа такой процедуры. В то время, как активация аналогичных сплавов, полученных традиционными металлургическими технологиями, состоит в нагреве под давлением водорода до 300°C, выдержки в течение одного часа с последующим охлаждением, при этом такую процедуру необходимо повторить 4-5 раз [255]. Или, нагреве до 400°C в глубоком вакууме с выдержкой 30 минут и последующей дегазацией, что требует многократного повторения процедуры [250].

Относительно малое количество выделившегося водорода у сплава $(\text{TiFe})_{98}\text{Zr}_2$ связано с очень низким давлением плато десорбции. Так, например, сорбция происходит при давлении плато от 0,25 до 0,77 МПа, а десорбция при давлении плато от 0,14 до 0,32 МПа [228, 239].

У МХС сплава температура гидрирования составляет 22°C, что ниже, чем у аналогичных сплавов, полученных традиционными высокотемпературными переплавами (50°C) [250, 255]. При этом уровень давления плато МХС сплавов (0,5-0,6 МПа абсорбция и 0,2 МПа десорбция), практически повторяет уровень давления плато аналогичных сплавов, но полученных традиционными технологиями (0,2-0,3 МПа) [228, 239].

6.4 Механохимический синтез трёхкомпонентных сплавов $(\text{TiFe})_{100-x}\text{S}_x$

Сера в гидридообразующих сплавах снижает время инкубации процесса гидрирования, увеличивает интервал концентраций водорода и уменьшает предрасположенность к деградации [256, с. 199, 257, 258]. Но в исследуемых ИМС сера является вредной примесью, поэтому максимальное содержание серы в ИМС TiFe обычно не превышает 1 ат. % (Табл. 31). Гидрирование способствует формированию в $(\text{TiFe})_{99}\text{S}_1$ малого количества твёрдого раствора на основе α -Fe (до 5 масс.%) и β гидрида (TiFeH – 95 масс.%) (Рис. 73, ж). МХС ИМС $(\text{TiFe})_{99}\text{S}_1$ начинает взаимодействовать с водородом уже при 100°C с продолжительностью выдержки около 20 минут (в вакууме). Максимальная ёмкость по водороду соответствует 0,95 масс.% при давлении 3,8 МПа. Сплав выделяет 0,63 масс. % при десорбции.

Без предварительной процедуры активации сплав $(\text{TiFe})_{99}\text{S}_1$ с водородом не взаимодействует. Взаимодействие с водородом начинается после активации в вакууме при нагреве до 100 °C, выдержке в течение 20 минут, и охлаждении до комнатной температуры [228, 240].

Сплав $(\text{TiFe})_{99}\text{S}_1$, полученный МХС, и аналогичные сплавы, полученные традиционными высокотемпературными переплавами, имеют похожую температуру гидрирования (22 – 23 °С) [122]. Давление плато МХС сплава соответствует 1 МПа (абсорбция) и 0,1-0,3 МПа (десорбция), что соответствует давлению плато у аналогичных сплавов, полученных традиционными технологиями (0,2-0,8 МПа) [228, 240].

6.5 Механохимический синтез трёхкомпонентных сплавов $(\text{TiFe})_{100-x}\text{Al}_x$

Алюминий относится к элементам, замещающим Fe, понижая плато постоянных давлений ИМС TiFe, уменьшая сорбционную его ёмкость, но облегчающим активацию [259, с. 891].

Сплавы $(\text{TiFe})_{100-x}\text{Al}_x$, полученные МХС, характеризуются максимальной концентрацией Al на уровне около 20 ат. % (Табл. 31). Установлено некоторое снижение водородсорбционной ёмкости, характерное для МХС ИМС, легированных алюминием, и вырождение (практически полное исчезновение) плато постоянных давлений. Тем не менее, сплав с алюминием $(\text{TiFe})_{95}\text{Al}_5$ обладает относительно небольшим гистерезисом (Рис. 73,г), что хорошо согласуется с увеличенным периодом решётки (0,2980 нм). Рост периодов кристаллической решётки из-за относительно крупных размеров атомов Al (по сравнению с атомами Fe) влечёт за собой снижение ёмкости по водороду. Большая концентрация Al в сплаве TiFe увеличивает наклон изотермы на плато постоянных давлений и подавляет формирование γ гидрида (Рис. 73, г).

Процедура активации МХС сплава $(\text{TiFe})_{95}\text{Al}_5$ состоит в вакумировании этого сплава при комнатной температуре (для достижения его дегазации) с последующим нагревом его до 300 °С под давлением водорода 2,5 МПа и выдержкой продолжительностью 24 часа при этой температуре. Такая процедура активации способствует достижению полного гидрирования образца и получения воспроизводимых результатов при построении изотерм «давление – состав», которые далее были получены при температуре абсорбции / десорбции 22 °С (Рис. 73, г). На основании полученных изотерм установлено, что сплав $(\text{TiFe})_{95}\text{Al}_5$ характеризуется одним плато, которое соответствует фазовому переходу твёрдого раствора водорода в ИМС $(\text{TiFe})_{95}\text{Al}_5$ (α - гидрида) в моногидридную фазу TiFeH (β - гидрида). При этом формирование фазы дигидрида TiFeH_2 (γ – гидрида), которое обычно образуется в ИМС TiFe, полученных традиционными металлургическими технологиями [122, 129, 260], полностью подавляется, что характерно для МХС сплавов. Отсутствие фазы дигидрида TiFeH_2 и второго плато в МХС сплавах TiFe ранее уже было отмечено рядом авторов [130, 131], в том числе и в работах, выполненных и опубликованных в рамках настоящей диссертации [239-245].

Легирование Al положительно влияет, как на положение плато изотермы «давление – состав», так и на характер положения гистерезиса давлений водорода. Обратимая ёмкость по водороду составляет 0,7 масс.% [228, 241].

Относительно увеличенные размеры элементарной ячейки, характерные для ИМС $(\text{TiFe})_{95}\text{Al}_5$, способствуют очень высокому положению плато постоянных давлений, что относительно необычно, т.к. с увеличением периода решётки давление должно уменьшаться. В работе [261] исследовалось взаимодействие с водородом серии сплавов ИМС TiFe, легированных Al, подготовленных высокотемпературными переплавами. Авторы этой работы [261] исследовали влияния атомов замещения Al на размер октаэдрических пор в решётке ИМС TiFe и предположили, что, несмотря на увеличение периода решётки ИМС TiFe, обусловленное увеличением содержания Al, некоторые из октаэдрических пор становятся меньше. Атомы водорода при занятии той или иной поры в решётке отдают предпочтения порам в зависимости от уровня их потенциальной энергии. Алюминий в решётке TiFe размещается так, что приводит к увеличению потенциальной энергии некоторых позиций, вследствие особого характера электронного взаимодействия между атомами Ti, Al и Fe. В этой связи, водороду становится труднее занять такие позиции (становится энергетически не выгодно при обычном равновесном давлении), поэтому и требуется повышение давления для выхода на плато постоянных давлений в ИМС TiFe, легированных Al [241]. Другие особенности ИМС TiFe, легированного Al и полученного МХС (увеличение наклона плато постоянных давлений, уменьшенный гистерезис), характерны и для легированных Al сплавов, полученных традиционными высокотемпературными переплавами [241, 261-264].

6.6 Механохимический синтез трёхкомпонентных сплавов $(\text{TiFe})_{100-x}\text{Cr}_x$

Хром увеличивает сорбционную ёмкость интерметаллического соединения TiFe и сильно понижает давление плато [265, с. 337]. Также, хром повышает стабильность гидридов и облегчают активацию ИМС TiFe [249, с. 1239; 256, с. 435; 259, с. 539;].

У МХС сплавов $(\text{TiFe})_{100-x}\text{Cr}_x$ максимальная концентрация легирующего элемента составила около 6 ат. % (Табл. 31).

Исследование водородсорбционных свойств проводили с использованием сплава $(\text{TiFe})_{96}\text{Cr}_4$, полученного с помощью механического легирования 4% (ат.) Cr. Процедура активации ИМС $(\text{TiFe})_{96}\text{Cr}_4$, как и в случае ИМС TiFe, легированного Al, состояла в вакумировании данного сплава при комнатной температуре (для достижения его дегазации), последующем нагреве до 300°C под давлением водорода 2,5 МПа с выдержкой продолжительностью 24 часа. Это обеспечило достижение полного гидрирования и получение воспроизводимых результатов при построении изотерм «давление – состав» [228, 241].

Плато постоянных давлений у МХС ИМС $(\text{TiFe})_{96}\text{Cr}_4$ составляет 0,42 МПа (абсорбция) и 0,34 МПа (десорбция) (Рис. 73, д), что меньше, чем у нелегированного МХС ИМС TiFe (1,6 – 1,9 МПа (абсорбция) и 0,6 МПа (десорбция)). Это обусловлено меньшим периодом

кристаллической решётки, который равен 0,2976 нм для МХС ИМС (TiFe)₉₆Cr₄ против 0,2978 нм у нелегированного МХС ИМС TiFe.

Водородсорбционные свойства МХС ИМС (TiFe)₉₆Cr₄ практически совпадают с аналогичными свойствами ИМС TiFe, легированных хромом традиционными металлургическими технологиями [266]. Водородсорбционная ёмкость МХС ИМС (TiFe)₉₆Cr₄ составляет около 1 масс. %, а на изотерме «давление – состав» отсутствует второе плато, характеризующее формирование гама гидроксида TiFeH₂ (Рис. 73, д). Кроме того, по сравнению с нелегированным сплавом TiFe, сплав (TiFe)₉₆Cr₄ имеет суженный гистерезис давлений водорода, при циклах сорбции/десорбции, и пониженное плато постоянных давлений, что делает этот сплав более привлекательным для практического использования [228, 241].

Гидрирование способствует формированию в сплаве МХС ИМС (TiFe)₉₆Cr₄ относительно небольшого количества твёрдого раствора на основе Fe (до 5% (масс.)), кроме того, в сплаве присутствует ИМС фаза TiFe (60% (масс.)) и фаза β - гидроксида (FeTiH) в количестве 35% (масс.). Расширение решётки фазы β - гидроксида (FeTiH) соответствует $\Delta V/V_0 = 7,6\%$, что меньше, чем было зафиксировано у нелегированного TiFe, полученного МХС (13,5%) [228, 241].

6.7 Механохимический синтез трёхкомпонентных сплавов (TiFe)₉₈Nb₂

Исходя из данных литературных источников ниобий облегчает активацию (без какой-либо термической обработки), уменьшает инкубационный период активации взаимодействия с водородом и понижает давление плато постоянных давлений, но, при этом, уменьшает сорбционную ёмкость [267, 268].

Размер блоков кристаллитов, а также изменение параметров тонкой кристаллической структуры ИМС TiFe механолегированного Nb, полученного в настоящей работе, представлено в таблице 33 [242].

Таблица 33 – Изменение периода решётки и размера кристаллита интерметаллического соединения TiFe механически легированного третьим компонентом

Nb	Концентрация Nb, % (ат.)	0	2
	Период решётки, Å	2,969	2,984
	Размер кристаллита, нм	-	6

Ниобий имеет ОЦК решётку. Атомный радиус ~1,46 Å, период решётки 3,301 Å.

При механическом легировании интерметаллида TiFe ниобием в количестве 2% (ат.) (рисунок 74, а) происходит увеличение периода решётки до 2,983 Å. Размер блоков кристаллитов механолегированного сплава соответствует 6 нм.

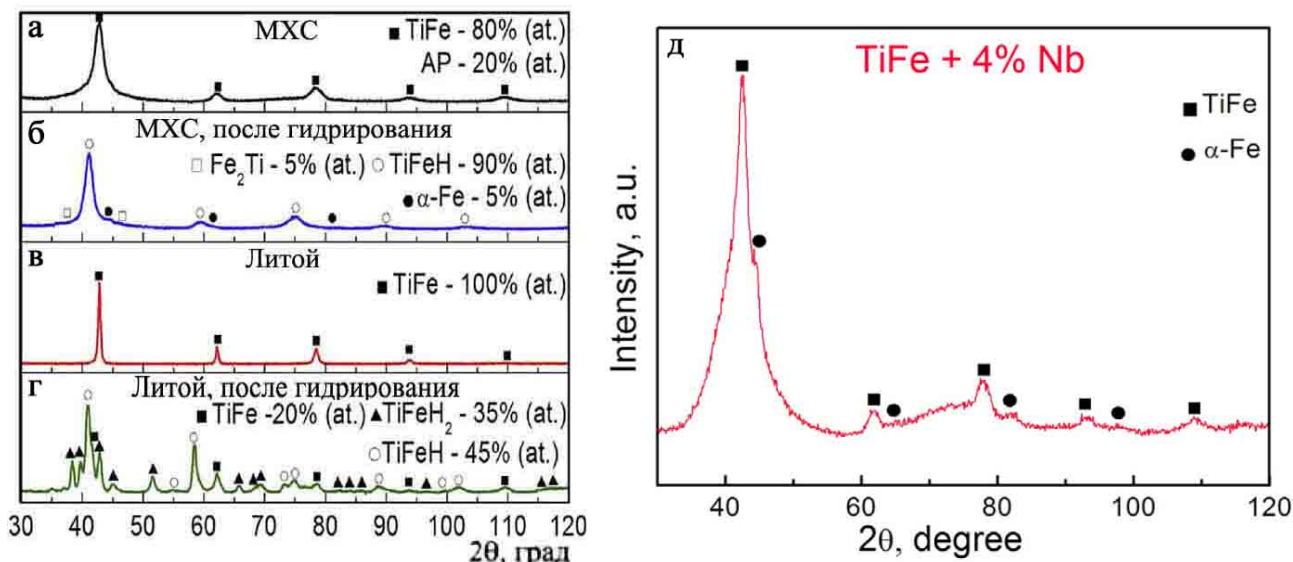


Рисунок 74 - Сплав TiFe полученный MXC и механолегированный 2% (ат.) Nb (а), MXC сплав (TiFe)₉₈Nb₂, после гидрирования (б), сплав TiFe полученный высокотемпературным переплавом и легированный 2% (ат.) Nb (в), литой сплав (TiFe)₉₈Nb₂, после гидрирования (г), сплав TiFe полученный MXC и механолегированный 4% (ат.) Nb (д)

Из рисунка 74 (а) видно, что при получении сплава (TiFe)₉₈Nb₂ механохимическим синтезом, остаётся относительно высокая доля аморфной фазы (AP), около 20%. Увеличение концентрации Nb до 4% (ат.) при механическом легировании приводит к расслоению и выделению фазы альфа железа (Рис. 74, д). При получении аналогичного сплава высокотемпературными переплавами возможно получение 100% кристаллического интерметаллида TiFe, легированного Nb (Рис. 74, в).

Гидрирование сплава (TiFe)₉₈Nb₂, полученного механохимическим синтезом, приводит к формированию моногидрида TiFeH (Рис. 74, б) в количестве 90%, а также формированию фазы Fe₂Ti и альфа железа (по 5% каждого). По всей видимости, это объясняется кристаллизацией аморфной фазы, которая частично была близка к сформировавшимся фазам (Fe₂Ti и α-Fe) по своему составу, т.е. являлась прекурсором образовавшихся фаз. В отличие от MXC сплава, литой сплав (TiFe)₉₈Nb₂, полученный высокотемпературными переплавами, гидрируется полностью с формированием моно- и дигидрида (Рис. 74, г). Появление на дифрактограмме этого сплава фазы TiFe объясняется обратным превращением части гидрида в процессе его пассивации в жидком азоте (т.е. часть водорода успела выйти из гидрида).

При проведении этой части работы дополнительные исследования проводили с помощью экспериментальной установки, состоящей из системы дозированной подачи газа и дифференциального теплопроводящего калориметра типа Тиана-Кальве при 308 К (35 °C).

Изотермы получали на предварительно активированных образцах: образцы нагревали в вакууме до 573 К (300 °C), выдерживали 3 часа, охлаждали и подавали водород до 60 атм. Перед волюметрическими и калориметрическими измерениями все исследуемые материалы для

получения воспроизводимых равновесных данных подвергали активирующей обработке, состоящей в трехкратной циклической абсорбции-десорбции водорода. В ходе активации гидрирование проводили при комнатной температуре, дегидрирование - при 473 К (200 °С).

Результаты calorиметрических измерений, полученные для образцов, прошедших полный цикл активации, представлены на рисунке 75.

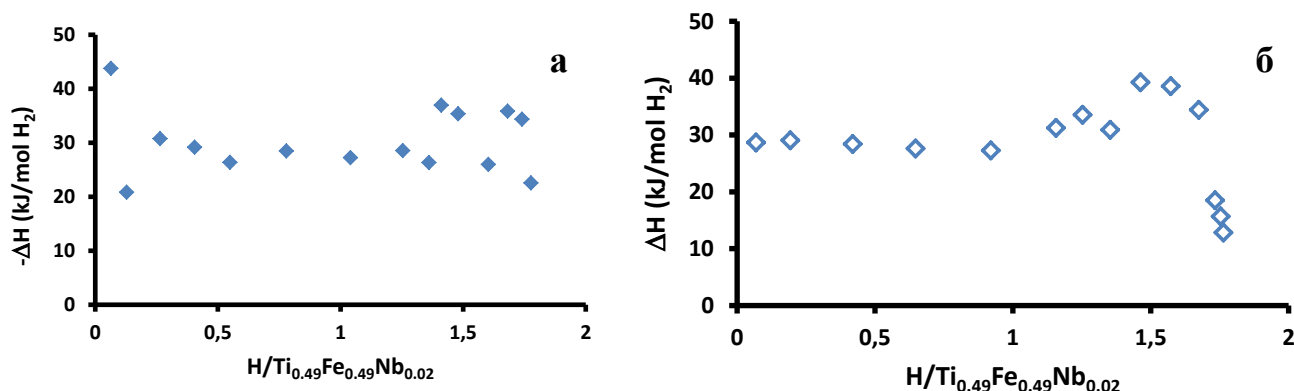


Рисунок 75 – Зависимость дифференциальной энтальпии абсорбции водорода от содержания его в $\text{Ti}_{0.49}\text{Fe}_{0.49}\text{Nb}_{0.02}$ при 35 °С (а), Зависимость дифференциальной энтальпии десорбции водорода от содержания его в $\text{Ti}_{0.49}\text{Fe}_{0.49}\text{Nb}_{0.02}$ при 35 °С (б)

Наиболее информативными для понимания механизма взаимодействия в изученных системах являются зависимости, отвечающие процессам дегидрирования. Такая особенность характерна для многих металлгидридных систем и связана с более равновесным характером процесса десорбции. Установлено, что в литых образцах присутствуют ярко выраженные две области фазовых переходов, соответствующие образованию (разложению) моногидридной β -фазы и дигидридной γ -фазы. В случае механосинтезированных сплавов зафиксировано существенное расширение области существования α -твердого раствора и полное подавление перехода $\beta \leftrightarrow \gamma$. Причиной такого различия является высокая степень разупорядоченности кристаллической решетки МХС сплавов и повышенное содержание растворенного кислорода.

Изотермы взаимодействия водорода с механохимически синтезированным и литым сплавами $(\text{TiFe})_{98}\text{Nb}_2$ при 35 °С представлены на рисунке 76. На этом же рисунке для сравнения пунктирной линией представлена изотерма взаимодействия с водородом нелегированного интерметаллического соединения TiFe , полученного МХС и высокотемпературной выплавкой. Водородсорбционные свойства МХС сплава $(\text{TiFe})_{98}\text{Nb}_2$ представлены в таблице 33.

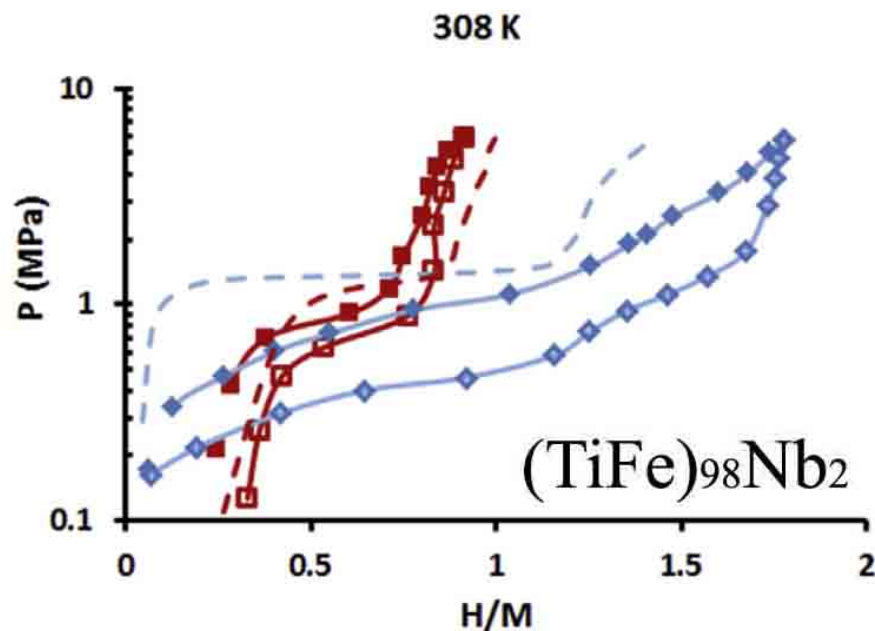


Рисунок 76 – Изотермы взаимодействия водорода со сплавом $(\text{TiFe})_{98}\text{Nb}_2$ при 308 К (35 °С): синий цвет — литой образец, красный цвет — нанокристаллический образец (закрашенные значки — сорбция, незакрашенные — десорбция). Пунктирная линия, изотерма гидрирования нелегированного интерметаллического соединения TiFe, полученного МХС (красный цвет) и высокотемпературной выплавкой (синий цвет)

6.8 Механохимический синтез трёхкомпонентных сплавов $(\text{TiFe})_{98}\text{Co}_2$

Кобальт облегчает активацию, понижает давление плато, мало влияет на сорбционную ёмкость [256, 259, 269, 270].

Кобальт имеет гексагональную решётку. Атомный радиус $\sim 1,25 \text{ \AA}$, период решётки $a \sim 2,506 \text{ \AA}$, $c \sim 4,089 \text{ \AA}$ [242].

При механоактивационном легировании интерметаллида TiFe кобальтом в количестве 2% (ат.) (рисунок 77, а) происходит увеличение периода решётки до $2,975 \text{ \AA}$. Размер блоков кристаллитов механолегированного сплава соответствует 6 нм.

Из рисунка 77 (а) видно, что при получении сплава $(\text{TiFe})_{98}\text{Co}_2$ механохимическим синтезом, остаётся относительно высокая доля аморфной фазы (AP), около 25%. Увеличение концентрации Co до 4% (ат.) при механическом легировании приводит к расслоению и выделению фазы альфа железа (Рис. 77, д). При получении аналогичного сплава высокотемпературными переплавами, легированного 4% (ат.) Co, получение 100% кристаллического интерметаллида TiFe не представляется возможным, (Рис. 77, в), т.к. происходит выделение примерно 10% фазы Fe_2Fe .

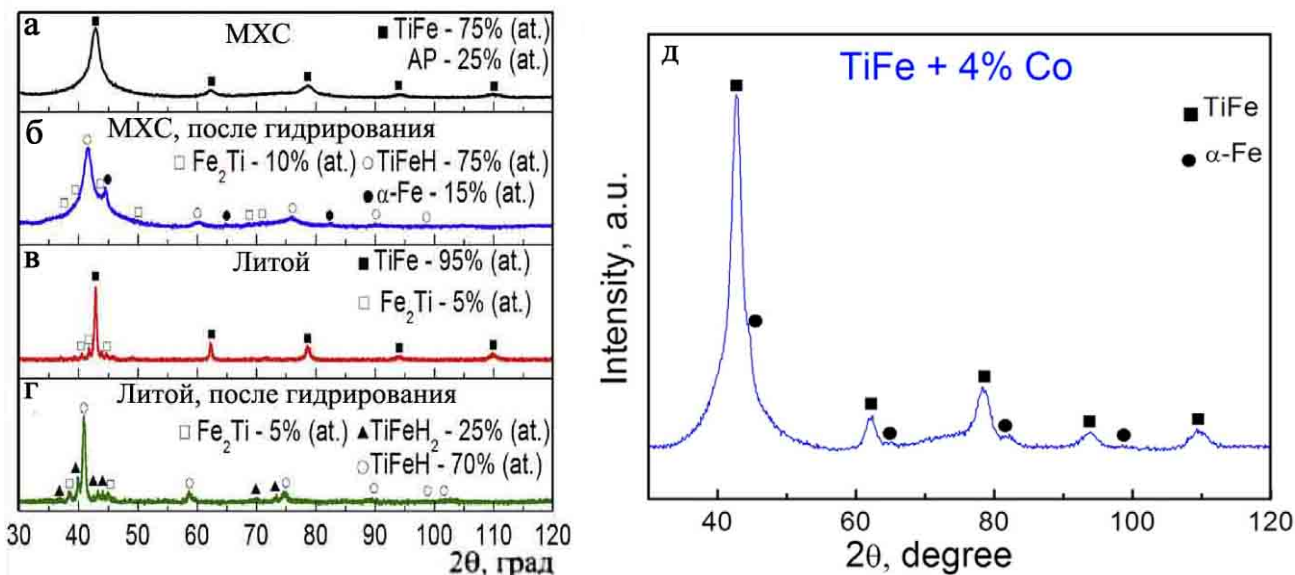


Рисунок 77 - Сплав TiFe полученный МХС и механолегированный 2% (ат.) Со (а), МХС сплав $(\text{TiFe})_{98}\text{Co}_2$, после гидрирования (б), сплав TiFe полученный высокотемпературным переплавом и легированный 2% (ат.) Со (в), литой сплав $(\text{TiFe})_{98}\text{Co}_2$, после гидрирования (г), сплав TiFe полученный МХС и механолегированный 4% (ат.) Со (д)

Гидрирование сплава $(\text{TiFe})_{98}\text{Co}_2$, полученного механохимическим синтезом, приводит к формированию моногидрида TiFeH (Рис. 77, б) в количестве 75%, а также формированию фазы Fe_2Ti и альфа железа, в количестве 10% и 15, соответственно. Это можно объяснить кристаллизацией аморфной фазы, которая частично была близка к сформировавшимся фазам (Fe_2Ti и $\alpha\text{-Fe}$) по своему составу, т.е. являлась прекурсором образовавшихся фаз, как и в случае легирования Nb. Литой сплав $(\text{TiFe})_{98}\text{Co}_2$, полученный высокотемпературными переплавами, гидрируется не полностью, т.к. остаётся $\approx 5\%$ фазы Fe_2Fe , не взаимодействующей с водородом, но при его гидрировании происходит формированием моно- и дигидрида (Рис. 77, г).

Как и в предыдущем случае дополнительные исследования проводили с помощью экспериментальной установки, состоящей из системы дозированной подачи газа и дифференциального теплопроводящего калориметра типа Тиана-Кальве при 308 К (35 °C).

Изотермы получали на предварительно активированных образцах: образцы нагревали в вакууме до 573 К (300 °C), выдерживали 3 часа, охлаждали и подавали водород до 60 атм. Перед волюметрическими и калориметрическими измерениями для получения воспроизводимых равновесных данных все исследуемые материалы подвергали активирующей обработке, состоящей в трехкратной циклической абсорбции-десорбции водорода. В ходе активации гидрирование проводили при комнатной температуре, дегидрирование - при 473 К (200 °C).

Результаты калориметрических измерений образцов, прошедших полный цикл активации, представлены на рисунке 78.

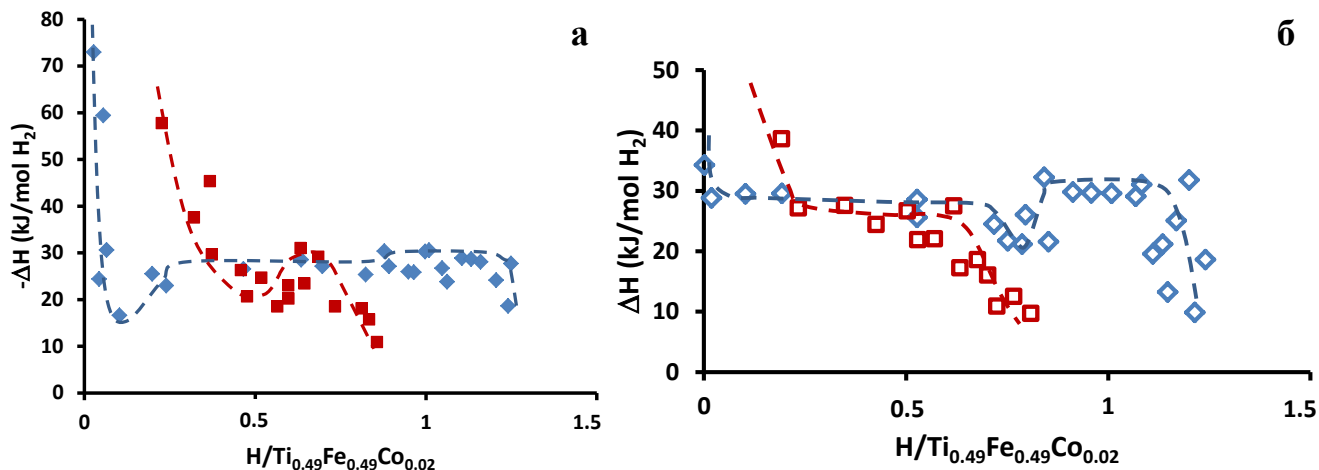


Рисунок 78 – Зависимость дифференциальной энтальпии абсорбции водорода от содержания его в $\text{Ti}_{0,49}\text{Fe}_{0,49}\text{Co}_{0,02}$ при 308 К (35 °С): синий цвет - литой образец, красный цвет - нанокристаллический образец (а), зависимость дифференциальной энтальпии десорбции водорода от содержания его в $\text{Ti}_{0,49}\text{Fe}_{0,49}\text{Co}_{0,02}$ при 308 К (35 °С): синий цвет — литой образец, красный цвет — нанокристаллический образец (б)

Как и в случае с легированием Nb установлено, что в литых образцах присутствуют ярко выраженные две области фазовых переходов, соответствующие образованию (разложению) моногидридной β -фазы и дигидридной γ -фазы. В случае МХС сплавов зафиксировано существенное расширение области существования α -твердого раствора и полное подавление перехода $\beta \leftrightarrow \gamma$. Причиной такого различия является высокая степень разупорядоченности кристаллической решетки механосинтезированных сплавов и повышенное содержание в ней растворенного кислорода [232].

Изотермы взаимодействия водорода с механохимически синтезированным и литым сплавами $(\text{TiFe})_{98}\text{Co}_2$ при 35 °С представлены на рисунке 79. На этом же рисунке для сравнения пунктирной линией представлена изотерма взаимодействия с водородом нелегированного интерметаллического соединения TiFe , полученного МХС и высокотемпературной выплавкой.

На рисунке 80 представлены микрофотографии частиц, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, механохимически синтезированного и литого сплава $(\text{TiFe})_{98}\text{Co}_2$ до и после гидрирования. Водородсорбционные свойства МХС сплава $(\text{TiFe})_{98}\text{Co}_2$ представлены в таблице 32.

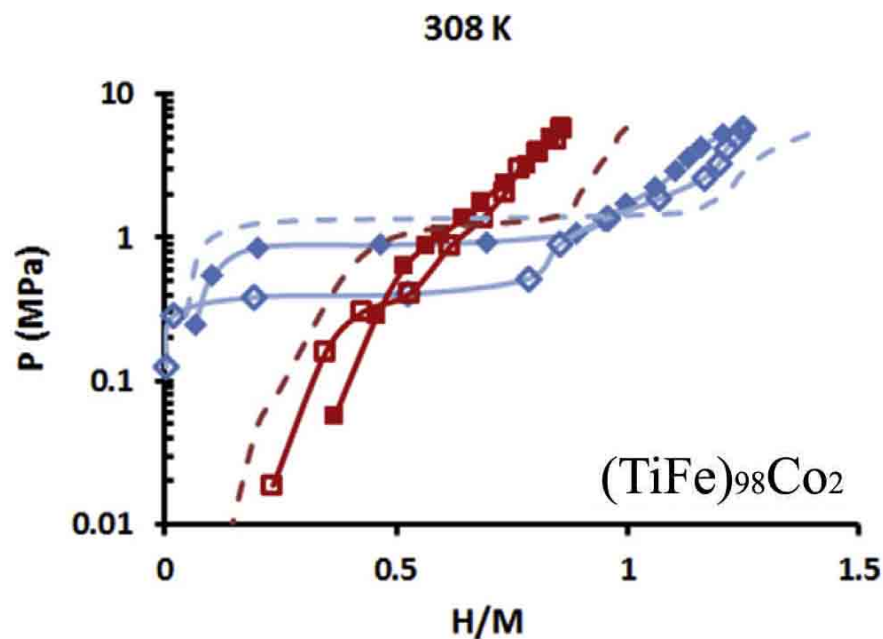


Рисунок 79 – Изотермы взаимодействия водорода со сплавом $(\text{TiFe})_{98}\text{Co}_2$ при 308 K (35 °C): синий цвет — литой образец, красный цвет — нанокристаллический образец (закрашенные значки — сорбция, незакрашенные — десорбция). Пунктирная линия, изотерма гидрирования нелегированного интерметаллического соединения TiFe, полученного МХС (красный цвет) и высокотемпературной выплавкой (синий цвет)

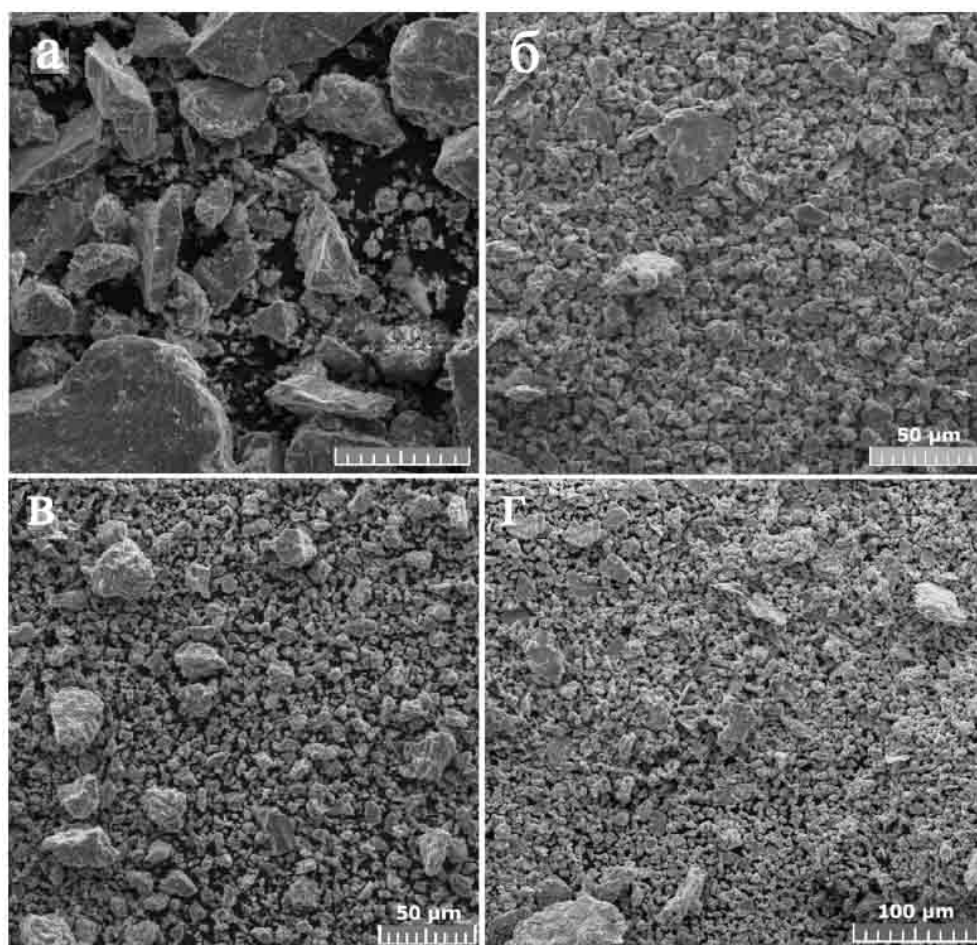


Рисунок 80 – СЭМ литого (а, б) и МХС (в, г) сплава $(\text{TiFe})_{98}\text{Co}_2$, до и после гидрирования

6.9 Механохимический синтез трёхкомпонентных сплавов $(\text{TiFe})_{100-x}\text{Ni}_x$

Замещение Fe таким элементом как Ni облегчает процессы активации и снижает давление плато моногидрида. Сплавы TiFe легированные Ni мало склонны к деградации [271; 272]. Кроме того Ni уменьшает сорбционную ёмкость и облегчает активацию [260, с. 891]. Также Ni повышает стабильность гидридов по сравнению с TiFe [122, с. 337], значительно снижает гистерезис [248 с. 539; 249, с. 1239; 273, с. 435].

Никель имеет ГЦК решётку. Атомный радиус $\sim 1,24 \text{ \AA}$, период решётки $\sim 3,524 \text{ \AA}$. Ni имеет неограниченную растворимость в интерметаллиде TiFe, замещая Fe, согласно диаграммам фазового равновесия тройных систем [274].

Используя отработанный в настоящей работе режим МХС, удаётся достичь концентрации Ni в интерметаллиде TiFe в количестве 15% при сравнительно низких температурах. Дальнейшее увеличение концентрации никеля приводит к образованию фазы Лавеса Fe_2Ti (в количестве $\approx 70\%$ (вес.)) и частичному образованию интерметаллида TiFe (Рис. 81) [228, 243].

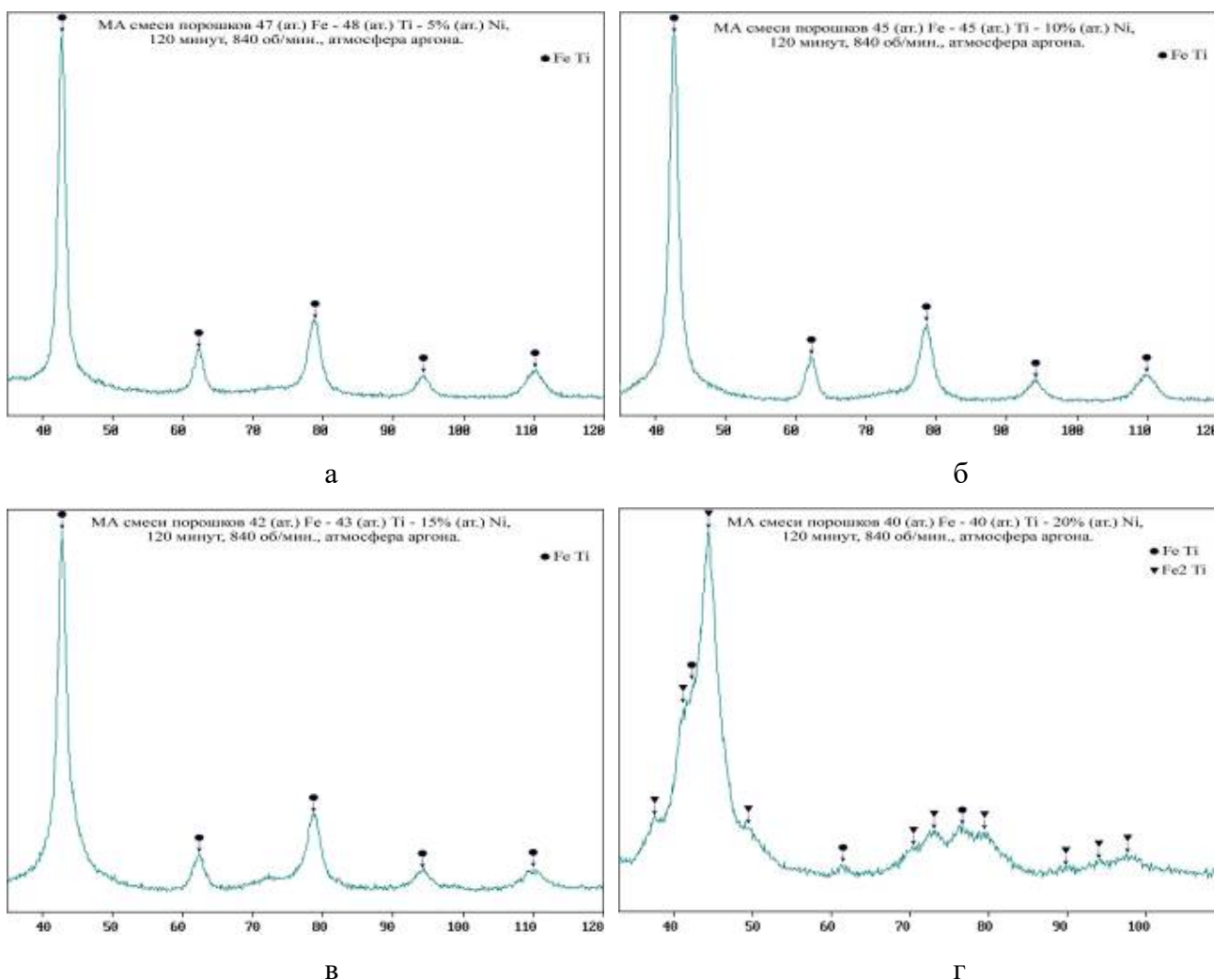


Рисунок 81 – Сплав TiFe, полученный МХС и механолегированный Ni:

а. 5% (ат.) Ni, б. 10% (ат.) Ni, в. 15% (ат.) Ni, г. 20% (ат.) Ni

При проведении механического легирования нами были выбраны следующие концентрации легирующего компонента Ni в ИМС TiFe: 5, 10, 15, 20% (ат.) [228, 243].

Зависимость изменения параметров тонкой кристаллической структуры от концентрации Ni в сплаве TiFe, а также размер блоков кристаллитов, представлены в таблице 34 [243].

Увеличение концентрации Ni в решётке TiFe практически не влияет на размер кристаллита и на период решётки ИМС TiFe. Лишь при увеличении Ni до 20% (ат.) период решётки резко возрастает, а размер кристаллита уменьшается. При этом, помимо фазы TiFe образуется фаза Лавеса Fe_2Ti . На рисунке 82 представлено изменение периода решётки интерметаллида TiFe в зависимости от разной концентрации Ni [228, 243].

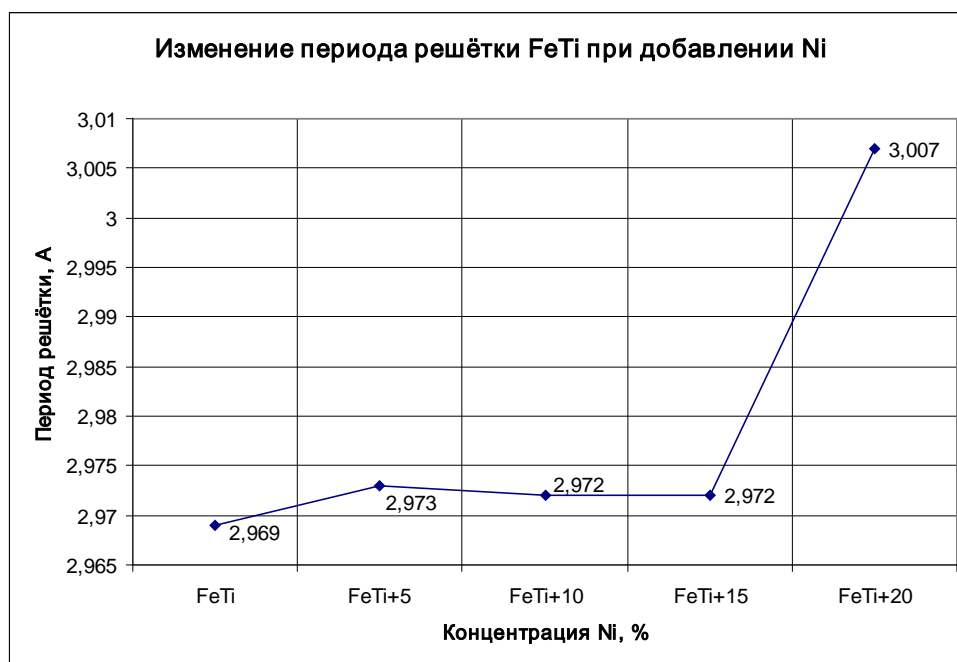


Рисунок 82 – Изменение периода решётки интерметаллида TiFe при механолегировании его Ni

Таблица 34 – Изменение периода решётки и размера кристаллита интерметаллического соединения TiFe, механически легированного никелем

Ni	Концентрация Ni, % (ат.)	0	5	10	15	20
	Период решётки, Å	2,969	2,973	2,972	2,972	3,000
	Размер кристаллита, нм	-	9	10	10	8

Тонкая кристаллическая структура и её наноструктура представлены на изображении ПЭМ (Рис. 83) из которого видно, что до и после гидрирования сплав остаётся наноструктурным.

Водородсорбционные свойства сплава $(\text{TiFe})_{95}\text{Ni}_5$ в сравнении с исходным сплавом TiFe представлены на рисунке 84. Обратимая ёмкость этого сплава соответствует 0,77 Н, % (масс.). Следует отметить, что в обоих МХС сплавах отсутствует второе плато, характерное для

образования γ -дигидридной фазы. Эта характерная особенность нанокристаллических сплавов, полученных МХС, была отмечена в нескольких предыдущих работах [241, 275] и недавно подробно обсуждалась в [260 и 276]. Хотя причины этого явления до конца не ясны, высокий уровень дефектов кристаллической решетки и повышенное содержание кислорода, по всей видимости, являются основными причинами этого.

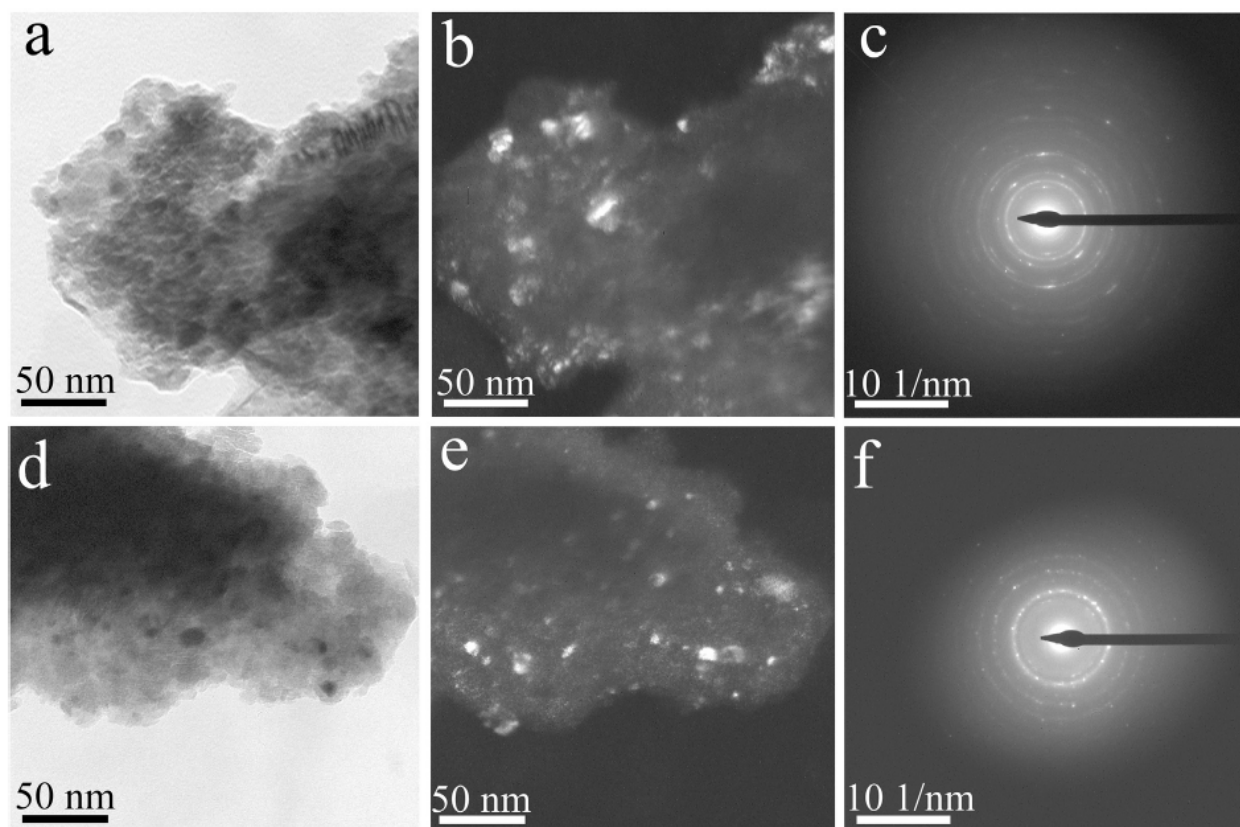


Рисунок 83 - ПЭМ-изображения МА $(\text{TiFe})_{95}\text{Ni}_5$ до (a-c) и после (d-f) гидрирования. Изображения светлого поля (a, d), изображения темного поля (b, e) и электронограммы выбранной области (c, f)

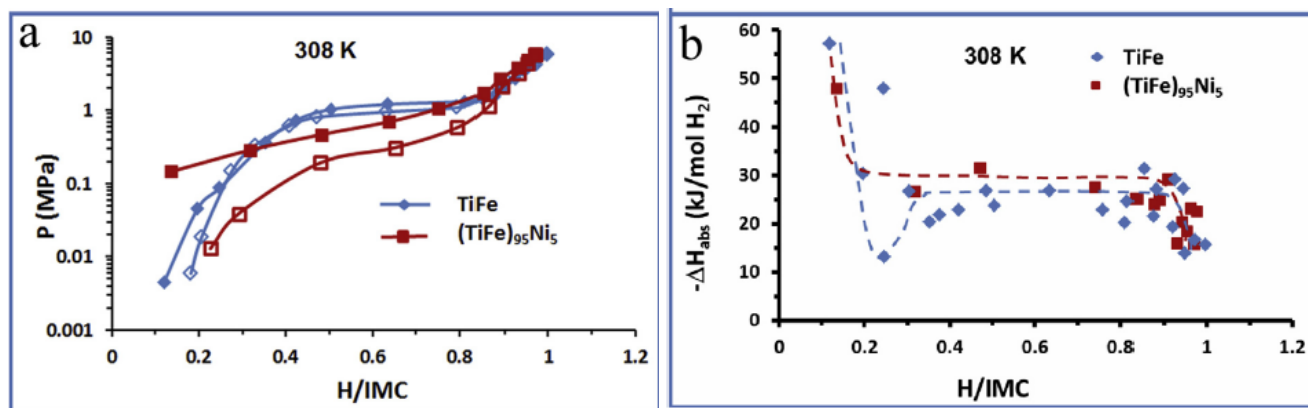


Рисунок 84 - Изотермы давление-состав (a) и энтальпия поглощения водорода (b) для МА TiFe и $(\text{TiFe})_{95}\text{Ni}_5$. Закрытые символы - сорбция, открытые символы - десорбция

6.10 Механохимический синтез трёхкомпонентных сплавов $(\text{TiFe})_{100-x}\text{Mg}_x$

При механическом легировании интерметаллида TiFe магнием предполагается увеличить параметры кристаллической решётки TiFe, тем самым повлиять на водородсорбционные свойства и упростить активацию. Магний имеет гексагональную решётку. Атомный радиус $\sim 1,60 \text{ \AA}$, период решётки $a \sim 3,210 \text{ \AA}$, $c \sim 5,210 \text{ \AA}$ [228, 240].

Для осуществления процесса механического легирования ИМС TiFe элементом Mg были выбраны следующие концентрации легирующего компонента: 2, 4, 6, 8 и 10% (ат.) [228, 240]. Результаты исследований показали, что используя отработанный режим МХС, удаётся достичь концентрации Mg в интерметаллиде TiFe в количестве 2% при относительно низких температурах. Дальнейшее увеличение концентрации Mg приводит к выделению индивидуальной фазы Fe из интерметаллида TiFe (в количестве $\approx 3\%$ (вес.), при увеличении концентрации Mg (8-10% (ат.)) к отсутствию какой-либо реакции между компонентами смеси, что хорошо видно из данных рентгеновского дифракционного анализа (Рис. 85) [228, 240].

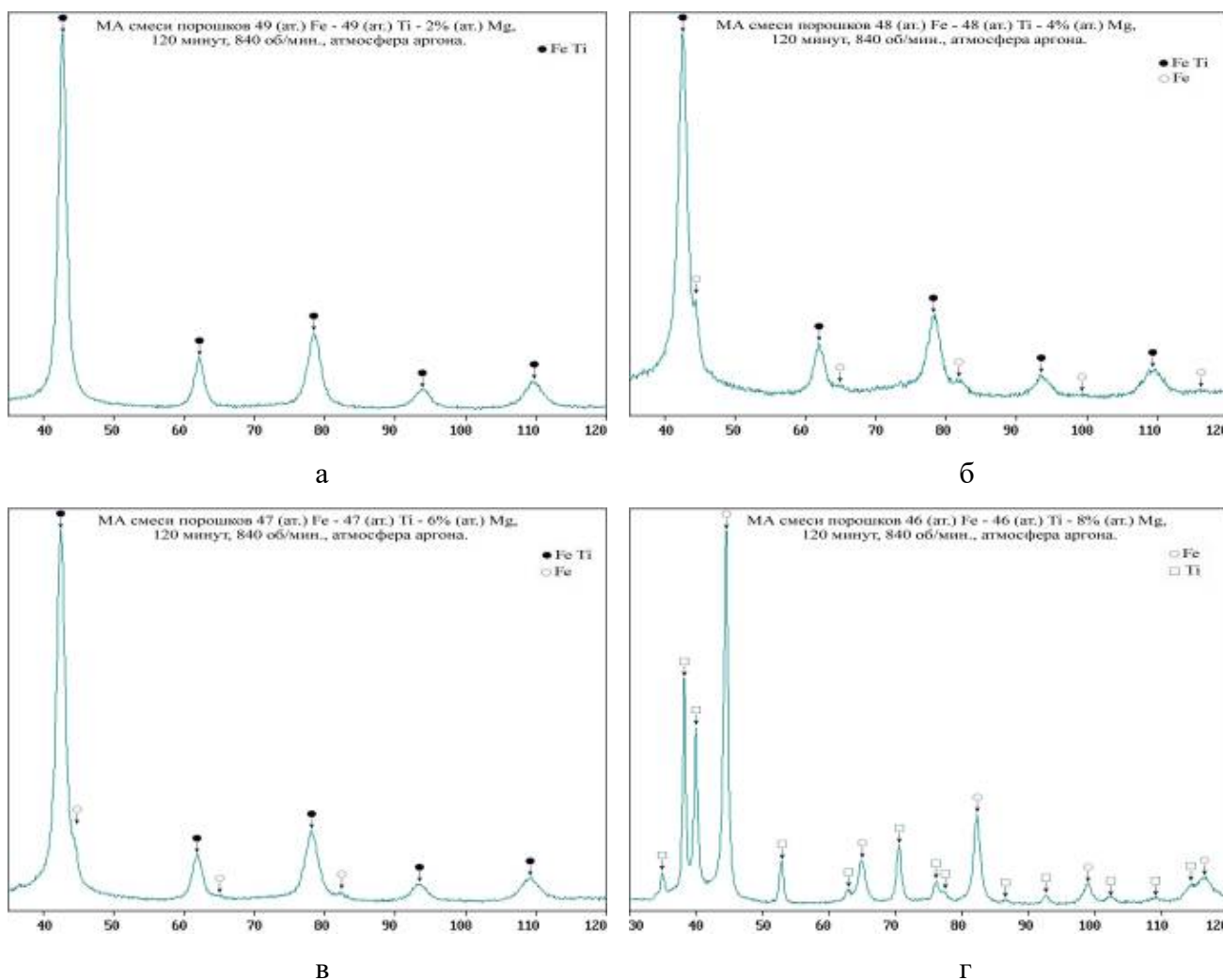


Рисунок 85 – Сплав FeTi, полученный МХС и механолегированный Mg:

а. 2% (ат.) Mg, б. 4% (ат.) Mg, в. 6% (ат.) Mg, г. 8% (ат.) Mg

Изменение параметров тонкой кристаллической структуры в зависимости от концентрации Mg в сплаве TiFe, а также анализ размеров блоков кристаллитов представлены в таблице 35 [240]. Показано, что при увеличении концентрации Mg в решётке TiFe размер кристаллита уменьшается, период решётки ИМС TiFe увеличивается. При достижении концентрации Mg около 8% (ат.) и более, фазовые превращения посредством механохимического легирования провести не удаётся, т.к. компоненты системы не реагируют между собой [228, 240].

Таблица 35 – Изменение периода решётки и размера кристаллита интерметаллического соединения TiFe механически легированного магнием

Mg	Концентрация Mg, % (ат.)	0	2	4	6	8
	Период решётки, Å	2,969	2,982	2,986	2,990	-
	Размер кристаллита, нм	-	8	7	7	-

Изменение параметров кристаллической решётки ИМС TiFe в зависимости от разной концентрации Mg представлено на рисунке 86 [228, 240].

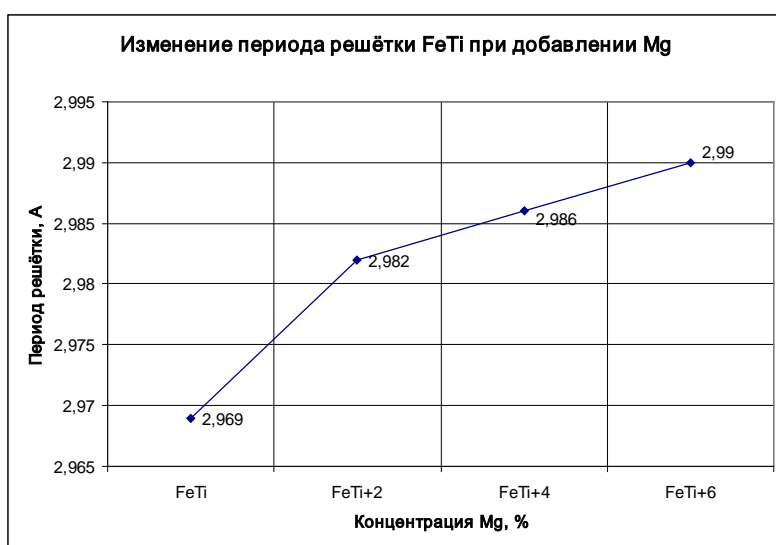


Рисунок 86-Изменение периода решётки интерметаллида TiFe при механолегировании его Mg

Водородсорбционные свойства наиболее оптимального МХС сплава состава $(\text{TiFe})_{98}\text{Mg}_2$ в сравнении с другими сплавами, полученными МХС (ИМС TiFe и ИМС TiFe легированный S), представлены на рисунке 87. Водородсорбционная ёмкость данного сплава составляет около 0,7 масс. %, что очень близко к водородсорбционным свойствам аналогичных сплавов, но легированных традиционными методами [277]. Также, по сравнению с нелегированным сплавом TiFe, сплав $(\text{TiFe})_{98}\text{Mg}_2$ имеет суженный гистерезис давлений водорода при циклах сорбции / десорбции и пониженное плато постоянных давлений, что делает этот сплав более привлекательным для практического использования [228, 240].

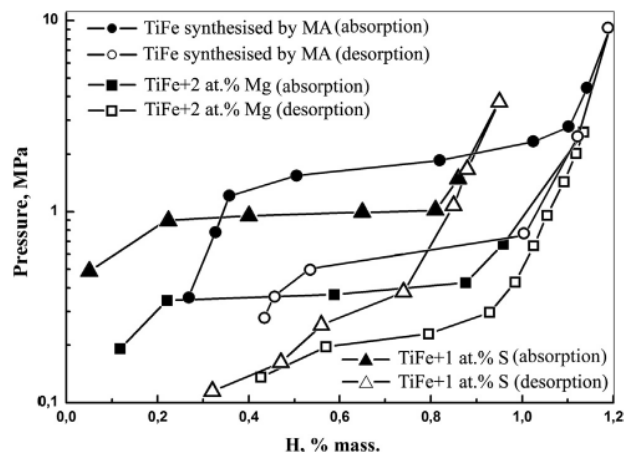


Рисунок 87 – Изотермы «давление – состав» (при температуре абсорбции/десорбции 22 °С) нанокристаллического порошка сплава $(\text{TiFe})_{98}\text{Mg}_2$, $(\text{TiFe})_{99}\text{S}_1$ и TiFe . Абсорбция водорода (закрытые символы) и десорбция (открытые символы) [240]

Заключение по главе 6

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 73 обобщены результаты исследования структуры и водородсорбционных характеристик для исследованных систем. Основные результаты исследования водородсорбционных свойств представлены в таблице 32.

- Показано, что максимальной ёмкостью по водороду обладает механосинтезированный сплав $(\text{TiFe})_{98}\text{Cu}_2$ - 1,46 масс. % при давлении 40 МПа (Рис. 73, в), что выше, чем у нелегированного механосинтезированного 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. 73, и) продемонстрировали упрощенную процедуру активации и обратимую емкость по водороду до 0,7 масс. %.

- Самый узкий гистерезис давлений сорбции–десорбции водорода наблюдали у механосинтезированного сплава $(\text{TiFe})_{96}\text{Cr}_4$ (Рис. 73, 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 α -Fe (до 5 масс.%) и β гидрида (TiFeH – 95 масс.%) (Рис. 73, 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.

- Максимальной обратимой ёмкостью по водороду обладает механосинтезированный сплав $(\text{TiFe})_{94}\text{Mn}_6$. 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 α -Fe происходит при превышении содержания Mn более 8 ат. % (Табл. 32). В процессе гидрирования-дегидрирования (Рис. 73, а) в сплаве $(\text{TiFe})_{94}\text{Mn}_6$ после закалки под давлением водорода в жидком азоте формируются β и γ гидриды (TiFeH_2 – 20 масс.% и TiFeH – 70 масс.%), наблюдаются остатки базового интерметаллического соединения, а также твёрдого раствора на базе α -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 γ -дигидрида.

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.

Глава 7. Разработка подходов к получению объемных пористых структур на основе сплавов для обратимого хранения водорода

Данная часть работы 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, LaNi₅ и Mg₂Ni. Для спекания использовали порошки интерметаллических соединений, полученных механохимическим синтезом МХС, со средним размером частиц 5÷10 мкм. На рисунке 88 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 (10⁻³ Па) при температуре 600 °С.

7.1 Консолидация порошков сплавов, полученных механохимическим синтезом

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. 88, б).

На рисунке 88 (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.

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. 89, а). Плотность объёмных образцов, полученных консолидацией, составляет 4,3 г/см³ (> 65 % от теоретической). Микротвёрдость полученных консолидированных образцов соответствует значению 5,5 ГПа (Табл. 36), что согласуется с известными данными для ИМС TiFe, полученного высокотемпературными методами (5,5-6 ГПа). Результаты механических испытаний объёмных образцов представлены в таблице 36.

Исследование фазового состава порошков МХС сплава TiFe, а также объёмных образцов на их основе после пассивации выявил формирование трёх соединений при гидрировании: 85% β –гидрида TiFeH, 10% γ – гидрида TiFeH₂, а также 5% масс. твёрдого раствора на основе α -Fe (Рис. 88, в, г).

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. 89, б, Табл. 37). [228, 278].

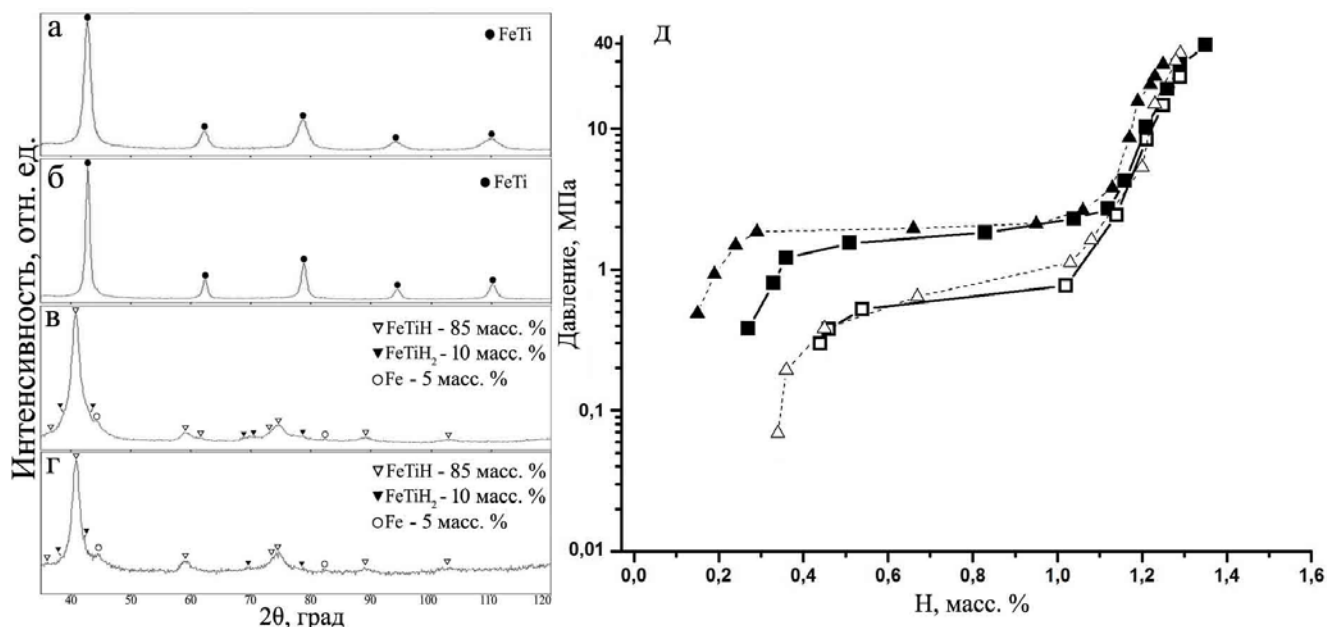


Рисунок 88 – Рентгеновские дифрактограммы: порошок МХС сплава TiFe (а); объёмный образец, подготовленный из того же порошка (б); МХС порошок, после гидрирования (в); объёмный образец, после гидрирования (г); изотермы гидрирования «давление – состав» (при температуре абсорбции/десорбции 22 °С) нанокристаллического порошка ИМС TiFe (квадраты) и объёмных образцов ИМС TiFe (треугольники). Абсорбция водорода (открытые символы), десорбция (закрытые символы) (д) [228, 278]

Таблица 36 – Физико-механические свойства образцов ИМС TiFe, полученных МХС [228, 278]

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

Таблица 37 – Изменение объёма консолидированного МХС образца при гидрировании - дегидрировании [228, 278]

	Исходный, после спекания	После гидрирования	После дегидрирования
Объём, мм ³	209	239	212

Особенностью получаемых объемных 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. 90, 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 объемные изменения происходят во всех направлениях (Рис. 90, б).

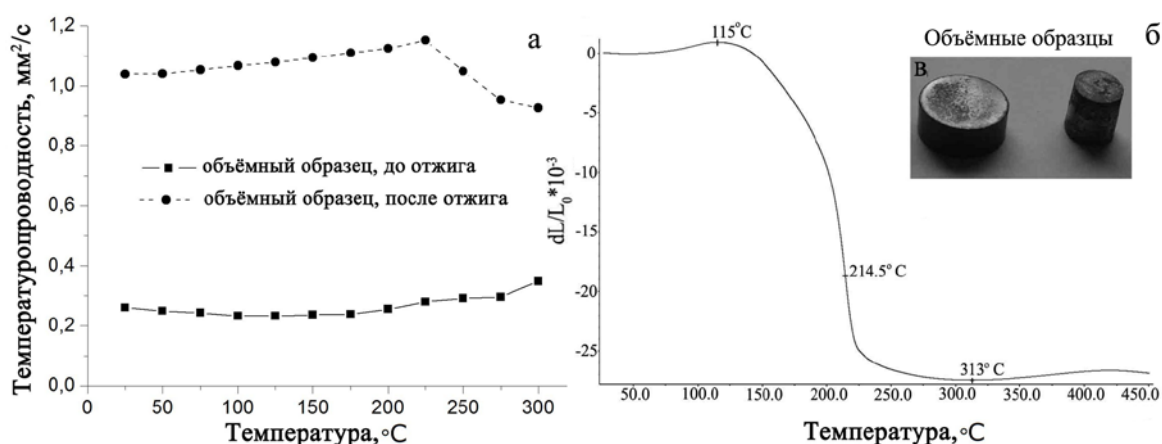


Рисунок 89 – Анализ температуропроводности консолидированных образцов ИМС TiFe, полученных МХС, до и после отжига (600 °С, 10 мин) (а). Дилатометрический анализ гидрированных объёмных образцов: зависимость длины от температуры (б) и фото образцов (в) [228, 278]

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. 91, а). Подобные тепловые эффекты в поликристаллических образцах сплава TiFe, полученного электродуговой выплавкой (Рис. 91, б), и у исходной смеси порошков Fe-50 ат.% Ti (Рис. 91, в) при тех же температурах не обнаружены.



Рисунок 90 – Демонстрация устойчивости объёмных образцов TiFe к гидрированию: монолитный выплавленный и отлитый в электродуговой печи (а), полученный механохимическим синтезом с последующей консолидацией (б)

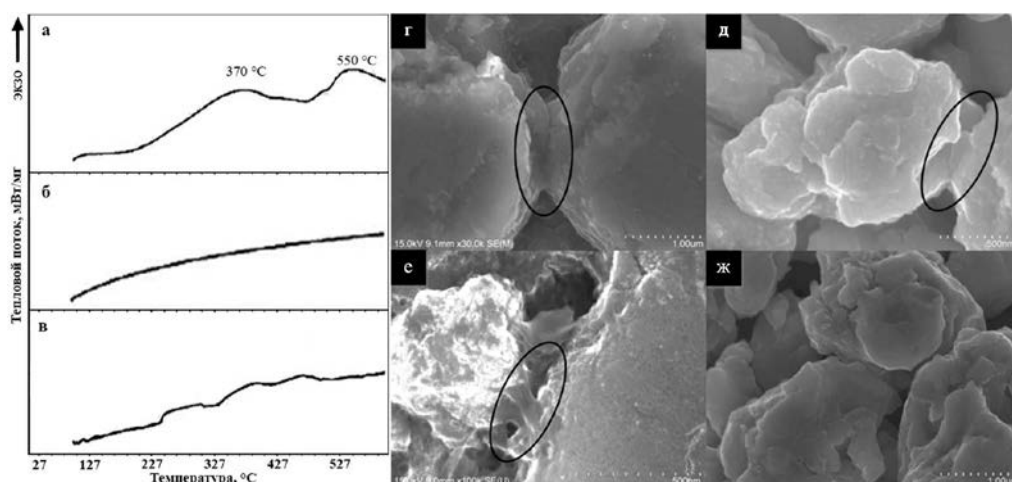


Рисунок 91 – Дифференциальная сканирующая калориметрия МХС ИМС TiFe (а) и результаты ДСК ИМС TiFe, синтезированного электродуговой выплавкой (б); ДСК смеси исходной порошков Fe-50 ат.% Ti (в). СЭМ с поверхности консолидированных образцов ИМС на основе основных СНВ, с обозначением контактных поверхностей между частицами (полученных МХС с последующим компактированием и отжигом при 600 °C): TiFe (г); LaNi₅ (д); Mg₂Ni (е); интерфейс между частицами консолидированного образца на основе СНВ TiFe (марка НУ-STOR-101), характерная отсутствием соединительных площадок (образец отпрессован и отожжен при температуре 600°C, без предварительной механической активации) (ж) [228, 278]

В процессе спекания порошков МХС сплавов одновременно происходит релаксация внутренних дефектов и образование контактных площадок («шеек») между частицами порошка при относительно низких температурах (Рис. 91, 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: TiFe (Рис. 91, е), LaNi₅ (Рис. 91, ж) и Mg₂Ni (Рис.

91, и). Эффект образования контактных поверхностей между частицами может стать основой создания технологии получения газоразделительных мембран из сплавов на основе СНВ.

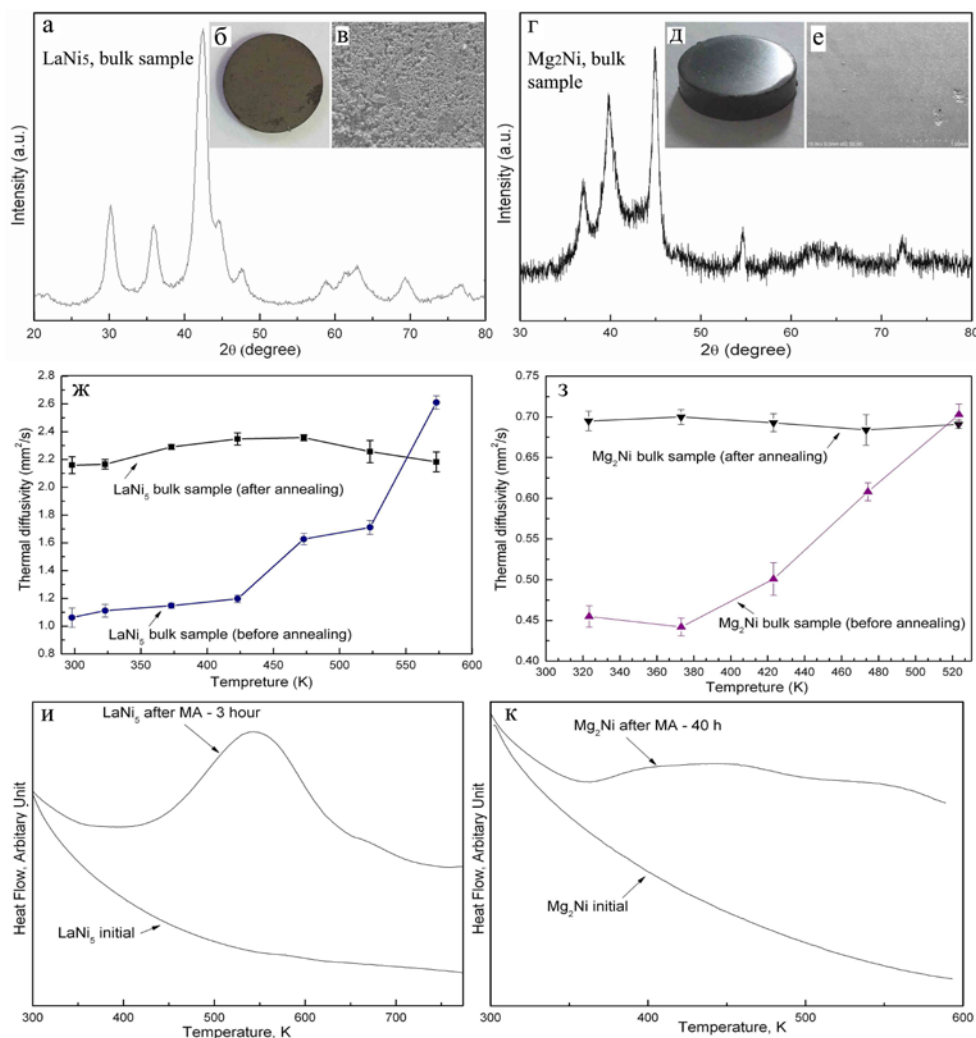


Рисунок 92 – Дифрактограмма объёмного образца LaNi₅ (а), общий вид образца LaNi₅ (б) поверхность бразца LaNi₅ (в). Дифрактограмм объёмного образца Mg₂Ni (г), общий вид образца Mg₂Ni (д) поверхность бразца Mg₂Ni (е). Температуропроводность объёмных образцов LaNi₅ (ж) и Mg₂Ni (з). ДСК анализ порошков ИМС LaNi₅ (и) и Mg₂Ni (к) [279]

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. 91, ж).

В других распространённых СНВ, подвергнутых механоактивационной обработке и последующей консолидации (сплавы LaNi₅ и Mg₂Ni), после консолидации (как и в случае TiFe), происходит повышение коэффициента температуропроводности, а также наблюдаются сильные экзотермические эффекты в процессе нагрева при ДСК анализе (Рис. 92) [279].

7.2 Вязкость и скорость усадки маханоактивированных материалов

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 [280]:

$$\eta \cong \frac{kT}{D\Omega} \cdot \bar{L}_D^{-2} \cdot \approx \frac{1}{N} \quad (49)$$

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

$$\dot{\varepsilon}_D \cong \frac{N_V D \Omega P}{kT} \quad (50)$$

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

Поскольку параметры N_V (10^{15} – 10^{16} м⁻² [281]) и L_D в механоактивированных материалах сильно отличаются от таковых для равновесных структур, значение вязкости η будет ниже, а скорости усадки $\dot{\varepsilon}_D$ – выше, чем для сплавов, синтезированных высокотемпературной 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.

Заключение по главе 7

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.

Глава 8. Получение защитных полимерных покрытий на порошках гидридообразующих сплавов

Большое значение для сплавов накопителей водорода имеет простота активации взаимодействия с водородом и температурный диапазон, в котором сплавы могут применяться.

Основными недостатками интерметаллического соединения (ИМС) TiFe являются: сложная процедура активации взаимодействия с водородом и высокая чувствительность к газовым примесям [122, 282]. Преодолеть указанные недостатки можно используя барьерное полимерное покрытие, препятствующее окислению поверхности металла.

В настоящей главе исследовано нанесение барьерного полимерного покрытия на порошок интерметаллического соединения TiFe методом механической активации в высокоэнергетическом планетарном активаторе. В качестве барьерного полимерного покрытия использовались порошки полимеров, которые могут свободно пропускать через себя водород, но препятствуют проникновению кислорода:

1. Политетрафторэтилен (ПТФЭ);
2. Полиметилметакрилат (ПММА).

8.1 Нанесение защитных полимерных покрытий методом механоактивационной обработки

В качестве порошка сплава TiFe использовалось ИМС, технология получения которого представлена в настоящей работе, а также опубликована в работе [230]. Синтез данного ИМС TiFe проводился с использованием технологии механохимического синтеза по отработанному режиму (МХС-120 мин., скорость обработки 840 об/мин). Полученное ИМС TiFe имеет кристаллическую структуру CsCl с параметрами элементарной ячейки $a=0,2978$ нм, что соответствует литературным данным [122, 129]. Особенностью полученного соединения является его наноструктурированное состояние: согласно результатам рентгеновского дифракционного анализа размер блоков кристаллитов (ОКР - областей когерентного рассеяния) механосинтезированной фазы TiFe соответствует 8-10 нм. Предполагается, что в ходе механоактивационной обработки порошка интерметаллического соединения TiFe в реакторе проходят постоянные соударения частиц порошка со стенками барабана и мелющими телами, в результате, под действием колоссальных напряжений происходит образование чистой не окисленной поверхности.

Механоактивационная обработка при нанесении полимерных покрытий осуществлялась в атмосфере аргона, что защищает очищенную активированную поверхность от окисления.

На рисунке 93 (а) представлены дифрактограммы порошка ИМС TiFe, полученного МХС. Размер частиц порошка ИМС TiFe соответствует 5-10 мкм, согласно данным гранулометрического анализа.

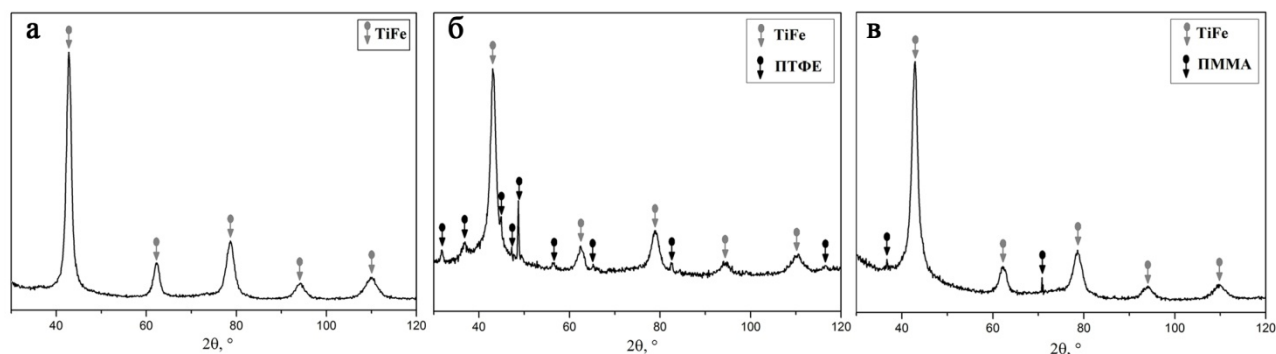


Рисунок 93 – Дифрактограммы порошков: ИМС TiFe полученного МХС (а); ИМС TiFe покрытого ПТФЭ (б); ИМС TiFe покрытого ПММА (в)

После образования интерметаллической фазы TiFe (завершения процесса механохимического синтеза) барабаны открывались в атмосфере аргона (с использованием аргонового бокса), для того чтобы избежать окисления порошка. Затем в один барабан к полученному интерметаллическому соединению TiFe добавлялось два грамма политетрафторэтилена (ПТФЭ) на десять грамм порошка TiFe, а в другой барабан добавлялось два грамма полиметилметакрилата (ПММА) на 10 грамм порошка TiFe. Плотны закрытые барабаны вынимались из аргонового бокса и через специальные крышки с клапаном в них подавалось избыточное давление аргона (3-5 атмосфер). Данная методика создания избыточного давления инертного газа в барабане позволяет не только защитить активную поверхность TiFe от окисления, но и также препятствует попаданию влаги и воздуха в барабаны в ходе механоактивационной обработки. Дифрактограммы металлополимерного порошка TiFe, покрытого ПТФЭ (TiFe/ПТФЭ), и металлополимерного порошка TiFe, покрытого ПММА (TiFe/ПММА), представлены на рисунках 93 (б) и 93 (в) соответственно.

По данным гранулометрического анализа размер частиц полученных металлополимерных порошков составил 8-12 мкм для TiFe/ПММА и 8-15 мкм для TiFe/ПТФЭ. Микрофотографии металлополимерных порошков приведены на рисунке 94, откуда видно, что в процессе механообработки достигается равномерное покрытие полимером частиц интерметаллического соединения TiFe.

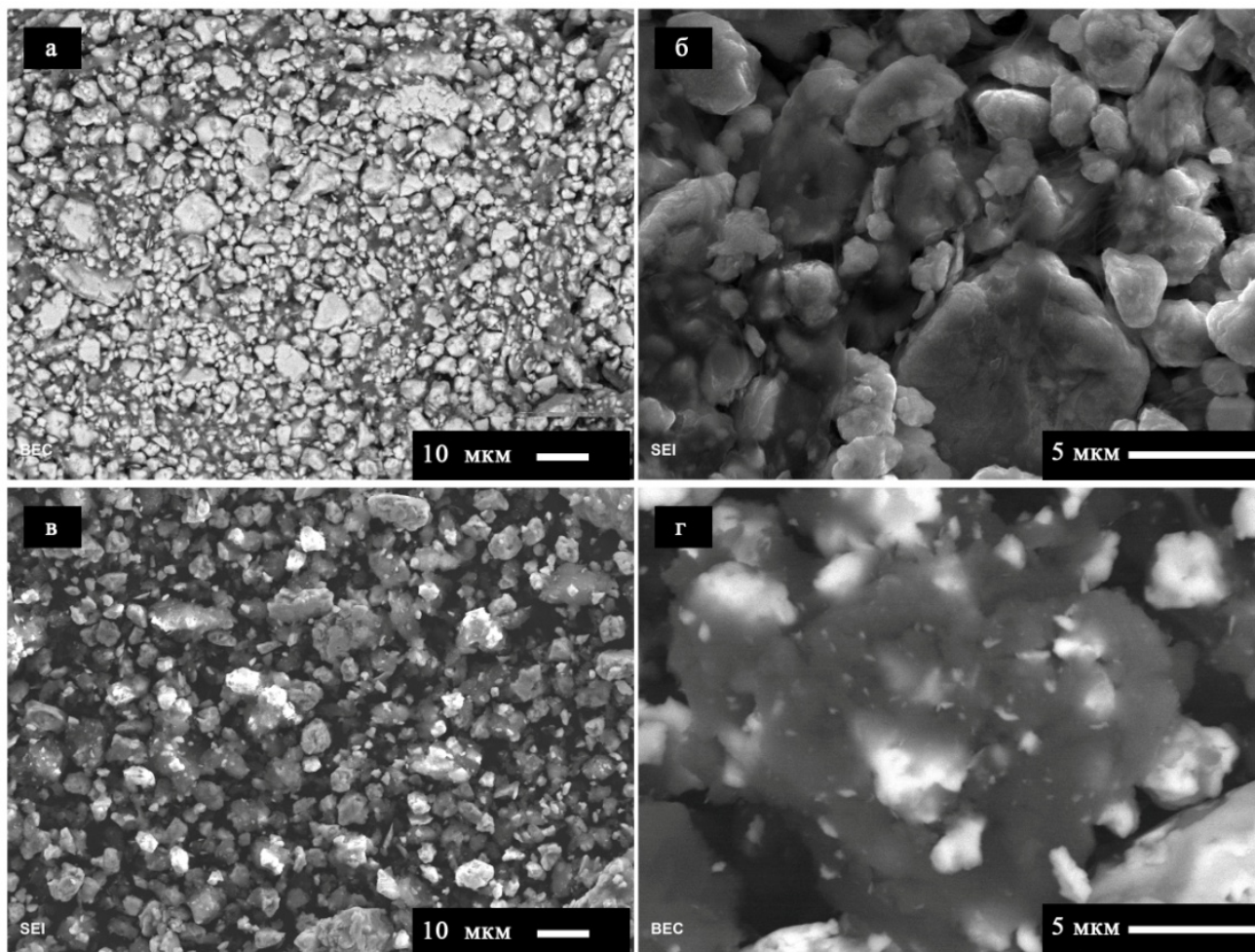


Рисунок 94 – Фотографии частиц интерметаллического соединения TiFe с нанесенным на него полимером: ПТФЕ (а) и (б); ПММА (в) и (г)

8.2 Термический анализ порошков интерметаллического соединения TiFe с нанесённым защитным покрытием

Для выяснения термической устойчивости полимерного покрытия был проведен термический анализ полученных порошкообразных образцов. С этой целью в калориметре проводили нагрев как чистого полимера, так и интерметаллического соединения TiFe с полимерным покрытием. Результаты исследований представлены на рисунках 95 и 96.

Для чистого ПММА на кривой нагрева (Рис. 95) можно видеть «ступеньку» (смещение базовой линии), связанную с температурой стеклования ПММА в районе 95 °С, что согласуется с литературными данными [283]. Также виден скачок эндотермы в температурном интервале 317-450 °С с максимумом при 374,4 °С, что связано с окислительными и деградационными процессами в полимере [284].

Для смеси TiFe/ПММА температура стеклования на ДСК кривой не проявляется и интенсивность эффекта от деградационного процесса ПММА уменьшается, что связано с небольшой концентрацией ПММА в смеси TiFe/ПММА. Также видно смещение начала

температуры деградации ПММА в интервал более низких температур (интервал 300-400 °С с максимумом при 352 °С), что может быть связано с влиянием МА обработки на ПММА в процессе перемешивания полимера с порошком TiFe в планетарном активаторе.

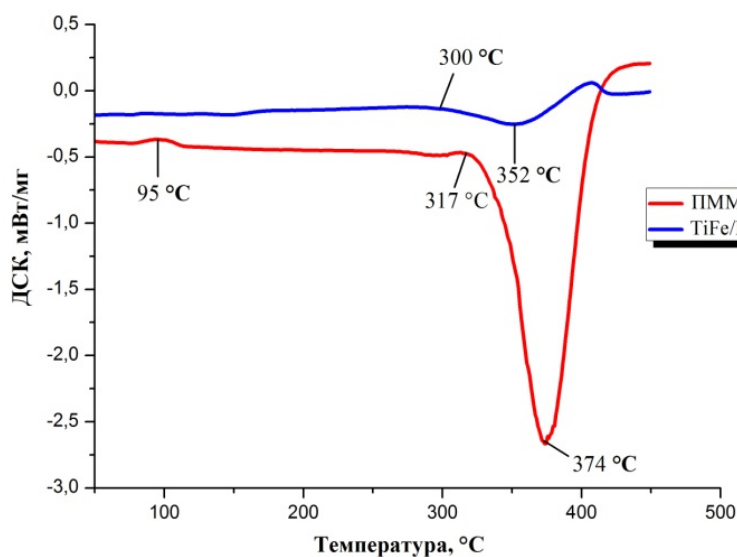


Рисунок 95 – ДСК кривые нагрева образцов чистого полиметилметакрилата (ПММА) и металлополимерного порошка ИМС TiFe (покрытого ПММА)

На кривой нагрева чистого ПТФЭ (Рис. 96) наблюдается эндотермический эффект в температурном интервале 320-350 °С с пиком при 342,7 °С, обусловленный плавлением полимера [285]. Для смеси TiFe/ПТФЭ интенсивность эндотермического пика плавления ПТФЭ значительно уменьшается по той же причине, что и в случае ПММА/TiFe (малая концентрация полимера). Также нужно отметить отсутствие каких-либо деградационных и других явлений ПТФЭ в температурном интервале 25-300 °С.

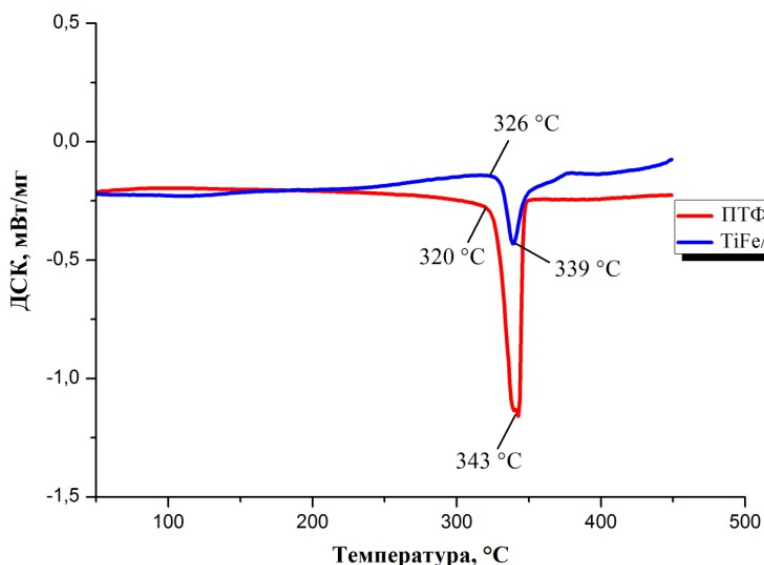


Рисунок 96 – ДСК кривые нагрева образцов чистого ПТФЭ и металлополимерного порошка ИМС TiFe (покрытого ПТФЭ)

Из ДСК анализа можно заключить, что металлополимерные порошки смогут выдержать процедуру активации, описанную в работах [278, 239-243] (однократный нагрев до 300 °С в атмосфере водорода) для наноструктурированных сплавов на основе интерметаллического соединения TiFe.

8.3 Тесты на окисление порошков интерметаллического соединения TiFe с нанесённым защитным покрытием

Результаты термогравиметрического (ТГ) анализа порошка интерметаллического соединения TiFe, чистых полимеров ПММА, ПТФЭ и смесей TiFe/ПТФЭ, TiFe/ПММА представлены на рисунках 97-99.

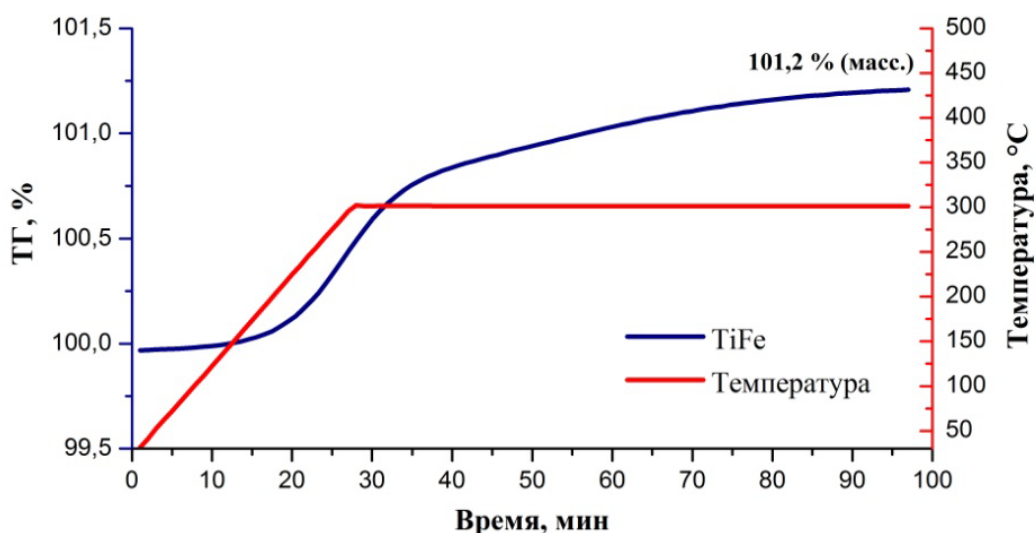


Рисунок 97 – ТГ-кривая интерметаллического соединения TiFe (атмосфера: воздух)

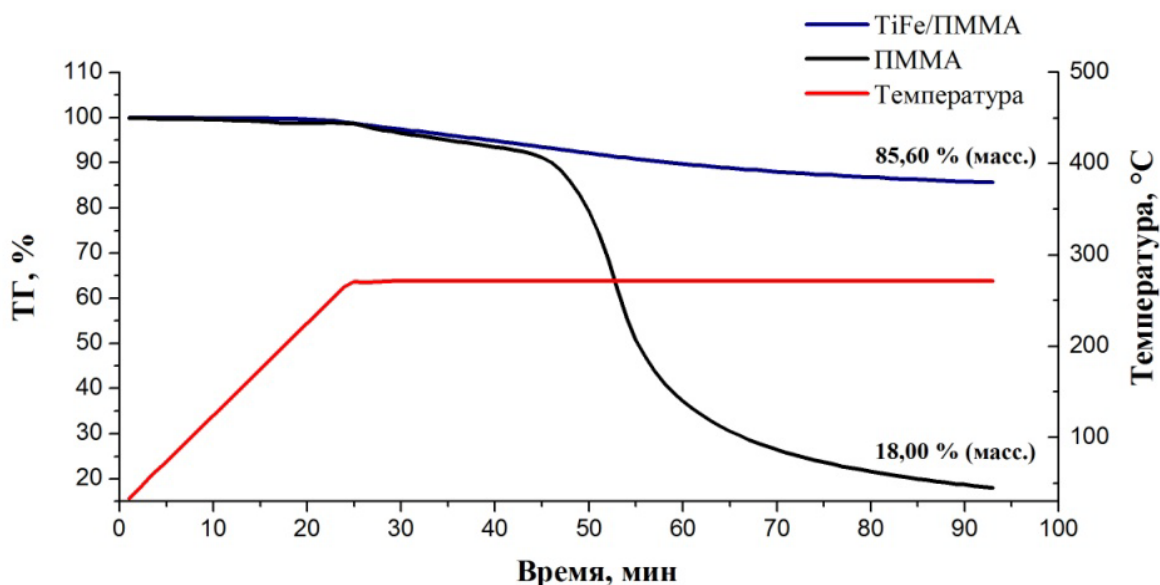


Рисунок 98 – ТГ-кривые: чистого порошка ПММА; металлополимерного порошка TiFe/ПММА

Можно видеть, что масса образца TiFe при нагреве выше 175 °С начинает заметно расти и продолжает увеличиваться при часовой выдержке при температуре 300 °С (Рис. 96), суммарно на 1,2 масс %, что объясняется процессом окисления.

ТГ-кривые чистого порошка ПММА и металлополимерного порошка TiFe/ПММА в координатных зависимостях масса-температура-время с выдержкой 60 минут при температуре 270 °С представлены на рисунке 97.

Можно видеть, что после 20 минут выдержки при 270 °С начинается сильное падение массы ПММА, которое к 60 минутам выдержки составляет около 80 % (масс.) от исходной. Наблюдаемое падение массы связано с термоокислительной деструкцией ПММА, тогда как по данным ДСК (Рис. 95) начало пика деградации полимера в атмосфере аргона начинается только в районе 300 °С. Похожее поведение ПММА наблюдалось в работе [286], где изучали деградационные процессы в различных атмосферах. Металлополимерный порошок TiFe/ПММА деградирует на 15 % (масс.) при 270 °С, в течении 60 минут выдержки данное количество потерянной массы практически соответствует количеству полимера в порошке TiFe/ПММА. Уменьшение массы образца TiFe/ПММА свидетельствует об отсутствии окисления. Таким образом, ПММА возможно использовать в качестве защитного покрытия на ИМС TiFe при небольших температурах.

ТГ-кривые смесей чистого порошка ПТФЭ и металлополимерного порошка TiFe/ПТФЭ в координатных зависимостях масса-температура-время с выдержкой при температуре 300 °С представлены на рисунке 97.

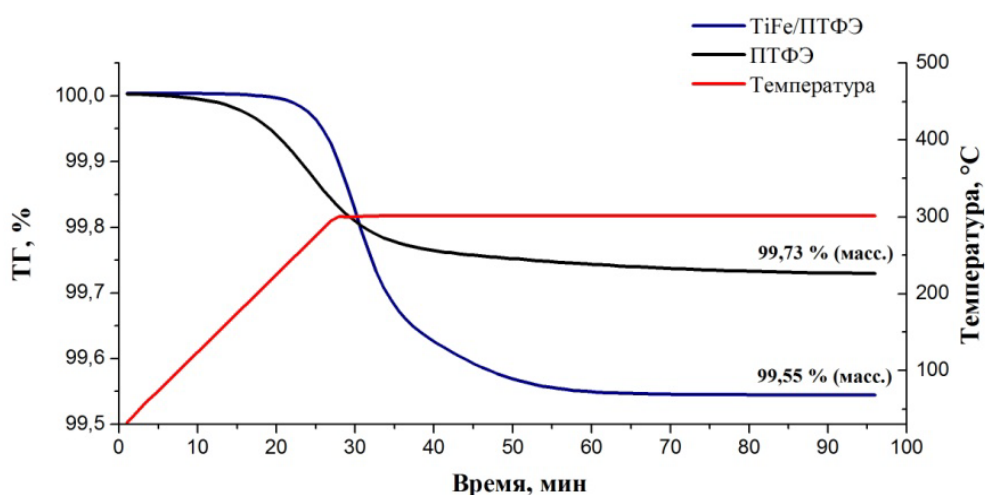


Рисунок 99 – ТГ-кривые: чистого порошка ПТФЭ и металлополимерного порошка TiFe/ПТФЭ

Из приведенных графиков видно, что при нагреве и последующей выдержке при 300 °С наблюдается незначительное уменьшение массы. Это может свидетельствовать о том, что процессы окисления не происходят. Небольшая потеря массы 0,5–0,3 % (масс.) может быть связана с испарениями влаги. Результаты термического и гравиметрического анализа,

полученные при измерениях в атмосфере аргона и воздуха свидетельствует о возможности применения ПТФЭ в качестве защитного покрытия на ИМС TiFe при температурах до 300 °С.

Изотермы «давление – состав» абсорбции и десорбции при температуре 22 °С металлополимерного порошка TiFe/ПТФЭ представлены на рисунке 100. По сравнению с чистым МХС порошком TiFe максимальная водородсорбционная ёмкость металлополимерного порошка немного меньше и составляет около 0,9 масс.%. На давление плато абсорбции и десорбции водорода полимер не повлиял, оно практически полностью совпадает с давлением плато МХС TiFe, не покрытого полимером.

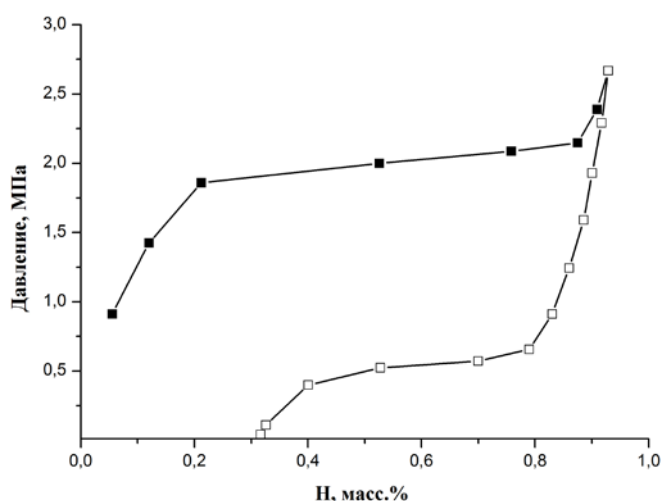


Рисунок 100 – Изотермы «давление – состав» (при температуре 22 °С) нанокристаллического порошка ИМС TiFe, покрытого полимером. Абсорбция (черные символы), десорбция (белые)

Заключение по главе 8

Разработан метод нанесения покрытия из полиметилметакрилата (ПММА) и политетрафторэтилена (ПТФЭ) на поверхность порошков ИМС TiFe с применением механоактивационного метода.

Исследовано влияние температуры в атмосферах аргона и воздуха на ИМС TiFe с защитным полимерным покрытием. Максимальная температура, при которой возможна эксплуатация металлополимерных порошков без нарушения защитного покрытия, составила 300 °С. Потеря массы для металлополимерного порошка TiFe/ПММА при нагреве до 270 °С и часовой выдержке составила 15 % (масс.), для TiFe/ПТФЭ при нагреве до 300 °С и часовой выдержке потеря массы составила 0,5 % (масс.).

Показана возможность использования ПММА и ПТФЭ в качестве термоустойчивых защитных покрытий, способных предотвратить окисление активной поверхности металлов и выдержать температуры, необходимые для активации ИМС TiFe, а также способных свободно пропускать водород.

9.1 Анализ структуры композитных мембран

Для проведения экспериментов были выбраны ИМС TiFe и LaNi₅ (Hy-Store), изготовленные традиционными металлургическими методами (высокотемпературными переплавами). Дифрактограммы данных ИМС представлены на рисунках 101 и 102.

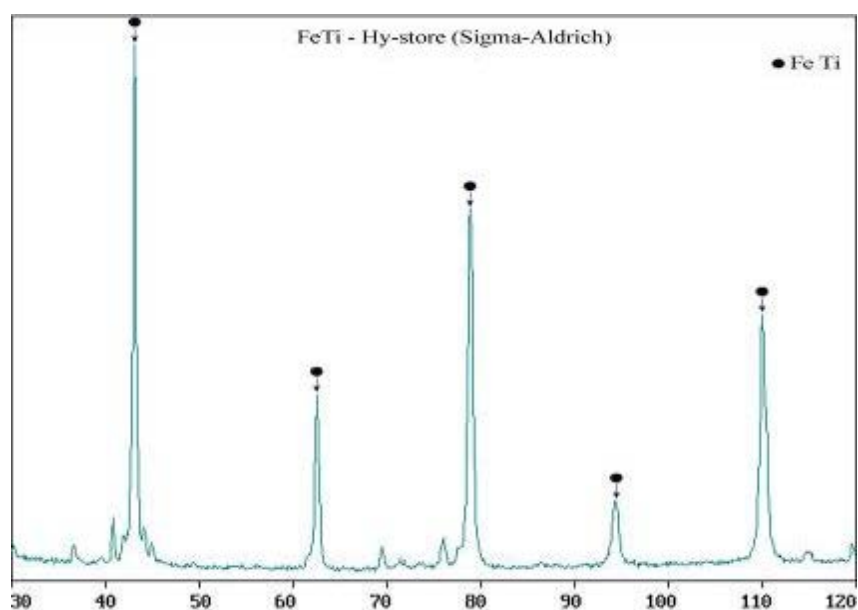


Рисунок 101 – Дифрактограмма ИМС TiFe

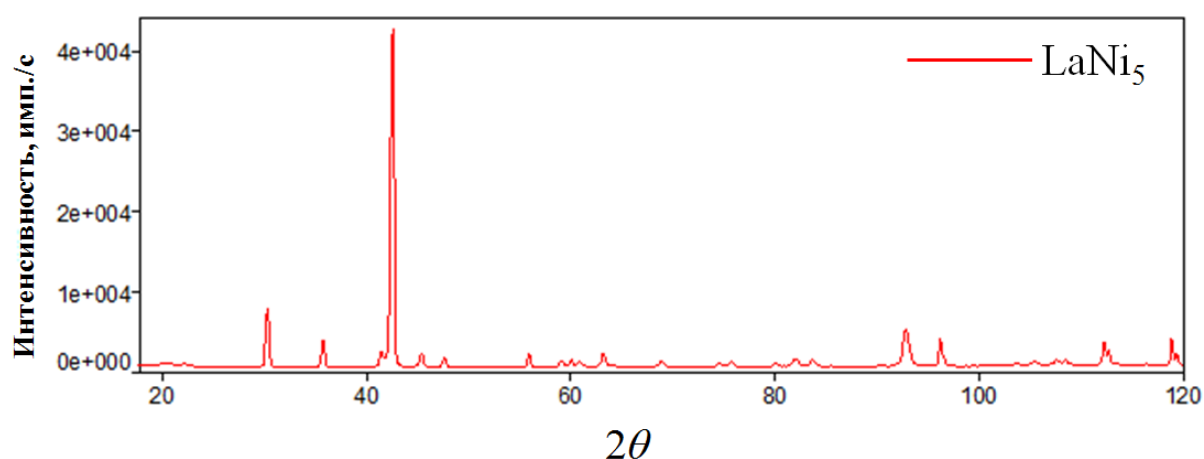


Рисунок 102 – Дифрактограмма ИМС LaNi₅

Для получения мембран, равномерных по толщине и плотности, необходимо чтобы размер частиц наполнителя в среднем был 10-15 мкм. При проведении механообработки было определено оптимальное время обработки сплавов TiFe и LaNi₅ – 10 минут (МА обработка – 10 мин), когда достигается нужная дисперсность металлических частиц.

С помощью лазерного анализатора размеров частиц было определено, что средний размер частиц после МА-10 мин составил 10-15 мкм для TiFe и 5-15 мкм для LaNi₅. На рисунках 103 (а) и 103 (б) представлены микрофотографии частиц порошков TiFe и LaNi₅ после МА обработки – 10 мин, соответственно. На рисунках 104 (а) и 104 (б) представлены результаты анализа размеров частиц порошков TiFe и LaNi₅ после МА обработки – 10 мин, соответственно.

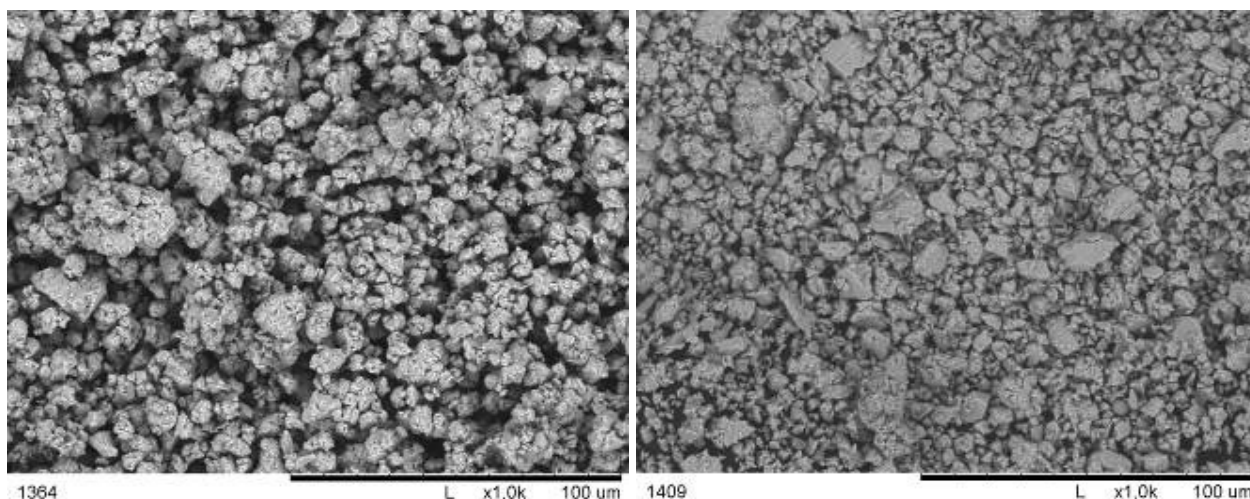


Рисунок 103 – Микрофотография частиц порошка TiFe после МА обработки – 10 мин.

Увеличение x1000 (а), Микрофотография частиц порошка LaNi₅ после МА обработки – 10 мин.

Увеличение x1000 (б)

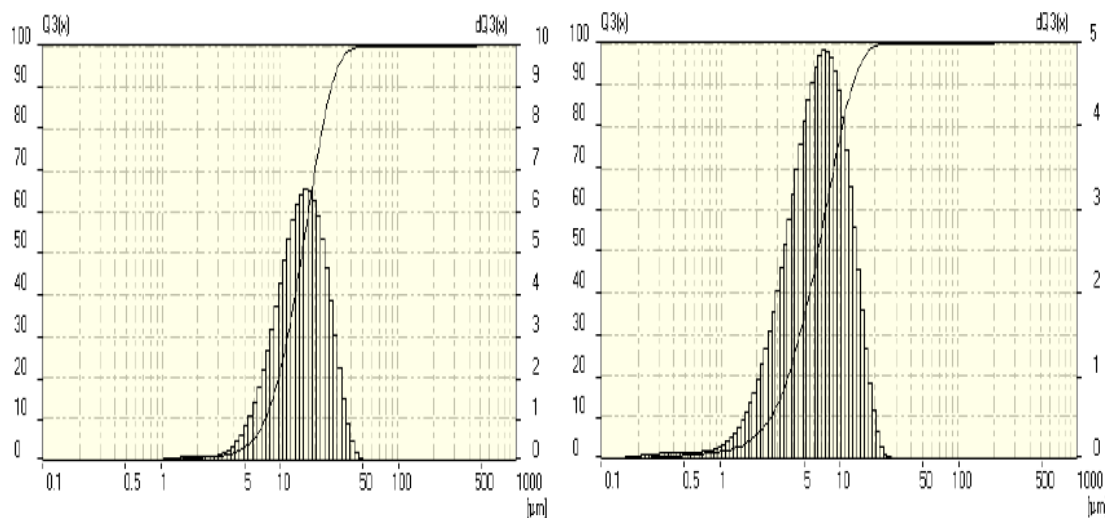


Рисунок 104 – График распределения частиц TiFe по размерам после МА обработки – 10 мин

(а), график распределения частиц LaNi₅ по размерам после МА обработки – 10 мин (б)

Далее приводятся микрофотографии металлополимерных порошков с разной концентрацией наполнителя откуда видно, что в процессе механообработки достигается равномерное покрытие полимером (даже при малой концентрации полимера) частиц TiFe и LaNi₅.

Микрофотографии металлополимерных порошков смеси TiFe и ПТФЭ с разной концентрацией наполнителя приведены на рисунках 105, 106.

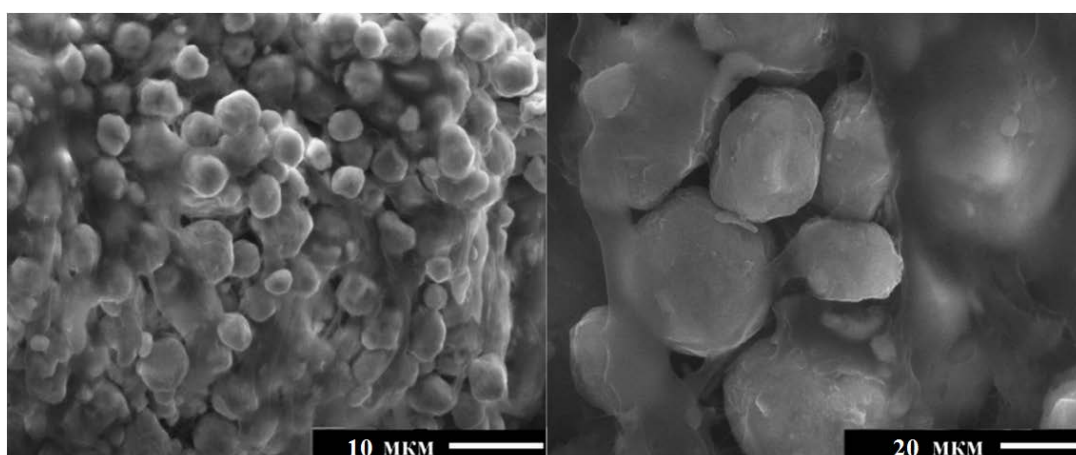


Рисунок 105 – Микрофотографии частиц ИМС TiFe с нанесенным на него полимером ПТФЭ (30 масс.%)

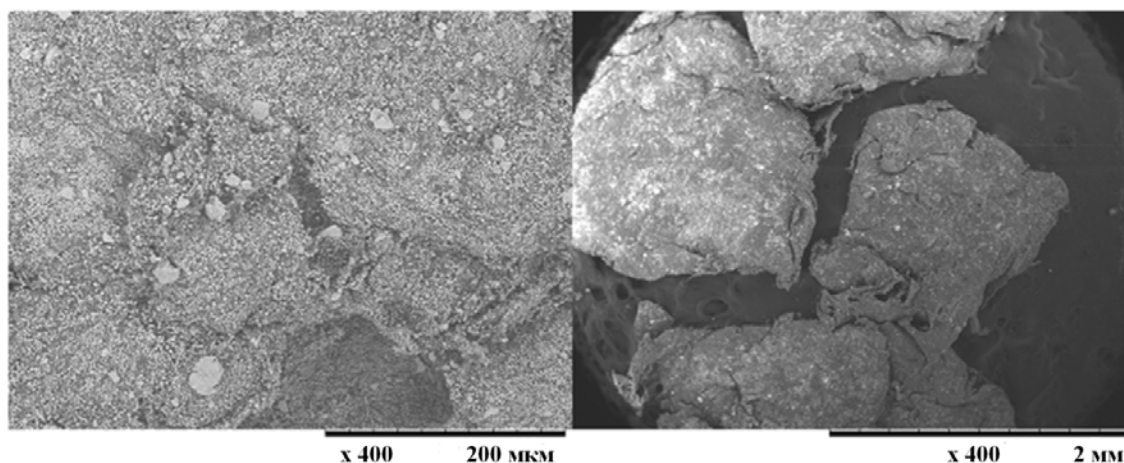


Рисунок 106 – Микрофотографии частиц ИМС TiFe с полимером ПТФЭ (50 масс.%)

Микрофотографии металлополимерных порошков смеси LaNi₅ и ПТФЭ с разной концентрацией наполнителя приведены на рисунках 107, 108.

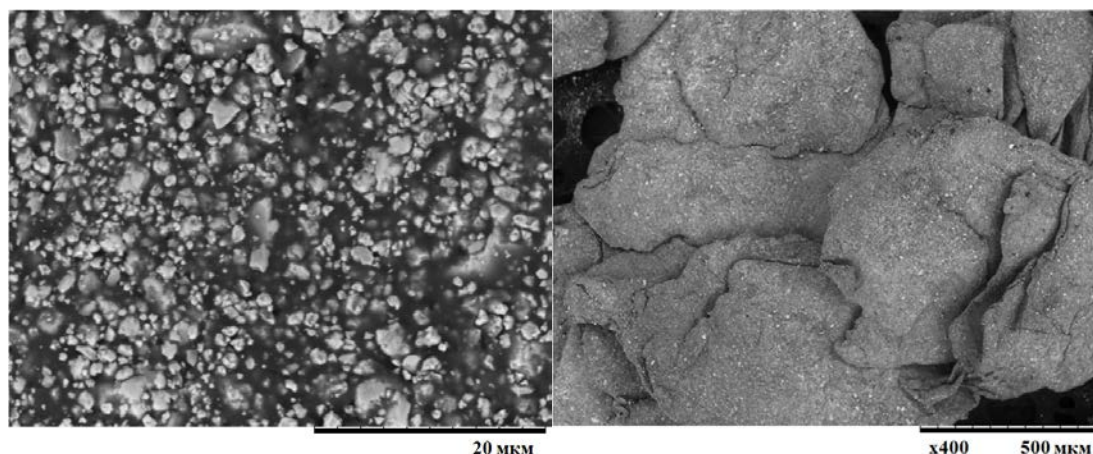


Рисунок 107 – Микрофотографии частиц ИМС LaNi₅ с полимером ПТФЭ (30 масс.%)

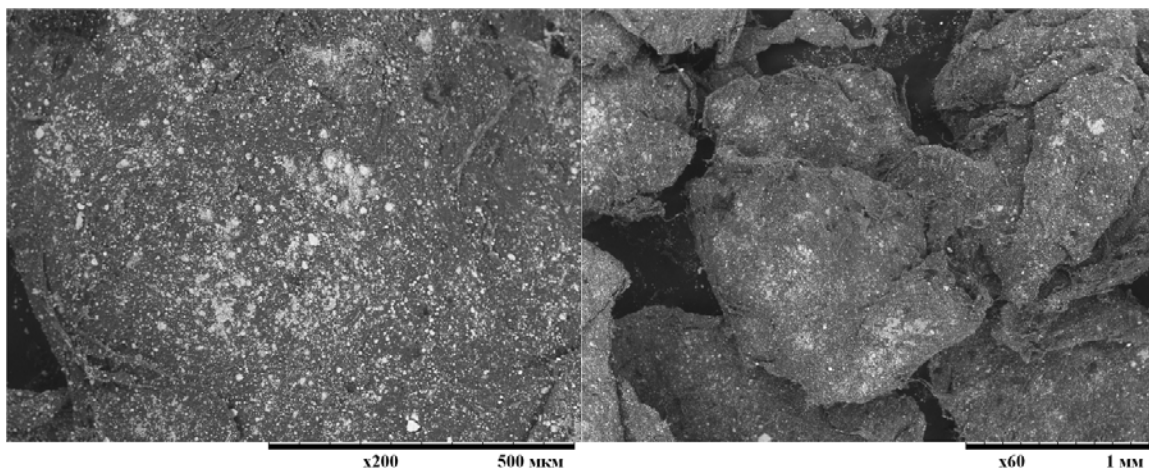


Рисунок 108 – Микрофотографии частиц ИМС LaNi_5 с нанесенным полимерным покрытием на основе ПТФЭ (50 масс.%)

Микрофотографии металлополимерных порошков смеси LaNi_5 и ПЭ с разной концентрацией наполнителя приведены на рисунках 109, 110.

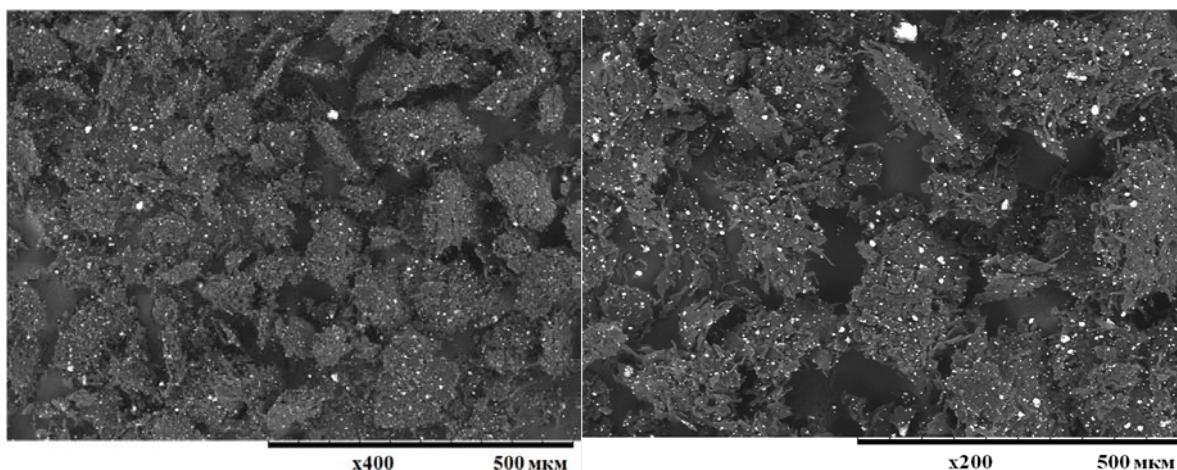


Рисунок 109 – Микрофотографии частиц ИМС LaNi_5 с нанесенным на него полимером ПЭ (30 масс.%)

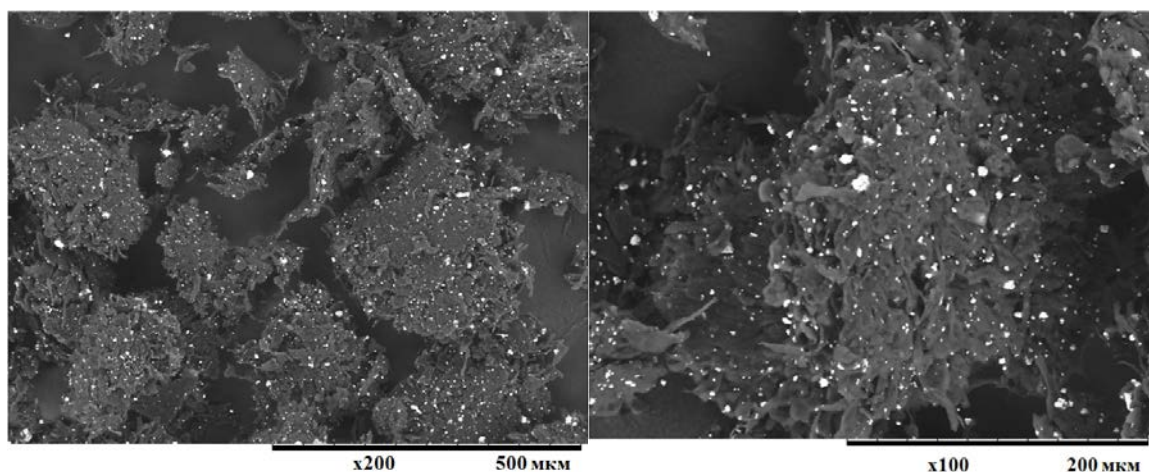


Рисунок 110 – Микрофотографии частиц ИМС LaNi_5 с нанесенным на него полимером ПЭ (50 масс.%)

Микрофотографии поперечного сечения полученных мембран представлены на рисунках 111-113. Можно отметить, что увеличение концентрации полимера позволило получить мембраны без пор и равномерными по толщине и плотности, что, в конечном итоге, положительно сказывается на селективности мембран (избирательной газопроницаемости).

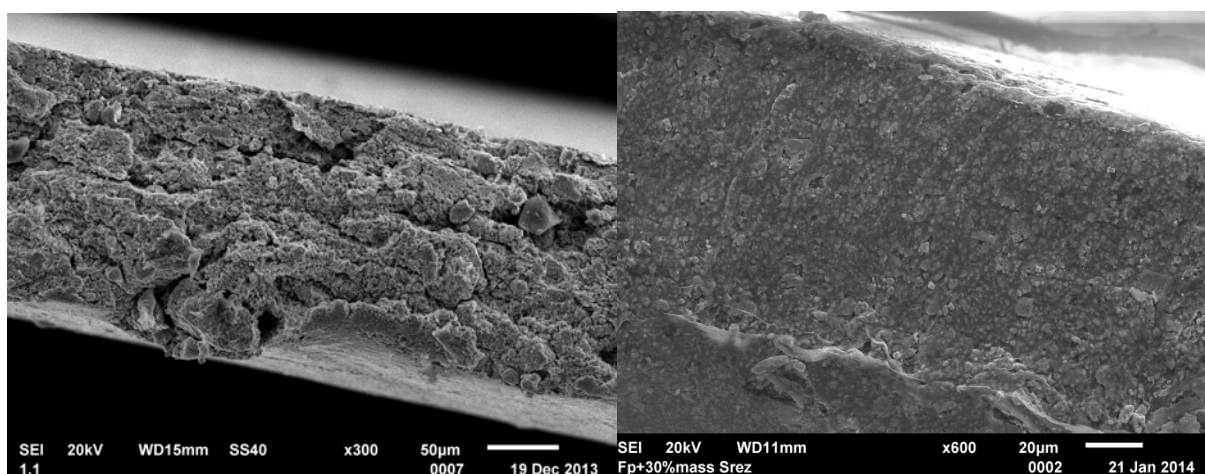


Рисунок 111 – Микрофотографии поперечного сечения композитных металлополимерных мембран на основе ИМС TiFe и полимера – ПТФЭ после МА обработки и прессования: а) 30 масс.%, б) 50 масс.%

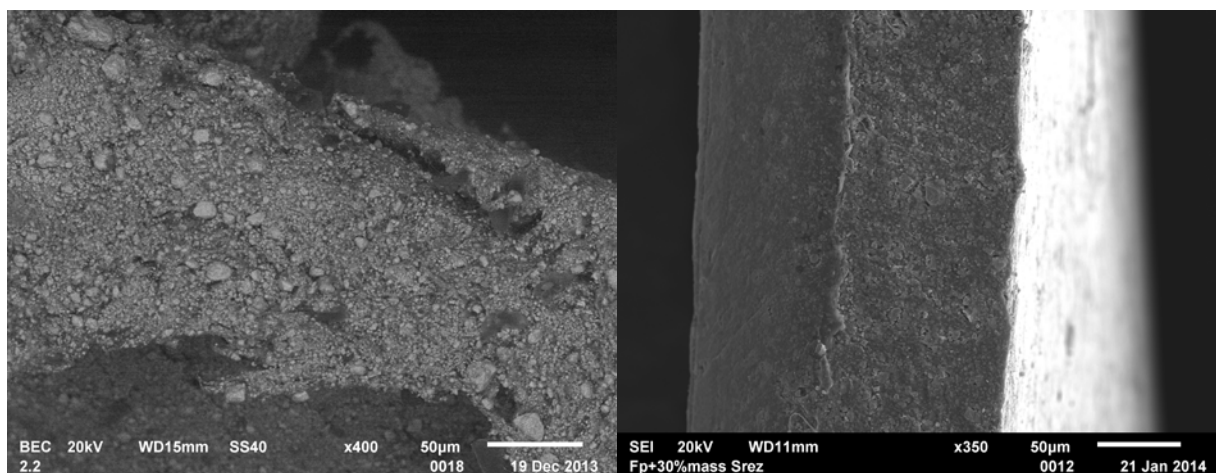


Рисунок 112 – Микрофотографии поперечного сечения композитных металлополимерных мембран на основе ИМС LaNi₅ и полимера – ПТФЭ после МА обработки и прессования: а) 30 масс.%, б) 50 масс.%

На рисунках 114, 115 представлены результаты рентгеноструктурного анализа чистых полимерных мембран.

Результаты рентгеноструктурного анализа композитных металлополимерных мембран ПТФЭ/TiFe, ПЭ/LaNi₅ с концентрацией наполнителя 50 % масс. представлены на рисунках 116, 117, а ПТФЭ/LaNi₅ с концентрацией наполнителя 70 % масс. на рисунке 118.

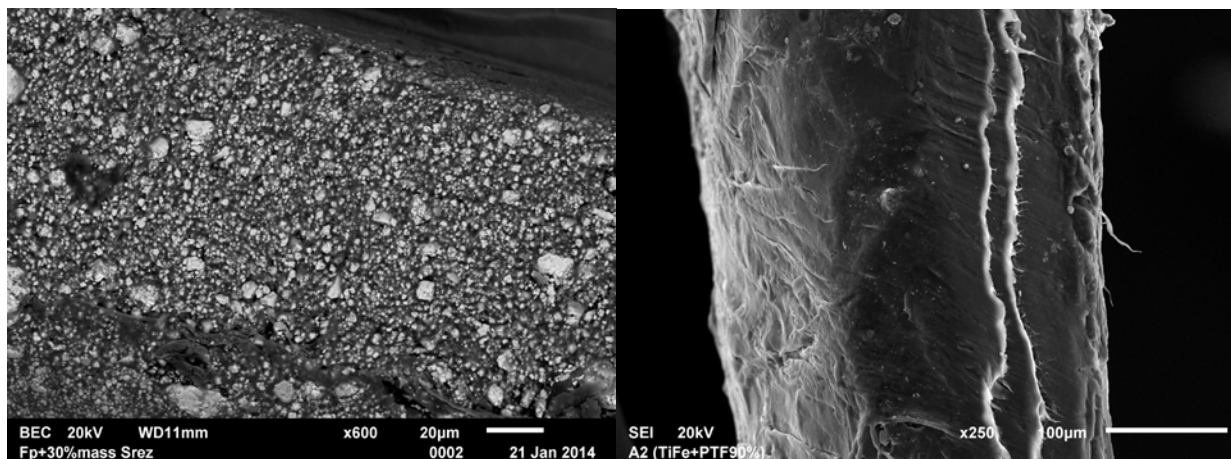


Рисунок 113 – Микрофотографии поперечного сечения композитных металлополимерных мембран на основе ИМС LaNi_5 и полимера – ПЭ после МА обработки и прессования: а) 30 масс.%, б) 50 масс.%

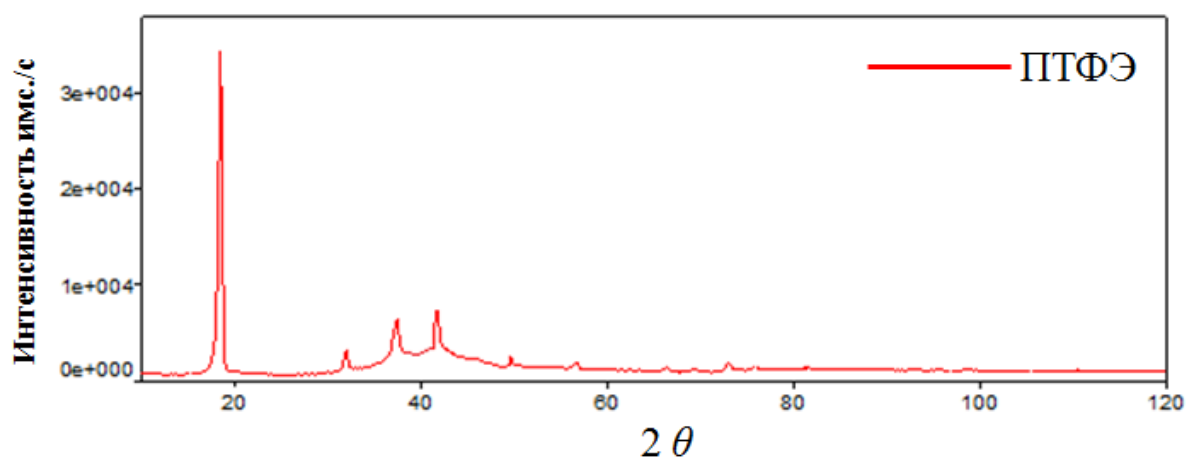


Рисунок 114 – Дифрактограмма мембраны из ПТФЭ

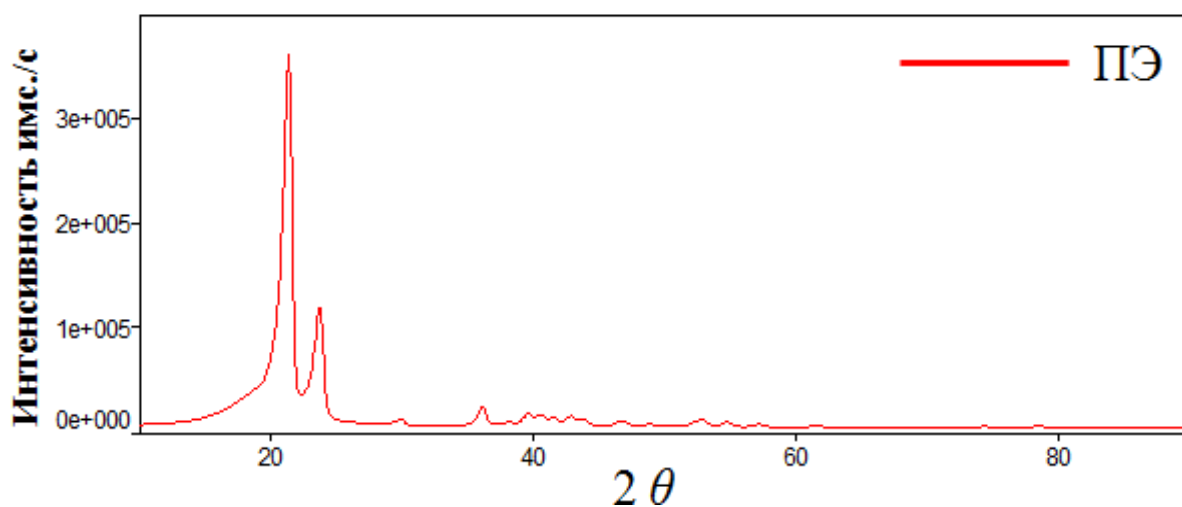


Рисунок 115 – Дифрактограмма мембраны из ПЭ

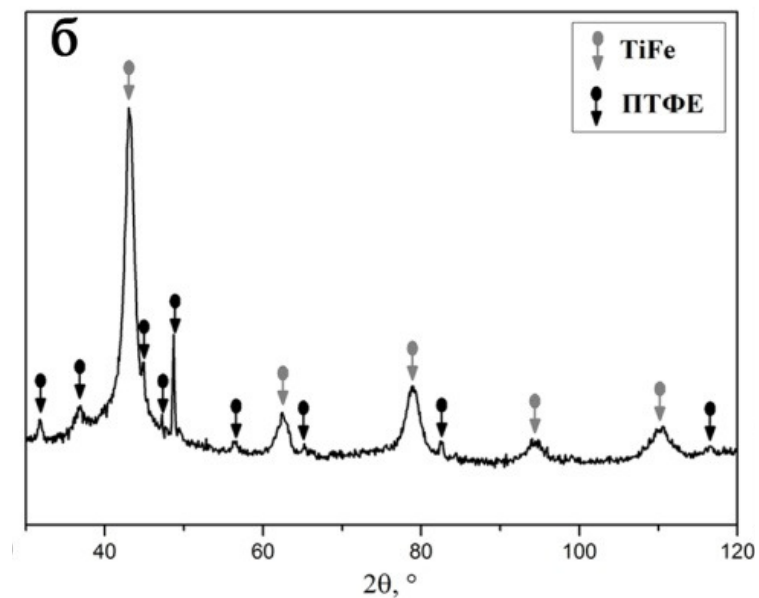


Рисунок 116 – Дифрактограмма мембраны на основе ИМС TiFe и ПТФЭ с концентрацией наполнителя 50 % масс

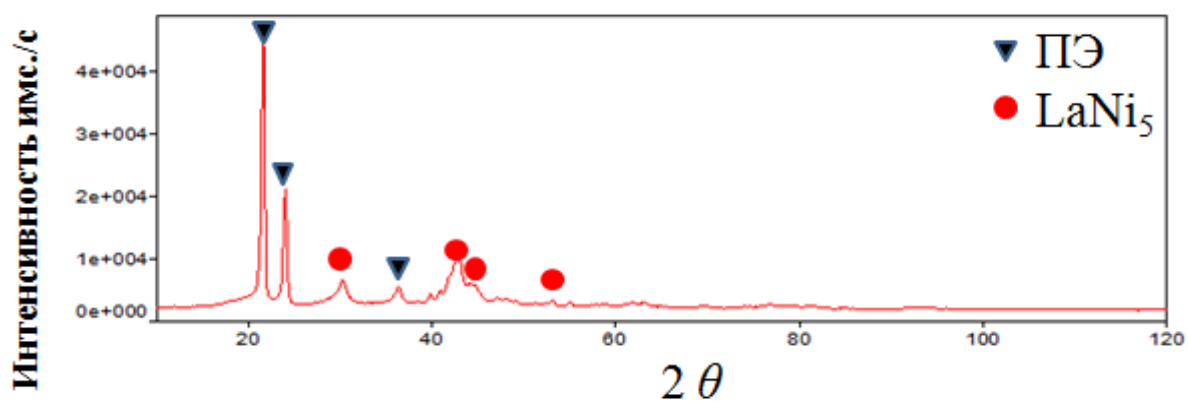


Рисунок 117 – Дифрактограмма мембраны на основе ИМС LaNi₅ и ПЭ с концентрацией наполнителя 50 % масс

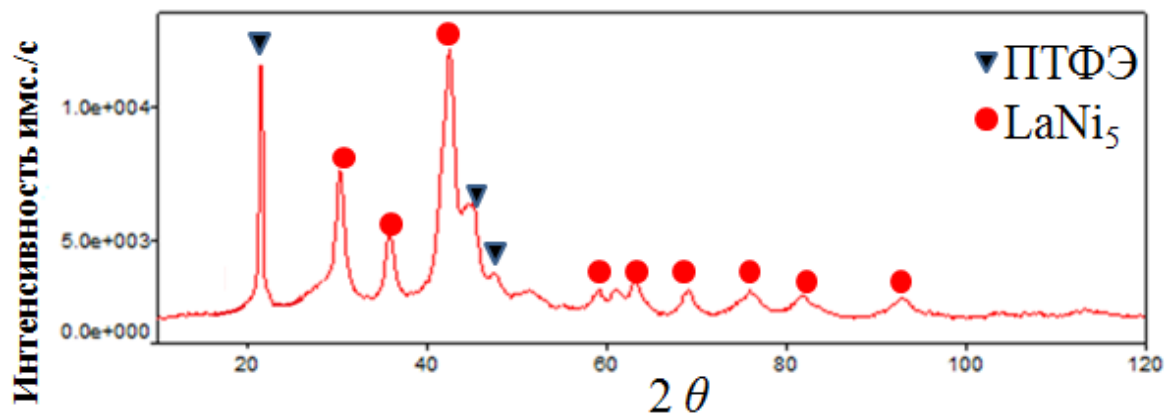


Рисунок 118 – Дифрактограмма мембраны на основе ИМС LaNi₅ и ПТФЭ с концентрацией наполнителя 70 % масс

На основе дифракционного рентгеноструктурного анализа металлополимерных мембран можно сделать вывод о том, что использование метода механической активации (МА) для нанесения полимерных покрытий на частицы интерметаллических соединений (ИМС) практически не влияет на изменение фазового состава ИМС, что является благоприятным фактором при взаимодействии с водородом. Вместе с тем, МА обработка порошка ИМС продолжительностью 10 минут способствует измельчению тонкой структуры ИМС, что, в дальнейшем может положительно повлиять на кинетику взаимодействия с водородом.

Разницу в интенсивностях дифракционных рефлексов (интегральной высоте пиков) на дифрактограммах, полученных при съёмке металлополимерных мембран с концентрацией 50 % масс. наполнителя (ИМС) и с концентрацией 70 % масс. наполнителя (ИМС), можно объяснить увеличением массы наполнителя (ИМС). Т.е. чем больше наполнителя (ИМС) и меньше полимера, тем больше интегральная интенсивность дифракционных рефлексов от фазы наполнителя, по сравнению с интегральной интенсивностью рефлексов от полимера.

9.2 Изучение процессов при нагреве и окисление

Для выяснения термической устойчивости полимерного покрытия был проведен термический анализ полученных образцов. С этой целью в калориметре проводили нагрев как чистых полимерных мембран, так и металлополимерных мембран на основе ИМС и полимеров.

На кривой нагрева чистой мембраны из ПТФЭ (Рис. 119) наблюдается эндотермический эффект в температурном интервале 320-350 °С с пиком при 343 °С, обусловленный плавлением полимера [150]. Для металлополимерной мембраны на основе ИМС TiFe и ПТФЭ с концентрацией наполнителя 50 %масс. интенсивность эндотермического пика плавления ПТФЭ значительно уменьшается.

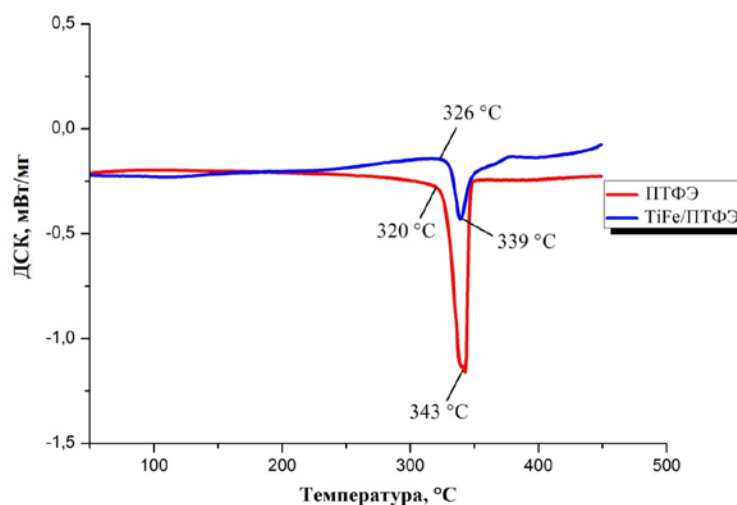


Рисунок 119 – Данные дифференциальной сканирующей калориметрии, при нагреве образцов мембран из чистого ПТФЭ и металлополимерных мембран на основе ИМС TiFe и ПТФЭ с концентрацией наполнителя 50 %масс.

Можно заключить, что металлополимерная мембрана на основе ИМС TiFe и ПТФЭ стабильна до температуры 300 °С. В интервале температур 25-300 °С не наблюдается выраженных тепловых эффектов, связанных с возможными деградационными и другими явлениями ПТФЭ. Также нужно отметить, что на кривой нет никаких пиков, связанных с химическим взаимодействием компонентов.

На основе результатов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) можно заключить, что металлополимерная мембрана сможет выдержать процедуру активации взаимодействия с водородом, описанную в работах [151, 152, 155-157] (однократный нагрев до 300 °С в атмосфере водорода) для наноструктурированных сплавов на основе ИМС TiFe. А также, что эти мембраны могут работать в интервале температур до 300 °С.

Для выяснения термической устойчивости полимерного покрытия из ПЭ был проведен термический анализ чистой мембраны из ПЭ и металлополимерной мембраны на основе ИМС LaNi₅ и ПЭ ПТФЭ с концентрацией наполнителя 50 %масс. Результаты исследований представлены на рисунке 120.

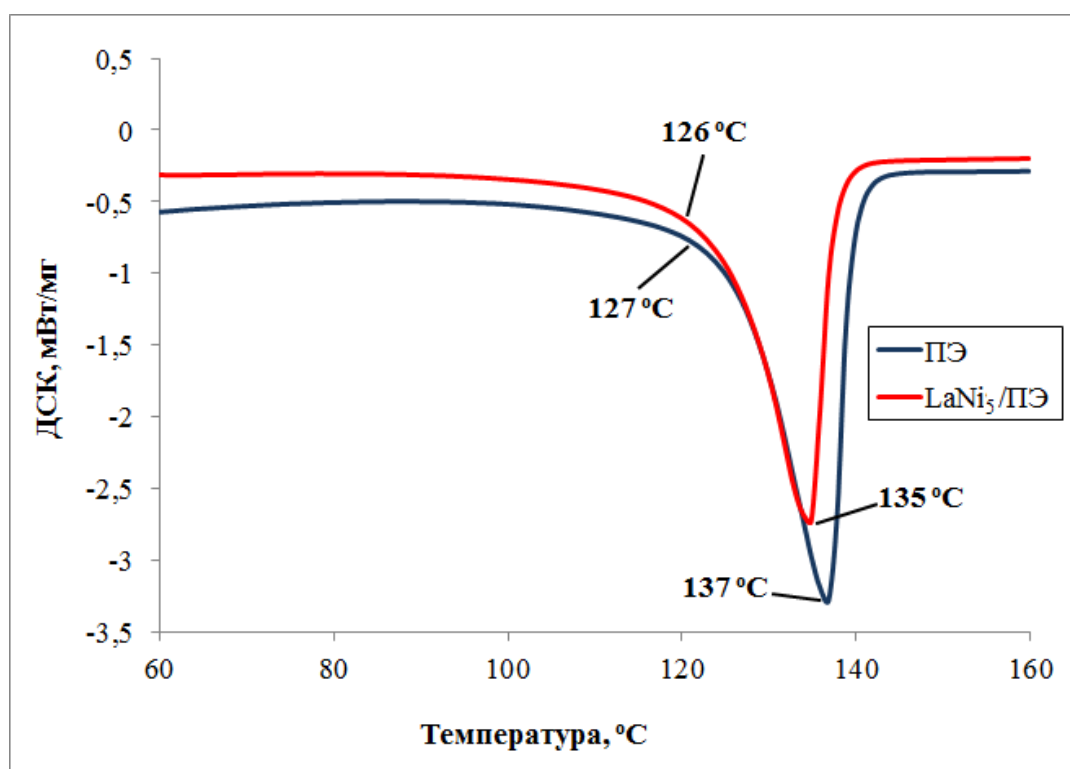


Рисунок 120 – Данные дифференциальной сканирующей калориметрии при нагреве образцов мембран из чистого ПЭ и металлополимерной мембраны на основе ИМС LaNi₅ и ПЭ с концентрацией наполнителя 50 %масс.

Установлено, что металлополимерная мембрана на основе ИМС LaNi₅ и ПЭ стабильна до температуры 120 °С. В интервале температур 25-120 °С не наблюдается выраженных тепловых эффектов, связанных с возможными деградационными и другими явлениями ПЭ. Так

же нужно отметить, что на кривой нет никаких пиков, связанных с химическим взаимодействием компонентов.

Из ДСК понятно, что эти мембраны могут работать в интервале температур до 120 °С.

Уменьшение площади пиков для металлополимерных образцов может быть связано с уменьшением массовой доли полимера в образце.

Одним из необходимых качеств таких металлополимерных материалов является устойчивость к действию примесных газов при очистке водорода. Особенно это важно для TiFe поскольку он, как известно из литературы подвергается пассивации поверхности примесными газами [122] и перестает взаимодействовать с водородом. Окисление ИМС LaNi_5 не ухудшает активацию взаимодействия с водородом.

Результаты термогравиметрического анализа порошка интерметаллического соединения TiFe, чистого полимера ПТФЭ и смеси TiFe/ПТФЭ представлены на рисунках 121 и 122.

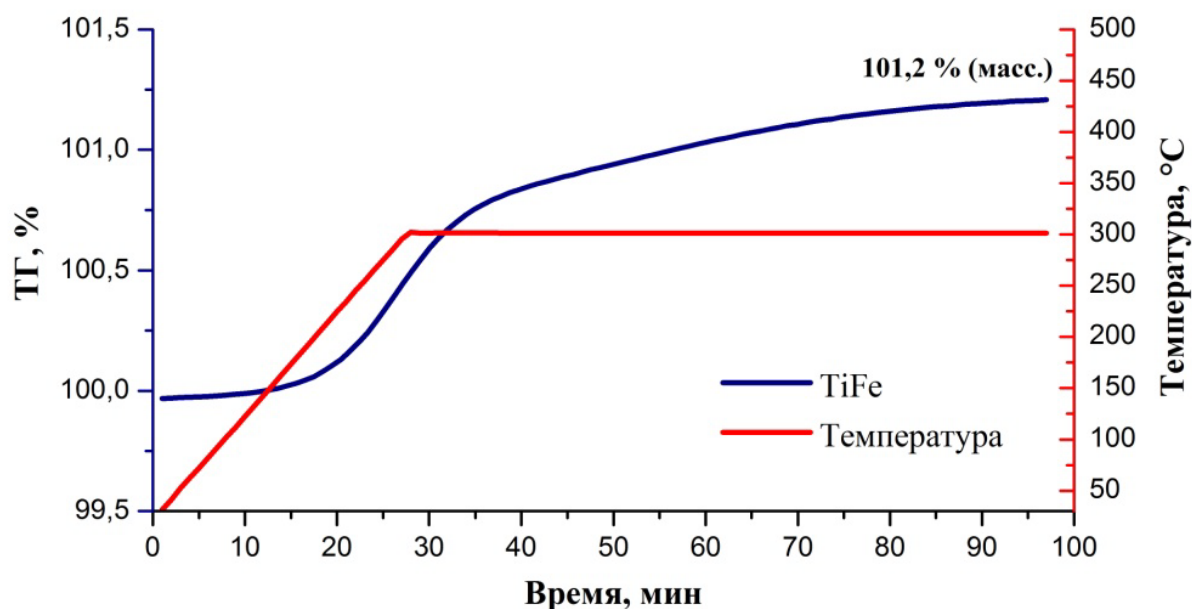


Рисунок 121 – Данные ТГ интерметаллического соединения TiFe (атмосфера: воздух)

Можно видеть, что масса образца TiFe при нагреве выше 175 °С начинает заметно расти и продолжает увеличиваться при часовой выдержке при температуре 300 °С, суммарно на 1,2 масс %, что объясняется процессом окисления.

ТГ-кривые смесей чистого порошка ПТФЭ и металлополимерного порошка TiFe/ПТФЭ в координатных зависимостях масса-температура-время с выдержкой при температуре 300 °С представлены на рисунке 122.

Из приведенных кривых можно видеть, что при нагреве и последующей выдержке при 300 °С наблюдается незначительное уменьшение массы. Это может свидетельствовать о том,

что процессы окисления не происходят. Небольшая потеря массы 0,5-0,3 % (масс.) может быть связана с испарениями влаги.

Результаты термического и гравиметрического анализа, полученные при измерениях в атмосфере аргона и воздуха свидетельствуют о возможности применения ПТФЭ в качестве матрицы для мембраны наполненной ИМС TiFe при температурах до 300 °С.

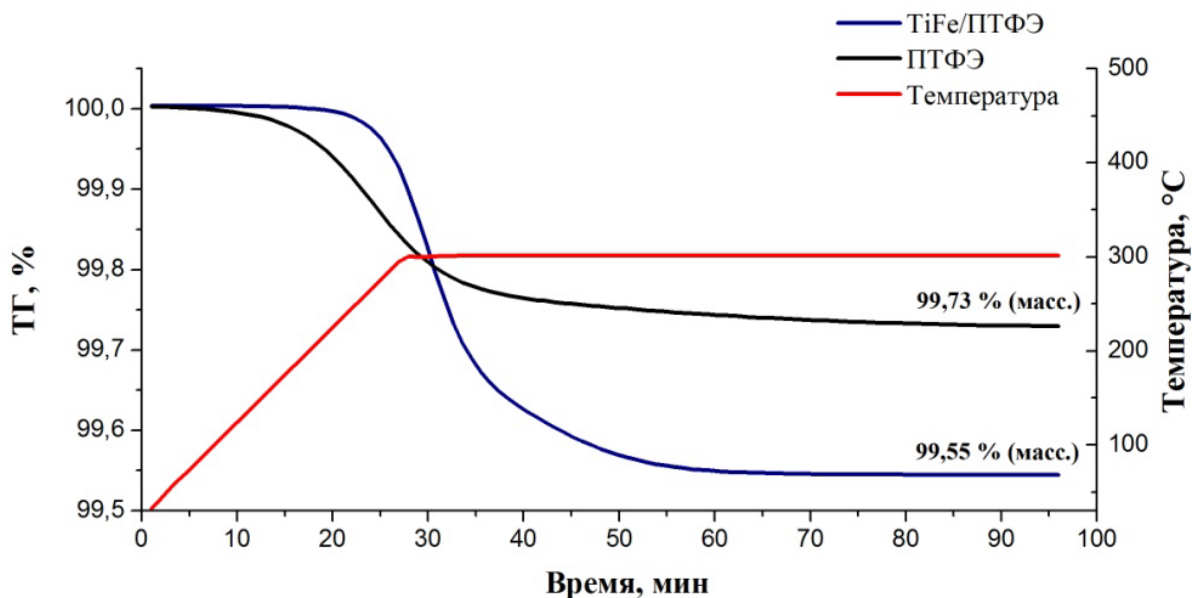


Рисунок 122 – Данные ТГ чистого порошка ПТФЭ и металлополимерного порошка TiFe/ПТФЭ

9.3 Измерение водородсорбционных свойств

Чтобы определить, проникает ли полимерный слой в мембранах для водорода и как он влияет на абсорбцию водорода интерметаллических соединений TiFe и LaNi₅, были проведены водородсорбционные измерения.

Для этого порошок TiFe был помещен в автоклав установки для прецизионных P-V-T измерений. После вакуумирования объема ячейки проводилась необходимая для взаимодействия с водородом процедура активации TiFe (однократный нагрев до 300 °С в атмосфере водорода). По полученным результатам в ходе эксперимента были построены изотермы «давление – состав» при температуре 22 °С (рисунок 123 – круглые символы), из которых можно видеть, что максимальная емкость абсорбированного водорода TiFe без защитного слоя ПТФЭ при давлении 3 МПа составляет 1,1 масс. %.

Для анализа влияния полимерного слоя на водородсорбционные свойства была испытана металлополимерная мембрана на основе ИМС TiFe и ПТФЭ с концентрацией наполнителя 30 % масс. Изотермы «давление – состав» абсорбции и десорбции при температуре 22 °С этой мембраны представлены на рисунке 123 (квадратные символы). По сравнению с емкостью чистого порошка ИМС TiFe максимальная водородсорбционная ёмкость металлополимерной

мембраны немного меньше и составляет около 0,9 масс.%. Снижение емкости абсорбируемого водорода может быть объяснено массовым содержанием полимера в образце, который сам по себе водород не накапливает. На давление плато абсорбции и десорбции водорода полимер не повлиял, оно практически полностью совпадает с давлением плато ИМС TiFe без полимера.

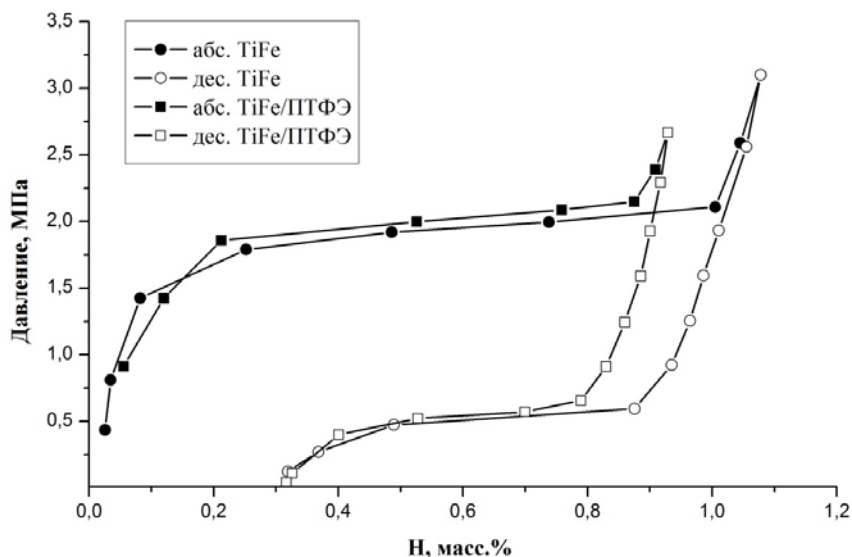


Рисунок 123 – Изотермы «давление – состав» (при температуре 22 °С) нанокристаллического порошка ИМС TiFe и металлополимерной мембраны на основе ИМС TiFe и ПТФЭ с концентрацией наполнителя 30 % масс. Абсорбция (черные символы), десорбция (белые)

Аналогичным образом были исследованы и металлополимерные мембраны на основе смеси ИМС LaNi_5 с ПТФЭ/ПЭ результаты которых представлены на рисунках 124, 125.

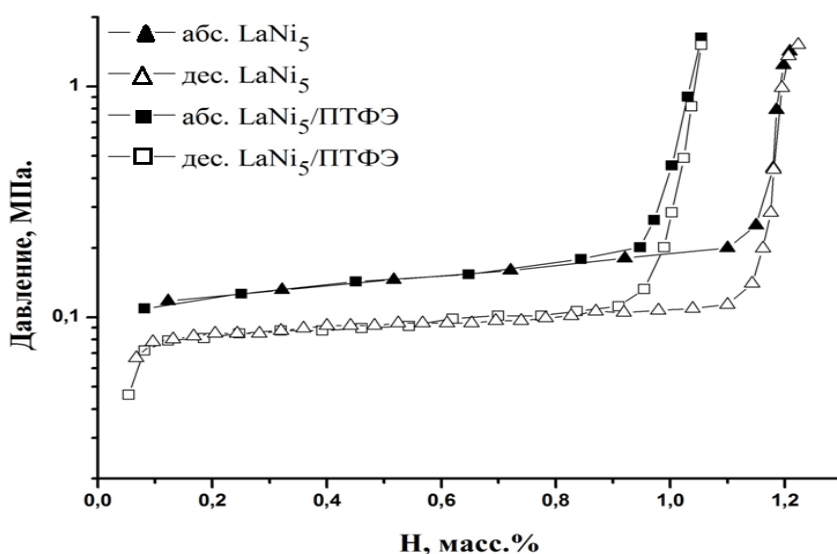


Рисунок 124 – Изотермы «давление – состав» (при температуре 22°С) нанокристаллического порошка ИМС LaNi_5 и металлополимерной мембраны на основе ИМС LaNi_5 и ПТФЭ с концентрацией наполнителя 30 % масс. Абсорбция (черные символы), десорбция (белые)

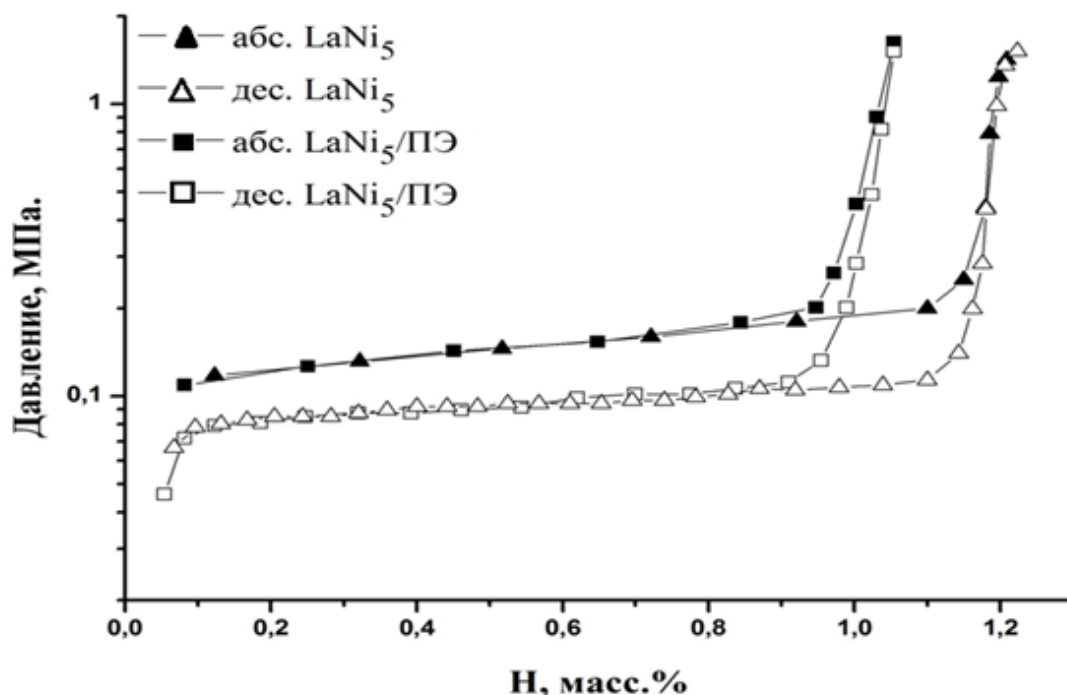


Рисунок 125 – Изотермы «давление – состав» (при температуре 22°C) нанокристаллического порошка ИМС LaNi_5 и металлополимерной мембраны на основе ИМС LaNi_5 и ПЭ с концентрацией наполнителя 30 % масс. Абсорбция (черные символы), десорбция (белые)

По сравнению с емкостью чистого порошка ИМС LaNi_5 максимальная водородсорбционная ёмкость металлополимерной мембраны на основе ИМС LaNi_5 и ПТФЭ/ПЭ немного меньше и составляет около 1 масс.%. Снижение емкости абсорбируемого водорода может быть объяснено массовым содержанием полимера в образце, который сам по себе водород не накапливает. На давление плато абсорбции и десорбции водорода полимер не повлиял, оно практически полностью совпадает с давлением плато ИМС LaNi_5 , не покрытого полимером.

9.4 Газотранспортные свойства полученных образцов

Для исследования газотранспортных характеристик композитных металлополимерных мембран были проведены измерения на барометрической установке «GKSS».

9.4.1 Проницаемость композитных металлополимерных мембран

Для определения коэффициента проницаемости экспериментальные данные о количестве газа, прошедшего через полимерную мембрану, пересчитывают на единичные значения толщины и площади образца, времени прохождения и давления используемого газа. На используемой барометрической установке этот процесс автоматический.

В таблицах 38, 39 представлены экспериментальные данные коэффициентов проницаемости газов через композитные металлополимерные мембраны на основе ИМС LaNi_5 и ПЭ/ и ПТФЭ с концентрацией наполнителя 10, 50 и 70 % масс. и чистых мембран.

Таблица 38 – Значения коэффициентов проницаемости газов через мембраны из ПЭ и металлополимерных мембран на основе этого полимера и металла LaNi_5 в зависимости от концентрации наполнителя

Мембраны	Массовая концентрация наполнителя, %	Проницаемость, баррер				
		H_2	O_2	N_2	CO_2	CH_4
ПЭ	0	5795	2134	729	2168	4696
ПЭ/ LaNi_5	10	2097	61	146	66	369
ПЭ/ LaNi_5	50	1444	18	49	27	78
ПЭ/ LaNi_5	70	13599	4393	4614	4920	6788

Таблица 39 – Значения коэффициентов проницаемости газов через мембраны из ПТФЭ и металлополимерных мембран на основе этого полимера и металла LaNi_5 в зависимости от концентрации наполнителя

Мембраны	Массовая концентрация наполнителя, %	Проницаемость, баррер				
		H_2	O_2	N_2	CO_2	CH_4
ПТФЭ	0	2387	147	208	150	298
ПТФЭ/ LaNi_5	10	2282	124	134	90	298
ПТФЭ/ LaNi_5	50	2822	86	86	90	217
ПТФЭ/ LaNi_5	70	49205	12791	13518	10877	18316

Для наглядности на рисунках 126, 127 представлены диаграммы соотношения значений газопроницаемости для мембран на основе ИМС LaNi_5 с ПЭ/и ПТФЭ с концентрацией наполнителя 10, 50 и 70 % масс. и чистых мембран из ПЭ и ПТФЭ.

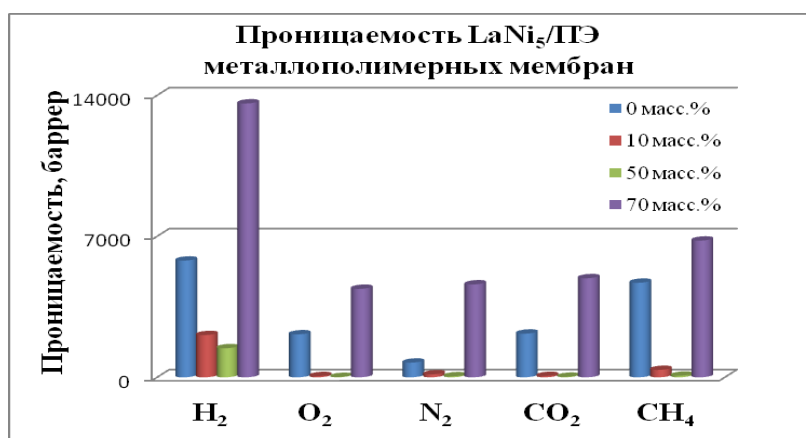


Рисунок 126 – Диаграмма соотношения коэффициентов проницаемости газов через мембраны на основе ИМС LaNi_5 и ПЭ в зависимости от концентрации наполнителя

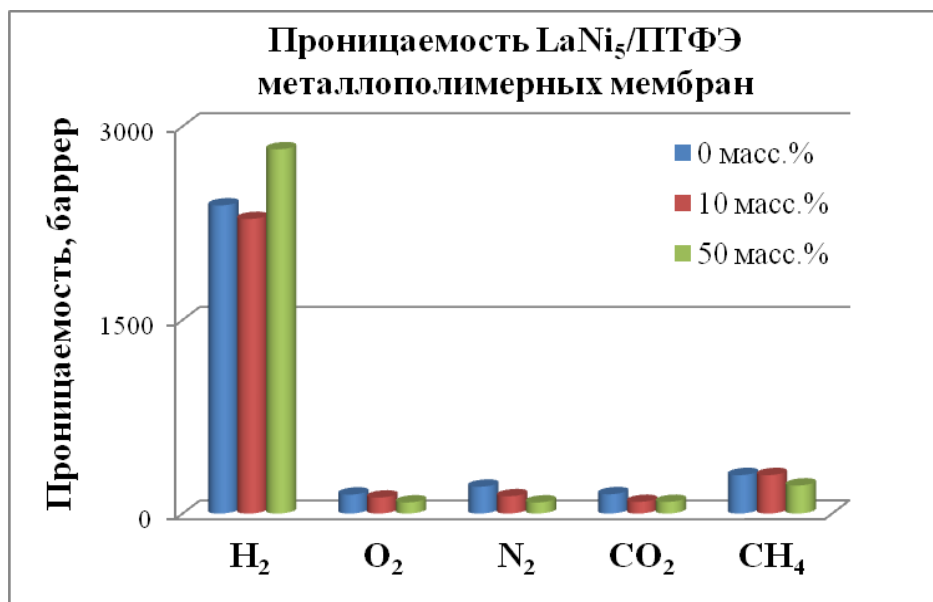


Рисунок 127 – Диаграмма соотношения коэффициентов проницаемости газов через мембраны на основе ИМС LaNi₅ и ПТФЭ в зависимости от концентрации наполнителя

В таблице 40 представлены экспериментальные данные коэффициентов проницаемости газов через композитные металлополимерные мембраны на основе ИМС TiFe и ПТФЭ с концентрацией наполнителя 10, 50 и 70 % масс. и чистой мембраны из ПТФЭ.

Для наглядности на рисунке 128 представлена диаграмма соотношения значений газопроницаемости для мембран на основе ИМС TiFe и ПТФЭ с концентрацией наполнителя 10, 50 и 70 % масс. и чистой мембраны из ПТФЭ.

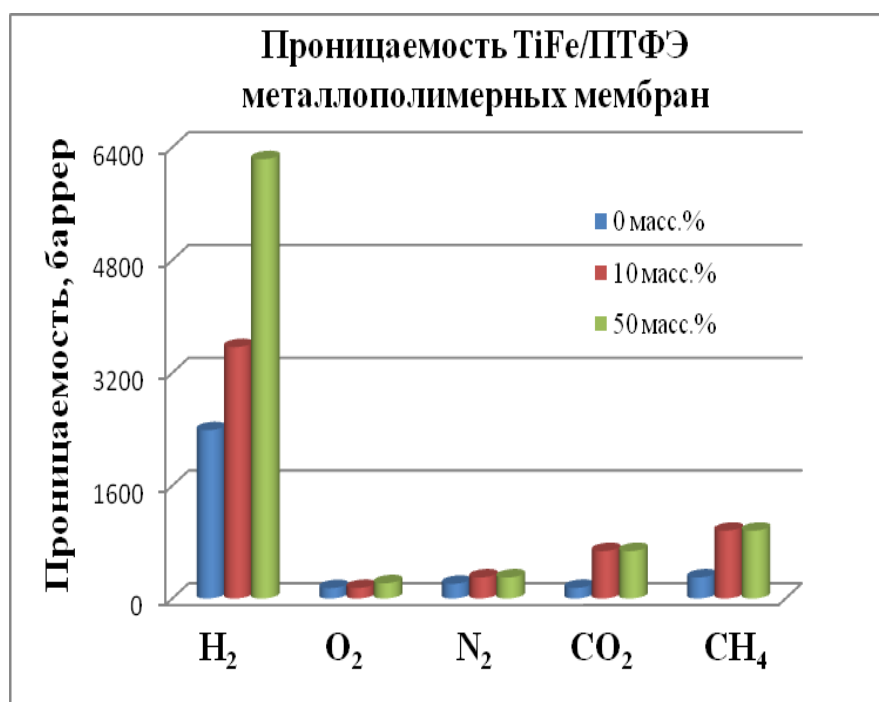


Рисунок 128 – Диаграмма соотношения коэффициентов проницаемости газов через мембраны на основе ИМС TiFe и ПТФЭ в зависимости от концентрации компонентов

Таблица 40 – Значения коэффициентов проницаемости газов через мембраны из ПТФЭ и металлополимерных мембран на основе этого полимера и металла TiFe в зависимости от концентрации наполнителя

Мембраны	Массовая концентрация наполнителя, %	Проницаемость, баррер				
		H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
ПТФЭ	0	2387	147	208	150	298
ПТФЭ/TiFe	10	35600	10500	11800	9290	11900
ПТФЭ/TiFe	50	6231	216	298	672	961
ПТФЭ/TiFe	70	3565	149	298	672	961

Из результатов видно, что высокая проницаемость водорода и низкая для остальных газов в металлополимерных мембранах наблюдается при концентрации 50 % масс., которую можно считать оптимальной концентрацией наполнителя.

9.4.2 Селективность композитных металлополимерных мембран

В таблицах 41-43 представлены экспериментальные данные зависимости селективности мембран от концентрации наполнителя.

В таблицах 41, 42 представлены данные для композитных металлополимерных мембран на основе ИМС LaNi₅ и ПЭ/ и ПТФЭ с концентрацией наполнителя 10, 50 и 70 % масс. и чистых мембран из ПЭ и ПТФЭ.

Для наглядности на рисунках 129, 130 представлены диаграммы соотношения значений селективности для мембран на основе ИМС LaNi₅ с ПЭ/и ПТФЭ с концентрацией наполнителя 10, 50 и 70 % масс. и чистых мембран из ПЭ и ПТФЭ.

Таблица 41 – Идеальные коэффициенты разделения (селективности) для мембран из ПЭ и металлополимерных мембран на основе этого полимера и металла LaNi₅ в зависимости от концентрации наполнителя

Мембраны	Массовая концентрация наполнителя, %	Селективность, α			
		H ₂ /O ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO ₂	H ₂ /CH ₄
ПЭ	0	2,7	8	2,7	1,2
ПЭ/LaNi ₅	10	34,5	14,4	31,8	5,7
ПЭ/LaNi ₅	50	82,2	29,4	54,3	18,6
ПЭ/LaNi ₅	70	3,1	2,9	2,8	2

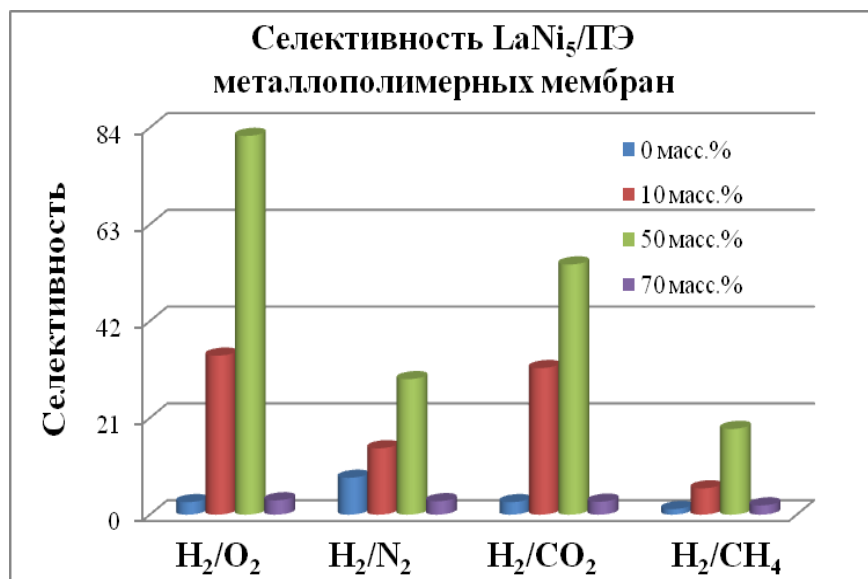


Рисунок 129 – Диаграмма соотношения идеальных коэффициентов разделения (селективность) для металлополимерных мембран на основе ИМС LaNi_5 и ПЭ в зависимости от концентрации наполнителя

Таблица 42 – Идеальные коэффициенты разделения (селективность) для мембран из ПТФЭ и металлополимерных мембран на основе этого полимера и металла LaNi_5 в зависимости от концентрации наполнителя

Мембраны	Массовая концентрация наполнителя, %	Селективность, α			
		H_2/O_2	H_2/N_2	H_2/CO_2	H_2/CH_4
ПТФЭ	0	16,2	11,5	15,9	8
ПТФЭ/ LaNi_5	10	18,5	17	25,3	7,7
ПТФЭ/ LaNi_5	50	32,8	33	31,3	13
ПТФЭ/ LaNi_5	70	3,8	3,6	4,5	2,7

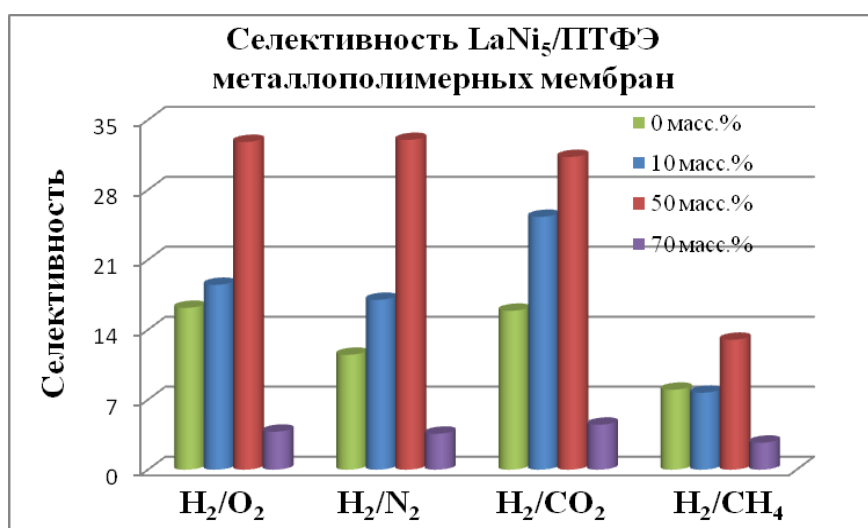


Рисунок 130 – Диаграмма соотношения идеальных коэффициентов разделения (селективность) для металлополимерных мембран на основе ИМС LaNi_5 и ПТФЭ в зависимости от концентрации наполнителя

В таблице 43 представлены данные для композитных металлополимерных мембран на основе ИМС TiFe и ПТФЭ с концентрацией наполнителя 10, 50 и 70 % масс. и чистой мембраны из ПТФЭ.

Для наглядности на рисунке 131 представлена диаграмма соотношения значений селективности для мембран на основе ИМС TiFe и ПТФЭ с концентрацией наполнителя 10, 50 и 70 % масс. и чистой мембраны из ПТФЭ.

Таблица 43 – Идеальные коэффициенты разделения (селективность) для мембран из ПТФЭ и металлополимерных мембран на основе этого полимера и металла TiFe в зависимости от концентрации наполнителя

Мембраны	Массовая концентрация наполнителя, %.	Селективность, α			
		H ₂ /O ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO ₂	H ₂ /CH ₄
ПТФЭ	0	16,2	11,5	15,9	8
ПТФЭ/TiFe	10	23,9	12	5,3	2,6
ПТФЭ/TiFe	50	28,9	20,9	9,3	6,5
ПТФЭ/TiFe	70	3,38	3	3,83	3

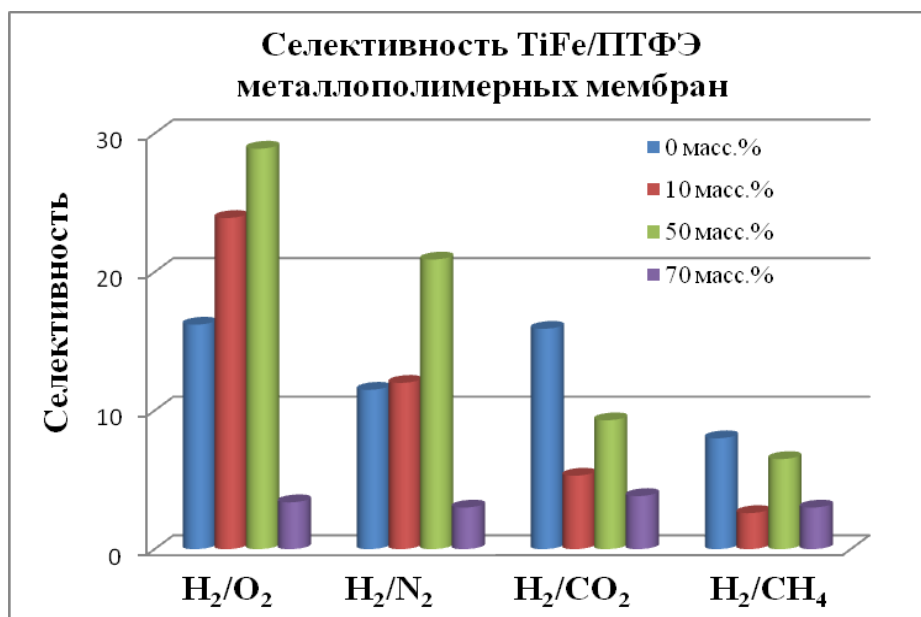


Рисунок 131 – Диаграмма соотношения идеальных коэффициентов разделения (селективность) для металлополимерных мембран на основе ИМС TiFe и ПТФЭ в зависимости от концентрации компонентов

Из полученных данных можно сделать вывод, что оптимальная концентрация наполнителя – металла 10 % масс. Это такая концентрация, при которой достигается наилучшее соотношение проницаемости и селективности для данных мембран. При концентрациях 50 и 70% масс. наблюдается ухудшение селективности по сравнению с концентрацией 10 % масс.

Это объясняется тем, что при увеличении концентрации наполнителя образуется большое количество пустот в объеме материала, через которые могут проходить примесные газы (O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4). Уменьшение концентрации наполнителя снижает число активных центров, которые абсорбируют на себя водород и поэтому уменьшается и селективность мембран.

Можно заключить, что на селективность влияет наполнитель, так как он несет функциональную нагрузку.

9.4.3 Влияние давления газов на проницаемость композитных металлополимерных мембран

Влияние давления подачи на проницаемость для мембран на основе ИМС $LaNi_5$ и $TiFe$ и водородпроницаемых полимеров – ПТФЭ и ПЭ с массовым содержанием наполнителя – 10 % масс. показано на рисунках 132-134. Увеличение давления подачи от 0,5 бар до 0,9 бар приводит к увеличению проницаемости водорода. На проницаемость других газов увеличение давления не оказывает существенного влияния. Так же мы можем наблюдать, что проницаемость водорода выше проницаемостей остальных газов.

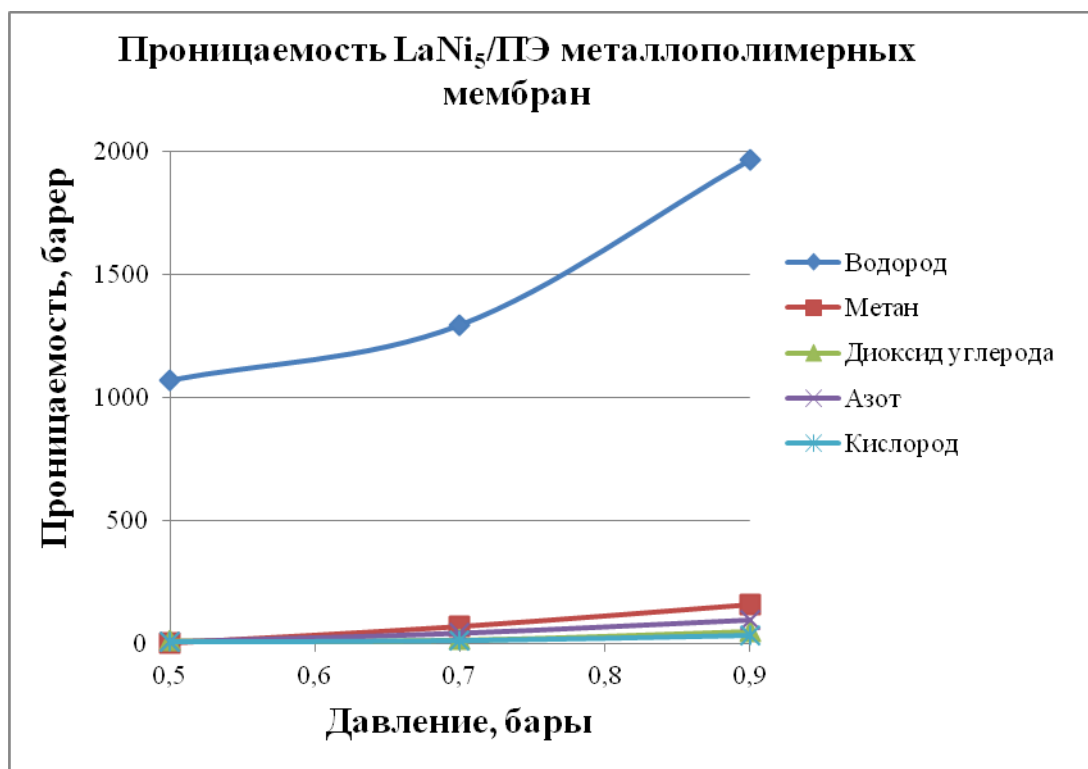


Рисунок 132 – Влияние давления подачи газов на проницаемость для мембраны на основе ИМС $LaNi_5$ и водородпроницаемого полимера – ПЭ с концентрацией наполнителя – 10 масс. %

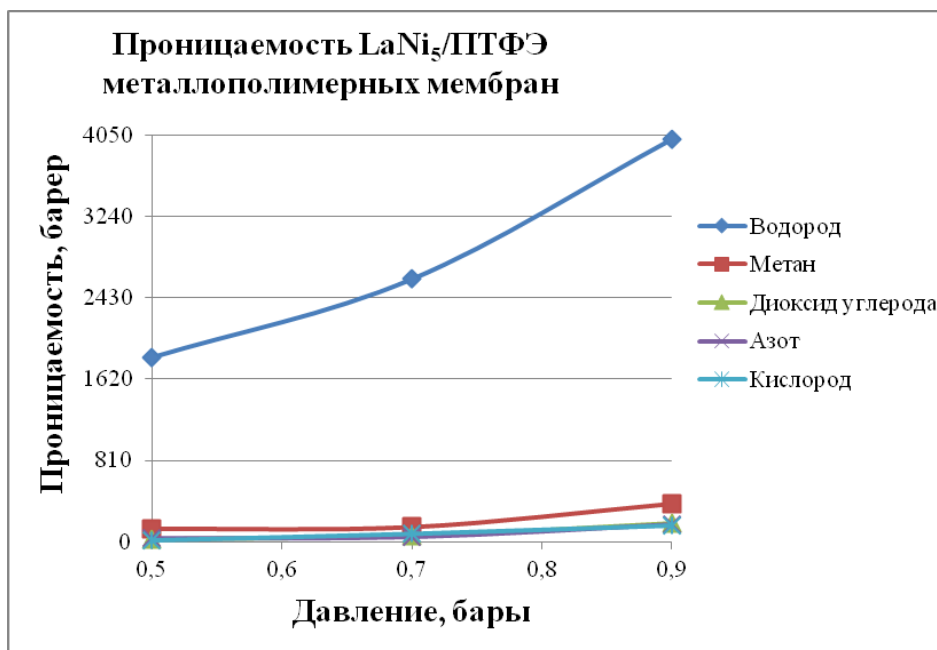


Рисунок 133 – Влияние давления подачи газов на проницаемость для мембраны на основе ИМС LaNi₅ и водородпроницаемого полимера – ПТФЭ с концентрацией наполнителя – 10 масс.%

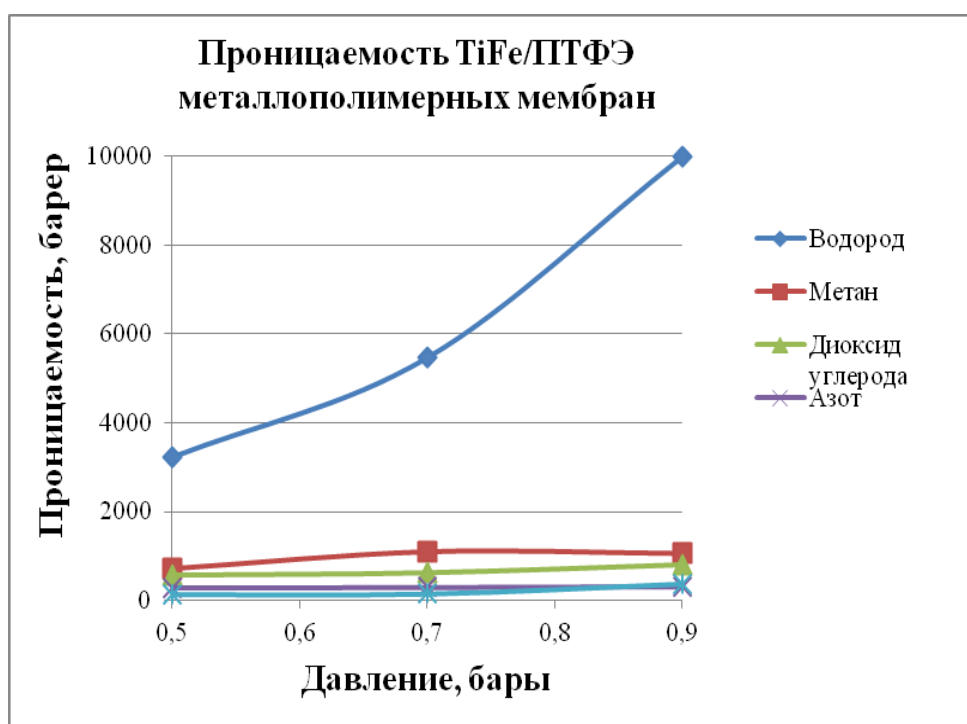


Рисунок 134 – Влияние давления подачи газов на проницаемость для мембраны на основе ИМС TiFe и водородпроницаемого полимера – ПТФЭ с концентрацией наполнителя – 10 масс.%

При исследовании композитных металлополимерных мембран на основе ИМС TiFe и ПТФЭ с оптимальной концентрацией 10% масс. Выявилось уникальное свойство, что при повышении давления от 0,5 до 0,9 бар возрастает селективность по водороду в 2 раза. Данное явление проявляется и в мембранах с большим содержанием наполнителя – 10 % масс., но в

меньшей степени. Данные зависимости селективности от давления мембран с концентрацией наполнителя – 50 и 10 % масс. представлены в таблицах 44, 45 соответственно.

Таблица 44 – Идеальные коэффициенты разделения (селективности) для мембран из ПТФЭ и металлополимерных мембран на основе этого полимера и металла TiFe с концентрацией наполнителя 50 % масс. в зависимости от давления.

Давление, бары	Селективность, α		
	H ₂ /CH ₄	H ₂ /CO ₂	H ₂ /N ₂
0,5	4,5	5,6	11,7
0,7	5	8,7	18,6
0,9	9,4	12,4	30,9

Таблица 45 – Идеальные коэффициенты разделения (селективности) для мембран из ПТФЭ и металлополимерных мембран на основе этого полимера и металла TiFe с концентрацией наполнителя 10 % масс. в зависимости от давления.

Давление, бары	Селективность, α		
	H ₂ /CH ₄	H ₂ /CO ₂	H ₂ /N ₂
0,5	3,1	3,9	8,1
0,7	3,2	5,5	11,8
0,9	4,7	6,2	15,4

Диаграммы зависимости селективности от давления металлополимерных мембран на основе TiFe и ПТФЭ с разной концентрацией наполнителя представлены на рисунке 135.

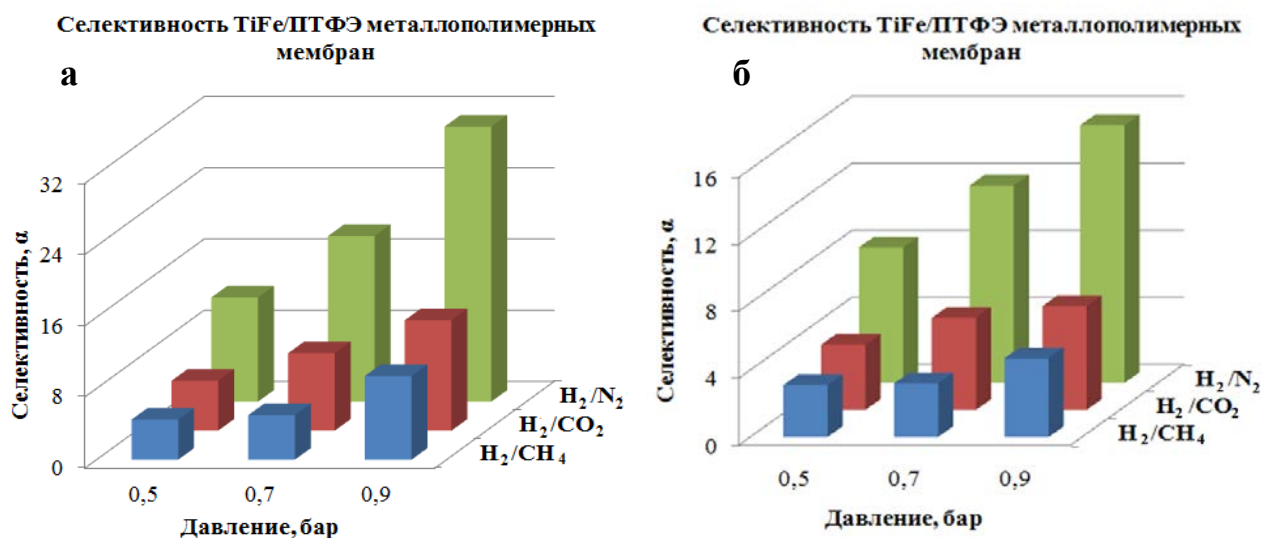


Рисунок 135 – Диаграмма соотношения идеальных коэффициентов разделения (селективности) для металлополимерных мембран на основе ИМС TiFe и ПТФЭ с концентрацией наполнителя – 50 % масс в зависимости от давления (а), Диаграмма соотношения идеальных коэффициентов разделения (селективности) для металлополимерных мембран на основе ИМС TiFe и ПТФЭ с концентрацией наполнителя – 10 % масс в зависимости от давления (б)

Для определения потока газов через мембрану был проведен расчет по полученным данным по формулам пункта 1.3.2.

В таблицах 46, 47 представлены экспериментальные данные потока газов через композитные металлополимерные мембраны на основе ИМС LaNi_5 с ПЭ и ПТФЭ в зависимости от концентрации наполнителя.

На рисунках 136, 137 представлены диаграммы соотношения потоков для мембран на основе ИМС LaNi_5 с ПЭ и ПТФЭ с концентрацией наполнителя 10, 50 % масс. и чистых мембран из ПЭ и ПТФЭ.

Таблица 46 – Поток газов через мембраны из ПЭ и металлополимерных мембран на основе этого полимера и металла LaNi_5 в зависимости от концентрации наполнителя

Мембраны	Массовая концентрация наполнителя, %	Поток, л/м ² ч				
		H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
ПЭ	0	84,1	18,3	6,3	17,4	41,1
ПЭ/ LaNi_5	10	29,4	0,5	1,6	0,6	4,1
ПЭ/ LaNi_5	50	30,1	0,3	0,8	0,3	1,1
ПЭ/ LaNi_5	70	380,3	81,6	70,5	74,8	102,0

Таблица 47 – Поток газов через мембраны из ПТФЭ и металлополимерных мембран на основе этого полимера и металла LaNi_5 в зависимости от концентрации наполнителя

Мембраны	Массовая концентрация наполнителя, %	Поток, л/м ² ч				
		H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
ПТФЭ	0	43,0	1,8	2,5	1,8	3,7
ПТФЭ/ LaNi_5	10	36,9	1,2	1,4	0,9	3,0
ПТФЭ/ LaNi_5	50	29,6	0,6	0,6	0,6	1,4
ПТФЭ/ LaNi_5	70	305,3	78,6	67,2	53,9	98,1

Диаграммы соотношения потоков для мембран на основе ИМС TiFe и ПТФЭ с концентрацией наполнителя 10, 50 % масс. и чистой мембраны из ПТФЭ представлены на рисунке 138.

Экспериментальные данные потока газов через композитные металлополимерные мембраны на основе ИМС TiFe и ПТФЭ в зависимости от концентрации наполнителя представлены в таблице 48.

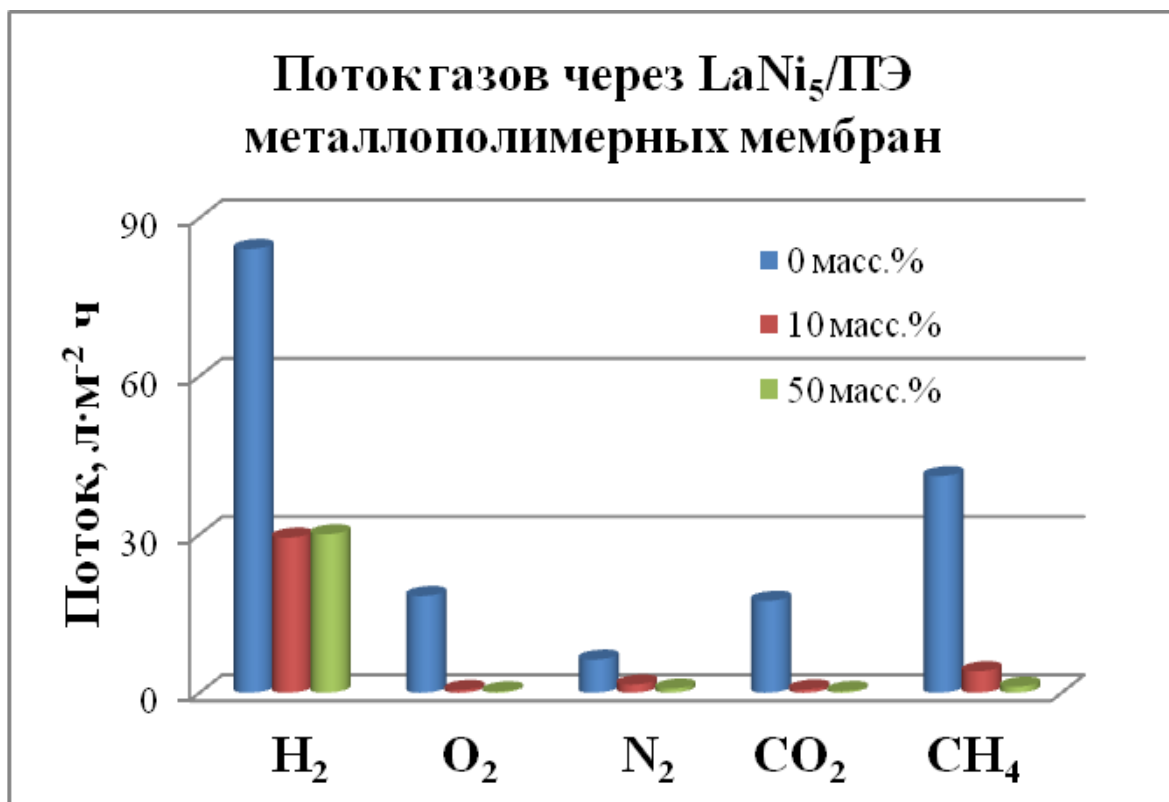


Рисунок 136 – Поток газов через металлополимерные мембраны на основе гидридообразующего интерметаллического соединения LaNi_5 и ПЭ в зависимости от концентрации компонентов

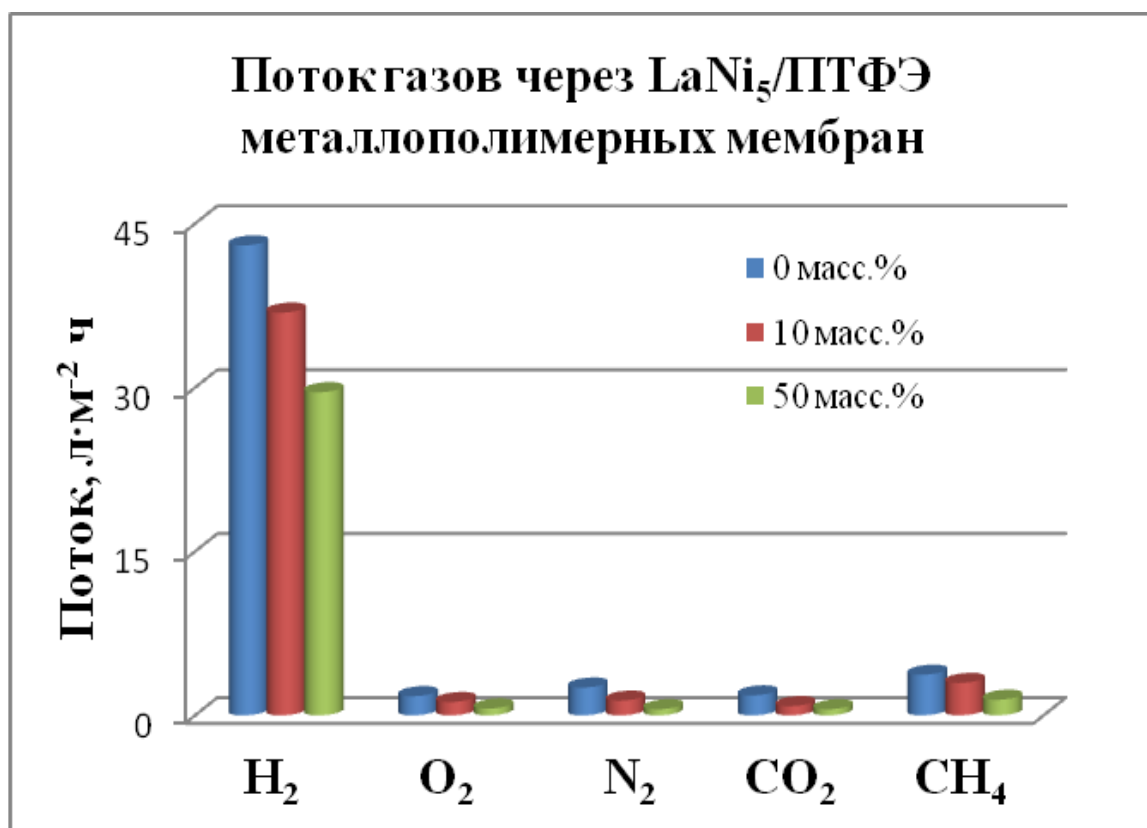


Рисунок 137 – Поток газов через металлополимерные мембраны на основе гидридообразующего ИМС LaNi_5 и ПТФЭ в зависимости от концентрации компонентов

Таблица 48 – Поток газов через мембраны из ПТФЭ и металлополимерных мембран на основе этого полимера и металла TiFe в зависимости от концентрации наполнителя

Мембраны	Массовая концентрация наполнителя, %	Поток, л/м ² ч				
		H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
ПТФЭ	0	43,0	1,8	2,5	1,8	3,7
ПТФЭ/TiFe	10	55,8	1,5	3,0	6,6	9,8
ПТФЭ/TiFe	50	100,4	2,3	3,0	6,6	9,8
ПТФЭ/TiFe	70	379	97	115	87	112

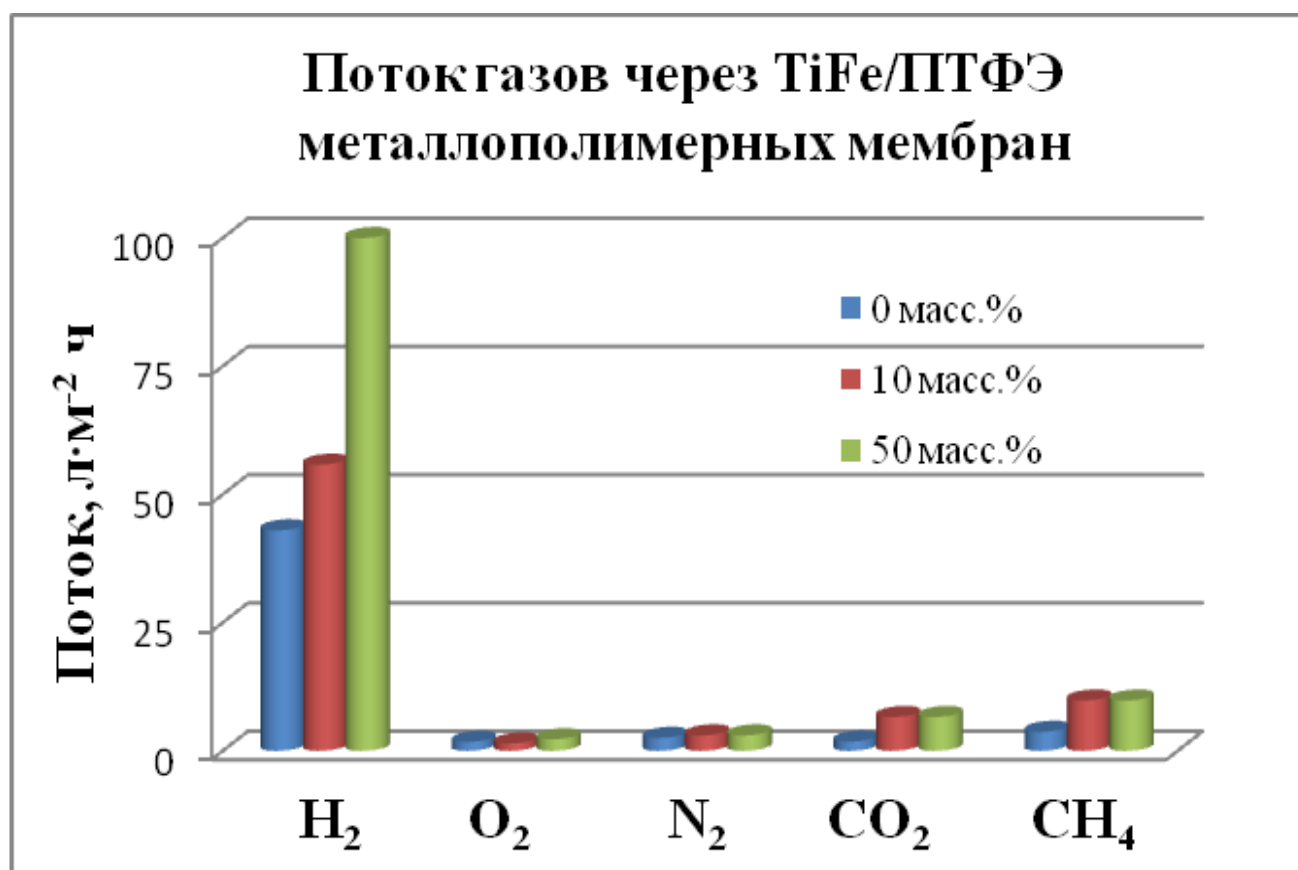


Рисунок 138 – Поток газов через металлополимерные мембраны на основе гидридообразующего интерметаллического соединения TiFe и ПТФЭ в зависимости от концентрации компонентов

9.5 Результаты физико-механических испытаний композиционных мембран

Результаты физико-механических испытаний разрабатываемых композитных материалов на основе используемых полимеров и металлов при определении прочности на растяжение представлены в таблицах 49.

Таблица 49 – Механические свойства мембран с разной степенью наполнения ИМС

№	Мембраны	Модуль упругости, МПа	F_{max} , МПа	dl при F_{max} , %
Образцы с ПНД матрицей				
1	ПНД	860±42	26,51±0,28	9,44±0,3
		608,2	29,9	9,5
		555,4	32,6	24,4
2	ПНД/LaNi ₅ 10%	1163±79	26,55±0,32	8,18±0,3
3	ПНД/LaNi ₅ 20%	1377±56	26,81±0,23	7,68±0,2
4	ПНД/LaNi ₅ 30%	1358±63	25,68±0,24	7,27±0,2
2	ПНД/LaNi ₅ 10% (гидр.)	1134±64	24,94±0,4	8,89±0,4
3	ПНД/LaNi ₅ 20% (гидр.)	1326±57	25,73±0,31	8,73±0,3
4	ПНД/LaNi ₅ 30% (гидр.)	1323±49	24,35±0,35	7,17±0,3
Образцы с матрицей на основе <i>малеинизированного</i> полиэтилена Polybond 3109				
5	ПЭ Мал. Polybond 3109	717,3±53	17,89±0,45	10,92±0,5
		362,1	16,7	8,148
5.1	ПЭ Мал. Polybond 3109 (гидр.)	491,3	17,2	7,465
6	ПЭ Мал./LaNi ₅ 10%	732,5±47	19,98±0,43	10,63±0,4
6	ПЭ Мал./LaNi ₅ 10% (гидр.)	631±44	19,14±0,3	9,17±0,3
Образцы с Sabcis матрицей				
7	ПЭ Sabcis	448,8	18,5	10,4
7,1	ПЭ Sabcis (гидр.)	453,9	20,1	10,65
8	ПЭ Sabcis/LaNi ₅ 10%	448,1	19,1	5,99
		454,9	18,4	9,34
9	ПЭ Sabcis/LaNi ₅ 20%	460,3	18,5	8,72
10	ПЭ Sabcis/LaNi ₅ 30%	553,6	16,1	5,52
8,1	ПЭ Sabcis/LaNi ₅ 10% (гидр.)	481,3	18,8	9
		526	19,9	8,61
9,1	ПЭ Sabcis/LaNi ₅ 20% (гидр.)	528	18,7	8,73
10,1	ПЭ Sabcis/LaNi ₅ 30% (гидр.)	536,2	17,4	7,82
11	ПЭ Sabcis/LaNi ₅ 50% (гидр.)	518,2	16,1	7,72

На графиках 139, 140 представлены кривые зависимости деформации от напряжения металлополимерных мембран на основе ИМС LaNi_5 с ПЭ и ПТФЭ с концентрацией наполнителя 50 % масс.

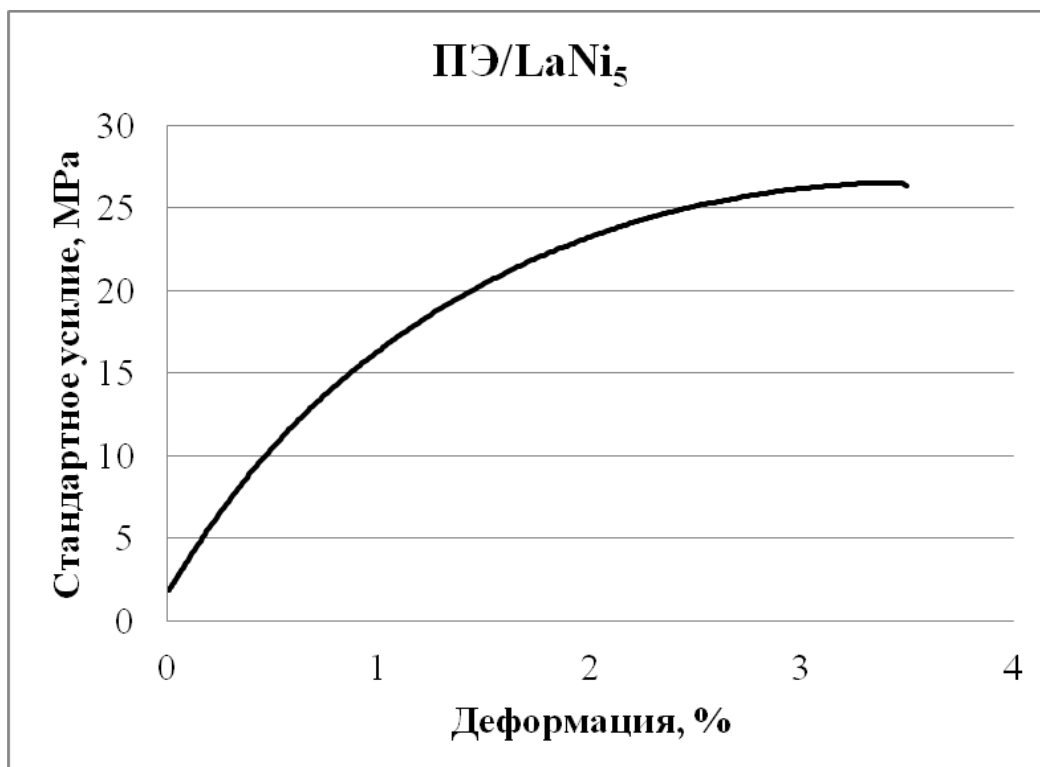


Рисунок 139 – Кривая зависимости деформации от напряжения металлополимерной мембраны на основе ИМС LaNi_5 и ПЭ с концентрацией наполнителя 50 % масс

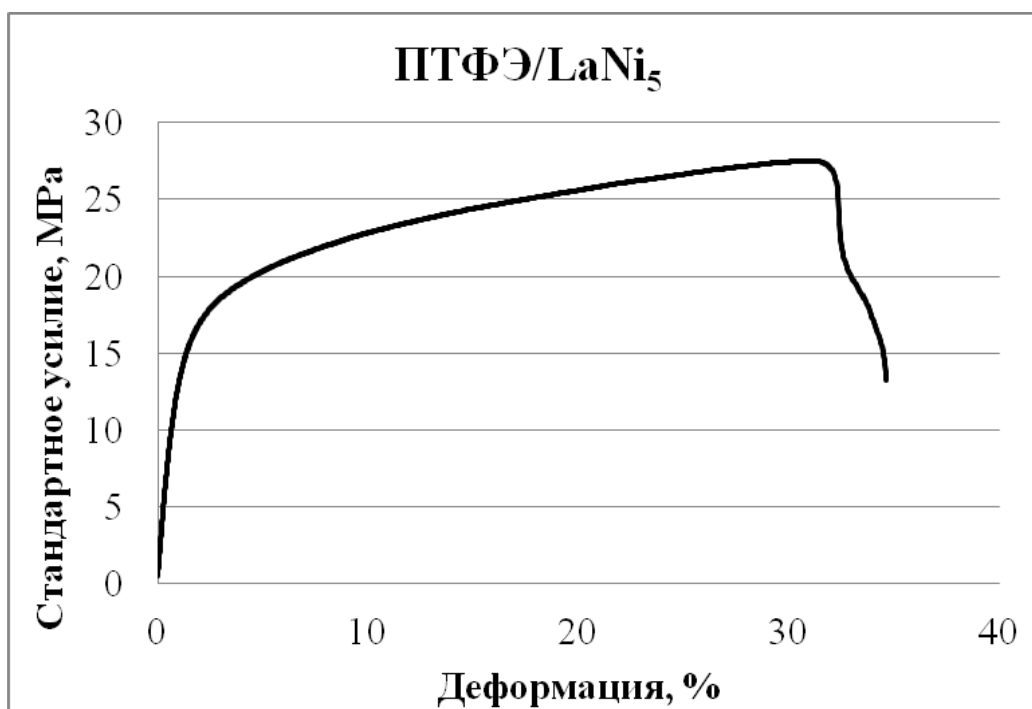


Рисунок 140 – Кривая зависимости деформации от напряжения металлополимерной мембраны на основе ИМС LaNi_5 и ПТФЭ с концентрацией наполнителя 50 % масс

На графике 141 представлена кривая зависимости деформации от напряжения металлополимерной мембраны на основе ИМС TiFe и ПТФЭ с концентрацией наполнителя 50 % масс.

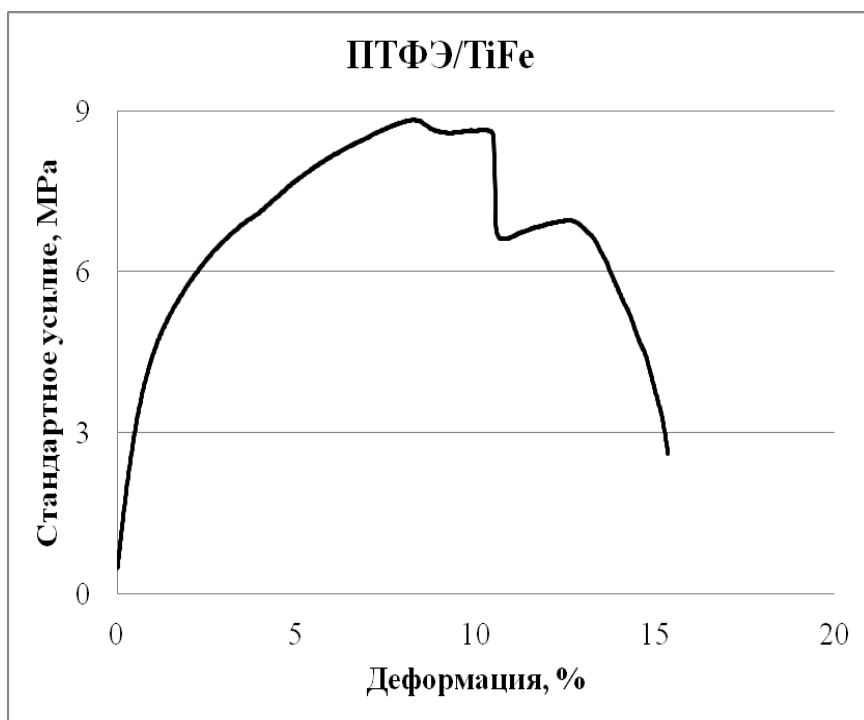


Рисунок 141 – Кривая зависимости деформации от напряжения металлополимерной мембраны на основе ИМС TiFe и ПТФЭ с концентрацией наполнителя 50 % масс

Графически механические свойства композиционных мембран с разной степенью наполнения представлены на рисунке 142.

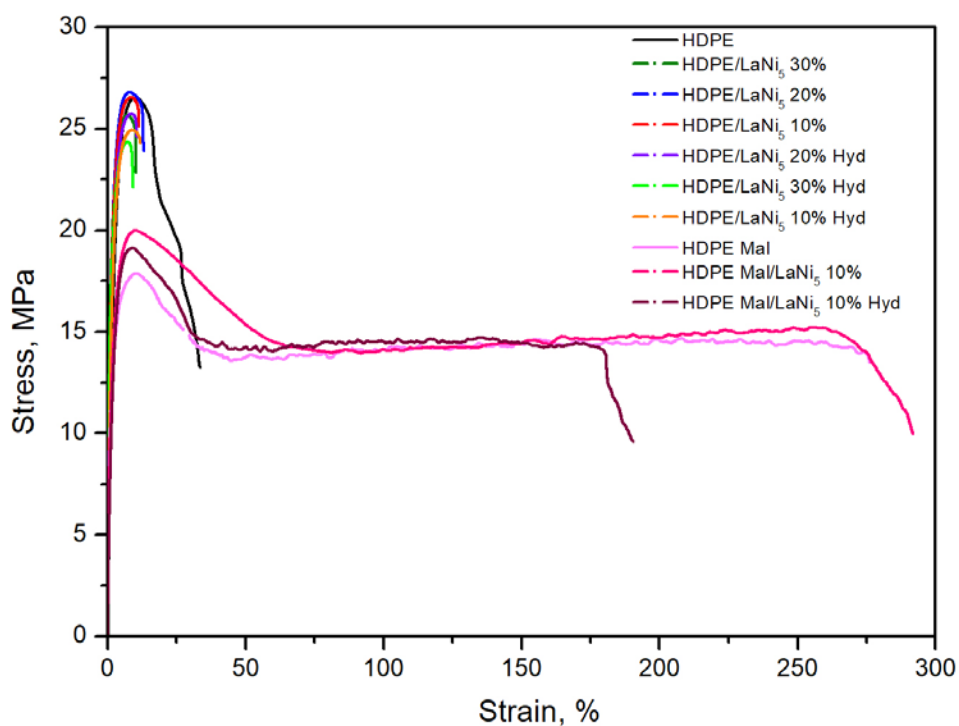


Рисунок 142 – Кривые зависимости деформации от напряжения металлополимерных мембран

9.6 Динамический механический анализ композиционных мембран

Механические свойства металлополимерных композитных мембран для разделения водорода исследованы методами испытаний на растяжение и механической спектроскопии. Мембраны были приготовлены путем перемешивания в высокоэнергетической шаровой мельнице с последующим термическим прессованием порошковой смеси полиэтилена (СВМПЭ) с 10 мас.% гидридообразующего интерметаллида $\text{LaNi}_{2,5}\text{Co}_{2,4}\text{Mn}_{0,1}$. Затем мембраны подвергали активации длительной выдержкой в атмосфере водорода. Испытание на статическое растяжение показало небольшое снижение прочности мембраны на разрыв после активации водородом, что можно объяснить охрупчиванием интерметаллических частиц. Исследование с помощью механической спектроскопии выявило сдвиг пика внутреннего трения активированной мембраны на 22 градуса в сторону более низких температур и небольшое уменьшение энергии активации вязкоупругого превращения полиэтилена со 144 кДж / моль до 138 кДж / моль.

Динамический механический анализ (ДМА) был выполнен с использованием гибридного реометра Discovery Inc. (DHR3) в режиме растяжения в диапазоне температур от 295 К (22 °С) до 450 К (177 °С) со скоростью нагрева 2 град / мин при переменных частотах 0,1 Гц, 1 Гц и 10 Гц. В качестве продувочного газа использовали азот. Эксперименты с прямым доступом к памяти позволили оценить энергию активации вязкоупругого превращения полиэтилена, рассчитанную на основе корреляции типа Аррениуса между частотой и температурой перехода, соответствующей максимуму модуля потерь. Для всех частот (0,1 Гц, 1 Гц и 10 Гц) наблюдали изменения модуля накопления с соответствующими пиками модуля потерь для всех образцов в области пластического перехода. Температура пластического перехода изменяется с частотой систематическим образом в соответствии с законом Аррениуса:

$$k=Ae^{-E_a/RT} \quad (51)$$

где « k » - константа скорости (в нашем случае - частота), « A » - предэкспоненциальный множитель, « E_a » - энергия активации, « R » - универсальная газовая постоянная, « T » - температура (в нашем случае - температура пластического перехода, соответствующая положению пика модуля потерь для каждой частоты). Самый простой способ найти значение энергии активации - использовать график Аррениуса. Взяв натуральный логарифм уравнения Аррениуса и преобразовав его в ту же форму, что и уравнение для прямой, получим:

$$\ln k = (-E_a/R) \cdot (1/T) + \ln A \quad (52)$$

Следование этому подходу позволяет найти положение пика для каждой частоты и вставить эти значения в график Аррениуса ($\ln f$ против $1000 / T$).

Характерные изображения СЭМ поперечного сечения полученных пленочных мембран показаны на рисунке 143. Размер частиц ИМС находится в основном в диапазоне от 0,6 мкм до 5 мкм с оценочным средним размером, близким к 3 мкм.

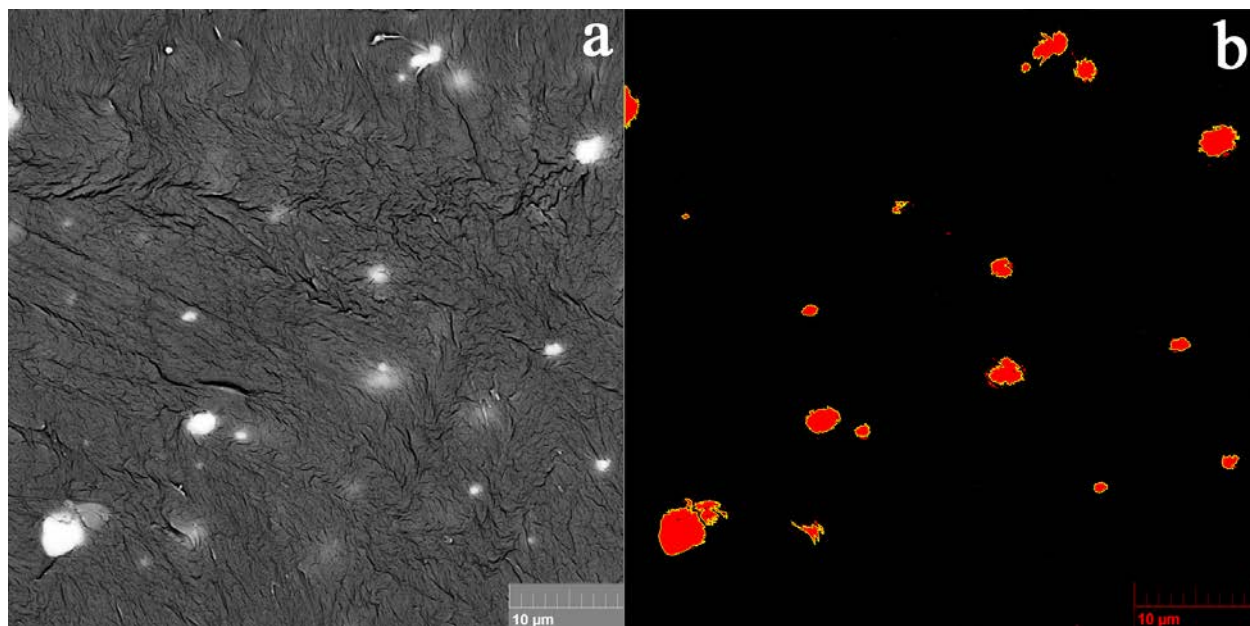


Рисунок 143 – СЭМ изображение поперечного сечения композитной мембраны (а); бинаризация этого изображения (б)

Согласно рентгенограммам (Рис. 144) независимо от стадии обработки имеется только две фазы: полиэтилен и интерметаллид типа CaCu_5 ($\text{LaNi}_{2,5}\text{Co}_{2,4}\text{Mn}_{0,1}$).

Измерения ДСК указывают на значительное изменение полиэтилена в процессе синтеза и обработки мембран (Рис. 145). Об этой особенности судили по отношению теплового эффекта, измеренного для исследуемых образцов (с учетом содержания металлического наполнителя), к теплоте плавления 100% кристаллического ПЭ - 286,4 Дж / г [286]. Полученные значения показаны в таблице 50. Наблюдаемое снижение кристалличности после образования мембраны можно объяснить обработкой в шаровой мельнице на первом этапе получения композита. Известно, что интенсивное механическое воздействие сильно влияет на кристаллическую структуру материалов и приводит к образованию нанокристаллических и даже аморфных состояний [287]. Для полукристаллического полимера происходит частичная аморфизация некоторых изначально кристаллических доменов, что приводит к формированию более низкой теплоты плавления полимера.

Статические механические испытания демонстрируют небольшое снижение прочности композитных мембран на разрыв после водородной обработки (Таблица 51).

Температурные зависимости внутреннего трения, оцененные ДМА, показывают ярко выраженный максимум, который указывает на резкое изменение вязкоупругого поведения материалов (Рис. 146). В кристаллических полимерах такой переход обычно связывают с

плавлением полимера [288]. Согласно данным рисунка 146, положение пика действительно близко к температуре плавления как для исходного полиэтилена высокой плотности, так и для металлосодержащего композита в исходном состоянии. Удивительно, но для мембраны, подвергнутой активации водородом, пик становится размытым и смещается в сторону более низких температур (от 403 К до 381 К), хотя анализ ДСК показывает, что температура плавления остается неизменной (примерно при 406 К, см. Рис. 145). Основываясь на экспериментальных данных по сорбционным и газотранспортным свойствам мембран [289], мы предполагаем, что наблюдаемое явление вызвано (i) набуханием полимера при воздействии водорода под высоким давлением и (ii) образованием наноразмерных дефектов в структуре полимера на границе раздела наполнитель/связующее. В результате переход в высокоэластичное состояние происходит на несколько градусов ниже фактического плавления.

Таблица 50 – Теплота плавления и степень кристалличности исходного СВМПЭ и металлополимерных композитов

Название образца	СВМПЭ	СВМПЭ/LaNi _{2,5} Co _{2,4} Mn _{0,1}	СВМПЭ /LaNi _{2,5} Co _{2,4} Mn _{0,1} (re-activated)
Теплота плавления, кДж/г	176 ±2	140 ±2	133 ±2
Степень кристалличности, %	62	54	52

На рисунке 147 представлены температурные зависимости модулей упругости и потерь для всех исследованных мембран. Значения модуля упругости аналогичны тем, о которых ранее сообщалось в работе [290]. Наличие наполнителя, как и ожидалось, приводит к некоторому увеличению модуля упругости. Согласно имеющимся литературным данным [291] это явление можно объяснить адгезией на границе раздела матрица/наполнитель и, как следствие, дополнительной жесткостью композитов. Следует также отметить закономерное уменьшение модуля упругости с повышением температуры для всех исследованных образцов. Резкое падение модуля упругости при 420 К (147 °С), наблюдаемое в композите, подвергнутом активации водородом, вероятно, связано с высвобождением остаточного водорода из полимерной матрицы и наполнителя из гидрида металла.

Таблица 51 – Механические свойства композитных мембран СВМПЭ и СВМПЭ / LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1}

Тип мембраны	Прочность, МПа	Относительное удлинение, %
СВМПЭ (без водорода)	26,5 ± 0,3	9,4 ± 0,3
СВМПЭ /LaNi _{2,5} Co _{2,4} Mn _{0,1} (без водорода)	26,5 ± 0,3	8,1 ± 0,3
СВМПЭ /LaNi _{2,5} Co _{2,4} Mn _{0,1} , после активации по водороду	24,9 ± 0,4	8,8 ± 0,4

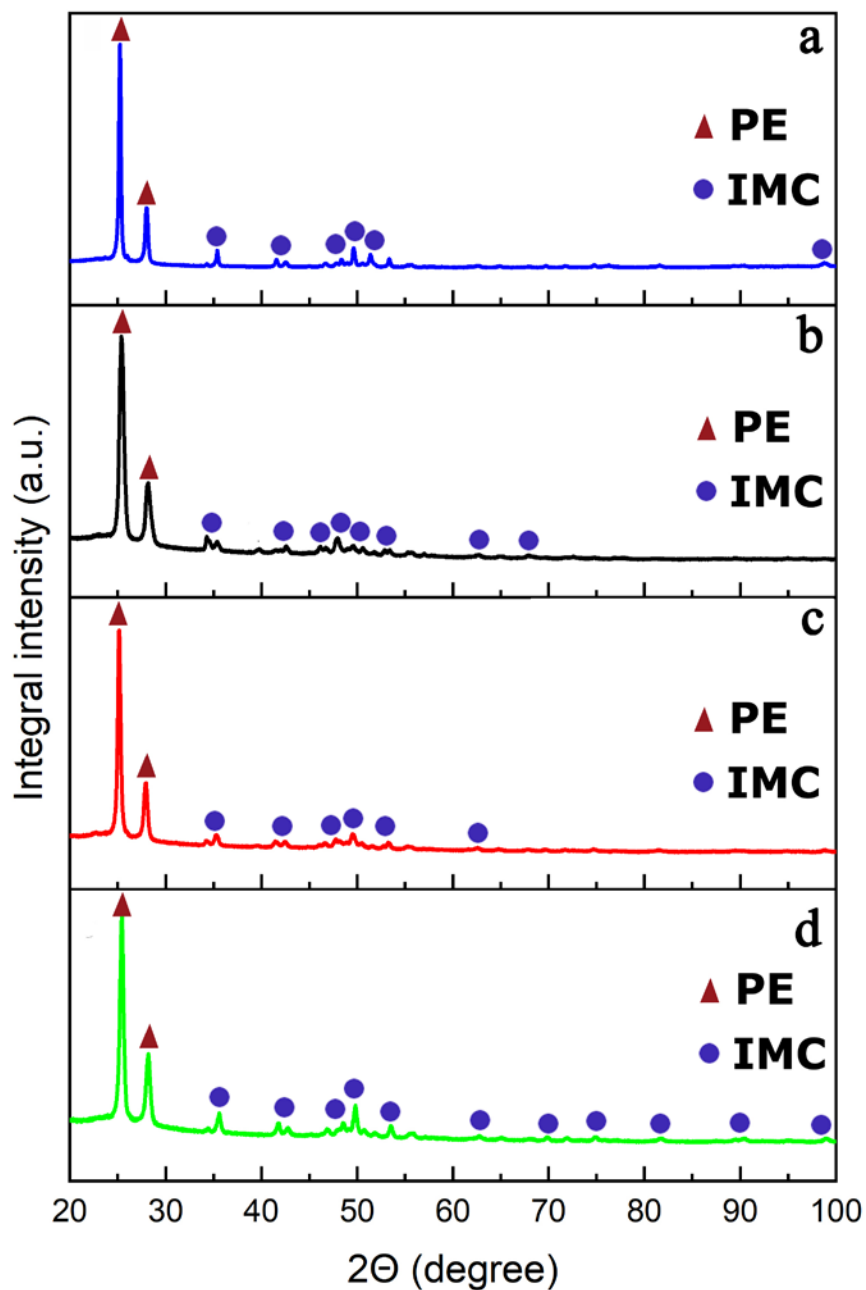


Рисунок 144 – Рентгенограммы композитных мембран: в исходном состоянии (а); после реактивации водородом (б); те же образцы после реактивации водородом и ДМА (с) и до реактивации водорода, но после ДМА (d)

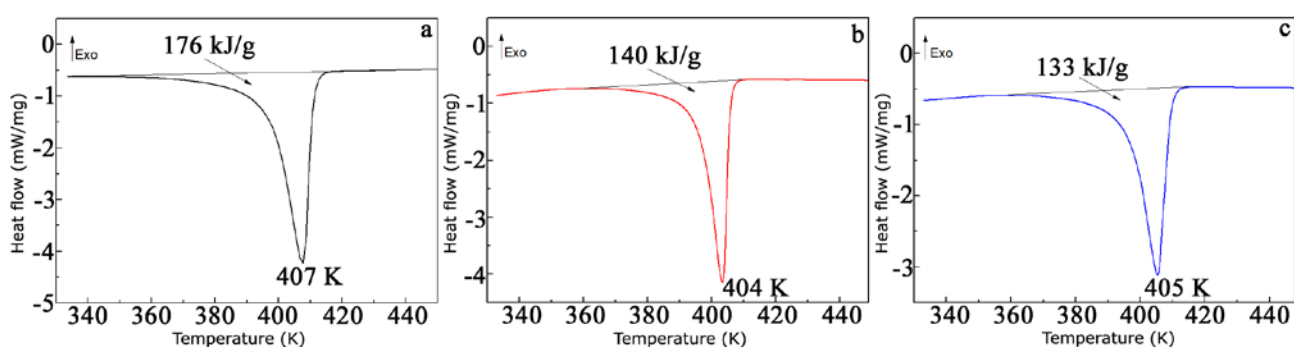


Рисунок 145 – Кривые ДСК СВМПЭ (а) и композитных мембран до (б) и после (в) водородной активации

Анализ данных модуля потерь показывает, что этот параметр увеличивается при введении наполнителя в полимерную матрицу (Рис. 147, г, д, е). Это вызвано пониженной гибкостью материала: внедренные металлические частицы ограничивают сегментарную подвижность полимерных цепей [292]. Для полимера без наполнителя на температурной зависимости модуля потерь имеется ярко выраженный максимум, который может быть связан с изменением подвижности сегментов цепи, связанным с переориентацией дефектных областей в кристаллической фазе. С увеличением частоты пик смещается в сторону более высоких температур. В этом случае частота может быть приравнена к скорости нагрева в соответствии с суперпозицией времени и температуры: оба фактора одинаково влияют на тепловой гистерезис материалов [293]. Добавление 10% наполнителя приводит к уширению пика и смещению его в низкотемпературную зону. Это можно объяснить уменьшением энергии, необходимой для входа в зону пластичности из-за наличия гетерогенной фазы [294].

С помощью графиков Аррениуса рассчитана энергия активации вязкоупругого превращения в области пластической деформации мембран. Было обнаружено, что энергия активации в композитах намного меньше по сравнению с полимером без наполнителя 144 ± 31 кДж / моль и $362-64$ кДж / моль соответственно. Кроме того, после обработки водородом энергия активации снижается до 138 ± 19 кДж / моль. Эти результаты демонстрируют, что наполнитель на основе гидрида металла сильно влияет на механические свойства мембраны СВМПЭ. Кроме того, активация вносит дополнительный вклад в поведение композитов.

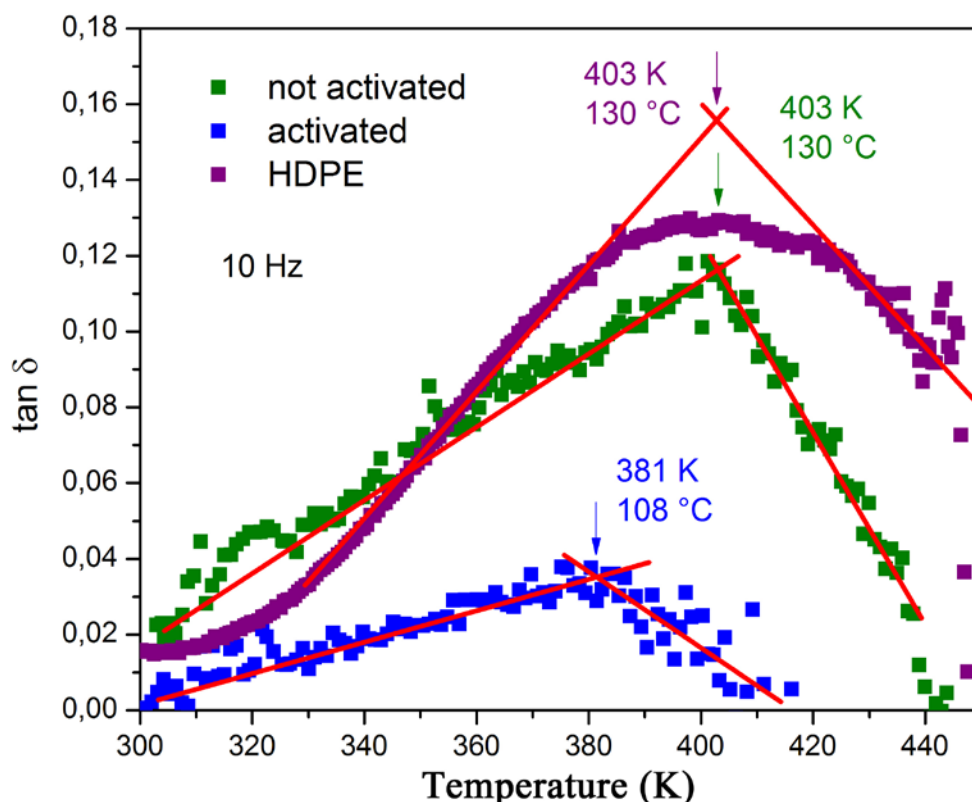


Рисунок 146 – Температурная зависимость внутреннего трения композиционной мембраны

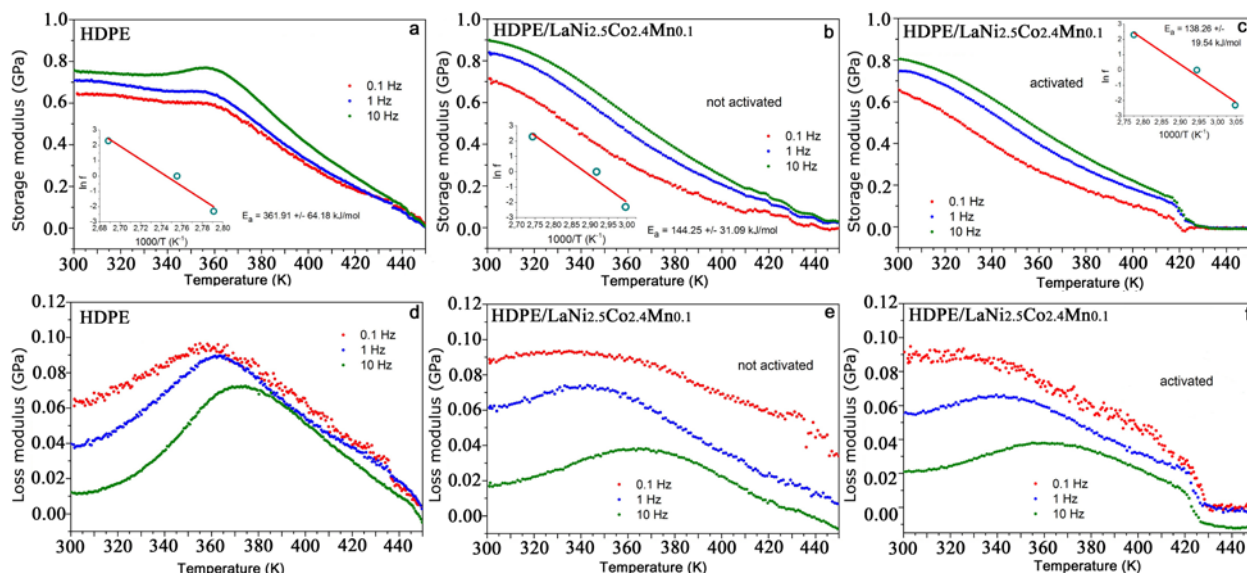


Рисунок 147 – Температурные зависимости модулей упругости и потерь в композитных мембранах СВМПЭ (a, d) и СВМПЭ / $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Mn}_{0.1}$ до (b, e) и после (c, f) активации

Заключение по главе 9

Разработана технология получения композитных пленочных мембранных материалов на основе гидридообразующих ИМС LaNi_5 и TiFe и водородпроницаемых полимеров ПЭ и ПТФЭ. Предложенная технология основана на использовании методов МХС обработки для достижения ультрадисперсного активированного состояния металлических компонентов и их оптимального сопряжения с полимерной матрицей.

Установлено, что в композитных материалах формируется барьерное покрытие металлических частиц, препятствующее пассивации поверхности примесными газами при очистке водорода, при этом материал остается проницаем для водорода, что обеспечивает возможность гидрирования дегидрирования TiFe и LaNi_5 с сохранением термодинамических параметров этой реакции. Опубликовано автором диссертации [295].

Рассчитаны проницаемости полученных композитных мембранных материалов по отношению к H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 ; и рассчитаны 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 %. 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).

При изучении зависимости газотранспортных свойств композитных металлополимерных мембран от градиента давлений установлено, что увеличение давления от 0,5 до 0,9 бар в системе $\text{TiFe}/\text{ПТФЭ}$ наблюдается повышение селективности для водорода в 2 раза [296].

Глава 10. Выбор систем многокомпонентных сплавов, перспективных для обратимого гидрирования

При выполнении данной части настоящей работы при изготовлении экспериментальных образцов было решено использовать несколько методов формирования сплавов, для оценки стабильности их структуры при её синтезе различными способами: 1. Прямая выплавка сплавов с использованием электродуговой и индукционной печи. 2. Механохимический синтез и 3. Электронно-лучевая плавка с последующей экстракцией висящей капли из расплава вращающимся диском (ЭВКР).

В первую очередь, была осуществлена оценка возможности образования однофазных твердых растворов в многокомпонентных системах, на основе термодинамических данных, которая стала основной дальнейшего экспериментального синтеза наиболее оптимальных композиций исследуемых сплавов.

10.1 Оценка возможности образования однофазных твердых растворов в многокомпонентных системах, на основе термодинамических данных

Выбор сплавов для исследования проводили исходя из их способности образовывать однофазные структуры, предпочтительно в виде твердых растворов. Из выбранных по способности к растворению значительных количеств водорода и к образованию гидридов в качестве основных компонентов сплавов переходные металлы элементы 4-ой и 5-ой групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева ванадий, ниобий и тантал в чистом состоянии имеют структуру с ОЦК-решеткой, а титан, цирконий и гафний имеют такую же структуру при высоких температурах, что должно способствовать образованию твердых растворов в их сплавах.

Дополнительно вероятность образования однофазных состояний в выбранных сплавах оценивали в соответствии с термодинамическими критериями. Для оценки склонности к образованию твердых растворов в многокомпонентных сплавах различными авторами были предложены критерии, определяющие условия образования однофазных структур. Подробный их обзор содержится в работе [297].

Главным таким критерием согласно [298] является изменение энтальпии при образовании сплава или энтальпия смешения ΔH_{mix} , а также относительная разница в атомных радиусах компонентов. Чем меньше по абсолютной величине эти параметры, тем более вероятно образование в системе идеального раствора, тем более вероятно формирование в такой системе однофазного состояния. Прямые данные об энтальпии образования многокомпонентных сплавов практически отсутствуют и в [298] было предложено вычислять эту величину из

данных об энергии взаимодействия компонентов в двойных системах как сумму всех атомных взаимодействий для каждой из пар компонентов по соотношению:

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, j \neq i}^n \Omega_{ij} x_i x_j, \quad (53)$$

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

Проблему составляет нахождение значений параметра Ω_{ij} вследствие того, что отдельные пары компонентов, составляющие многокомпонентную систему, в бинарных системах могут иметь различную кристаллическую структуру твердых растворов, а также образовывать интерметаллические соединения. В [298] значения параметра Ω_{ij} были взяты из данных [299], где значения Ω_{ij} были вычислены по модели Миедемы, в которой получено полуэмпирическое уравнение, учитывающее разности электроотрицательности атомных размеров и электронной плотности компонентов и рассматриваются взаимодействия пар атомов в первой координационной сфере при условии полного беспорядочного распределения атомов всех компонентов [300-302].

Как было отмечено в [303] предложенное в [298] описание полностью соответствует модели многокомпонентного регулярного раствора.

В качестве дополнительного критерия образования твердых растворов в многокомпонентных системах в [298] было предложено учитывать относительную разность атомных радиусов компонентов, вычисляемую по (54):

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - r_i / \bar{r})^2}; \quad \bar{r} = \sum c_i r_i \quad (54)$$

В [297] было предложено учитывать еще один дополнительный критерий – концентрацию валентных электронов $VEC = \sum C_i VEC_i$, где C_i – концентрация каждого из компонентов и VEC_i – концентрация его валентных электронов. Согласно [298] образование твердых растворов с ОЦК кристаллической решеткой следует ожидать при $\delta < 4.27\%$, $-7.27 \text{ кДж моль}^{-1} < \Delta H_{mix} < 4 \text{ кДж моль}^{-1}$ и $VEC < 6.87$. Следует отметить, что применение этих дополнительных параметров представляется избыточным, поскольку в основное уравнение модели Миедема уже включены составляющие, отражающие как размерный фактор, так и электронную плотность.

В теории регулярных растворов для бинарных систем рассматривается единственный параметр Ω_{12} , который полностью определяет для них энтальпию смешения ΔH_{mix} . Существенно что, в отличие от бинарных, в многокомпонентных системах имеется целый набор параметров Ω_{ij} и уравнение (53) представляет собой сумму многих слагаемых, которые отражают взаимодействие между отдельными парами компонентов сплава. Эти слагаемые могут отличаться по знаку, и потому возможна их частичная компенсация. Отрицательные слагаемые суммы указывают на тенденцию к предпочтительному соседству атомов компонентов i и j , а положительные - на меньшую долю таких соседств. Проявление таких взаимодействий приводит к формированию ближнего порядка в сплаве, а при существенных величинах, компенсирующих друг друга слагаемых, и к разделению раствора на несколько фаз или выделению из него интерметаллических соединений. Таким образом, общее небольшое значение энтальпии образования сплава ΔH_{mix} , еще не может однозначно свидетельствовать о возможности образования в сплаве однофазного твердого раствора.

Для оценки возможности формирования однофазных структур в настоящей работе были поведены расчеты энтальпии образования ΔH_{mix} для выбранных многокомпонентных систем, а также вычислены отдельные слагаемые суммы (53) ΔH_{ij} . Величины Ω_{ij} для бинарных систем находили с использованием уточненных значений параметров модели Миедемы [304].

Основное уравнение модели Миедема имеет вид:

$$\Delta H_f^o = \varphi P \{ -(\Delta\Phi)^2 + Q[\Delta(n_{ws}^{1/3})]^2 - R \} \quad (55)$$

где: $\Delta\Phi$ – разность электроотрицательности для компонентов i и j ;

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

Параметр $\varphi = f(x)g$ учитывает разницу атомных объемов компонентов по соотношениям:

$$f(x) = x_i^S \cdot x_j^S \quad g = \frac{2(x_i \cdot V_i^{2/3} + x_j \cdot V_j^{2/3})}{[n_{ws}(i)]^{-1/3} + [n_{ws}(j)]^{-1/3}} \quad (56)$$

$$x_i^S = \frac{x_i \cdot V_i^{2/3}}{x_i \cdot V_i^{2/3} + x_j \cdot V_j^{2/3}}; \quad x_j^S = \frac{x_j \cdot V_j^{2/3}}{x_i \cdot V_i^{2/3} + x_j \cdot V_j^{2/3}} \quad (57)$$

x_i и x_j – атомные доли компонентов i и j , V_i и V_j – их атомные объемы.

Параметр $Q=9,4$ для всех переходных металлов, параметр $R_{\text{переходн. мет}}=0$; $R_{\text{переходн. мет}}=14,2$, кроме алюминия и циркония, для которых, при рассмотрении их как компонента j , $R_{Al}=1,9$ и $R_{Zr}=12,3$.

Следует отметить, что изложенный метод расчета ΔH_{mix} и ΔH_{ij} носит оценочный характер, поскольку он не учитывает возможные тройные и более сложные взаимодействия, а также остается в рамках представлений модели регулярных растворов. Он дает только качественное представление о принципиальной возможности формирования ближнего порядка в сплавах. Вычисленные значения Ω_{ij} показывают небольшую, в пределах не более $\pm 10\%$, зависимость от концентрации. Поскольку эта погрешность лежит в пределах погрешности вычислений ΔH_{ij} по уравнению (55), для вычисления Ω_{ij} использовали средние величины, которые соответствуют, как и отмечалось в [297, 298] $4\Delta H_{ij}$.

10.2 Сплавы на основе шестикомпонентной системы Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf

Изложенный метод расчета был использован для вычислений величин ΔH_{ij} и суммарной величины ΔH_{mix} в шестикомпонентной системе Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf. В таблице 52 представлены исходные величины для вычислений, а на рисунке 148 зависимость вычисленных величин ΔH_{ij} для входящих в нее бинарных подсистем.

Таблица 53 – Параметры для расчета энтальпии образования бинарных сплавов модели Миедема (уравнения 55)

	Ti	Zr	V	Nb	Hf	Ta
$\Delta\Phi$	3,80	3,45	4,25	4,05	3,60	3,60
$(n_{ws})^{1/3}$	1,52	1,41	1,64	1,64	1,45	1,63
$(V_i)^{1/3}$	4,82	5,81	4,12	4,89	5,65	4,89

Из этого графика видно, что все бинарные системы составляют три группы: первая с положительными отклонениями от идеальности и положительными значениями ΔH_{ij} – ниобий и тантал с гафнием и цирконием, а также Nb-Ti; вторая группа – с отрицательными отклонениями от идеальности и отрицательными значениями ΔH_{ij} – ванадий со всеми остальными металлами и третья с близкими к нулю значениями ΔH_{ij} и, соответственно, близкими к идеальным – цирконий с титаном и гафнием, титан с гафнием и тантал с титаном и ниобием. Для всех систем максимальные значения величин ΔH_{ij} малы и лежат в пределах $\sim \pm 4 \text{ кДж.моль}^{-1}$. Тем не менее, как отмечалось в [303] уже и такие небольшие значения ΔH_{ij} указывают на возможное проявление в сплавах отклонений от беспорядочного распределения атомов компонентов. Вычисленные величины Ω_{ij} приведены в таблице 54. Они были

использованы для вычисления энтальпии образования многокомпонентных сплавов в рассматриваемой системе.

Таблица 54 - Параметры взаимодействия компонентов для бинарных систем

Система	Ti-Zr	Ti-V	Ti-Nb	Ti-Hf	Ti-Ta
Ω_{ij}	- 0,83	- 6,69	+ 7,92	+ 0,67	- 0,88
Система	V-Zr	Nb-Zr	Hf-Zr	Ta-Zr	V-Nb
Ω_{ij}	- 12,94	+13,62	-0,7516	+9,397	- 4,174
Система	V-Hf	V-Ta	Nb-Ta	Nb-Hf	Ta-Hf
Ω_{ij}	- 8,718	- 4,063	+0,1067	+15,70	+11,68

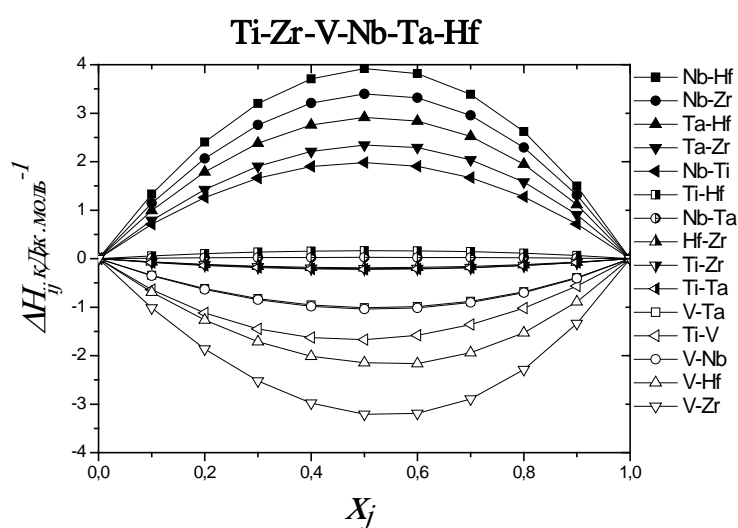


Рисунок 148 – Энтальпия образования полностью разупорядоченных бинарных систем для металлов, составляющих шестикомпонентную систему

Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf

Проведенные вычисления позволили найти отдельные слагаемые суммы (55) для сплавов различного состава шестикомпонентной системы Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf. Результаты вычислений для сплава эквимольного состава, в котором концентрация каждого из компонентов составляет $x_i = 0,166$, представлены в виде диаграммы на рисунке 149. Суммарное значение ΔH_{mix} составляет очень малую величину $\sim 0,56 \text{ кДж.моль}^{-1}$. Следует иметь в виду, что при вычислении ΔH_{mix} по уравнение. (55) для многокомпонентных систем абсолютные значения этой величины оказываются тем меньше, чем больше компонентов содержит рассматриваемая система. Это обусловлено тем, что каждое слагаемое в уравнения (55) содержит произведение концентраций $x_i x_j$. При увеличении числа компонентов в сплаве их концентрации уменьшаются, что приводит к уменьшению вклада отдельных слагаемых в общую сумму.

Диаграмма (Рис. 149) подтверждает уже отмеченную выше тенденцию к возможным отклонениям от полного беспорядочного распределения атомов компонентов в сплаве, т.е. следует ожидать меньшей доли образования связей ниобия и тантала с гафнием и цирконием, а также ниобия с титаном и, соответственно, большей доли связей между ванадием со всеми остальными металлами. На основании изложенных оценочных результатов были изготовлены два сплава. В первом сплаве для получения более однородных значений ΔH_{ij} были увеличены концентрации титана и циркония и уменьшены концентрации остальных компонентов, а именно $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{Hf}_{15}$. Во втором сплаве концентрация титана была увеличена до 50 ат.% при равных концентрациях остальных компонентов $\text{Ti}_{50}\text{Zr}_{10}\text{V}_{10}\text{Nb}_{10}\text{Ta}_{10}\text{Hf}_{10}$. Фактический состав сплавов, определенный рентгеноспектральным анализом, оказался близок к шихтовому: $\text{Ti}_{20,2}\text{Zr}_{19,1}\text{V}_{14,6}\text{Nb}_{17,6}\text{Ta}_{14,1}\text{Hf}_{14,4}$ и $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{10,1}\text{V}_{9,9}\text{Nb}_{11,8}\text{Ta}_{10,0}\text{Hf}_{10,7}$. Результаты вычисления величин ΔH_{ij} показаны на рисунке 150, где для сравнения приведены также величины ΔH_{ij} для сплава эквимолярного состава.

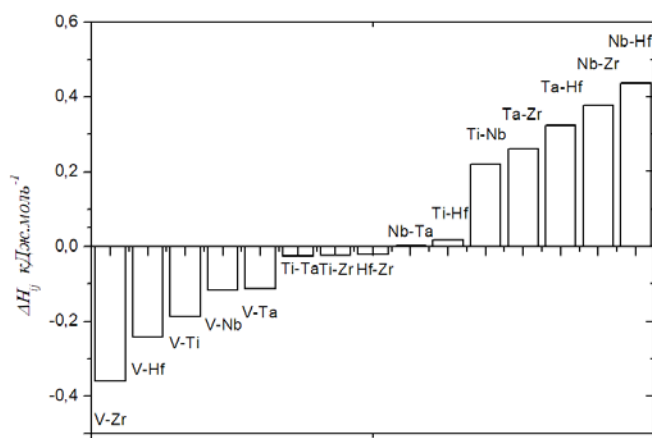


Рисунок 149 – Вклады в энтальпию образования эквимолярного шестикомпонентного сплава Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf

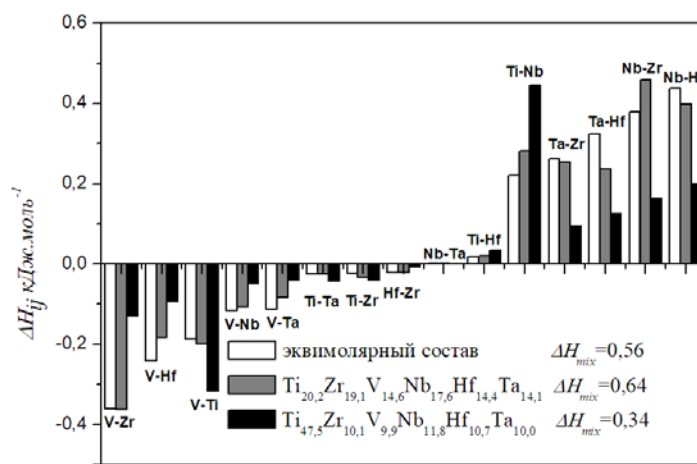


Рисунок 150 – Вклады в энтальпию образования шестикомпонентных сплавов $\text{Ti}_{20,2}\text{Zr}_{19,1}\text{V}_{14,6}\text{Nb}_{17,6}\text{Ta}_{14,1}\text{Hf}_{14,4}$ и $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{10,1}\text{V}_{9,9}\text{Nb}_{11,8}\text{Ta}_{10,0}\text{Hf}_{10,7}$

Из представленной диаграммы следует, что действительно при увеличении концентраций титана и циркония и уменьшении концентраций остальных компонентов происходит некоторое уменьшение вкладов ΔH_{ij} в суммарную величину ΔH_{mix} за исключением взаимодействий ниобия с цирконием и титаном. При этом величина ΔH_{mix} незначительно возрастает. В сплаве с повышенным содержанием титана при уменьшении абсолютных значений ΔH_{ij} для большинства пар компонентов и небольшом уменьшении суммарной величины ΔH_{mix} наблюдается резкое повышение величины ΔH_{TiNb} и, соответственно, понижение величины ΔH_{VTi} . Это указывает на вероятность преимущественного образования связей между титаном и ванадием и уменьшению доли связей титан-ниобий. Проявление такой тенденции должно приводить и к перераспределению остальных компонентов сплава и проявиться в установлении выраженного ближнего порядка или в разделении многофазного состояния.

10.3 Влияние добавок Mo, Cr, Fe и Ni в многокомпонентную систему

В [305] было установлено, что для 6-компонентной системы Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni однофазный твердый раствор образуется только при быстрой закалке из жидкого состояния. Отжиг при повышенных температурах приводит к образованию многофазной структуры. Литая структура этого сплава содержит пять фаз, включая фазы с дальним порядком структурных типов B2 и L2₁. Детальное исследование этой же системы [306] также подтвердило существование в этой системе при различных температурах нескольких фаз: после закалки образуются упорядоченные фазы по типам B2 и L2₁, в литом и отожженном состояниях присутствуют те же фазы на основе твердых растворов Ni-Al-Co и Cu-Ni-Al. Обособление фаз именно такого состава можно рассматривать как свидетельство существования в сплаве тройных межатомных взаимодействий указанных компонентов.

Результаты [305, 306] хорошо согласуются со значениями энтальпии парных взаимодействий компонентов этой системы, представленных на рисунке 151, из которого следует, что по характеру взаимодействия все пары компонентов разделяются на 3 группы. К первой относятся парные взаимодействия Fe, Co, Ni и Cr. Эти элементы отличаются малыми значениями энтальпии парного взаимодействия и действительно можно ожидать беспорядочного распределения их атомов между собой. Вторую группу составляют пары переходный металл и Cu с алюминием. Для этой группы характерны значительные отрицательные значения энтальпии парного взаимодействия, что должно приводить к предпочтительному образованию таких пар в сплаве и отражает тенденцию к упорядочению. Третья группа характеризует взаимодействие металлов подгруппы железа и хрома с медью.

Здесь имеют место положительные значения энтальпии образования пар, что указывает на меньшую вероятность образования таких пар в сплаве по сравнению с беспорядочным распределением и отражает тенденцию к расслоению. Таким образом, рассмотрение энтальпии парных взаимодействий указывает на вероятность образования в сплаве Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni как фаз с ближним порядком, так и упорядоченных фаз, что и наблюдалось в работах [305, 306]. На рисунке 151 представлено также среднее значение ΔH_{mix} для этого сплава и пределы, соответствующие согласно [307] образованию «высокоэнтропийного» сплава. Видно, что и по этим критериям сплав Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni не может быть отнесен к «высокоэнтропийным».

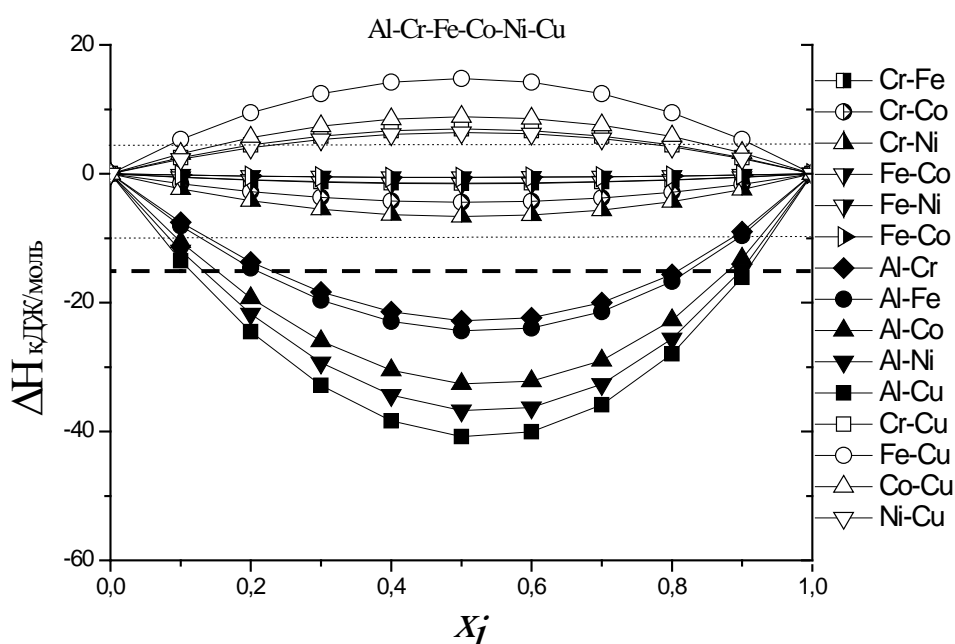


Рисунок 151 – Энтальпия образования полностью разупорядоченных бинарных систем для металлов с добавлением Ni, Cr и Fe

На основании данных о характере взаимодействия атомов разного типа можно высказать предположение, поясняющее природу «коктейль-эффекта». В [308] как пример проявления этого эффекта приведен сплав эквиатомного состава Co-Cr-Cu-Fe-Ni, добавление к которому небольших количеств алюминия приводит к резкому изменению фазового состава и, соответственно, свойств. Из рисунка 151 можно заключить, что этот эффект связан не с особыми качественными отличиями "высокоэнтропийного" сплава, а с влиянием добавления в него Al, элемента сильно изменяющего характер взаимодействия между компонентами, что приводит к их перераспределению и соответствующему изменению свойств.

Большой цикл исследований структуры и свойств многокомпонентных сплавов изложен в [309-313]. В [309] исследованы структура и свойства 25-ти и более компонентных сплавов, главным образом тугоплавких металлов – Ti, Zr, Hf, V, Re, Nb, Ta, Cr, Mo. В состав некоторых сплавов входил Al. Энтропию их образования в [309] вычисляли по (58). Из исследованных в

[309] 5 сплавов имели фазы с дендритной структурой, «количественное распределение элементов в объеме, измеряемом несколькими нанометрами, оказалось не соответствующим исходному эквивалентному».

$$\Delta S_m = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i, \quad (58)$$

где n - число компонентов, x_i - их мольные (атомные) доли.

В [310] подробно описана структура сплава Al-Ti-V-Cr-Nb-Mo. Здесь также выявлена дендритная ликвация и в дендритах повышено содержание тугоплавких компонентов сплава – Mo, Nb и V, а междендритное пространство обогащено менее тугоплавкими элементами – Al, Cr и Ti. Указано также, что в сплаве имеет место упорядочение. Изучение влияния скорости охлаждения этого сплава на его структуру привело к заключению, что дендритная ликвация проявляется при скоростях охлаждения до 1000°C и только при скоростях охлаждения 2000-3000°C/с образуется структура с «относительно равномерным распределением элементов». На рисунке 152 представлены результаты расчета энтальпий парного взаимодействия для этого сплава, из которого следует, что взаимодействие алюминия со всеми остальными компонентами сплава существенно отличается от их взаимодействия между собой, что также отражает тенденцию к формированию упорядоченного состояния. Аналогичную картину зависимости энтальпии парных взаимодействий показывают и другие, исследованные в [309, 310] сплавы, содержащие алюминий, а также рений – Fe-Co-Ni-Cr-Al, Ti-Zr-V-Nb-Al-Cu, Ti-Zr-V-Nb-Re.

В [311] детально описана структура пяти- и шестикомпонентных литых сплавов эквивалентного состава, полученных при охлаждении расплавов со скоростью 100-200 °C/с. В состав сплавов входили преимущественно металлы, имеющие в чистом состоянии ОЦК структуру или обладающие ею в некотором интервале температур. Предполагалось, что это будет способствовать легкому образованию однофазного состояния. Оказалось, что для всех исследованных сплавов характерна дендритная ликвация. В сплаве Ti-Zr-V-Nb-Ta имеет место существенное различие (по Ta и Nb в 2-2,5 раза) в содержании компонентов в дендритных и междендритных областях, в частности, центральные участки дендритов обогащены Ta и Nb, и существенно обеднены Zr. На рисунке 153 представлены вычисленные значения энтальпии парных взаимодействий для этого сплава, которые полностью укладываются в приведенные в [307] пределы, а общая величина ΔH_{mix} близка к нулю. Однако даже при таких малых значениях возможно неоднородное распределение атомов компонентов в сплаве. В частности, взаимодействия Nb и Ta с Zr отличаются положительными значениями ΔH_{mix} , что должно приводить к проявлению сил отталкивания между атомами этих компонентов и меньшему

числу пар Nb-Zr и Nb-Ta по сравнению с беспорядочным распределением. Именно эта тенденция и проявляется в отмеченном в [311] уменьшении концентрации Zr в областях, обогащенных соответственно Ta и Nb. Это означает, что влияние энергии взаимодействия и тенденция к установлению ближнего порядка в расположении атомов компонентов сплава преобладает над тенденцией к их беспорядочному распределению, что понижает конфигурационную составляющую энтропии образования сплава.

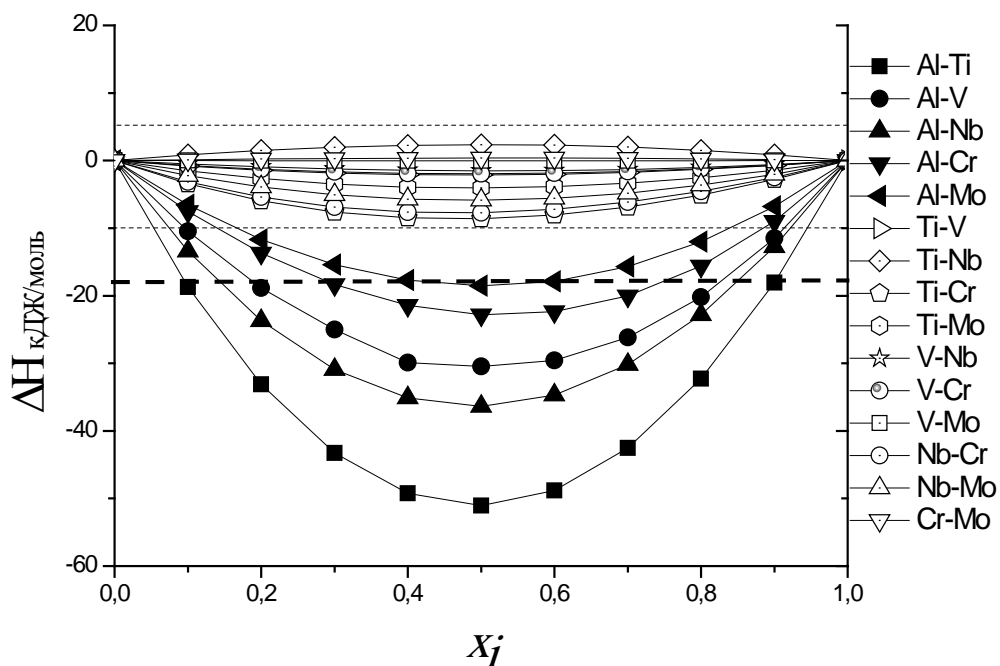


Рисунок 152 – Энтальпия образования полностью разупорядоченных бинарных систем, для металлов с добавлением Mo и Cr

В [312] исследовали «высокоэнтропийный» сплав $\text{Fe}_{25}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$. Отмечено, что структура сплава состоит из ОЦК и ГЦК-фаз. Фаза ОЦК структурой присутствовала и в литом и в отожженном состояниях, причем эта фаза упорядочена по типу B2.

Таким образом, исследованные в [303-312] сплавы не однофазны, к тому же отдельные фазы упорядочены. Энтропия таких систем намного ниже вычисляемой для полностью разупорядоченного однофазного состояния. Существование в системе нескольких фаз, в том числе и упорядоченных, всегда приводит к существенному уменьшению энтропии образования системы. Поскольку в исследованных в [303-312] сплавах не существует полного беспорядочного распределения атомов компонентов, то и вычисление энтропии смешения по соотношению (54) неправомерно и, тем более, некорректно вычисление этой величины для отдельных структурных составляющих сплава, как это сделано в [311]. Поэтому указанные многокомпонентные сплавы не могут относиться к «высокоэнтропийным».

Можно предполагать, что «высокоэнтропийные» сплавы легче всего могли бы быть получены механохимическим методом. В этом методе сплав образуется в результате твердофазной реакции и исключается ликвация, обусловленная большими различиями температур плавления отдельных компонентов.

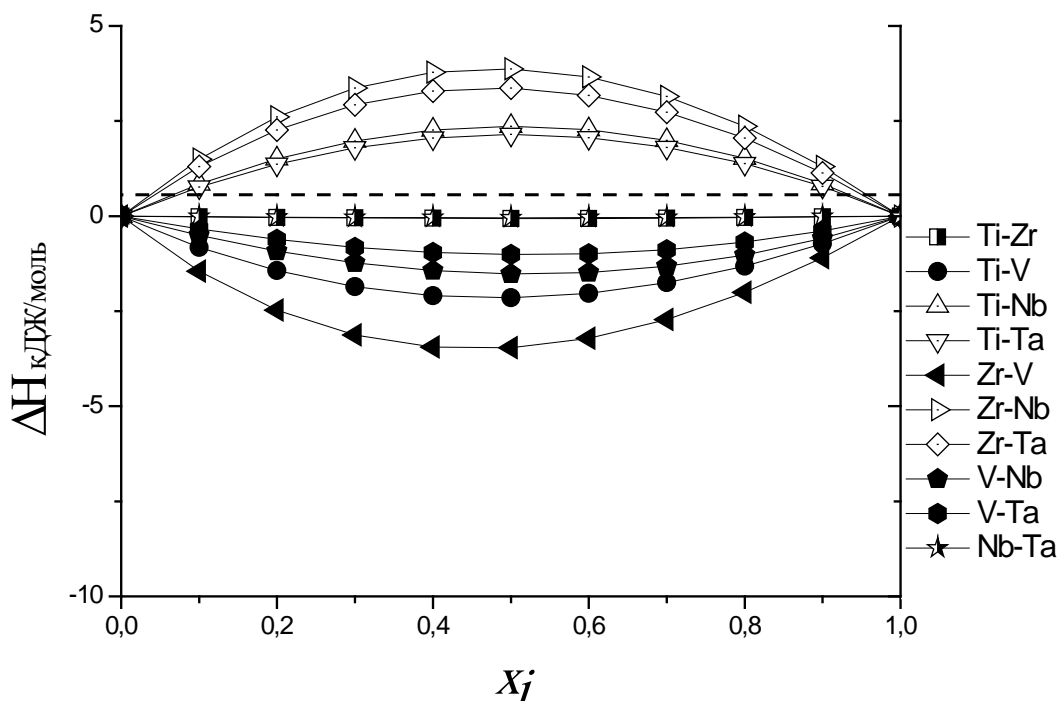


Рисунок 153 – Энтальпия образования полностью разупорядоченных бинарных систем, для металлов: Ti-Zr-V-Nb-Ta

В [303] сообщается, что в сплавах шестикомпонентных систем Al-Fe-Ti-Cr-Zn-Cu, Cu-Ni-Co-Zn-Al-Ti и Ni-Fe-Cr-Co-Mn-W эквиатомного состава после механохимической обработки действительно были получены твердые растворы с ОЦК кристаллической решеткой, сохраняющие свою устойчивость при нагревании до 800°C в течение 1 часа. В последующей работе тех же авторов [314] указано, что в сплавах эквиатомного состава системы Cu-Ni-Co-Zn-Al-Ti, полученных в результате механосплавления присутствуют как непосредственно после механообработки, так и после консолидации при 800°C три фазы: ОЦК и в небольших количествах ГЦК и ГПУ. В [315] были синтезированы сплавы системы Co-Cr-Fe-Ni-Cu-Al эквиатомного состава. Полученные после механообработки твердые растворы распались при нагреве до 600°C на две фазы, а после нагрева до 1000° появлялась еще одна ГЦК-фаза.

В [316, 317] подробно исследовано образование фаз в многокомпонентных сплавах, состоящих из Cu, Ni, Al, Co, Cr, Fe, Ti и Mo и установлено, что в двойных и тройных системах при механосплавлении образуются твердые растворы, а в системах из большего числа

компонентов образующиеся на начальной стадии механообработки твердые растворы превращаются в аморфную фазу при увеличении продолжительности обработки.

В [318] исследованы композиции эквиатомного состава, образованные из элементов с одной и той же ГПУ кристаллической решеткой – BeCoMgTi и BeCoMgTiZn. После механообработки до полного перехода сплавов в аморфное состояние какие-либо кристаллические фазы (твердые растворы или интерметаллиды) не образовывались.

В [319] исследован полученный методом механосплавления 6-компонентный сплав Al-Co-Cr-Fe-Ni-Ti. Было установлено, что уже на первых стадиях механообработки образуется упорядоченная фаза B2, которая при увеличении времени обработки переходит в аморфную фазу. При нагреве до 450°C начинается распад аморфной фазы и после 1200°C в сплаве образуется не однофазный твердый раствор, как следовало бы ожидать согласно концепции высокой энтропии, а двухфазная структура с преобладанием упорядоченной фазы L2₁.

Таким образом, проведенные исследования [314-319] показали, что механосплавление многокомпонентных систем, как правило, не приводит в конечном результате к образованию однофазного твердого раствора. Распад при нагреве первоначально образующихся твердых растворов или образование аморфных фаз противоречит самой концепции высокоэнтропийных сплавов. Согласно этой концепции повышение температуры должно приводить в соответствии с (55) не к распаду, а к большей устойчивости однофазного состояния. На это же несоответствие указывает и образование аморфной фазы. Аморфные металлические фазы по своей природе соответствуют неравновесным состояниям. Они не могут быть термодинамически более устойчивыми, чем равновесные твердые растворы.

На основании вышеизложенных данных четко видно, что добавление таких компонентов, как: Mo, Cr, Fe и Ni приводит к увеличению энтальпии взаимодействия парных компонентов (Рис. 151 и 152), которая практически на порядок выше, чем у систем, основанных только на гидридообразующих компонентах (Рис. 153). Таким образом, образование МБК сплавов на основе только гидридообразующих компонентов более вероятно. Экспериментальные данные, полученные на основе представленных выше расчётов, будут представлены далее.

10.4 Изготовление экспериментальных образцов однофазных сплавов на основе результатов термодинамического анализа

10.4.1 Сплавы системы TiZrVCrFeNi и TiZrNbMoV

Для прямой выплавки были использованы в основном сплавы на основе гидридообразующих компонентов, таких как: Ti, Zr, V, Nb, Hf, Ta. Как показал расчёт,

представленный выше, ввиду низкой энтальпии смешения пар этих компонентов образование однофазного раствора наиболее вероятно. Тем более, что в работе [320] уже было показано успешное получение ОЦК однофазного сплава на основе компонентов: Ti, Zr, V, Nb, Hf. Так же, была проведена попытка выплавить и механически синтезировать сплавы TiZrVCrFeNi и TiZrNbMoV, которые, согласно данным авторов работ [321, 322], должны получаться однофазными, но в виде гидридообразующих тонких плёнок.

После электродуговой выплавки сплавов ZrTiVCrFeNi и TiZrNbMoV получить однофазную структуру не удалось (Рис. 154 и 155). В основном были получены многофазные структуры на основе твёрдых растворов и различных интерметаллидов (двойные и тройные соединения). Причём, не зависимо от количества переплавов, с целью гомогенизации структуры получить однофазный сплав не представлялось возможным.

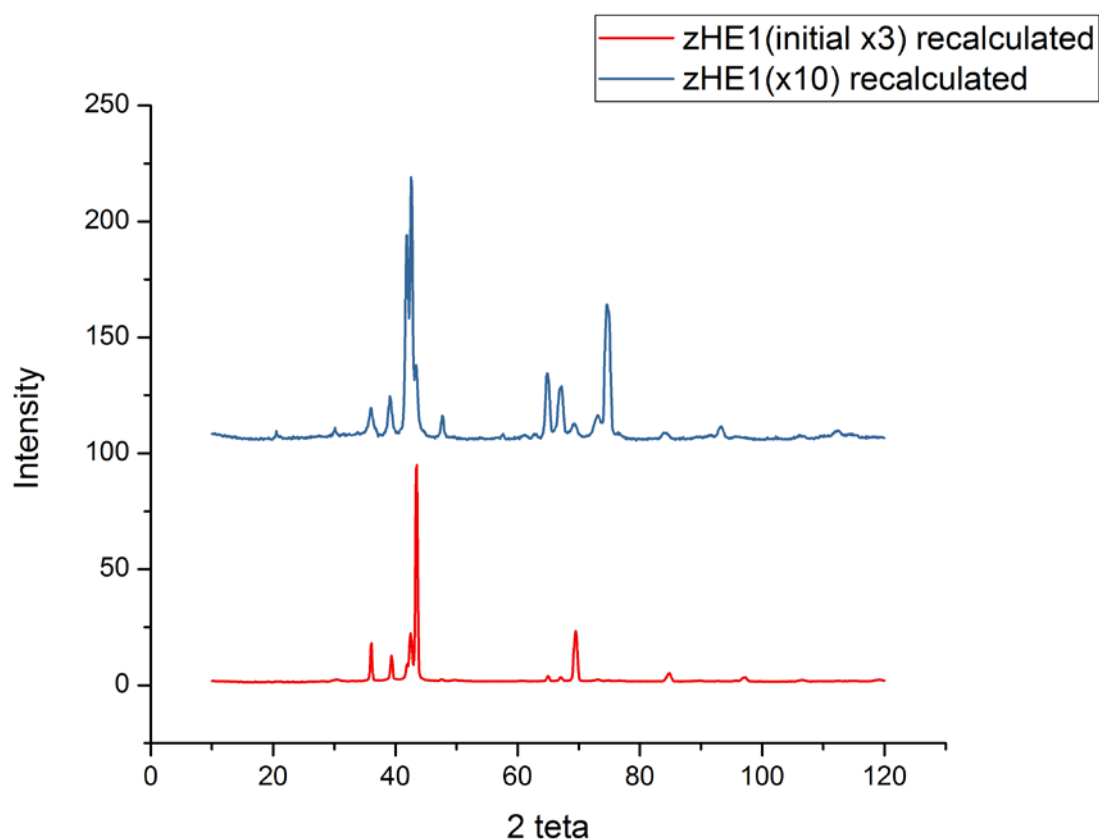


Рисунок 154 – Рентгеновская дифрактограмма сплава на основе компонентов: TiZrVCrFeNi, после трёхкратного и десятикратного переплава в электродуговой печи

Невозможность прямого получения однофазного соединения в сплавах из компонентов TiZrVCrFeNi и TiZrNbMoV вполне закономерно объясняется расчетом, представленным выше (Рис. 151 и 152). Из рисунков (Рис. 151 и 152) видно, что существенный разброс в энтальпии образования соединений (40 – 50 кДж/моль) приводит к расслоению фаз и не способности достижения однофазного состояния. Тем более, что к расслоению приводят как раз соединения с Cr, Fe, Ni и Mo.

Следует также отметить, что для сплава TiZrVCrFeNi была проведена попытка его механоактивационного получения с использованием шаровой планетарной мельницы.

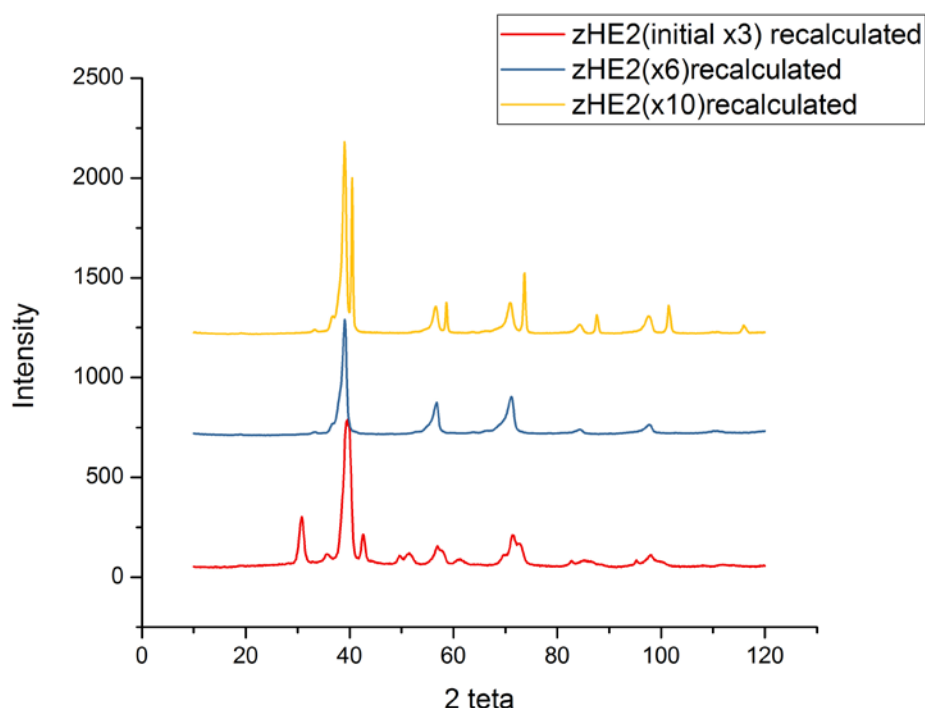


Рисунок 155 – Рентгеновская дифрактограмма сплава на основе компонентов: TiZrNbMoV, после трёхкратного, шестикратного и десятикратного переплава в электродуговой печи

Предварительно сплав на основе TiZrVCrFeNi был измельчён с помощью ударного воздействия (с использованием молота и наковальни) и т.к. в сплав состоял в основном из хрупких интерметаллических соединений, его удалось измельчить в мелкий порошок. Полученный порошок загружался в барабаны планетарной мельницы и обрабатывался продолжительное время на разных скоростях в планетарном активаторе Retsch pm 100.

Продолжительная обработка в низкоэнергетическом активаторе не привела к формированию однофазного состояния, но привела к частичной аморфизации всего сплава (Рис. 156), что было отмечено ранее в работах [315, 316]. Образование аморфной фазы подтверждается наличием широкого аморфного гало примерно на 42 и 72 градусах 2θ (Рис. 156). Что касается механоактивационной обработки, то, следует отметить, что первый этап был проведён при 400 оборотах в минуту (rpm) вращения водила и барабанов мельницы, следующие 3 этапа - при 350 rpm. Продолжительность каждого этапа составляла 6 часов.

Таким образом, получение однофазных МБК сплавов в системах TiZrVCrFeNi и TiZrNbMoV не представляется возможным. Не смотря на относительно высокую сложность в получении таких сплавов в работах [321, 322] были получены однофазные плёночные покрытия.

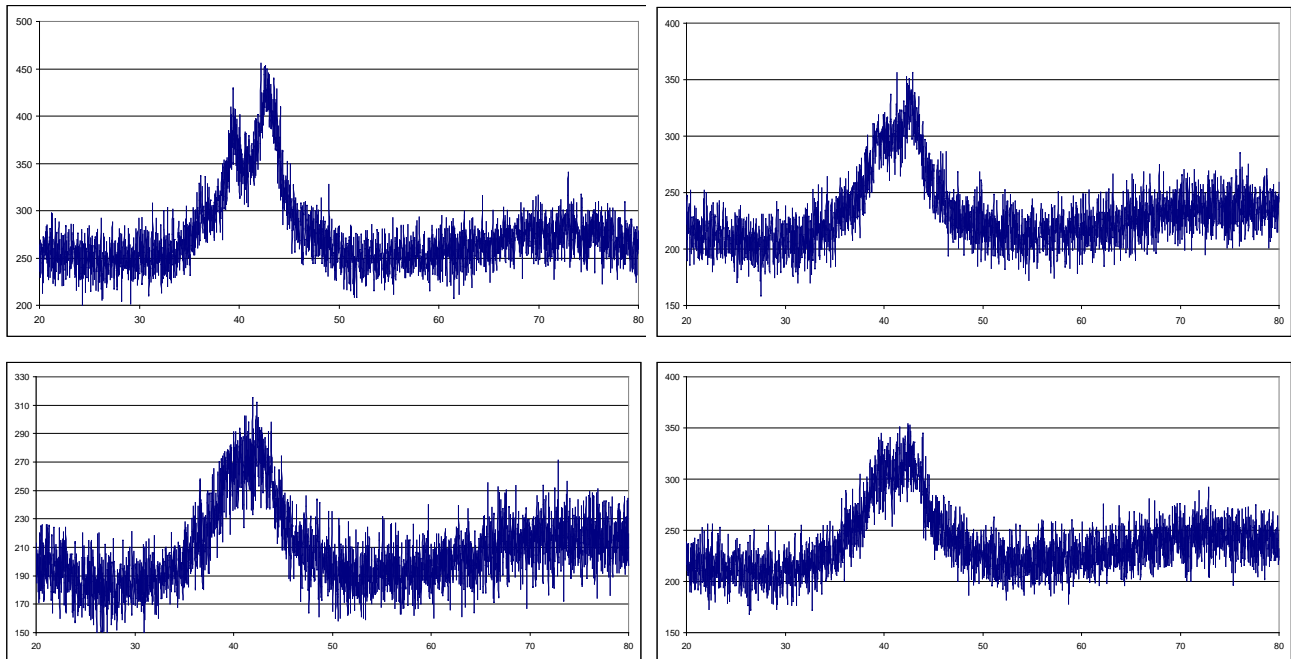


Рисунок 156 – Рентгеновская диффрактограмма сплава на основе компонентов TiZrNbMoV, после десятикратного переплава в электродуговой печи и последующей обработки в шаровом планетарном активаторе: 400 rpm – 6 часов (а) + 350 rpm – 6 часов (б) + 350 rpm – 6 часов (в) + 350 rpm – 6 часов (г)

10.4.2 Сплавы на основе компонентов Ti, Zr, V, Nb, Hf и Ta

В результате проведения исследования было получено пять различных сплавов на основе компонентов: Ti, Zr, V, Nb, Hf и Ta (таблица 55). Шестой сплав являлся сплавом сравнения, выплавленным по данным статьи [320], на основе компонентов Ti, Zr, V, Nb и Hf. Составы сплавов подобраны исходя из расчёта энергии взаимодействия компонентов. Концентрация наиболее гидридообразующих металлов была увеличена. Увеличение концентрации Ti и Zr, согласно сделанным расчётам приведёт к получению более стабильных однофазных ВЭС.

Таблица 55 – Экспериментальные сплавы [323, 325]

1	$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$
2	$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{Hf}_{15}$
3	$\text{Ti}_{16,7}\text{Zr}_{16,7}\text{V}_{16,6}\text{Nb}_{16,6}\text{Ta}_{16,7}\text{Hf}_{16,7}$
4	$\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{20}$
5	$\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Hf}_{20}$
6	$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}$ [320]

а) Сплав № 1 ($\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$)

Сплав $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$ (№ 1) - один из удачных сплавов, который получился полностью однофазным и однородным как после электродугового переплава, так и после механохимического синтеза из порошков индивидуальных компонентов [323, 324].

Химический состав сплава, полученного электродуговым переплавом, представлен в таблице 56. Хорошо видно, что реальный химический состав сплава несколько изменился по сравнению с исходным (изначально заложенным), но близок к изначально запланированному [323, 324].

Таблица 56 – Химический состав сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$ [323, 324]

	Элемент	Состав ат. %	Состав ат. %
		закладывался	хим. анализ
$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$ (№ 1) Электродуговая печь	Ti	20	19,917
	Zr	20	20,799
	V	20	18,375
	Nb	20	25,062
	Ta	20	15,847

Тем не менее, на микрофотографиях, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с энергодисперсионным анализом заметна ярко выраженная дендритная ликвация (Рис. 157) [323, 324].

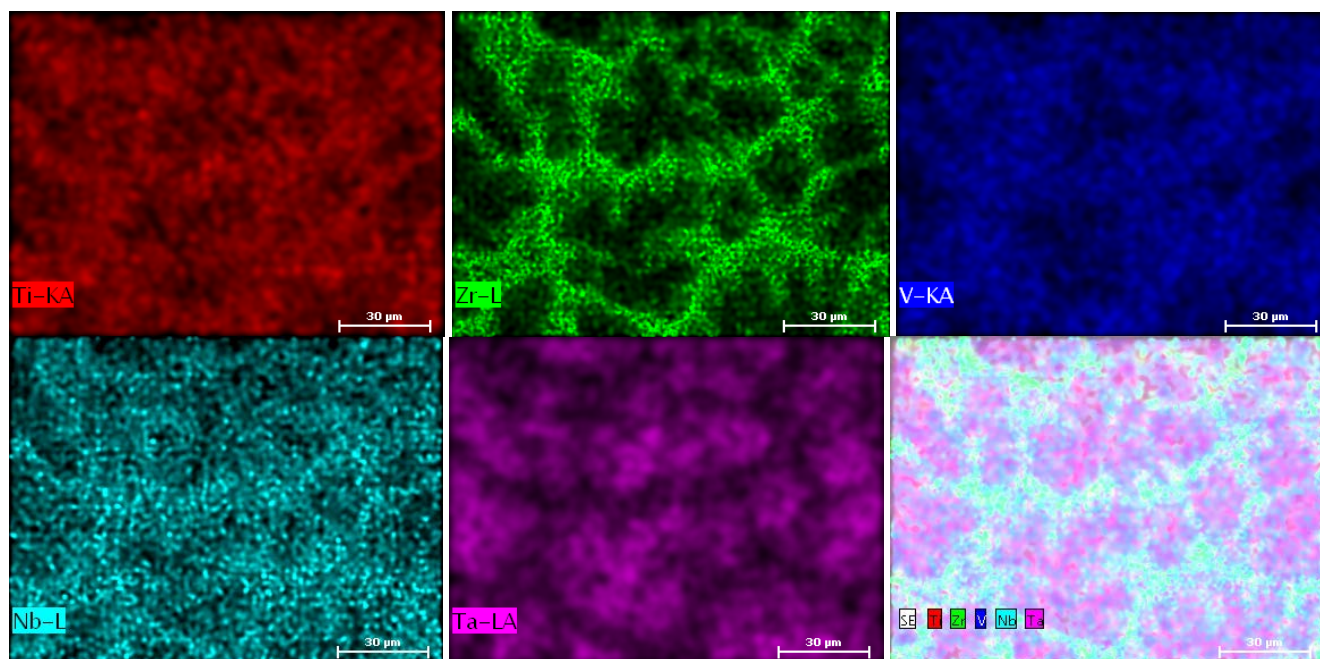


Рисунок 157 – Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$, полученного электродуговым переплавом [323, 324]

Ветви дендритных кристаллов отчётливо видны на микрофотографиях СЭМ (Рис. 158).

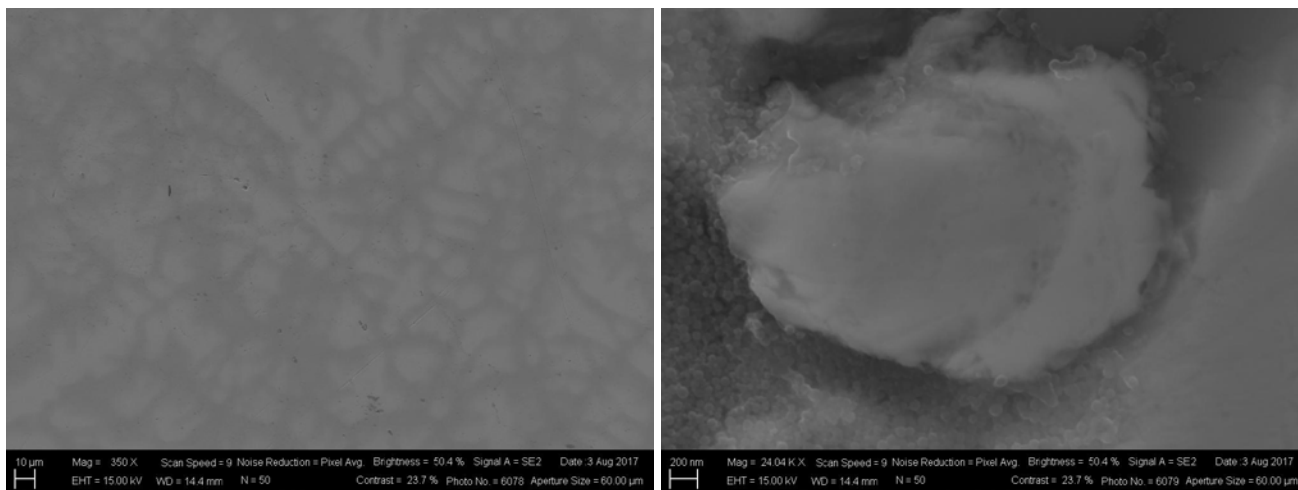


Рисунок 158 – СЭМ сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$, полученного электродуговым переплавом

На рентгеновской дифрактограмме сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$, полученного электродуговым переплавом, отчётливо различим ОЦК твёрдый раствор (Рис. 159). Из дифрактограммы видно, что сплав однофазный, с относительно не симметричными рефлексам (особенно на дальних углах). Такую не симметричность можно объяснить дендритной ликвацией [323, 324]. Параметры кристаллической решётки сплава представлены в таблице 57. Не симметричность линий относительно основных рентгеновских рефлексов объясняется неоднородностью химического состава по объёму зерна (дендритной ликвацией) (Рис. 159) [323, 324].

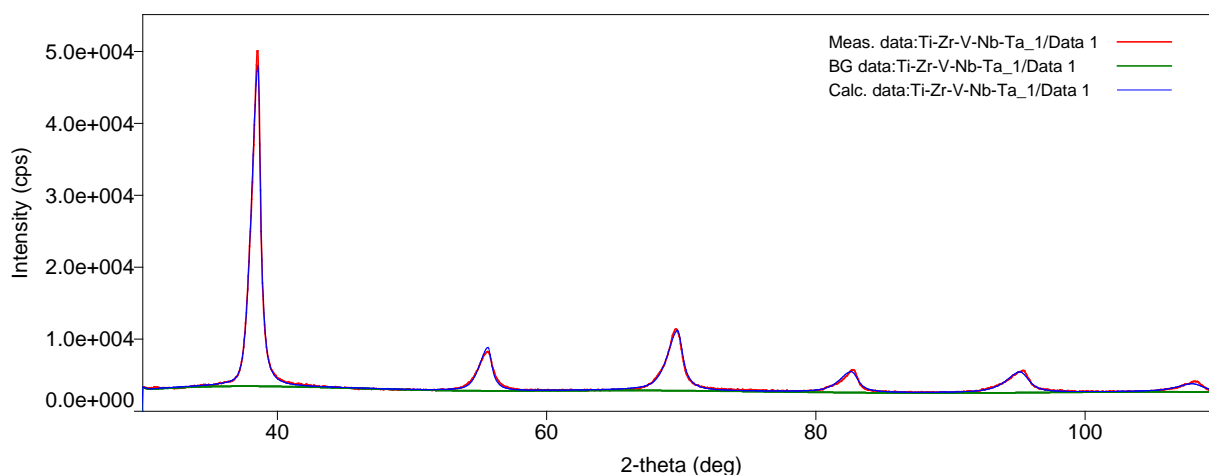


Рисунок 159 – Рентгеновская дифрактограмма сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$, полученного электродуговым переплавом

Результаты просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) подтвердили формирование в процессе электродуговой выплавки крупнозернистого сплава (Рис. 160). Полученный сплав практически однофазный, обладает преимущественно ОЦК структурой, что подтверждается расшифровкой рефлексов на электронограмме (Рис. 160, вкладка).

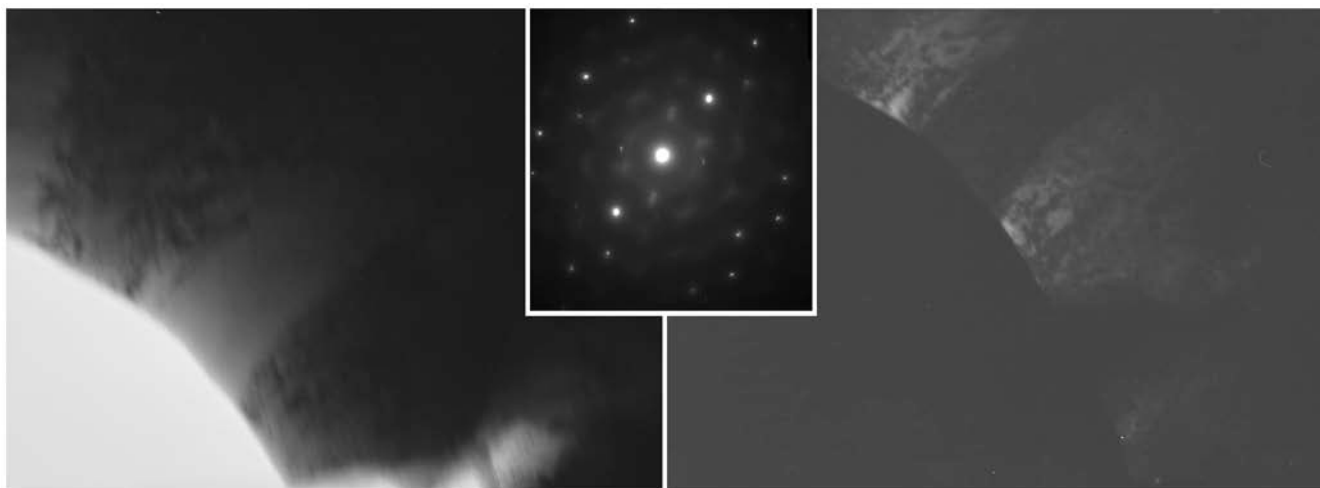


Рисунок 160 – ПЭМ сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$, полученного электродуговым переплавом (светлопольное и тёмнопольные изображения, электронограмма от выбранного участка)

Следует отметить, что для избавления от дендритной ликвации был проведён гомогенизирующий отжиг при температуре 1400 °С. К сожалению, нагрев и продолжительная выдержка образца этого сплава при данной температуре привели к распаду твёрдого раствора на несколько фаз (Рис. 161). Это ещё раз говорит о том, что называть МБК сплавы высокоэнтропийными не совсем корректно.

Параметры кристаллической решётки сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$, полученного электродуговым переплавом с последующим гомогенизирующим отжигом, представлены в таблице 58. Также в таблице 58 ориентировочно представлен фазовый состав, полученный после гомогенизирующего отжига. Хорошо различимы различные оксиды, интерметаллиды и твёрдые растворы.

Таблица 57 – Параметры кристаллической решётки сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$

Qualitative analysis results							
Phase name	Formula	Space group		Phase reg. detail		DB card number	Content(%)
Tantalum	Ta	229 : Im-3m		ICDD (PDF-		00-004-0788	100,0(4)
Lattice constants							
Phase nam	a(A)	b(A)	c(A)	alpha(deg)	beta(deg)	gamma(deg)	V(A^3)
Tantalum	3,2983(6)	3,2983(6)	3,2983(6)	90,000000	90,000000	90,000000	35,882(11)
Crystallite size and lattice strain							
Phase name	Crystallite size(A)		Distribution RSD	Strain(%)		Distribution type	
Tantalum	625(323)		-	0,906(5)		-	

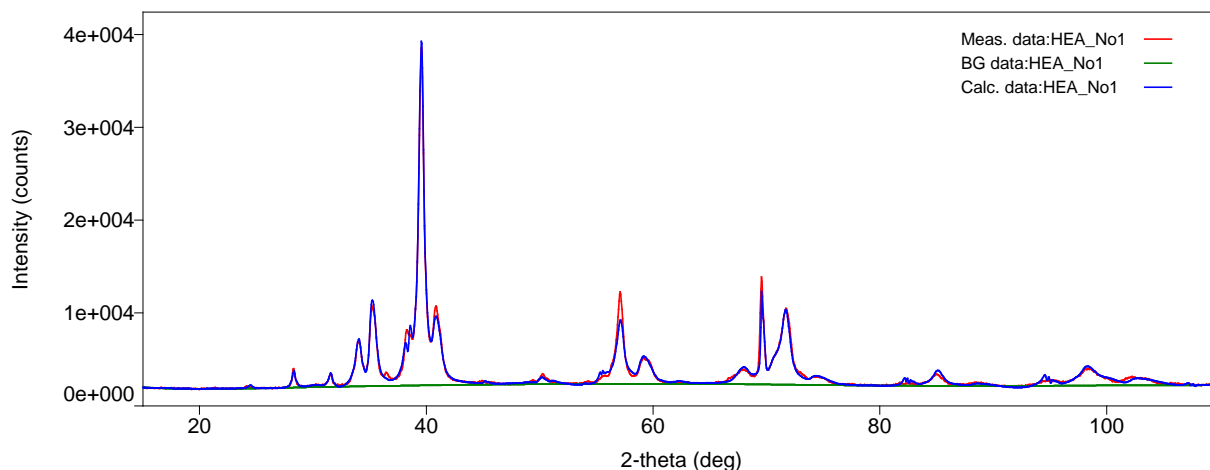


Рисунок 161 – Рентгеновская дифрактограмма сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$, полученного электродуговым переплавом с последующим гомогенизирующим отжигом

Таблица 58 – Параметры кристаллической решётки сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$, полученного электродуговым переплавом с последующим гомогенизирующим отжигом

Qualitative analysis results							
Phase name	Formula		Space group	Phase reg. detail	DB card number	Content(%)	
Niobium Tantalum	(Nb _{0,33} Ta _{0,33} V _{0,34}		229 : Im-3m	ICDD	01-071-9947	50,0(7)	
Tantalum	Ta		229 : Im-3m	ICDD	00-004-0788	14,0(3)	
Zirconium Oxide	Zr _{0,994} Hf _{0,006} O ₂		14 : P121/c1	ICDD	01-075-3557	5,0(5)	
gamm0a- Ta O	Ta O		225 : Fm-3m	ICDD	03-065-4090	17,0(5)	
Titanium Zirconium	(Ti _{0,67} Zr _{0,33})		194 : P63/mmc	ICDD	01-072-3353	14,0(6)	
Lattice parameters							
Phase name	a(A)	b(A)	c(A)	alpha(d eg)	beta(deg)	gamma(de g)	V(A^3)
Niobium Tantalum	3,2226(7)	3,2226(7)	3,2226(7)	90,0000	90,000000	90,000000	33,468(13)
Tantalum	3,3055(3)	3,3055(3)	3,3055(3)	90,0000	90,000000	90,000000	36,116(6)
Zirconium Oxide	5,234(9)	5,118(8)	5,285(8)	90,0000	99,49(7)	90,000000	139,6(4)
gamma-O Ta	4,4123(17)	4,4123(17)	4,4123(17)	90,0000	90,000000	90,000000	85,90(6)
Titanium Zirconium	2,66(2)	2,66(2)	4,71(10)	90,0000	90,000000	120,00000	29,0(7)

Согласно данным ПЭМ и электронографического исследования небольшое количество фазы ГЦК присутствует в образце вместе с преобладающим твердым раствором ОЦК. Эти фазы отмечены на электронограммах красной и зеленой сеткой соответственно. Следует также отметить специфическое когерентное взаимодействие между основной ОЦК и второстепенными фазами ГЦК: $\langle 001 \rangle$ оцк $\parallel \langle 116 \rangle$ гцк и $\langle 001 \rangle$ оцк $\parallel \langle 011 \rangle$ гцк (Рис. 162, а). На рисунке 162 (б) красная сетка принадлежит решетке ОЦК с осью зоны $[23-5]$ и рефлексy, принадлежащие решетке ГЦК, следующие: $\langle 111 \rangle$, $\langle 220 \rangle$, $\langle 222 \rangle$.

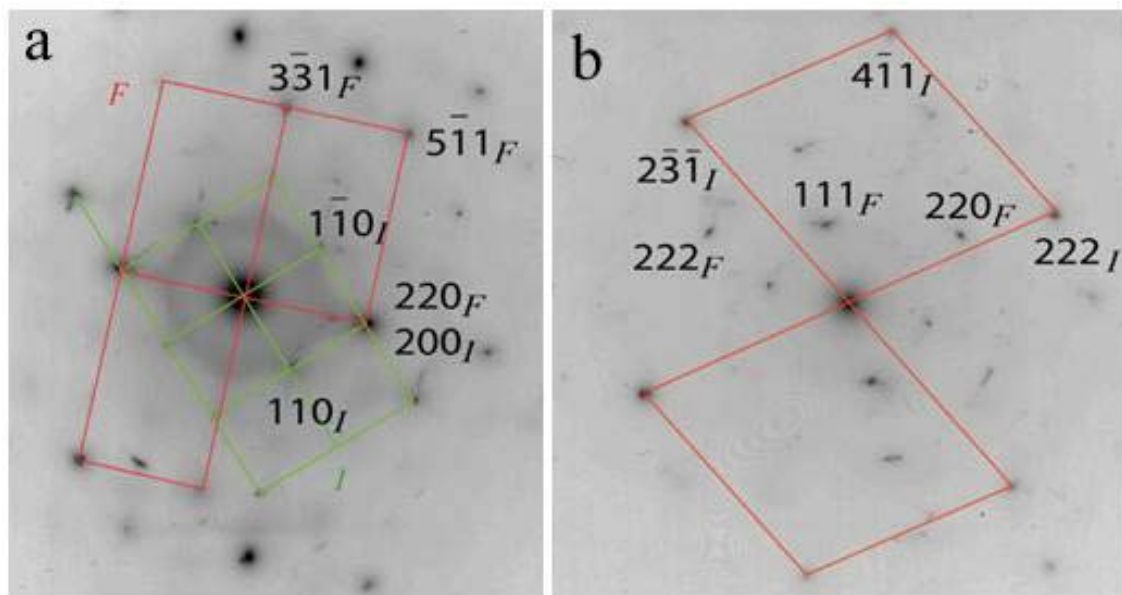


Рисунок 162 – Электронограммы методом просвечивающей электронной микроскопии сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$, полученные методом дуговой плавки: рефлексy от основной фазы ОЦК (а); рефлексy принадлежат ГЦК решетке (b)

Механохимический синтез сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$ проводили в шаровом планетарном активаторе типа АГО-2С в среде и под давлением аргона.

С учётом отработанных механоактивационных режимов в процессе механохимического синтеза многокомпонентных сплавов для сплава № 1 удалось синтезировать однофазный порошок сплава в наноструктурном состоянии.

При проведении анализа рентгеновского спектра удалось идентифицировать получение относительно однородного твёрдого раствора с ОЦК структурой, обладающей относительно симметричными рефлексями (т.е. без дендритной ликвации) (Рис. 163). В таблице 59 представлены параметры кристаллической решётки МХС сплава.

Таблица 59 – Параметры кристаллической решётки МХС сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$

Qualitative analysis results							
Phase name	Formula	Space group		Phase reg. detail	DB card number		Content(%)
Tantalum	Ta	229 : Im-3m		ICDD (PDF-	00-004-0788		100,0(6)
Lattice parameters							
Phase name	a(A)	b(A)	c(A)	alpha(deg)	beta(deg)	gamma(deg)	V(A^3)
Tantalum	3,2943(4)	3,2943(4)	3,2943(4)	90,000000	90,000000	90,000000	35,753(7)

Микрофотографии частиц порошка, полученного механохимическим синтезом, представлены на рисунке 164. Из рисунка 164 видно, что относительно среднего размера частиц порошок достаточно однородный [323, 324]. Средний размер частиц составляет около 5 мкм. Это значение также подтверждается исследованием порошка на лазерном анализаторе размеров частиц (Рис. 165) [323, 324].

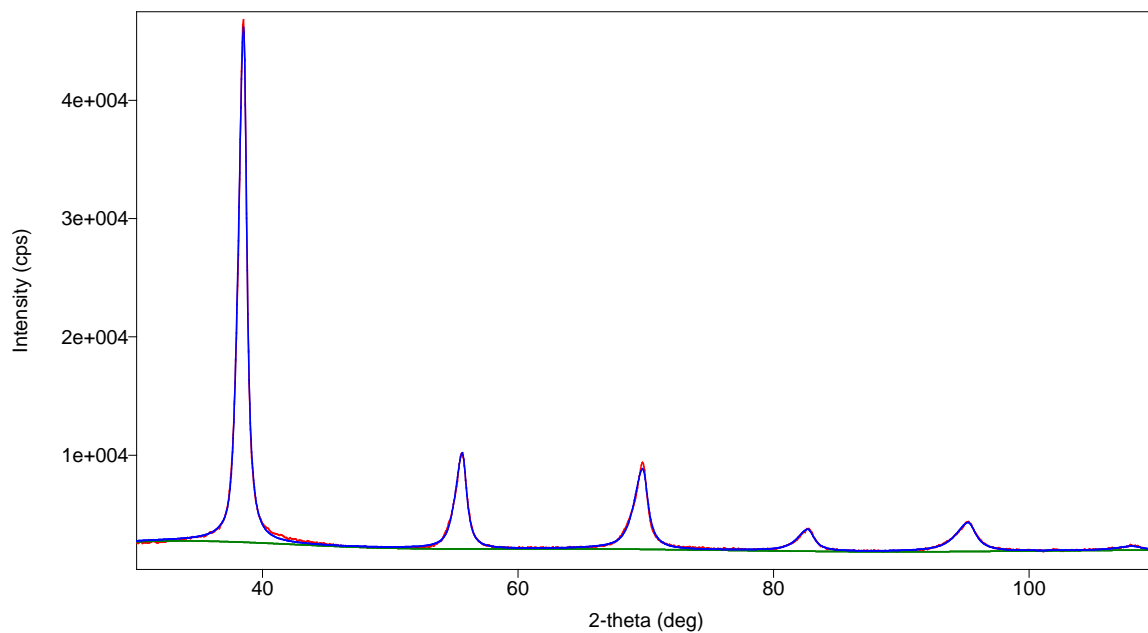


Рисунок 163 – Рентгеновская дифрактограмма сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$, полученного механохимическим синтезом

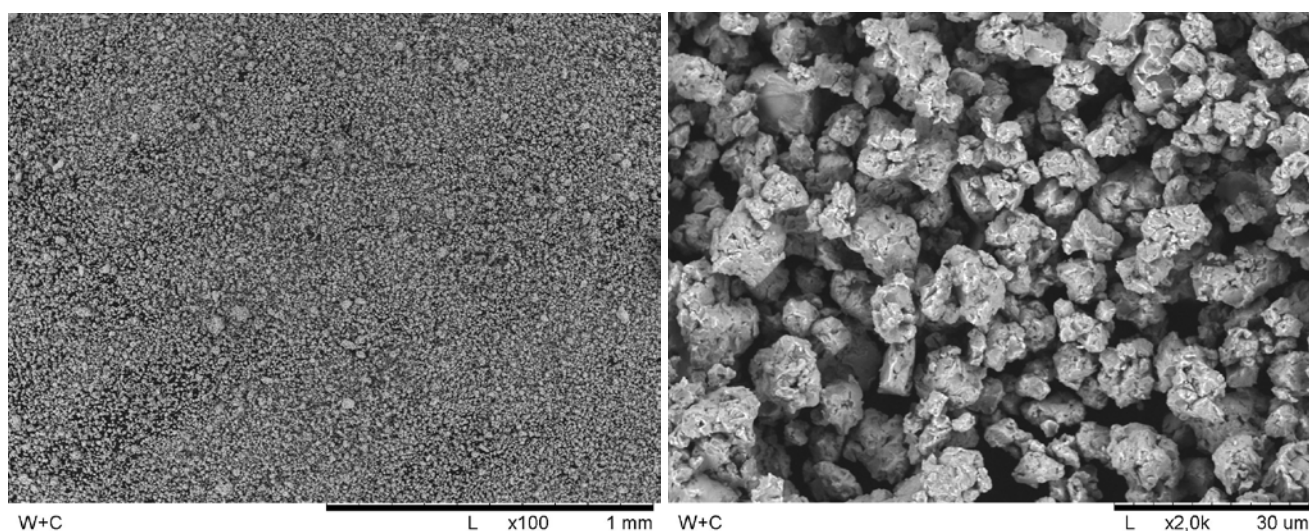


Рисунок 164 – СЭМ порошка сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$, полученного МХС

Химический состав сплава, полученного механохимическим синтезом, представлен в таблице 60. Хорошо видно, что реальный химический состав сплава несколько изменился, по сравнению с исходным (изначально заложенным), но близок к изначально запланированному [323, 324].

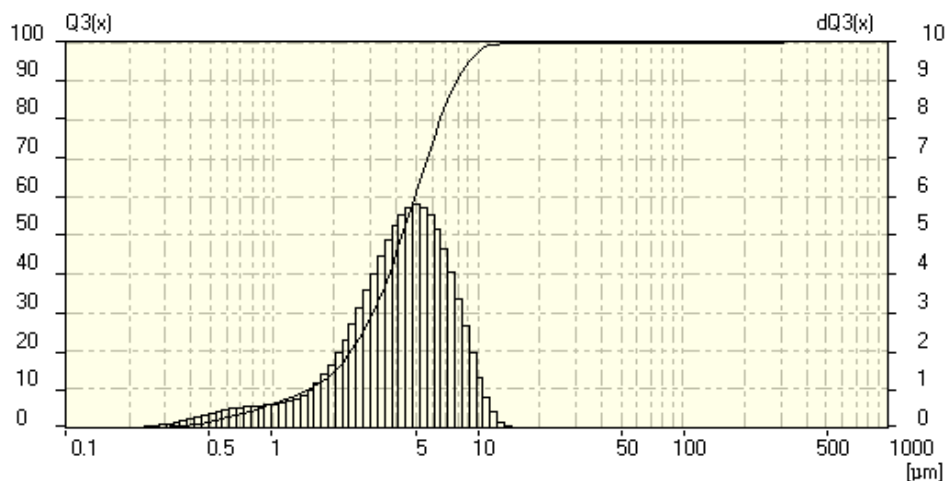


Рисунок 165 – Распределение частиц по размерам МХС сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$

Таблица 60 – Химический состав сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$, полученный МХС [323, 324]

	Элемент	Состав ат. %	Состав ат. %
		закладывался	хим. анализ
$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$ (№ 1) Электродуговая печь	Ti	20	17,98213
	Zr	20	18,31209
	V	20	17,0732
	Nb	20	23,80562
	Ta	20	19,70083

Электронно-лучевая выплавка сплава № 1 ($\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$) с получением мелкодисперсного материала (Рис. 166) будет способствовать упрощению процедуры его активации при его взаимодействии с водородом. Любыми другими методами диспергирования в виду высокой температуры плавления всей линейки сплавов (порядка 2500 °С) получить мелкодисперсный материал нам не удалось. Так, например, индукционный нагрев с разливкой на быстровращающейся диск привёл к расплавлению сплава вместе с кварцевой трубкой без возможности его диспергирования. Поэтому единственный выход, который наиболее благоприятен в нашем случае, это электронно-лучевая выплавка – один из вариантов быстрой закалки (БЗ) [323, 324].

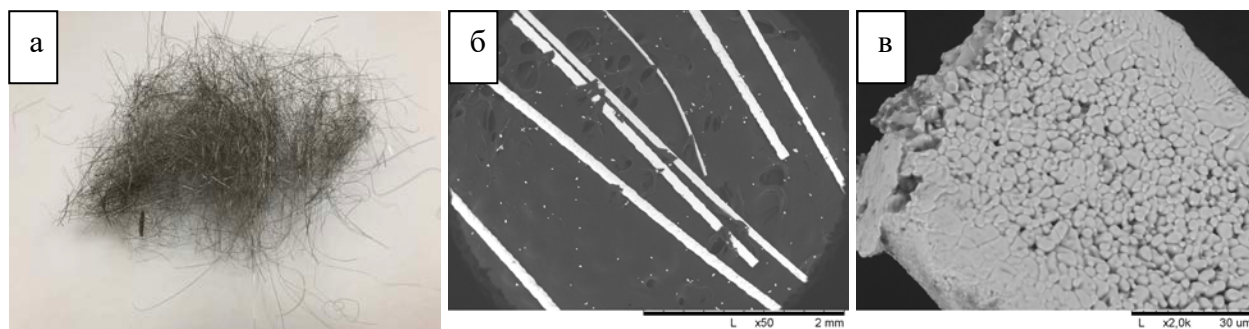


Рисунок 166 – Макрофотография сплава, полученного электронно-лучевой выплавкой и СЭМ микрофотография полученных ворсинок сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$: а) макрофотография ворсинок, б) микрофотография ворсинок, в) мелкодисперсная структура ворсинок [323, 324]

В результате электронно-лучевой выплавки получился мелкодисперсный материал (Рис. 166, а) с диаметром ворсинок порядка 90-100 мкм (Рис. 166, б) и размером зёрен около 0,5-3 мкм (Рис. 166, в).

Рентгеновский анализ полученных ворсинок подтверждает однофазность сплава, т.е. сплав сохранил свой фазовый состав, приобретённый электродуговым переплавом (Рис. 167).

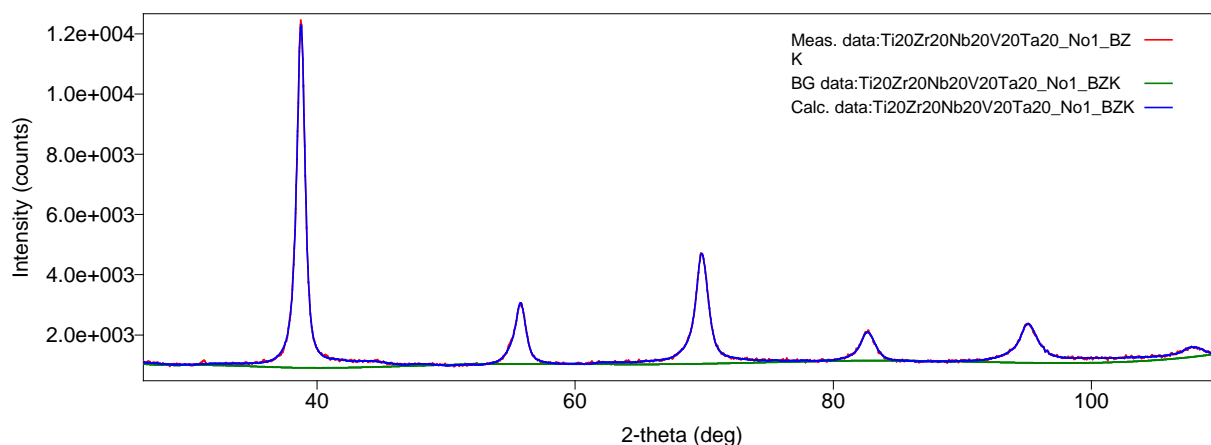


Рисунок 167 – Рентгеновская дифрактограмма сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Nb}_{20}\text{V}_{20}\text{Ta}_{20}$, полученного БЗ

Фазовый анализ полученного сплава, а также анализ его тонкой кристаллической структуры представлен в таблице 61.

Таблица 61 – Фазовый анализ и параметры кристаллической решётки сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$, полученного электронно-лучевой выплавкой

Qualitative analysis results							
Phase name	Formula	Space group	Phase reg. detail	DB card number	Content(%)		
Tantalum	Ta	229 : Im-3m	ICDD (PDF-	00-004-0788	96,0(4)		
Tantalum Vanadium	Ta V2	227 : Fd-3m,choice-2	ICDD (PDF-	01-072-3287	2,0(3)		
Titanium Oxide	Ti O2	14 : P121/c1,unique-	ICDD (PDF-	01-074-9520	2,0(9)		
Lattice parameters							
Phase name	a(Å)	b(Å)	c(Å)	alpha(deg)	beta(deg)	gamma(deg)	V(Å ³)
Tantalum	3,3097(3)	3,3097(3)	3,3097(3)	90,000000	90,000000	90,000000	36,254(6)
Tantalum Vanadium	6,7806(12)	6,7806(12)	6,7806(12)	90,000000	90,000000	90,000000	311,75(9)
Titanium Oxide	4,950(4)	5,811(6)	4,126(3)	90,000000	95,85(6)	90,000000	118,04(18)

Таким образом, сплав № 1 ($\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$) относительно стабильный и относительно просто получается в однофазном состоянии электродуговым переплавом, механохимическим синтезом и электронно-лучевой выплавкой (диспергированием). На втором этапе работы нас в наибольшей степени будут интересовать именно диспергированные сплавы (полученные МХС и электронно-лучевой выплавкой).

По данным РФА сплавов, полученных методом МА и после гидрирования (Рис. 168), хорошо видно, что широкий гало соответствует аморфной фазе. Анализ ПЭМ показал, что аморфная фаза после гидрирования форматировалась по краям частиц (Рис. 169, с), что хорошо заметно на темнопольном изображении (Рис. 169, d) и подтверждается наличием колец в

электронограмме (Рис. 169, е). Таким образом, возможности образования аморфной фазы в процессе гидрирования выше. Частицы порошка размером менее 50 нм были полностью аморфными после процесса гидрирования [323, 324].

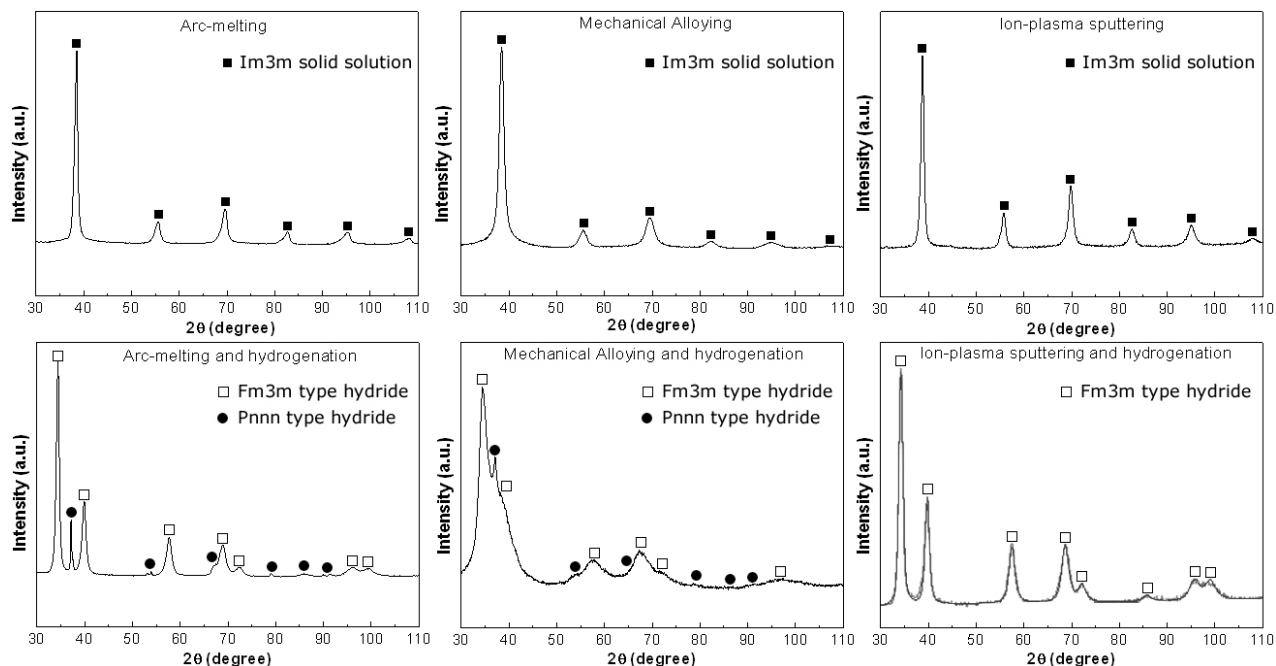


Рисунок 168 – Рентгеновские дифрактограммы сплава $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$, полученного электродуговой плавкой, до (а) и после гидрирования (d); путем механического легирования до (b) и после гидрирования (e); электронно-лучевой выплавкой, до (с) и после гидрирования (f)

После гидрирования сплава $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$, полученного методом электронно-лучевой выплавки, отчетливо видно, что ОЦК-решетка полностью перешла в ГЦК-решетку без какой-либо дополнительной фазовой сегрегации (Рис. 168, f). Это свойство очень хорошо влияет на способность полученных сплавов накапливать водород (т.е. полное превращение ОЦК в ГЦК).

Что касается водородосодержащих свойств сплава $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$, полученного электродуговой плавкой, следует отметить, что перед гидрогенизацией слиток литого сплава был раздавлен под прессом для получения дисперсных частиц. Активация сплава состояла в его вакуумировании и нагреве до $220^{\circ}C$ с последующей подачей водорода в горячий автоклав. Во время первого цикла гидрирования максимальная производительность составляла 1,46 Н/М, а во время 2 цикла производительность составляла 1 Н/М. Третий цикл был при комнатной температуре 1,25 Н/М. Для образцов, полученных электронно-лучевой выплавкой, температура активации сплава $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$ составляла $400^{\circ}C$.

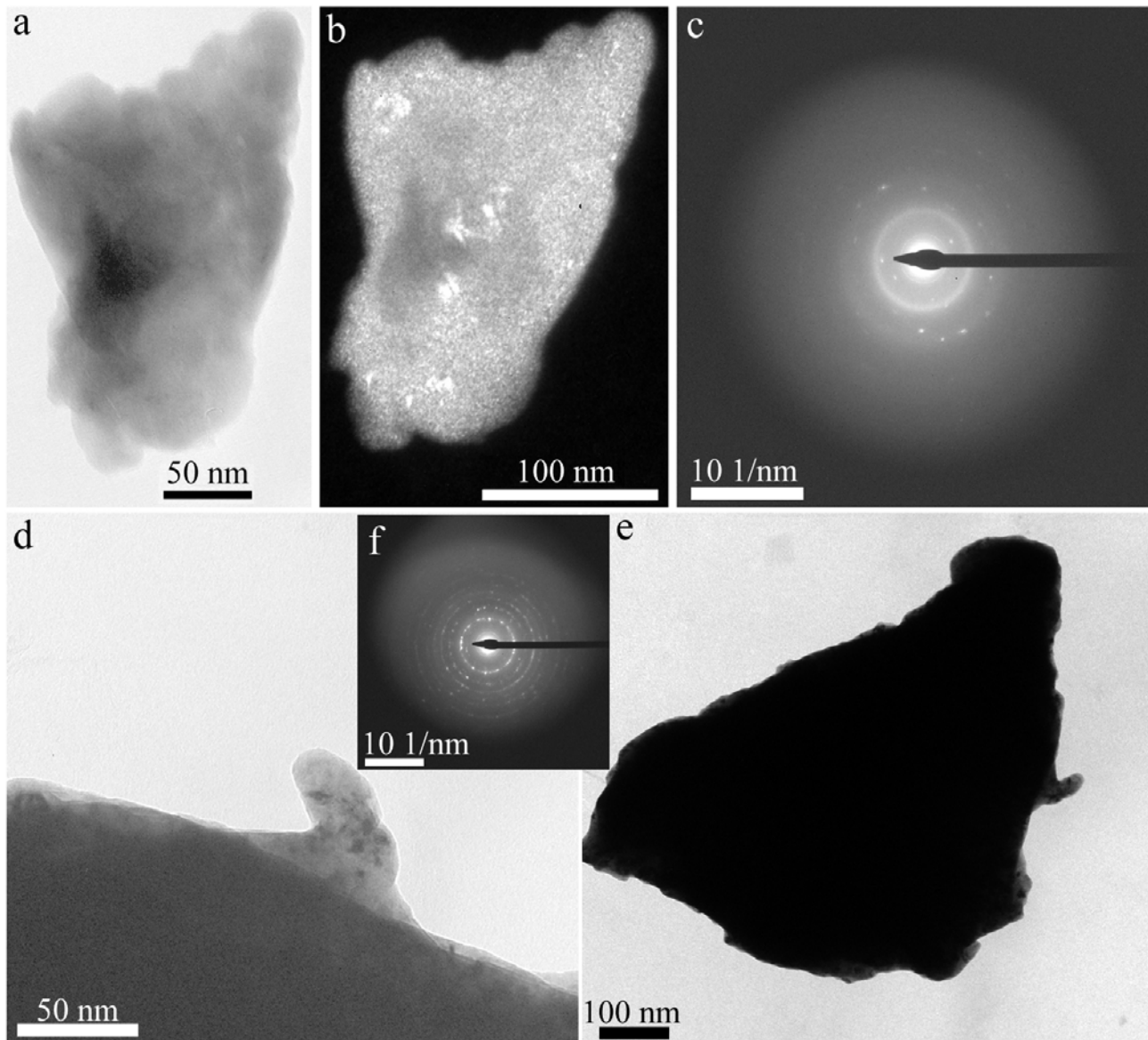


Рисунок 169 – Электронограммы, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$, полученного дуговой плавкой: образец, полученный методом МА, после гидрирования; светлое поле (а), темное поле (b) и электронограмма (с), тот же образец до гидрирования; светлое поле (d), темное поле (е) и его электронограмма во вставке (f) [323, 324]

Среднее значение накопления водорода для сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$, полученного разными методами, составляет: 1. Образцы, полученные электродуговой плавкой - 1,6 мас. %; 2. Образцы, полученные МХС - 0,9 мас.%; 3. Образцы, полученные электронно-лучевой выплавкой - 1,6 мас.% (Рис. 170).

Полученный сплав $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$ имеет очень низкое равновесное давление десорбции. Поэтому откачивать водород даже при нагревании очень сложно, а, следовательно, сорбционная емкость второго и последующих циклов, полученная после активации, намного ниже, чем у первого цикла. Как видно из рисунка 170 для литого образца производительность

второго цикла в 2 раза меньше. Кроме того, во время процесса активации водород подавали в горячий автоклав и для получения изотермы откачивали между циклами при 200 ° С, а затем охлаждали до комнатной температуры.

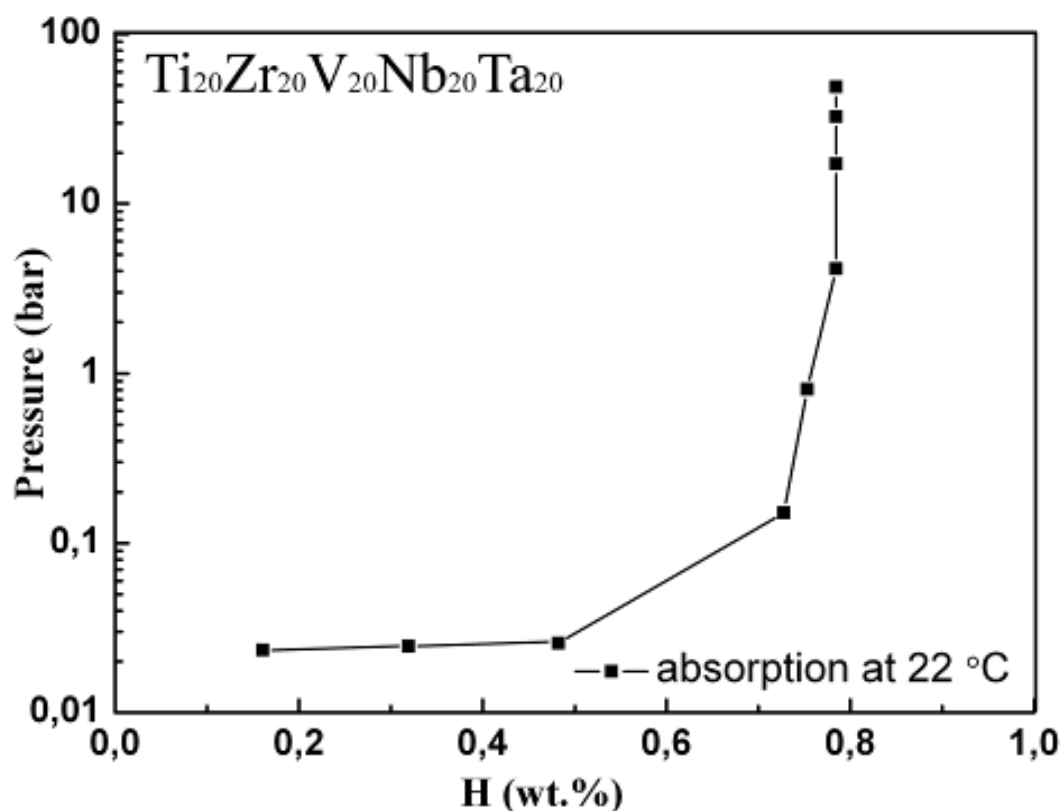


Рисунок 170 – Изотерма поглощения второго цикла (комнатная температура) для образца сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$, полученного электродуговой выплавкой [323, 324]

Анализ теплофизических свойств и механических свойств сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$, полученного электродуговой выплавкой и электронно-лучевой выплавкой, представлен в таблицах 62 и 63 и рисунке 171.

Таблица 62 – Механические свойства сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$ [323, 325]

Сжатие			Растяжение			HV	E, ГПа
σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %		
1600	1100	20	1005	860	≈ 5	450	≈ 40

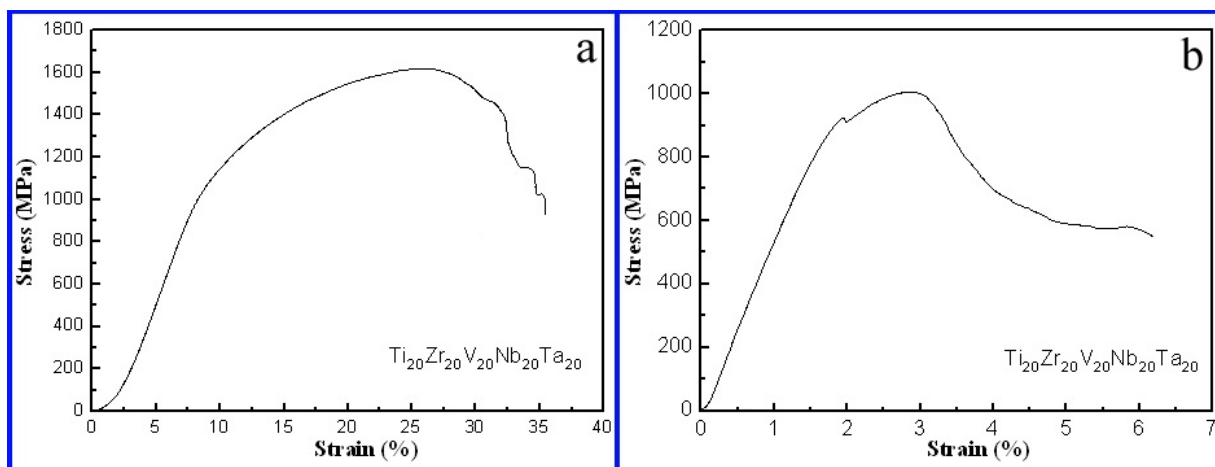
σ_B – Максимальная прочность на сжатие / растяжение. $\sigma_{0,2}$ – Предел текучести. δ – Пластичность при растяжении.

HV - микротвёрдость. E - Модуль упругости.

Что касается испытания на сжатие, то следует отметить, что деформация сжатия полученных образцов составила 1600 МПа при пластичности сжатия около 20% (Рис. 171, а). Расчетный модуль упругости полученных образцов при комнатной температуре был близок к 40 ГПа (Табл. 62).

Таблица 63 – Тепловые свойства полученных образцов [323, 324]

Температура измерения, °C	Температуропроводность, мм ² /с	Теплоёмкость, Дж/(гК)	Теплопроводность, Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹
25	4,715	0,212	8,32
50	4,972	0,217	8,97
75	5,189	0,221	9,56
100	5,407	0,226	10,17
125	5,627	0,230	10,80
150	5,872	0,235	11,49
175	6,07	0,240	12,12
200	6,263	0,244	12,74
225	6,418	0,249	13,30
250	6,612	0,253	13,95
275	6,771	0,258	14,55
300	6,963	0,263	15,23
Плотность образцов, г/см ³	8,33		

Рисунок 171 - Кривые сжатия (а) и растяжения (б) образцов сплавов $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$, полученные электродуговой плавкой и электронно-лучевой выплавкой соответственно

б) Сплав № 2 ($\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{Hf}_{15}$)

Сплав $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{Hf}_{15}$ (№ 2) также является одним из наиболее удачных сплавов, который получился полностью однофазным и однородным как после электродугового переплава, так и, частично, после механохимического синтеза из порошков индивидуальных компонентов.

На микрофотографиях, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с энергодисперсионным анализом, дендритная ликвация выражена не столь ярко, по сравнению с предыдущим сплавом № 1 (Рис. 172) [323, 325].

Химический состав сплава, полученного электродуговым переплавом, представлен в таблице 64. Хорошо видно, что реальный химический состав сплава, также, как и в предыдущем случае, несколько изменился по сравнению с исходным составом [323, 325].

Таблица 64 – Химический состав сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{Hf}_{15}$

	Элемент	Состав ат. %	Состав ат. %
		закладывался	хим. анализ
$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{Hf}_{15}$ (№ 2) Электродуговая печь	Ti	20	20,1891
	Zr	20	18,9709
	V	15	14,987
	Nb	15	17,5309
	Ta	15	14,0642
	Hf	15	14,2579

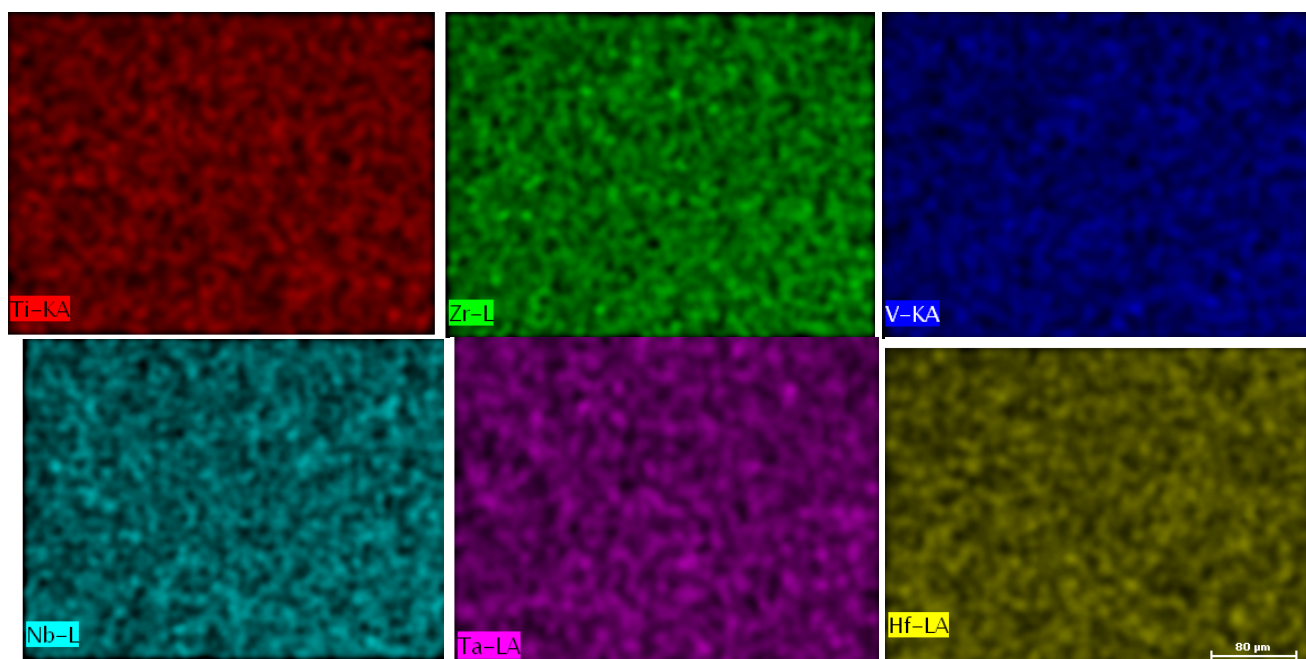


Рисунок 172 – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия сплава

$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{Hf}_{15}$, полученного электродуговым переплавом [323, 325]

Ветви дендритных кристаллов практически не заметны на микрофотографиях СЭМ (Рис. 173). Таким образом, предположительно, второй сплав получился более однородным.

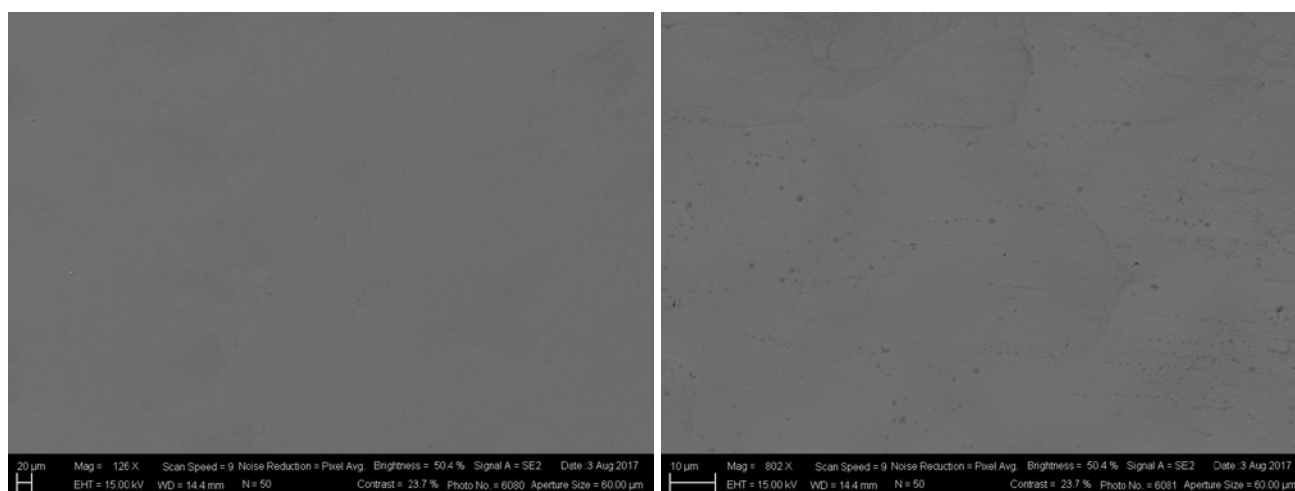


Рисунок 173 – СЭМ сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{Hf}_{15}$, полученного электродуговым переплавом

На рентгеновской дифрактограмме сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{Hf}_{15}$, полученного электродуговым переплавом, отчётливо различим ОЦК твёрдый раствор (Рис. 174). Из дифрактограммы видно, что сплав однофазный с относительно симметричными рефлексамии. Параметры кристаллической решётки сплава представлены в таблице 65 [323, 325].

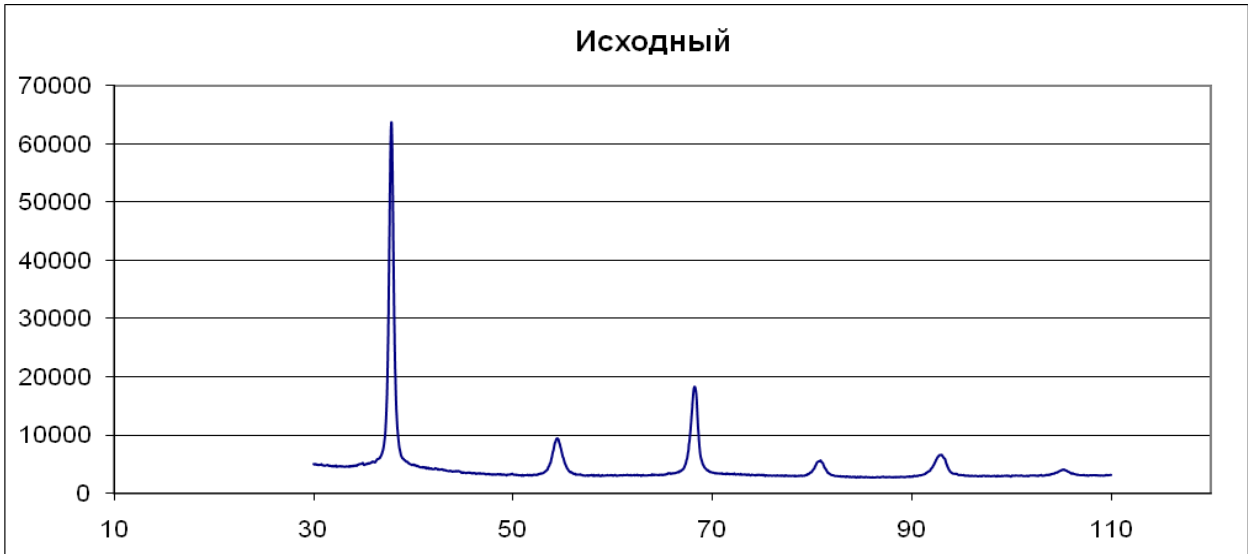


Рисунок 174 – Рентгеновская дифрактограмма сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{Hf}_{15}$, полученного электродуговым переплавом [323, 325]

Таблица 65 – Параметры кристаллической решётки сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{Hf}_{15}$

Qualitative analysis results							
Phase name	Formula	Space group	Phase reg. detail		DB card number	Content(%)	
Tantalum	Ta	229 : Im-3m	ICDD (PDF-		01-089-4901	100,0(6)	
Lattice constants							
Phase name	a(A)	b(A)	c(A)	alpha(deg)	beta(deg)	gamma(deg)	V(A^3)
Tantalum	3,36784(18)	3,36784(18)	3,36784(18)	90,000000	90,000000	90,000000	38,199(4)
Crystallite size and lattice strain							
Phase name	Crystallite size(A)		Distribution RSD	Strain(%)		Distribution type	
Tantalum	892(386)		-	0,1852(19)		-	

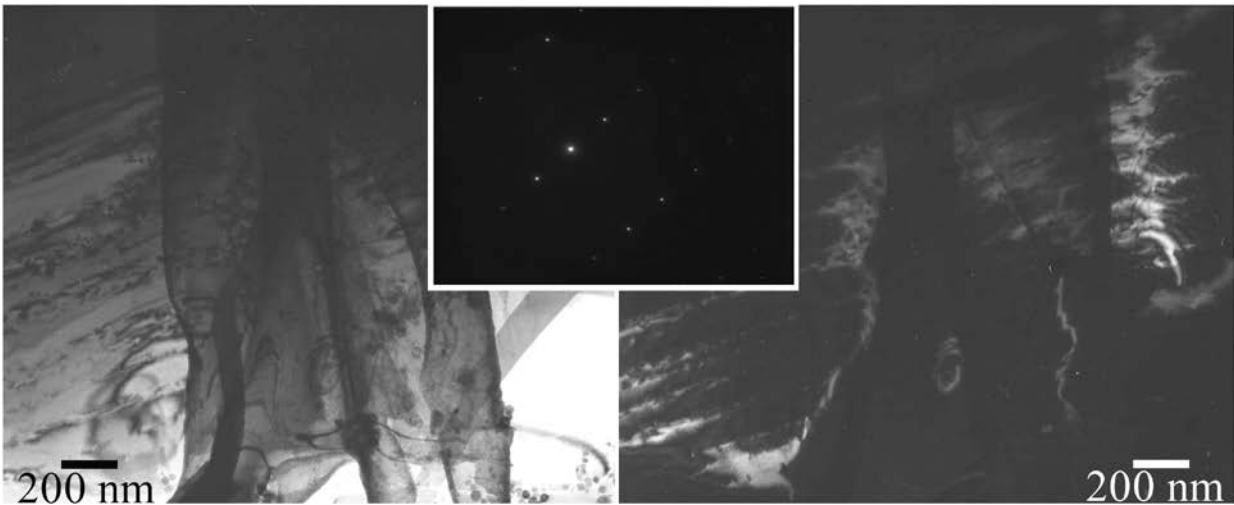


Рисунок 175 – ПЭМ сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{Hf}_{15}$, полученного электродуговым переплавом (светлопольное и тёмнопольные изображения, электронограмма от выбранного участка)

Результаты просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) данного сплава подтвердили формирование в процессе электродуговой выплавки крупнозернистой структуры с ОЦК решёткой (Рис. 175). Полученный сплав практически однофазный, что также подтверждается расшифровкой рефлексов на электронограмме (Рис. 175, вкладка).

Расшифровка электронограммы (Рис. 176) образца сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{Hf}_{15}$ подтвердила существование ОЦК решётки в сплаве. Видны две сетки рефлексов, принадлежащие осям зон $[1-32]$ (красная сетка) и близкие к $[111]$ (зелёная сетка). По результатам расшифровки электронограммы можно предположить, что в образце существует две ориентировки зёрен, решётки которых сопрягаются по направлению $\langle 211 \rangle$. Но, следует сказать, что если в поле селекторной диафрагмы при съёмке электронограммы попали только два зерна, то такая взаимная ориентировка может быть случайной.

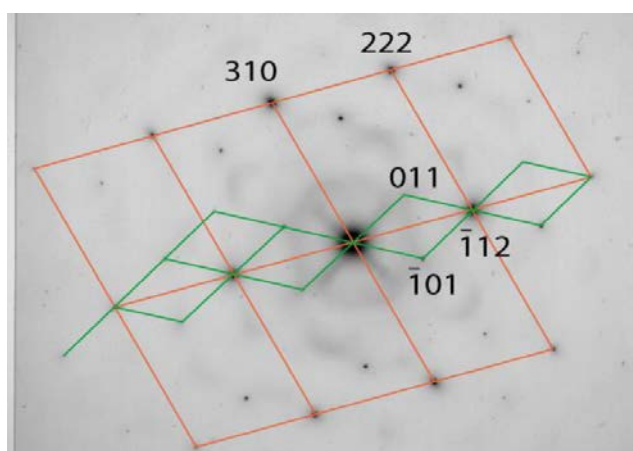


Рисунок 176 - электронограмма от выбранного участка образца сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{Hf}_{15}$, полученного электродуговым переплавом

Для данного сплава также был проведён гомогенизирующий отжиг при температуре 1400 °С. К сожалению, нагрев и продолжительная выдержка образца этого сплава при данной температуре привели к расслоению твёрдого раствора на несколько фаз (Рис. 177).

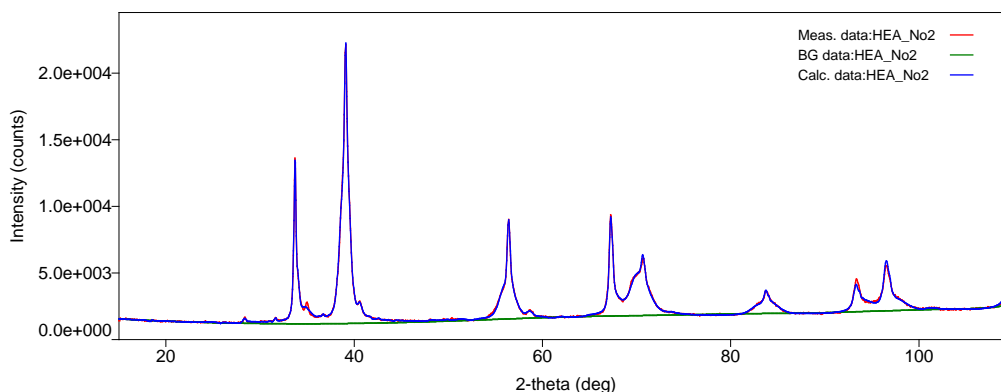


Рисунок 177 – Рентгеновская дифрактограмма сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{Hf}_{15}$, полученного электродуговым переплавом с последующим гомогенизирующим отжигом

Параметры кристаллической решётки сплава $Ti_{20}Zr_{20}V_{15}Nb_{15}Ta_{15}Hf_{15}$, полученного электродуговым переплавом с последующим гомогенизирующим отжигом, представлены в таблице 66. Также в таблице 66 ориентировочно представлен фазовый состав, полученный после гомогенизирующего отжига. Хорошо различимы оксиды и твёрдые растворы.

Таблица 66 – Фазовый состав и параметры кристаллической решётки сплава $Ti_{20}Zr_{20}V_{15}Nb_{15}Ta_{15}Hf_{15}$

Qualitative analysis results							
Phase name	Formula	Space group	Phase reg. detail	DB card number	Content(%)		
Tantalum	Ta	229 : Im-3m	ICDD (PDF-	01-079-5807	60,0(6)		
Zirconium	Zr O	225 : Fm-3m	ICDD (PDF-	00-020-0684	30,0(7)		
Hafnium	Hf O2	14 : P121/c1,unique-b,cell-1	ICDD (PDF-	00-043-1017	2,0(5)		
Tantalum	Ta O0,9	225 : Fm-3m	ICDD (PDF-	01-072-2740	8,0(7)		
Lattice parameters							
Phase name	a(Å)	b(Å)	c(Å)	alpha(deg)	beta(deg)	gamma(deg)	V(Å³)
Tantalum	3,2961(6)	3,2961(6)	3,2961(6)	90,000000	90,000000	90,000000	35,809(12)
Zirconium	4,6196(4)	4,6196(4)	4,6196(4)	90,000000	90,000000	90,000000	98,589(15)
Hafnium	4,980(3)	4,965(2)	5,866(4)	90,000000	99,85(3)	90,000000	142,93(15)
Tantalum	6,260(9)	6,260(9)	6,260(9)	90,000000	90,000000	90,000000	245,3(6)

Результаты, полученные с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), представлены на рисунке 178. Нагрев сплава до температуры 1200 °С показал, что он относительно стабильный. На кривой ДСК отсутствуют какие-либо рефлексy, ответственные за те или иные превращения (Рис. 178, а). Тем не менее, в результате ДСК нагрева сплав расслоился на множество фаз (Рис. 178, б). Данное расслоение при отсутствии рефлексов (превращений) на ДСК кривой пока, объяснить трудно. Фазовый состав и параметры кристаллической решётки сплава $Ti_{20}Zr_{20}V_{15}Nb_{15}Ta_{15}Hf_{15}$, полученного электродуговым переплавом с последующим ДСК нагревом, представлены в таблице 67. Что касается фазового состава, то в таблице 67 хорошо различимы различные оксиды, ИМС и твёрдые растворы.

Следует отметить, что полученный сплав обладает относительно высокой твёрдостью, поэтому очень плохо измельчается давлением с использованием пластин из твердосплавных сплавов, но, тем не менее, он измельчается до относительно крупных частиц, а затем диспергируется гидрированием.

С целью его более интенсивного измельчения была использована технология механоактивационной обработки (в шаровой планетарной мельнице), которая, к сожалению, не привела к существенному измельчению частиц сплава полученного порошка. Вообще, вследствие относительно высокой твёрдости частиц полученного сплава механоактивационная обработка этого сплава привела к истиранию размольных тел (шаров) и увеличению концентрации альфа и гамма железа в навеске порошка сплава. Причём истирание размольных тел было настолько интенсивным, что массовая доля натёртого порошка в общей массе навески порошка сплава доходила до 50%.

Таблица 67 – Фазовый состав и параметры кристаллической решётки сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{Hf}_{15}$, полученного электродуговым переплавом, после ДСК нагрева

Qualitative analysis results							
Phase name	Formula	Space group	Phase reg. detail	DB card number	Content(%)		
Niobium Tantalum	Nb _{0,33} Ta _{0,33}	229 : Im-3m	ICDD (PDF-	01-071-9947	45,0(6)		
Niobium Titanium	Zr Ti Nb	229 : Im-3m	ICDD (PDF-	03-065-7192	10,0.(4)		
Baddeleyite, syn	Zr O ₂	14 : P121/c1	ICDD (PDF-	00-036-0420	12,0(9)		
Zirconium Oxide	Zr ₃ O	182 : P6322	ICDD (PDF-	01-089-8002	15,0(5)		
Hafnium Vanadium	Hf V ₂	227 : Fd-3m	ICDD (PDF-	01-077-2678	12,0(8)		
niobium pentoxide	Nb ₂ O ₅	3 : P2	ICDD (PDF-	00-037-1468	6,0(4)		
Lattice parameters							
Phase name	a(Å)	b(Å)	c(Å)	alpha(deg)	beta(deg)	gamma(deg))	V(Å^3)
Niobium	3,2671(7)	3,2671(7)	3,2671(7)	90,000000	90,000000	90,000000	34,874(14)
Niobium	3,3664(4)	3,3664(4)	3,3664(4)	90,000000	90,000000	90,000000	38,150(8)
Baddeleyite,	5,152(2)	5,1629(14)	5,3178(12)	90,000000	99,250(19)	90,000000	139,61(8)
Zirconium	5,5925(13)	5,5925(13)	5,2175(17)	90,000000	90,000000	120,000000	141,32(7)
Hafnium	7,181(6)	7,181(6)	7,181(6)	90,000000	90,000000	90,000000	370,4(5)
niobium	20,513(17)	3,813(3)	18,726(16)	90,000000	118,54(5)	90,000000	1286,8(18)
Crystallite size and lattice strain							
Phase name	Crystallite size(Å)		Distribution RSD	Strain(%)		Distribution type	
Niobium	1000(214)		-	0,691(16)		-	
Niobium	428(70)		-	0,06(5)		-	
Baddeleyite,	550(134)		-	0,27(4)		-	
Zirconium	1000(165)		-	0,411(11)		-	
Hafnium	992(147)		-	0,56(6)		-	
niobium	85(4)		-	0,3(3)		-	

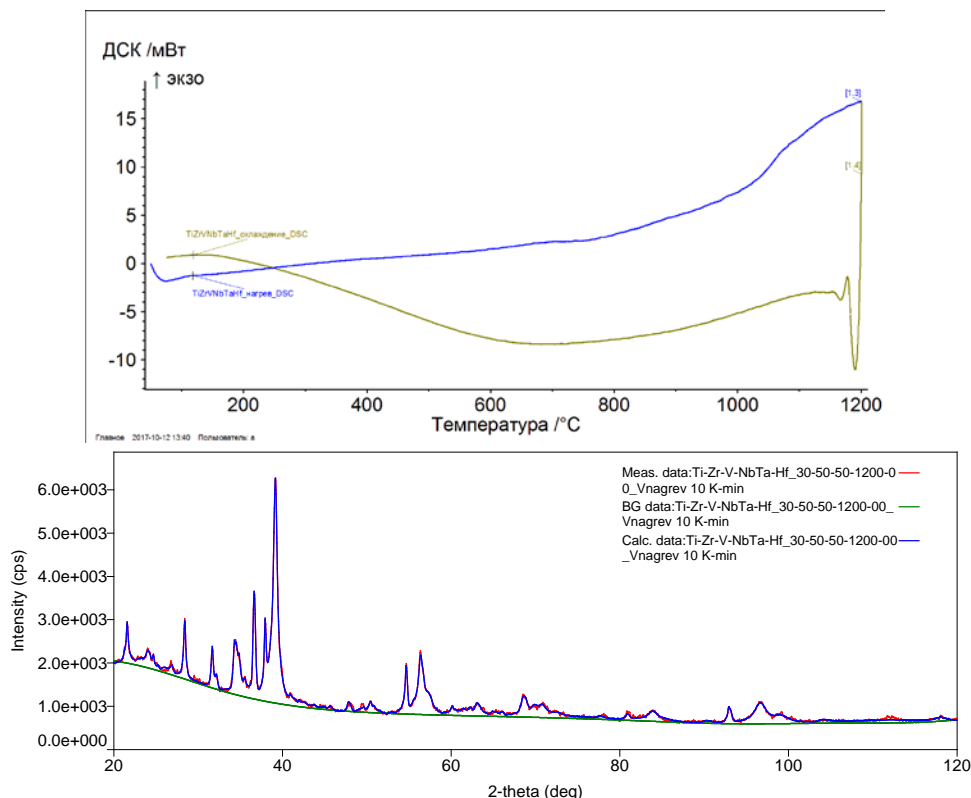


Рисунок 178 – Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{Hf}_{15}$, полученного электродуговым переплавом (а) и его рентгенограмма после ДСК анализа (б)

Механохимический синтез сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{Hf}_{15}$ проводили в шаровом планетарном активаторе типа АГО-2С в среде и под давлением аргона.

С учётом отработанных механоактивационных режимов в процессе механохимического синтеза многокомпонентных сплавов для сплава № 2 удалось синтезировать относительно однофазный порошок сплава в наноструктурном состоянии с относительно высокой долей аморфной фазы (Рис. 179) [323, 325].

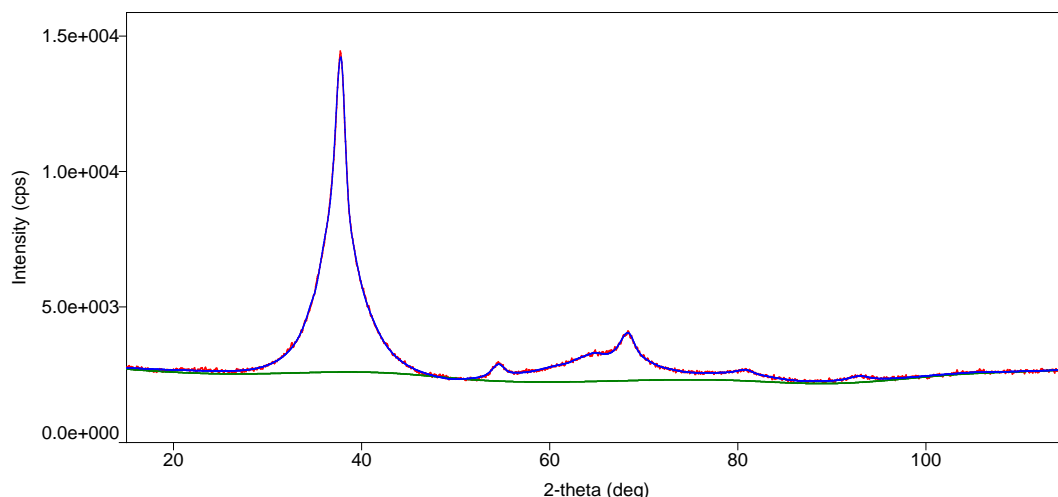


Рисунок 179 – Рентгеновская дифрактограмма сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{Hf}_{15}$, полученного механохимическим синтезом

При проведении анализа рентгеновского спектра удалось идентифицировать получение относительно однородного твёрдого раствора с ОЦК структурой, обладающей относительно симметричными рефлексами (без дендритной ликвации). В таблице 68 представлены параметры кристаллической решётки МХС сплава.

Таблица 68 – Фазовый состав и параметры кристаллической решётки сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{Hf}_{15}$, полученного МХС

Qualitative analysis results							
Phase name	Formula	Space group	Phase reg. detail	DB card number	Content(%)		
Niobium Titanium Zirconium	Zr Ti Nb	229 : Im-3m	ICDD (PDF-	03-065-7192	82,0(4)		
Titanium	Ti	194 : P63/mmc	ICDD (PDF-	01-074-4578	18,0(8)		
Lattice parameters							
Phase name	a(Å)	b(Å)	c(Å)	alpha(deg)	beta(deg)	gamma(deg)	V(Å^3
Niobium Titanium Zirconium	3,3638(8)	3,3638(8)	3,3638(8)	90,000000	90,000000	90,000000	38,06
Titanium	3,013(2)	3,013(2)	5,216(3)	90,000000	90,000000	120,000000	41,00

Микрофотографии частиц порошка, полученного механохимическим синтезом, представлены на рисунке 180. Из рисунка 180 видно, что, порошок достаточно однородный относительно среднего размера частиц. Средний размер частиц составляет около 15 мкм, что подтверждается исследованием порошка на лазерном анализаторе размеров частиц (Рис. 181) .

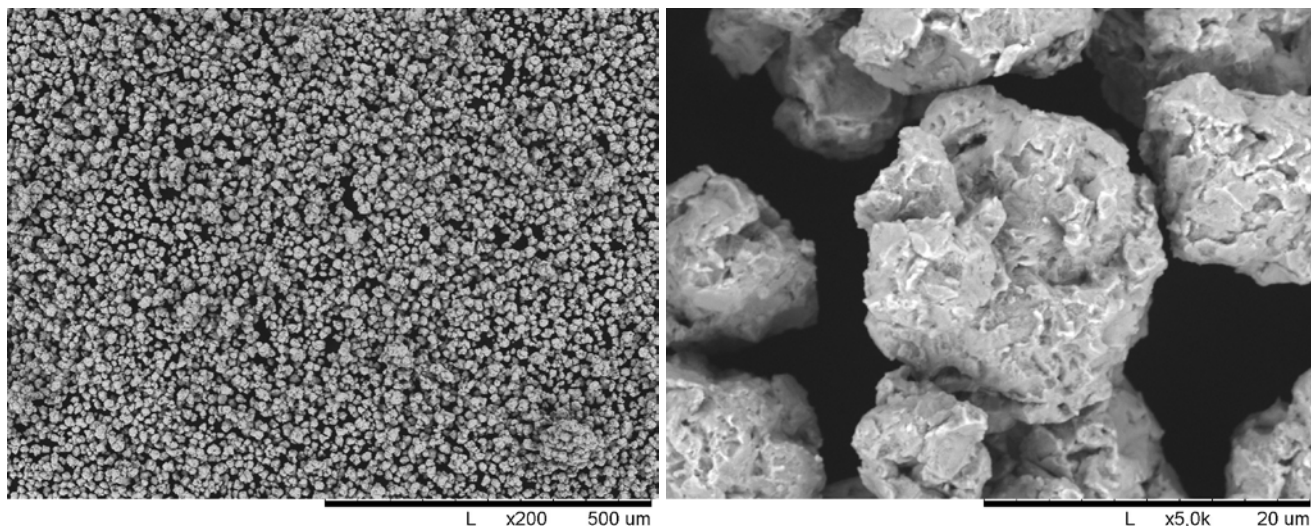


Рисунок 180 – СЭМ порошка сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{Hf}_{15}$, полученного МХС

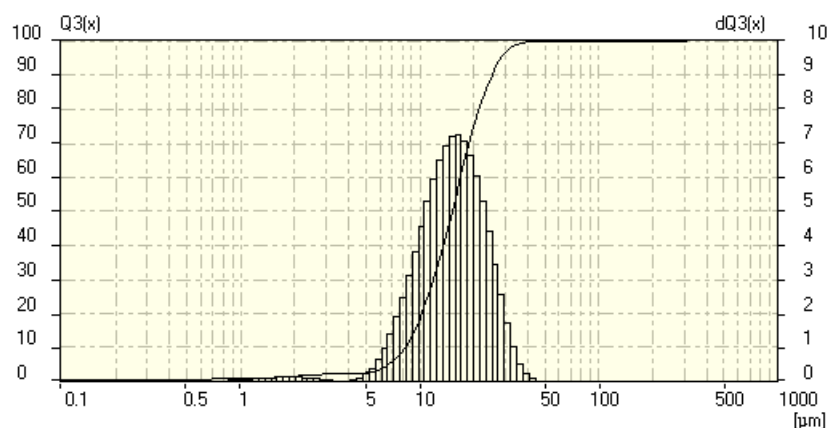


Рисунок 181 – Распределение частиц по размерам МХС сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{Hf}_{15}$ [323]

Химический состав сплава, полученного механохимическим синтезом, представлен в таблице 69. Хорошо видно, что реальный химический состав сплава несколько изменился по сравнению с исходным (изначально заложенным), но близок к изначально запланированному.

Таблица 69 – Химический состав сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{Hf}_{15}$, полученный МХС

	Элемент	Состав ат. %	Состав ат. %
		закладывался	хим. анализ (РФА)
$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{Hf}_{15}$ (№ 2) Механохимический синтез	Ti	20	16,33328
	Zr	20	20,30721
	V	15	11,27468
	Nb	15	19,38174
	Ta	15	14,69828
	Hf	15	14,20494

Электронно-лучевая выплавка.

В результате электронно-лучевой выплавки получился мелкодисперсный материал с диаметром ворсинок порядка 90-100 мкм (Рис. 182, а) и размером зёрен ≈ 1 -3 мкм (Рис. 182, б).

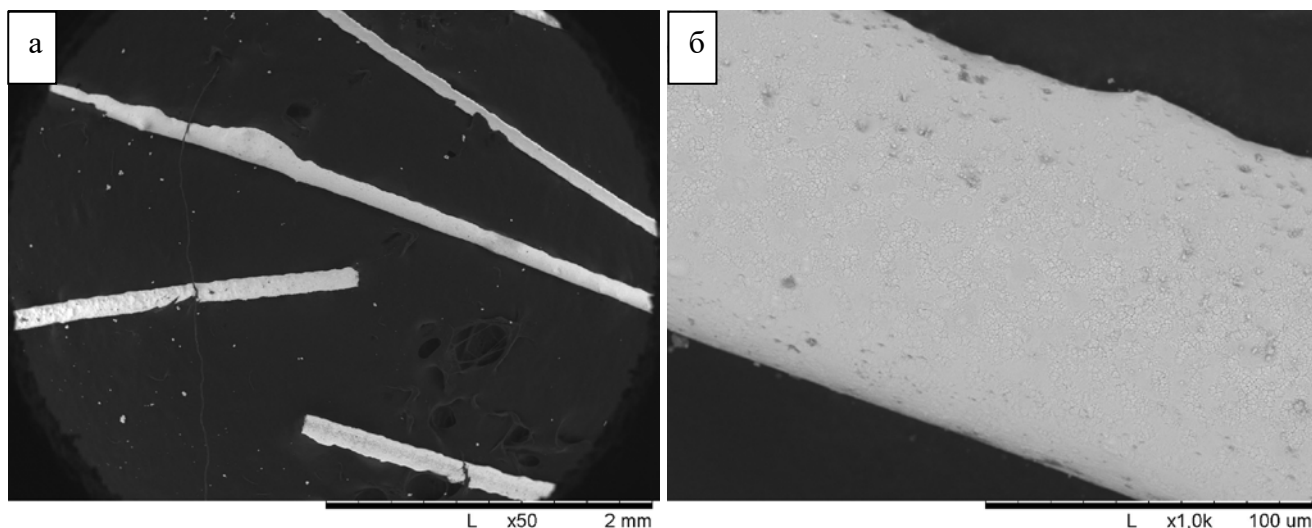


Рисунок 182 – Микрофотографии СЭМ, полученного сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{Hf}_{15}$: а) микрофотография ворсинок, б) мелкодисперсная структура ворсинок [323, 325]

Рентгеновский анализ полученных ворсинок подтверждает однофазность сплава, т.е. сплав сохранил свой фазовый состав, приобретённый электродуговым переплавом (Рис. 183).

Фазовый анализ полученного сплава, а также анализ его тонкой кристаллической структуры представлен в таблице 70.

Таблица 70 – Фазовый анализ и параметры кристаллической решётки сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{Hf}_{15}$, полученного электронно-лучевой выплавкой

Qualitative analysis results							
Phase name	Formula	Space group	Phase reg. detail		DB card number	Content(%)	
Tantalum	Ta	229 : Im-3m	ICDD (PDF-		00-004-0788	100,0(5)	
Lattice parameters							
Phase name	a(Å)	b(Å)	c(Å)	alpha(deg)	beta(deg)	gamma(deg)	V(Å ³)
Tantalum	3,35835(9)	3,35835(9)	3,35835(9)	90,000000	90,000000	90,000000	37,8771(18)

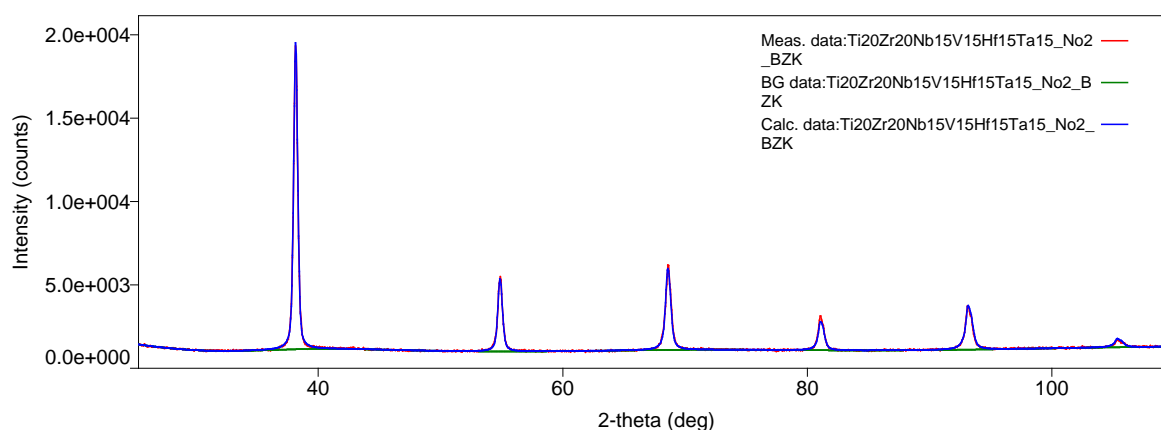


Рисунок 183 – Рентгеновская дифрактограмма сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{Hf}_{15}$, полученного БЗ

Таким образом, сплав № 2 ($\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{Hf}_{15}$) также является относительно стабильным сплавом и относительно просто получается в однофазном состоянии всеми задействованными способами синтеза сплава: электродуговым переплавом, механохимическим синтезом и электронно-лучевой выплавкой.

в) Сплав № 3 ($\text{Ti}_{16,7}\text{Zr}_{16,7}\text{V}_{16,6}\text{Nb}_{16,6}\text{Ta}_{16,7}\text{Hf}_{16,7}$)

Сплав $\text{Ti}_{16,7}\text{Zr}_{16,7}\text{V}_{16,6}\text{Nb}_{16,6}\text{Ta}_{16,7}\text{Hf}_{16,7}$ (№ 3) один из не очень удачных сплавов, который не удалось получить полностью в однофазном состоянии с помощью электродугового переплава. Более того, химический состав сплава относительно сильно изменился. Больше всего это изменение коснулось содержания титана (Табл. 71) [323].

На микрофотографиях, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с энергодисперсионным анализом, дендритная ликвация выражена не столь ярко по сравнению с предыдущим сплавом № 1 (Рис. 184), но дендритная ликвация хорошо различима.

На рентгеновской дифрактограмме сплава $\text{Ti}_{16,7}\text{Zr}_{16,7}\text{V}_{16,6}\text{Nb}_{16,6}\text{Ta}_{16,7}\text{Hf}_{16,7}$, полученного электродуговым переплавом, отчётливо различим ОЦК твёрдый раствор (Рис. 185) и относительно невысокая доля различных твёрдых растворов и других соединений (Таблица 72). Параметры кристаллической решётки сплава также представлены в таблице 72 [323].

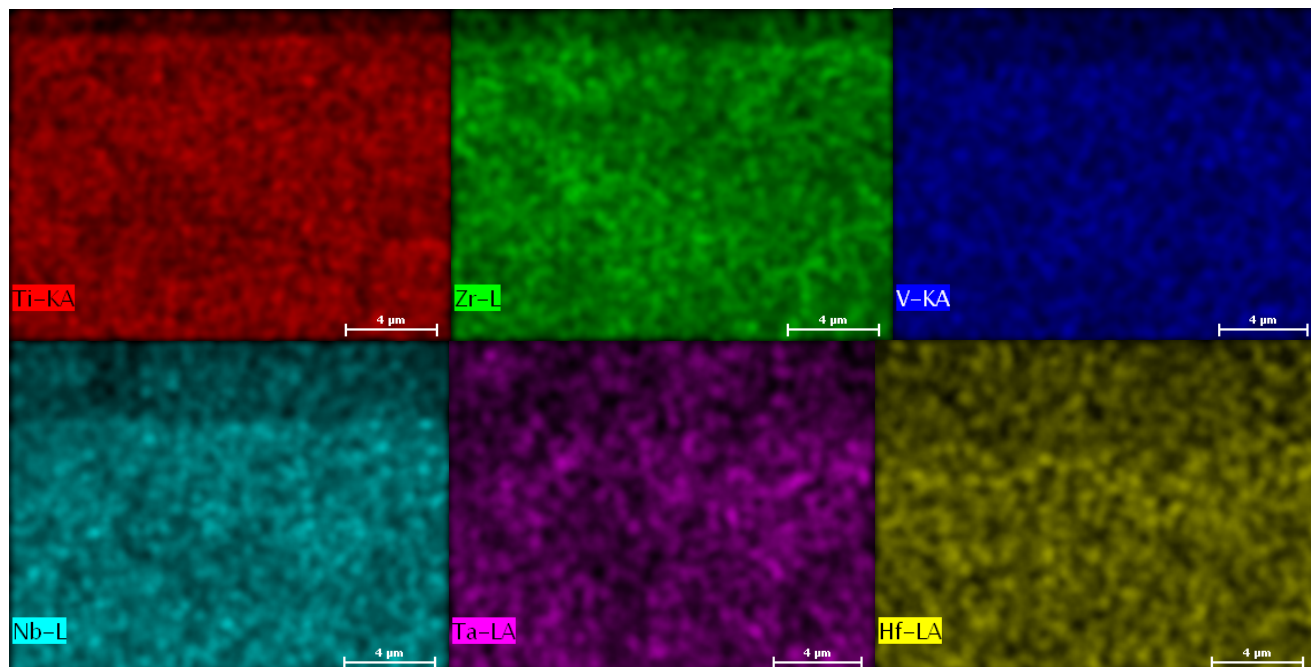


Рисунок 184 – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия сплава $\text{Ti}_{16,7}\text{Zr}_{16,7}\text{V}_{16,6}\text{Nb}_{16,6}\text{Ta}_{16,7}\text{Hf}_{16,7}$, полученного электродуговым переплавом [323]

Таблица 71 – Химический состав сплава $\text{Ti}_{16,7}\text{Zr}_{16,7}\text{V}_{16,6}\text{Nb}_{16,6}\text{Ta}_{16,7}\text{Hf}_{16,7}$ [323]

	Элемент	Состав ат. %	Состав ат. %
		закладывался	хим. анализ (РФА)
$\text{Ti}_{16,7}\text{Zr}_{16,7}\text{V}_{16,6}\text{Nb}_{16,6}\text{Ta}_{16,7}\text{Hf}_{16,7}$ (№ 3) Электродуговая печь	Ti	16,7	44,88
	Zr	16,7	9,67
	V	16,6	9,68
	Nb	16,6	11,84
	Ta	16,7	9,51
	Hf	16,7	10,16

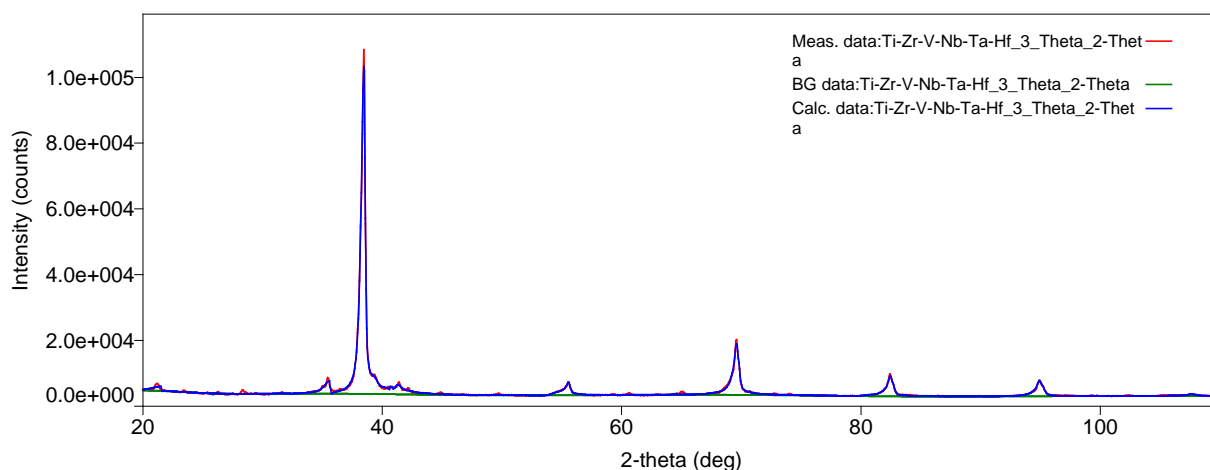


Рисунок 185 – Рентгеновская дифрактограмма сплава $\text{Ti}_{16,7}\text{Zr}_{16,7}\text{V}_{16,6}\text{Nb}_{16,6}\text{Ta}_{16,7}\text{Hf}_{16,7}$, полученного электродуговым переплавом [323]

Таблица 72 – Параметры кристаллической решётки сплава $\text{Ti}_{16,7}\text{Zr}_{16,7}\text{V}_{16,6}\text{Nb}_{16,6}\text{Ta}_{16,7}\text{Hf}_{16,7}$, полученного электродуговым переплавом [323]

Qualitative analysis results							
Phase name	Formula	Space group	Phase reg. detail	DB card number	Content(%)		
Tantalum	Ta	229 : Im-3m	ICDD (PDF-	00-004-0788	70,0(4)		
Tantalum Vanadium	Ta V2	227 : Fd-3m,choice-2	ICDD (PDF-	00-039-1178	12,0(3)		
Vanadium	V	225 : Fm-3m	ICDD (PDF-	01-088-2322	8,0(12)		
Titanium	Ti	191 : P6/mmm	ICDD (PDF-	01-071-3947	10,0(2)		
Lattice parameters							
Phase name	a(Å)	b(Å)	c(Å)	alpha(deg)	beta(deg)	gamma(deg)	V(Å^3)
Tantalum	3,31112(19)	3,31112(19)	3,31112(19)	90,000000	90,000000	90,000000	36,30
Tantalum Vanadium	7,1384(9)	7,1384(9)	7,1384(9)	90,000000	90,000000	90,000000	363,7
Vanadium	3,8467(5)	3,8467(5)	3,8467(5)	90,000000	90,000000	90,000000	56,91
Titanium	4,907(8)	4,907(8)	2,726(3)	90,000000	90,000000	120,000000	56,83
Crystallite size and lattice strain							
Phase name	Crystallite size(Å)		Distribution RSD	Strain(%)	Distribution type		
Tantalum	950(220)		-	0,5(11)	-		
Tantalum Vanadium	165(34)		-	0,4(2)	-		
Vanadium	250(120)		-	0,363(11)	-		
Titanium	630(100)		-	0,3(8)	-		

Ветви дендритных кристаллов очень хорошо различимы на микрофотографиях СЭМ (Рис. 186, а), это ещё одно доказательство неоднородности полученного сплава по химическому

составу. Более того, в сплаве наблюдается характерное эвтектическое строение в междендритных областях, характеризующаяся полосчатой структурой (Рис. 186, б) [323].

Для данного сплава также был проведён гомогенизирующий отжиг при температуре 1400 °С. Но, как и в предыдущих случаях, основная ОЦК фаза этого сплава расслоилась на несколько фаз (Рис. 187). Рентгеноструктурный фазовый анализ, а также анализ тонкой кристаллической структуры этого сплава, представлен в таблице 73.

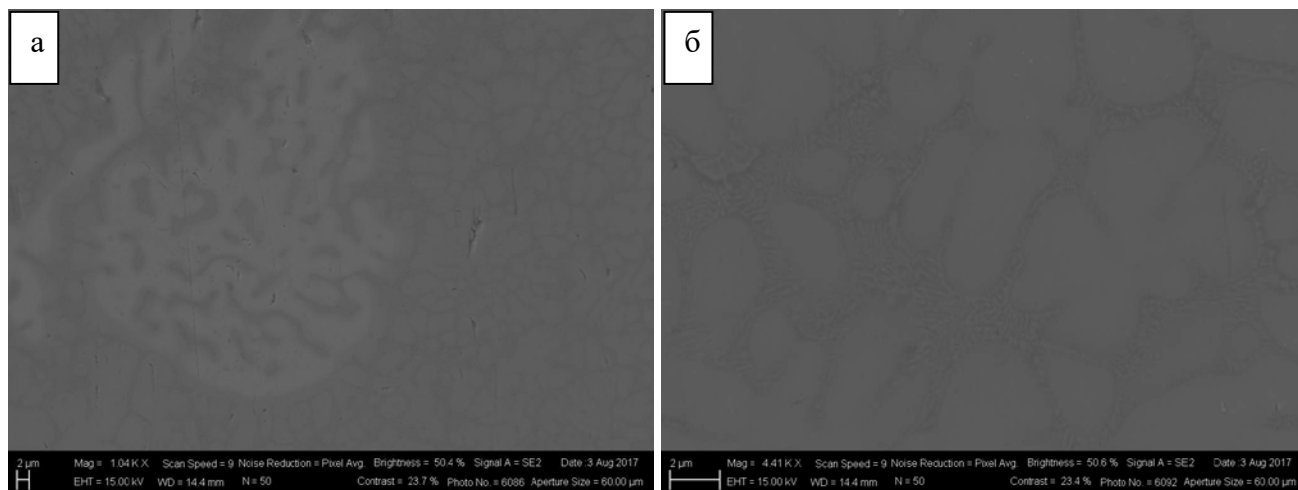


Рисунок 186 – СЭМ порошка сплава $\text{Ti}_{16,7}\text{Zr}_{16,7}\text{V}_{16,6}\text{Nb}_{16,6}\text{Ta}_{16,7}\text{Hf}_{16,7}$, полученного механохимическим синтезом: неоднородность (а), эвтектическое строение (б)

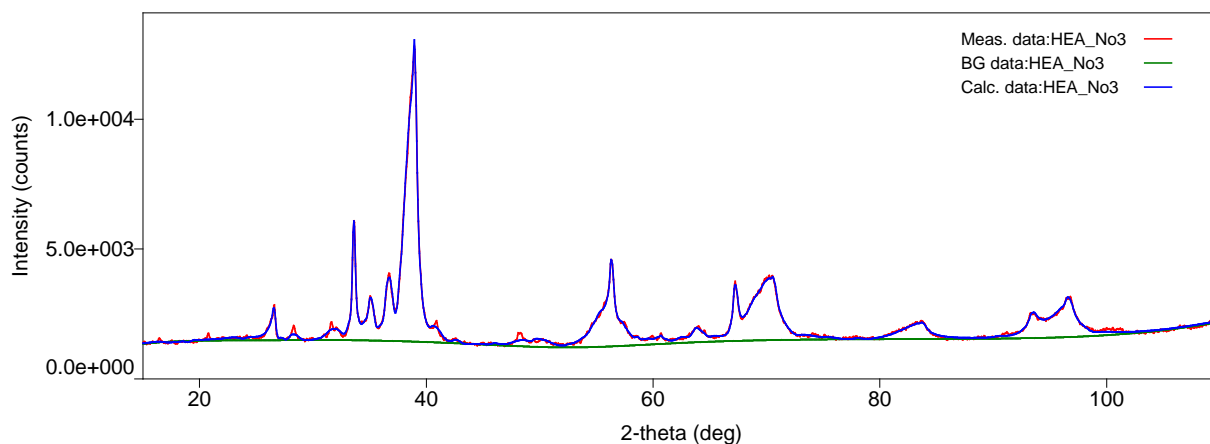


Рисунок 187 – Рентгеновская дифрактограмма сплава $\text{Ti}_{16,7}\text{Zr}_{16,7}\text{V}_{16,6}\text{Nb}_{16,6}\text{Ta}_{16,7}\text{Hf}_{16,7}$, полученного электродуговым переплавом с последующим гомогенизирующим отжигом

В виду того, что сплав № 3 ($\text{Ti}_{16,7}\text{Zr}_{16,7}\text{V}_{16,6}\text{Nb}_{16,6}\text{Ta}_{16,7}\text{Hf}_{16,7}$) не удалось получить в однофазном состоянии с помощью электродугового переплава. Из-за относительно высокой нестабильности сплава в процессе гомогенизации его дальнейшее исследование, в том числе и получение этого сплава с помощью МХС, было прекращено [323].

Таблица 73 – Параметры кристаллической решётки сплава $Ti_{16,7}Zr_{16,7}V_{16,6}Nb_{16,6}Ta_{16,7}Hf_{16,7}$, полученного электродуговым переплавом с последующим гомогенизирующим отжигом

Qualitative analysis results							
Phase name	Formula	Space group	Phase reg. detail	card number	Content(%)		
Tantalum	Ta	229 : Im-3m	ICDD (PDF-2/Release	01-074-7073	38,0(9)		
Vanadium Zirconium	Zr V2	227 : Fd-3m,choice-2	ICDD (PDF-2/Release	03-065-9631	11,0(7)		
zirconium(II) oxide	Zr O	225 : Fm-3m	ICDD (PDF-2/Release	01-089-4768	20,0(6)		
Titanium Niobium	Ti0,95	136 : P42/mnm	ICDD (PDF-2/Release	00-047-0024	18,0(3)		
Baddeleyite, syn	Zr O2	14 : P121/c1,unique-	ICDD (PDF-2/Release	00-056-1130	13,0(5)		
Lattice parameters							
Phase name	a(A)	b(A)	c(A)	alpha(deg)	beta(deg)	gamma(deg)	V(A^3)
Tantalum	3,2774(8)	3,2774(8)	3,2774(8)	90,000000	90,000000	90,000000	35,202(1)
Vanadium Zirconium	8,127(2)	8,127(2)	8,127(2)	90,000000	90,000000	90,000000	536,8(3)
zirconium(II) oxide	4,6089(7)	4,6089(7)	4,6089(7)	90,000000	90,000000	90,000000	97,90(2)
Titanium Niobium	4,747(2)	4,747(2)	3,0349(12)	90,000000	90,000000	90,000000	68,39(6)
Baddeleyite, syn	5,1154(18)	5,365(3)	5,084(3)	90,000000	100,31(3)	90,000000	137,28(1)

г) Сплав № 4 ($Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$)

Сплав $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$ (№ 4) так же, как и сплавы № 1 и № 2, является одним из удачных сплавов, т.к. получился полностью однофазным и однородным, как после электродугового переплава, так и после механохимического синтеза из порошков индивидуальных компонентов.

Химический состав сплава, полученного электродуговым переплавом, представлен в таблице 74. Хорошо видно, что реальный химический состав сплава несколько изменился, по сравнению с исходным, но близок к изначально запланированному [323].

Таблица 74 – Химический состав сплава $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$ [323, 325]

	Элемент	Состав ат. %	Состав ат. %
		закладывался	хим. анализ (РФА)
$Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$ (№ 4) Электродуговая печь	Ti	25	25,38
	Zr	25	24,01
	V	15	14,31
	Nb	15	17,14
	Ta	20	19,16

Так же, как и в предыдущих случаях, на микрофотографиях, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с энергодисперсионным анализом, у этого сплава заметна ярко выраженная дендритная ликвация (Рис. 188) [323, 325]. Ветви дендритных кристаллов различимы и на микрофотографиях СЭМ (Рис. 189) [323, 325].

На рентгеновской дифрактограмме сплава $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$, полученного электродуговым переплавом, отчётливо различим однофазный ОЦК твёрдый раствор (Рис. 190). Из дифрактограммы видно, что сплав однофазный, но, с относительно не симметричными рефлексами (особенно на дальних углах). Таковую не симметричность можно объяснить

дендритной ликвацией. Параметры кристаллической решётки сплава представлены в таблице 75. Не симметричность линий относительно основных рентгеновских релюфлексов объясняется неоднородностью химического состава по объёму зерна (дендритной ликвацией) (Рис. 188) [323, 325].

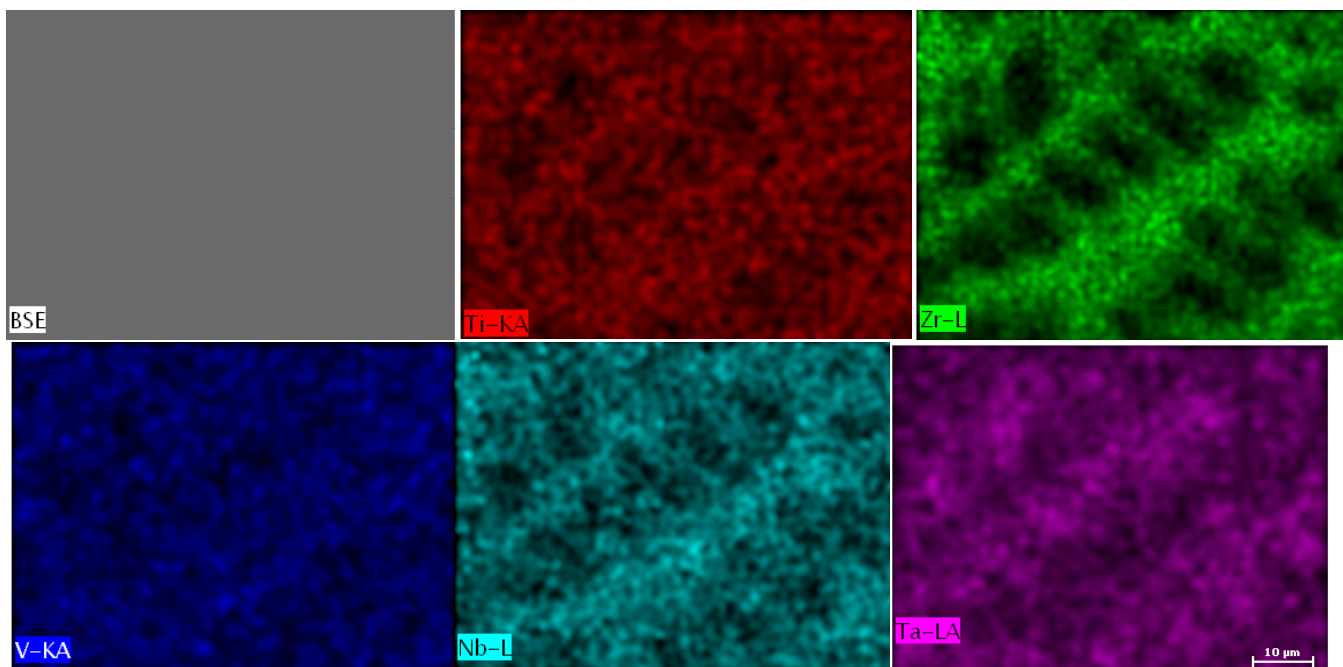


Рисунок 188 – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия сплава $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{20}$, полученного электродуговым переплавом [323, 325]

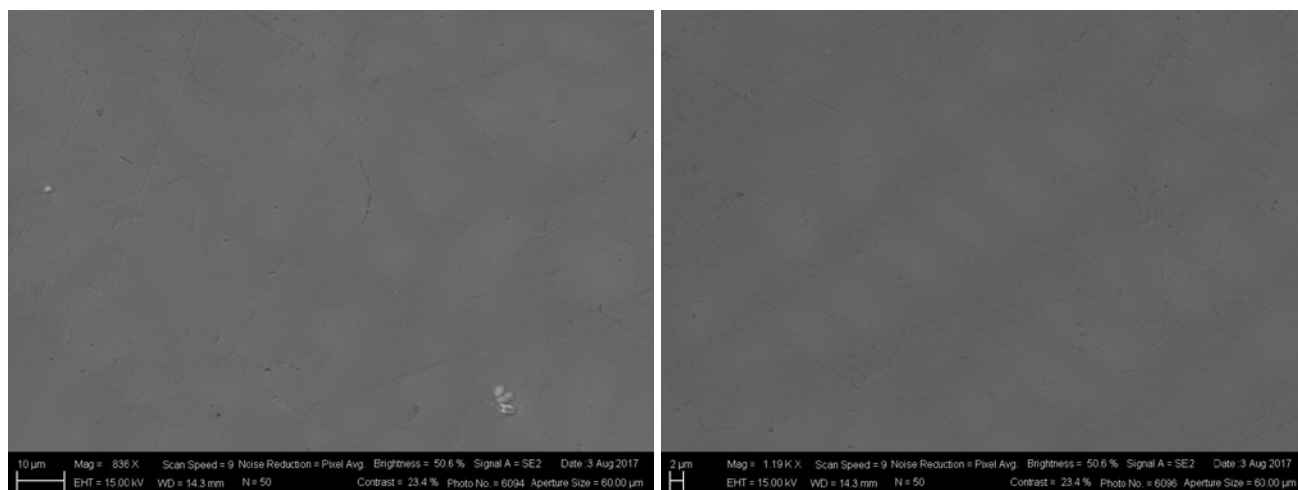


Рисунок 189 – СЭМ сплава $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{20}$, полученного электродуговым переплавом [323, 325]

Для избавления от дендритной ликвации был проведён гомогенизирующий отжиг при температуре 1400 °С. К сожалению, нагрев и продолжительная выдержка образца этого сплава при данной температуре привели к расслоению твёрдого раствора на несколько фаз (Рис. 191).

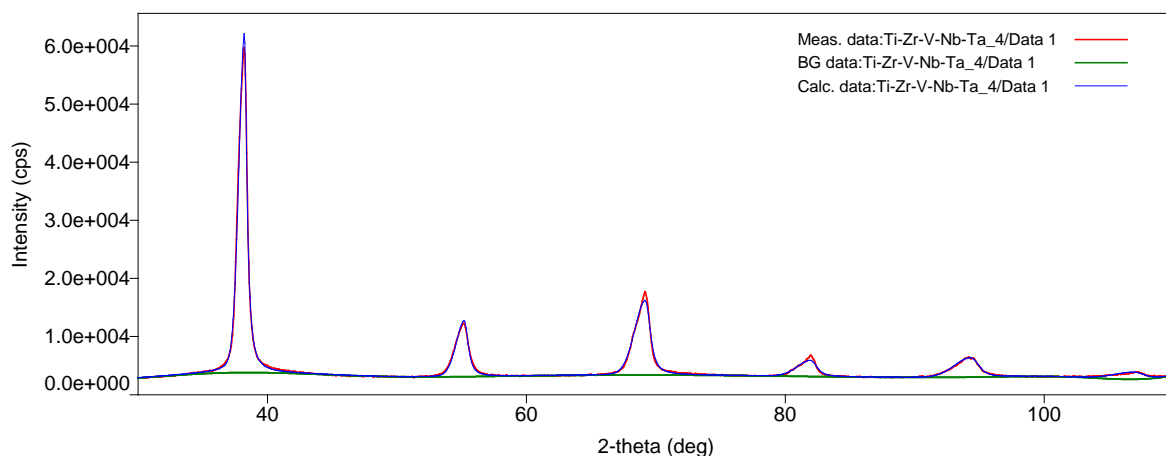


Рисунок 190 – Рентгеновская дифрактограмма сплава $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{20}$, полученного электродуговым переплавом

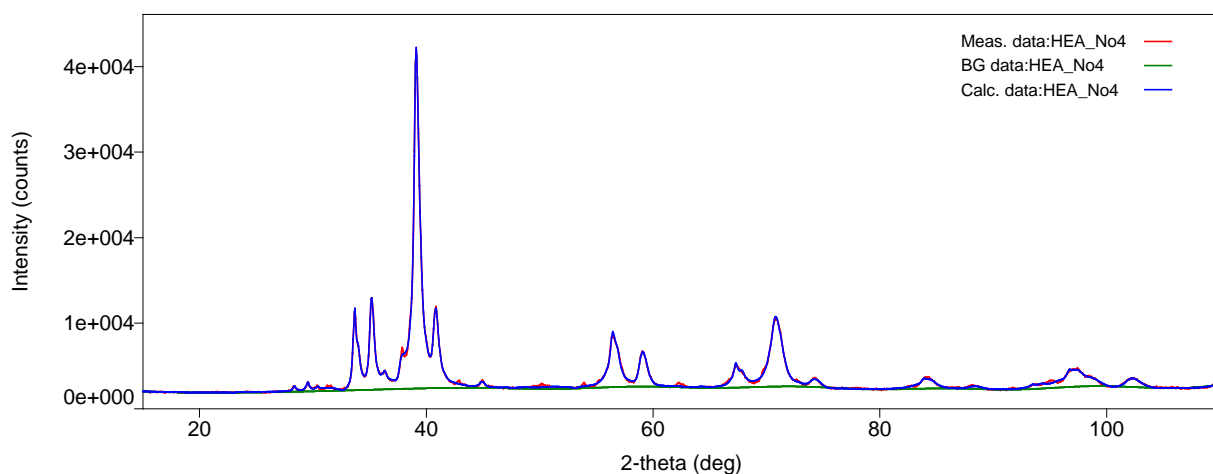


Рисунок 191 – Рентгеновская дифрактограмма сплава $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{20}$, полученного электродуговым переплавом с последующим гомогенизирующим отжигом

Таблица 75 – Параметры кристаллической решётки сплава $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{20}$, полученного электродуговым переплавом

Qualitative analysis results							
Phase name	Formula	Space group	Phase reg. detail		DB card number	Content(%)	
Tantalum	Ta	229 : Im-3m	ICDD (PDF-		00-004-0788	100,0(4)	
Lattice constants							
Phase name	a(A)	b(A)	c(A)	alpha(deg)	beta(deg)	gamma(deg)	V(A^3)
Tantalum	3,3208(3)	3,3208(3)	3,3208(3)	90,000000	90,000000	90,000000	36,620(5)
Crystallite size and lattice strain							
Phase name	Crystallite size(A)		Distribution RSD	Strain(%)		Distribution type	
Tantalum	990(582)		-	0,882(4)		-	

Параметры кристаллической решётки сплава $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{20}$, полученного электродуговым переплавом с последующим гомогенизирующим отжигом, представлены в таблице 76. Также в таблице представлен фазовый состав, полученный после гомогенизирующего отжига. Хорошо различимы различные оксиды и твёрдые растворы.

Таблица 76 – Параметры кристаллической решётки сплава $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{20}$, после гомогенизирующего отжига

Qualitative analysis results							
Phase name	Formula	Space group	Phase reg. detail	DB card number	Content(%)		
Tantalum	Ta	229 : Im-3m	ICDD (PDF-2/Release 2012	01-079-5807	59,0(2)		
gamma-O Ta	O Ta	225 : Fm-3m	ICDD (PDF-2/Release 2012	03-065-4090	14,0(9)		
Zirconium Oxide	Zr O	225 : Fm-3m	ICDD (PDF-2/Release 2012	00-051-1149	15,0(6)		
Baddeleyite, syn	Zr O2	14 : P121/c1,unique-	ICDD (PDF-2/Release 2012	01-080-0966	3,0(3)		
Niobium	Nb	229 : Im-3m	ICDD (PDF-2/Release 2012	01-073-3816	9,0(6)		
Lattice parameters							
Phase name	a(Å)	b(Å)	c(Å)	alpha(deg)	beta(deg)	gamma(deg)	V(Å^3)
Tantalum	3,2559(6)	3,2559(6)	3,2559(6)	90,000000	90,000000	90,000000	34,517(1)
gamma-O Ta	4,4205(7)	4,4205(7)	4,4205(7)	90,000000	90,000000	90,000000	86,38(2)
Zirconium Oxide	4,6081(6)	4,6081(6)	4,6081(6)	90,000000	90,000000	90,000000	97,85(2)
Baddeleyite, syn	4,637(5)	6,288(5)	4,946(4)	90,000000	87,88(7)	90,000000	144,1(2)
Niobium	3,3523(8)	3,3523(8)	3,3523(8)	90,000000	90,000000	90,000000	37,671(1)

Не смотря на относительно невысокую устойчивость сплава № 4 к гомогенизирующему отжигу, его относительно успешно удалось прогидрировать. Температура гидрирования соответствовала около 200° С, полученная предварительная ёмкость соответствовала около 1,6 масс.% по водороду. Следует особенно отметить, что после проведённого гидрирования сплав $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{20}$ (№ 4) сохранил свою кристаллическую структуру с образованием гидрида с ГЦК решёткой, т.е. не распался на отдельные фазы (Рис. 192). Следует отметить, что образование гидрида с ГЦК решёткой хорошо согласуется с данными работы [320].

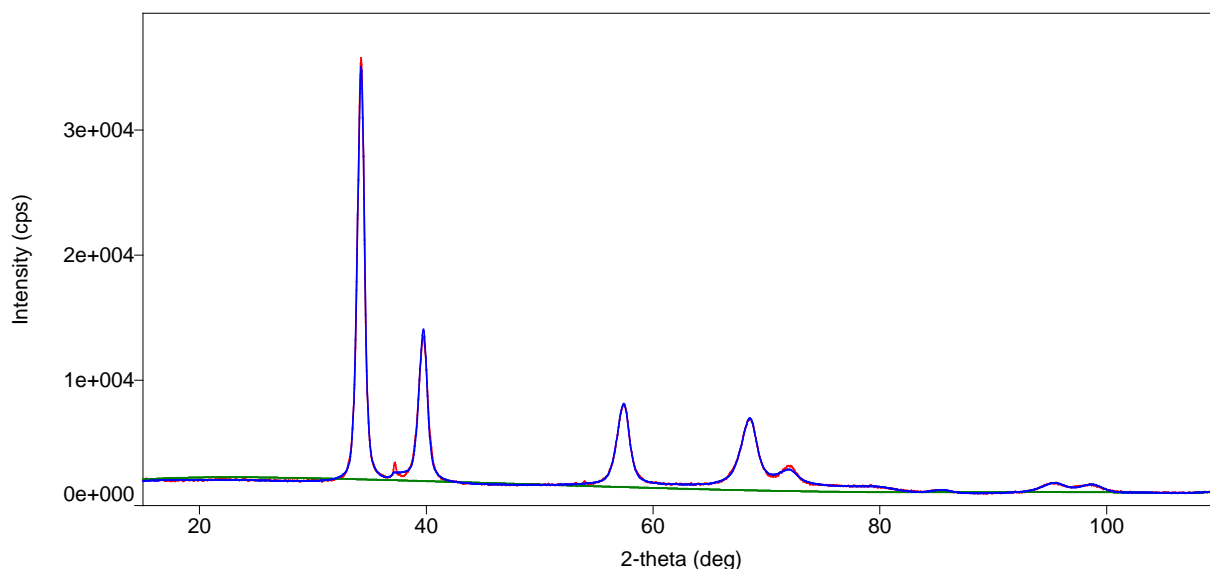


Рисунок 192 – Рентгеновская дифрактограмма гидрида сплава $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{20}$, полученного электродуговым переплавом с последующим гидрированием

Параметры кристаллической решётки гидрида сплава $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{20}$, полученного электродуговым переплавом с последующим гидрированием, а также ориентировочный фазовый состав представлены в таблице 77.

Таблица 77 – Параметры кристаллической решётки и фазовый состав сплава $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{20}$, полученного электродуговым переплавом с последующим гидрированием

Qualitative analysis results							
Phase name	Formula	Space group	Phase reg. detail		DB card number	Content(%)	
Titanium Hydride	Ti H2	225 : Fm-3m	ICDD (PDF-		01-071-5570	97,0(5)	
Niobium Deuteride	Nb D0,95	66 : Cccm	ICDD (PDF-		01-080-2282	3,0(9)	
Lattice parameters							
Phase name	a(Å)	b(Å)	c(Å)	alpha(deg)	beta(deg)	gamma(deg)	V(Å^3)
Titanium Hydride	4,5483(4)	4,5483(4)	4,5483(4)	90,000000	90,000000	90,000000	94,090(13)
Niobium Deuteride	2,895(5)	6,52(7)	4,081(3)	90,000000	90,000000	90,000000	77,0(8)

Механохимический синтез сплава $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{20}$ проводили в шаровом планетарном активаторе типа АГО-2С в среде и под давлением аргона.

С учётом отработанных механоактивационных режимов в процессе механохимического синтеза многокомпонентных сплавов для сплава № 4 удалось синтезировать относительно однофазный порошок сплава в наноструктурном состоянии (Рис. 193).

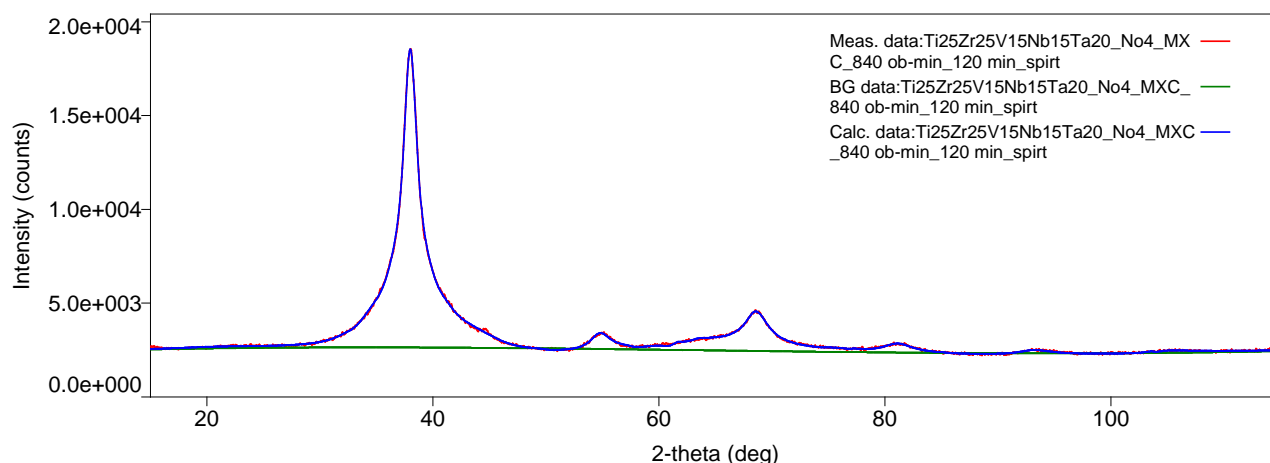


Рисунок 193 – Рентгеновская дифрактограмма сплава $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{20}$, полученного МХС

При проведении анализа рентгеновского спектра удалось идентифицировать получение относительно однородного твёрдого раствора с ОЦК структурой, обладающего относительно симметричными рефлексами. В таблице 78 представлены параметры кристаллической решётки и фазовый состав сплава, полученного МХС.

Микрофотографии частиц порошка, полученного механохимическим синтезом, представлены на рисунке 194. Из рисунка видно, что порошок достаточно однородный относительно среднего размера частиц. Средний размер частиц составляет около 10 мкм, что также подтверждается исследованием на анализаторе размеров частиц (Рис. 195) [323, 325].

Таблица 78 – Фазовый состав и параметры кристаллической решётки сплава $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$, полученного МХС

Qualitative analysis results							
Phase name	Formula	Space group	Phase reg. detail	DB card number	Content(%)		
Niobium	Nb	229 : Im-3m	ICDD (PDF-2/Release	01-073-3816	88,0(7)		
Vanadium Zirconium	V2 Zr	227 : Fd-3m,choice-	ICDD (PDF-2/Release	01-072-3373	10,0(10)		
Tantalum Vanadium	Ta V2	227 : Fd-3m,choice-	ICDD (PDF-2/Release	01-072-3287	2,00(9)		
Lattice parameters							
Phase name	a(A)	b(A)	c(A)	alpha(deg)	beta(deg)	gamma(deg)	V(A^3)
Niobium	3,3536(17)	3,3536(17)	3,3536(17)	90,000000	90,000000	90,000000	37,72(3)
Vanadium Zirconium	7,804(6)	7,804(6)	7,804(6)	90,000000	90,000000	90,000000	475,3(6)
Tantalum Vanadium	7,145(5)	7,145(5)	7,145(5)	90,000000	90,000000	90,000000	364,8(5)

Химический состав сплава, полученного механохимическим синтезом, представлен в таблице 79. Хорошо видно, что реальный химический состав сплава несколько изменился, по сравнению с исходным (изначально заложенным), но близок к изначально запланированному [323, 325].

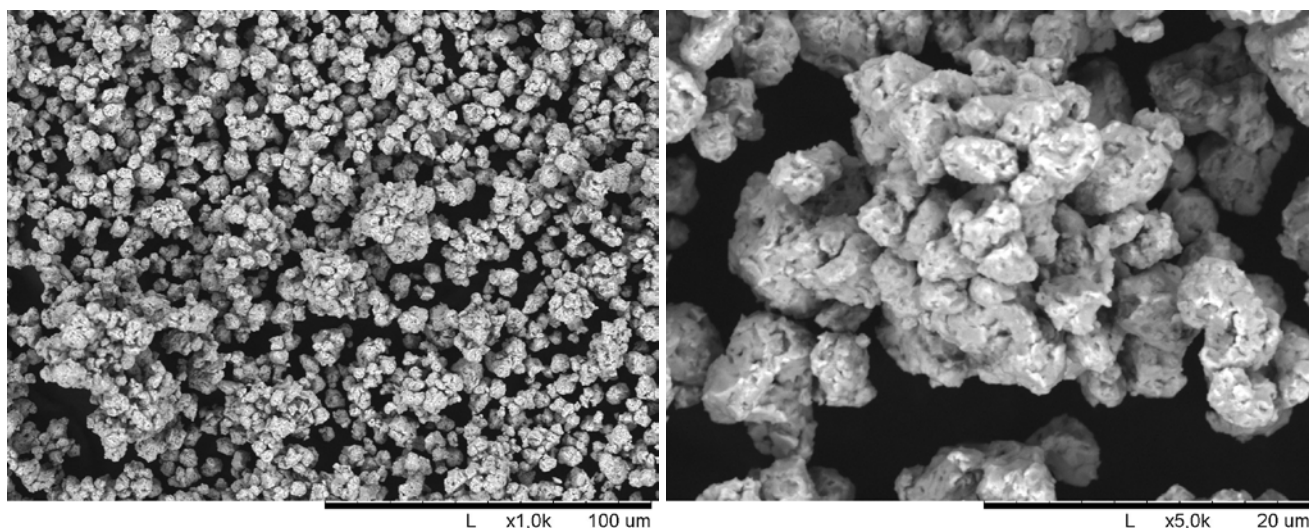


Рисунок 194 – СЭМ порошка сплава $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$, полученного МХС

Таблица 79 – Химический состав сплава $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$, полученного МХС

	Элемент	Состав ат. %	Состав ат. %
		закладывался	хим. анализ (РФА)
$Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$ (№ 4) Механохимический синтез	Ti	20	16,33328
	Zr	20	20,30721
	V	15	11,27468
	Nb	15	19,38174
	Ta	15	14,69828
	Hf	15	14,20494

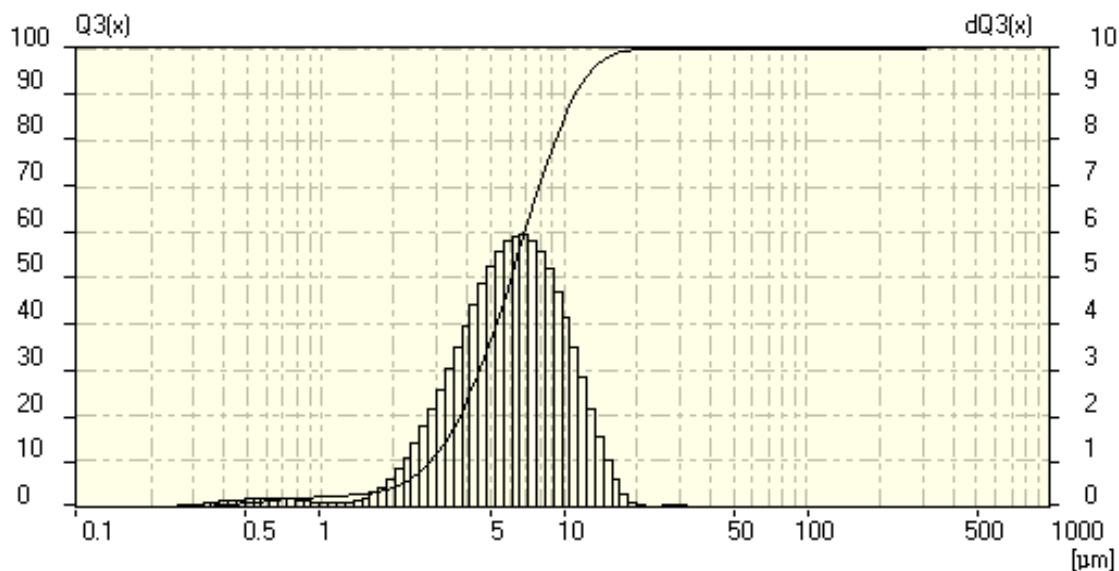


Рисунок 195 – Распределение частиц по размерам МХС сплава $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{20}$

Электронно-лучевая выплавка.

В результате электронно-лучевой выплавки получился мелкодисперсный материал с диаметром ворсинок порядка 90-100 мкм (Рис. 196, а) и размером зёрен ≈ 1 -3 мкм (Рис. 196, б).

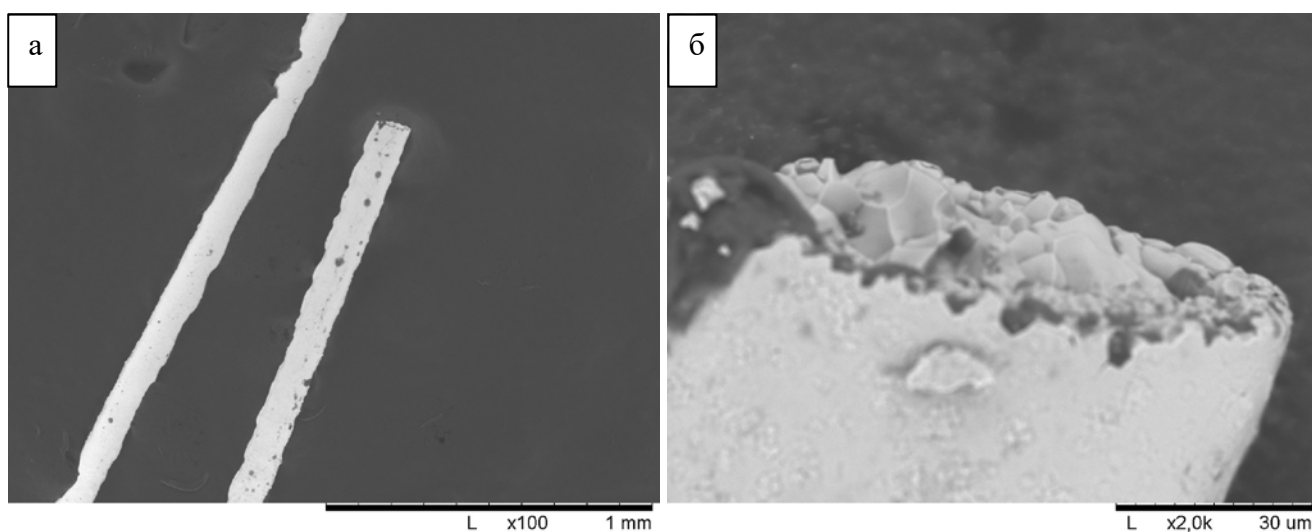


Рисунок 196 – Микрофотографии СЭМ, полученного сплава $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{20}$: а) микрофотография ворсинок, б) мелкодисперсная структура ворсинок

Рентгеновский анализ полученных ворсинок подтверждает однофазность сплава, т.е. сплав сохранил свой фазовый состав, приобретённый электродуговым переплавом (Рис. 197).

Фазовый анализ полученного сплава, а также анализ его тонкой кристаллической структуры представлен в таблице 80.

Видно, что сплав № 4 ($\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{20}$) также является относительно стабильным сплавом и относительно просто получается в однофазном состоянии всеми задействованными

способами синтеза сплава: электродуговым переплавом, механохимическим синтезом и электронно-лучевой выплавкой.

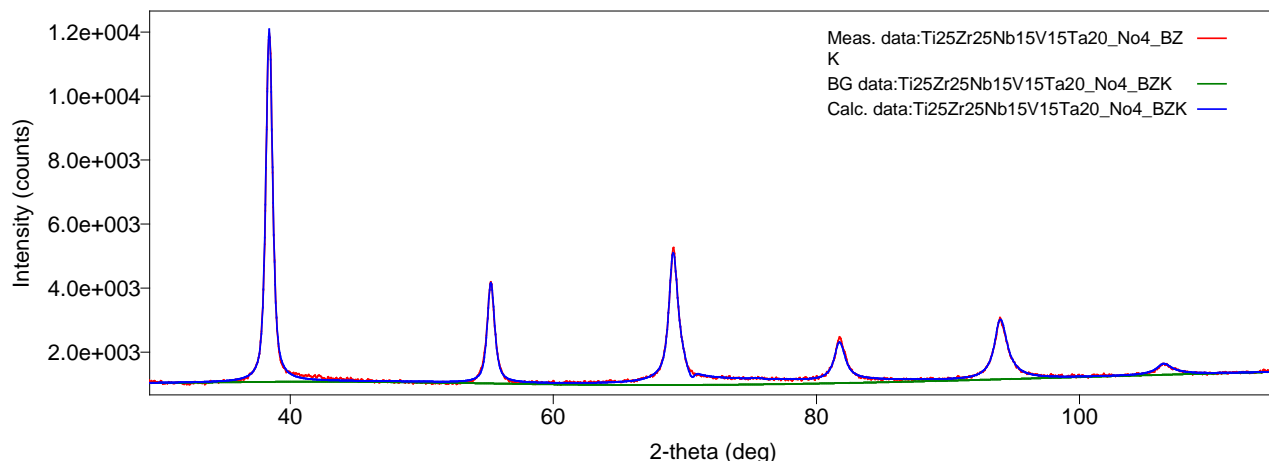


Рисунок 197 – Рентгеновская дифрактограмма сплава $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{20}$, полученного БЗ

Таблица 80 – Фазовый анализ и параметры кристаллической решётки сплава $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{20}$, полученного электронно-лучевой выплавкой

Qualitative analysis results							
Phase name	Formula	Space group	Phase reg. detail	DB card number	Content(%)		
Tantalum	Ta	229 : Im-3m	ICDD (PDF-	00-004-0788	92,0(7)		
Titanium	Ti	194 : P63/mmc	ICDD (PDF-	01-079-6693	8,0(8)		
Lattice parameters							
Phase name	a(A)	b(A)	c(A)	alpha(deg)	beta(deg)	gamma(deg)	V(A^3)
Tantalum	3,3382(2)	3,3382(2)	3,3382(2)	90,000000	90,000000	90,000000	37,198(5)
Titanium	1,5378(5)	1,5378(5)	2.487(5)	90,000000	90,000000	120,000000	5.094(10)

д) Сплав № 5 ($\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Hf}_{20}$)

Сплав $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Hf}_{20}$ (№ 5) так же как и сплав № 3 один из не очень удачных сплавов, который не удалось получить полностью в однофазном состоянии с помощью электродугового переплава. Химический состав полученного сплава представлен ниже (Табл. 81). Из таблицы видно, что химический состав полученного сплава близок к составу исходной закладываемой смеси [323].

На микрофотографиях, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с энергодисперсионным анализом, дендритная ликвация выражена не столь ярко (Рис. 198), но, тем не менее, дендритная ликвация присутствует (особенно это касается островков, обогащённых гафнием) [323].

Таблица 81 – Химический состав сплава $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Hf}_{20}$ [323]

	Элемент	Состав ат. %	Состав ат. %
		закладывался	хим. анализ (РФА)
$\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Hf}_{20}$ (№ 5) Электродуговая печь	Ti	25	25,98
	Zr	25	23,16
	V	15	14,16
	Nb	15	16,86
	Hf	20	19,84

На рентгеновской дифрактограмме сплава $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Hf}_{20}$, полученного электродуговым переплавом, отчётливо различим ОЦК твёрдый раствор (Рис. 199). Параметры кристаллической решётки сплава представлены в таблице 82. Сформировавшиеся неоднородности очень хорошо различимы на микрофотографиях сканирующей электронной микроскопии (Рис. 200) [323].

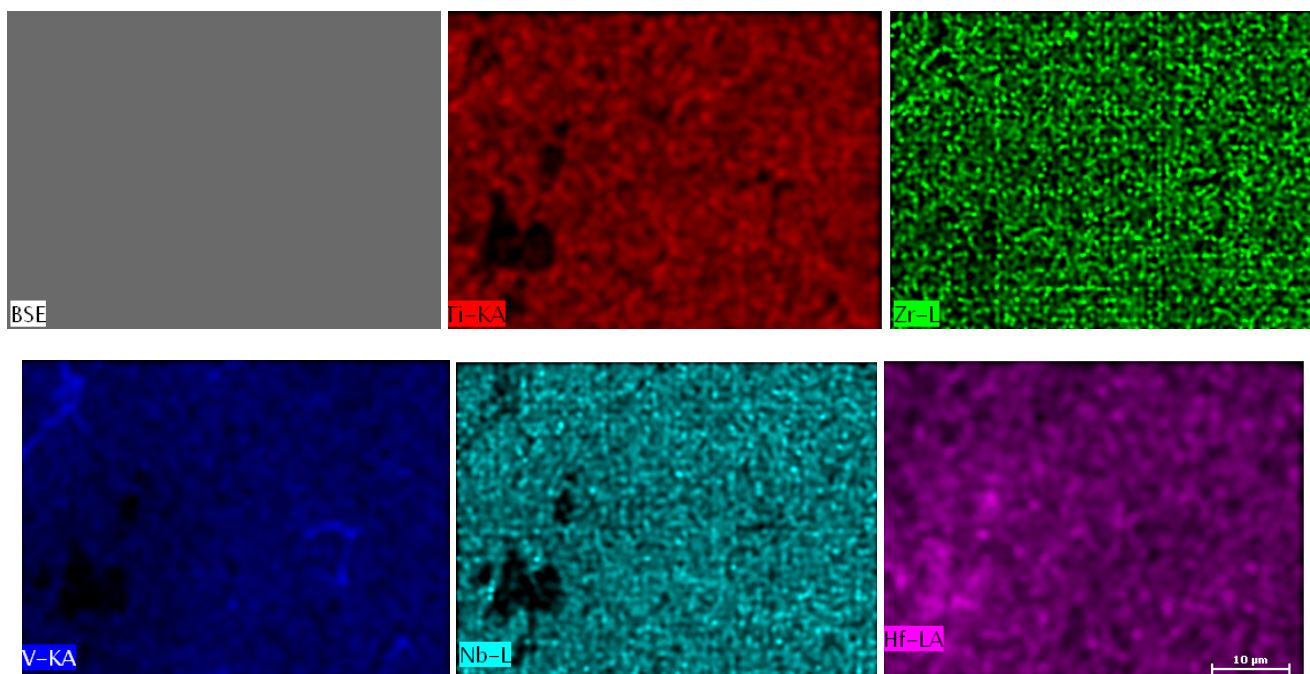


Рисунок 198 – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия сплава $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Hf}_{20}$, полученного электродуговым переплавом [323]

Для данного сплава также был проведён гомогенизирующий отжиг при температуре 1400 °С. Но, как и в предыдущих случаях, основная ОЦК фаза этого сплава расслоилась на несколько фаз (Рис. 201). Рентгеноструктурный фазовый анализ, а также анализ тонкой кристаллической структуры этого сплава, представлен в таблице 83.

В виду того, что сплав № 5 ($\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Hf}_{20}$) не удалось получить в однофазном состоянии с помощью электродугового переплава, а также, в виду его относительно высокой не стабильности в процессе гомогенизации, его дальнейшее исследование было прекращено. Получение этого сплава с помощью МХС не осуществлялось [323].

Таблица 82 – Параметры кристаллической решётки сплава $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Hf}_{20}$, полученного электродуговым переплавом [323]

Qualitative analysis results							
Phase name	Formula	Space group		Phase reg. detail	DB card number	Content(%)	
Hafnium Niobium	Hf Nb	229 : Im-3m		ICDD (PDF-	01-077-2675	77,0(5)	
Vanadium	V	225 : Fm-3m		ICDD (PDF-	01-088-2322	4,0(7)	
Hafnium Vanadium	Hf V2	227 : Fd-3m,choice-2		ICDD (PDF-	01-071-9032	10,0(8)	
Titanium Vanadium	(Ti0,89 V0,11)	194 : P63/mmc		ICDD (PDF-	01-072-3343	6,0(9)	
Hafnium	Hf	194 : P63/mmc		ICDD (PDF-	00-005-0670	3,0(8)	
Lattice constants							
Phase name	a(Å)	b(Å)	c(Å)	alpha(deg)	beta(deg)	gamma(deg)	V(Å^3)
Hafnium Niobium	3,4126(2)	3,4126(2)	3,4126(2)	90,000000	90,000000	90,000000	39,742(5)
Vanadium	2,980(2)	2,980(2)	2,980(2)	90,000000	90,000000	90,000000	26,47(3)
Hafnium Vanadium	7,3620(19	7,3620(19	7,3620(19	90,000000	90,000000	90,000000	399,02(18)
Titanium Vanadium	3,334(3)	3,334(3)	6,202(4)	90,000000	90,000000	120,000000	59,70(8)
Hafnium	3,2013(19	3,2013(19	4,842(2)	90,000000	90,000000	120,000000	42,98(4)
Crystallite size and lattice strain							
Phase name	Crystallite size(Å)	Distribution RSD		Strain(%)		Distribution type	
Hafnium Niobium	619(144)	-		0,685(8)		-	
Vanadium	556(119)	-		0,853(16)		-	
Hafnium Vanadium	253(87)	-		0,92(6)		-	
Titanium Vanadium	230(80)	-		0,7(15)		-	
Hafnium	350(90)	-		1,0(3)		-	

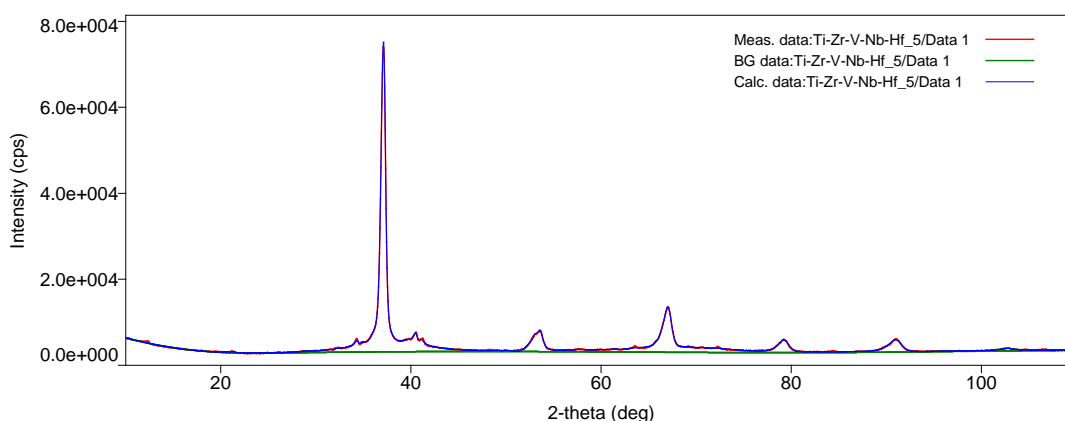


Рисунок 199 – Рентгеновская дифрактограмма сплава $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Hf}_{20}$, полученного электродуговым переплавом [323]

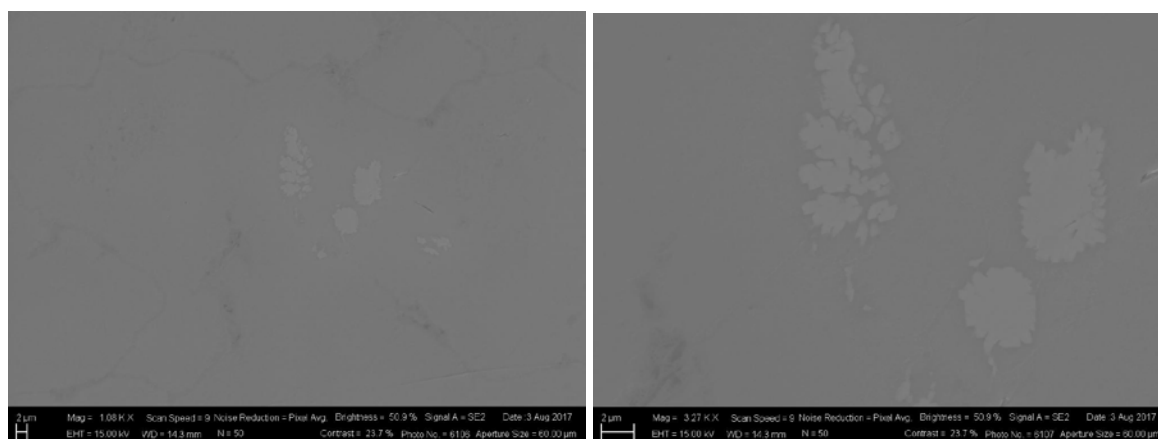


Рисунок 200 – СЭМ порошка сплава $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Hf}_{20}$, полученного электродуговым переплавом [323]

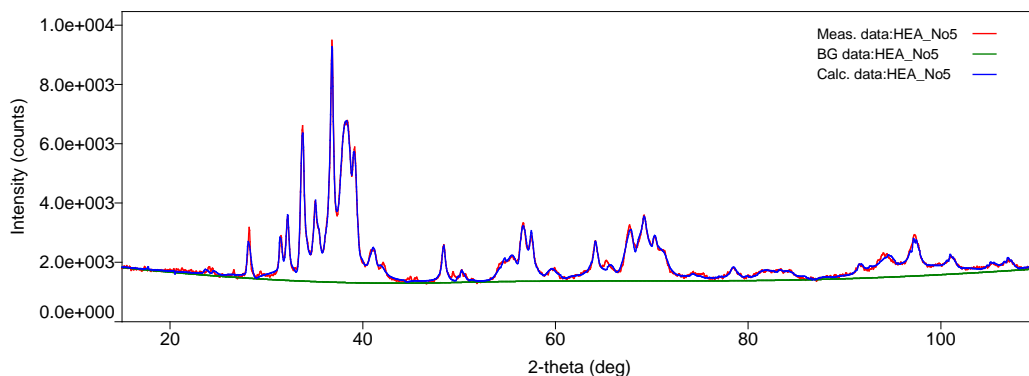


Рисунок 201 – Рентгеновская дифрактограмма сплава $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Hf}_{20}$, полученного электродуговым переплавом с последующим гомогенизирующим отжигом

Таблица 83 – Параметры кристаллической решётки сплава $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Hf}_{20}$, полученного электродуговым переплавом с последующим гомогенизирующим отжигом

Qualitative analysis results							
Phase name	Formula	Space group	Phase reg. detail	DB card number	Content(%)		
columbium	Nb	229 : Im-3m	ICDD (PDF-	00-035-0789	46,0(6)		
Zirconium	Zr	194 : P63/mmc	ICDD (PDF-	01-071-4633	25,0(4)		
Vanadium	Zr V2	227 : Fd-3m,choice-2	ICDD (PDF-	03-065-9631	15,0(7)		
Hafnium Oxide	Hf O2	14 : P121/c1,unique-b,cell-1	ICDD (PDF-	01-075-6426	12,0(3)		
Vanadium Oxide	V O	229 : Im-3m	ICDD (PDF-	01-089-8008	2,0(3)		
Lattice parameters							
Phase name	a(A)	b(A)	c(A)	alpha(deg)	beta(deg)	gamma(deg)	V(A^3)
columbium	3,3179(15)	3,3179(15)	3,3179(15)	90,000000	90,000000	90,000000	36,53(3)
Zirconium	3,2027(5)	3,2027(5)	5,1070(9)	90,000000	90,000000	120,000000	45,365(1)
Vanadium	7,489(3)	7,489(3)	7,489(3)	90,000000	90,000000	90,000000	420,0(3)
Hafnium Oxide	5,0365(4)	5,3281(5)	5,3947(3)	90,000000	99,181(12	90,000000	142,912(
Vanadium Oxide	2,982(3)	2,982(3)	2,982(3)	90,000000	90,000000	90,000000	26,52(5)

е) Сплав № 6 ($\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}$)

Сплав $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}$ (№ 6) был выплавлен в качестве модельного сплава на основании данных работы [320]. Данный состав использован для сравнения свойств со всеми остальными полученными сплавами [323, 325].

Сплав $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}$ (№ 6) так же, как и сплавы № 3 и № 5, не удалось получить полностью в однофазном состоянии с помощью электродугового переплава. Химический состав полученного сплава представлен ниже (Таблица 84). Из таблицы видно, что химический состав полученного сплава близок к составу закладываемой смеси [323, 325].

Таблица 84 – Химический состав сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}$ [323, 325]

	Элемент	Состав ат. %	Состав ат. %
		закладывался	хим. анализ (РФА)
$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}$ (№ 6) Электродуговая печь	Ti	20	20,78
	Zr	20	18,79
	V	20	18,82
	Nb	20	21,93
	Hf	20	19,68

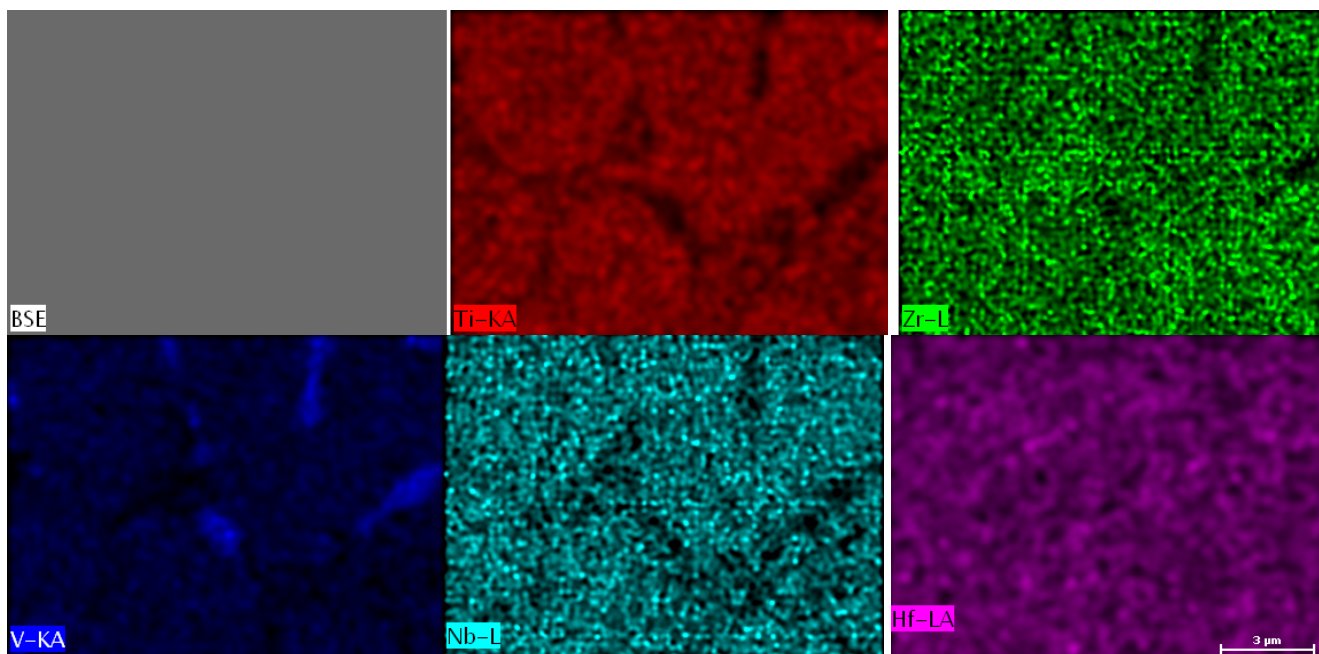


Рисунок 202 – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}$, полученного электродуговым переплавом [323, 325]

Так же, как и в предыдущих случаях, на микрофотографиях, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с энергодисперсионным анализом, у этого сплава заметна ярко выраженная дендритная ликвация (Рис. 202). Ветви дендритных кристаллов различимы и на микрофотографиях СЭМ (Рис. 203, а). Также в сплаве наблюдается характерное эвтектическое строение в междендритных областях, характеризующееся полосчатой структурой (Рис. 203, б) [323, 325].

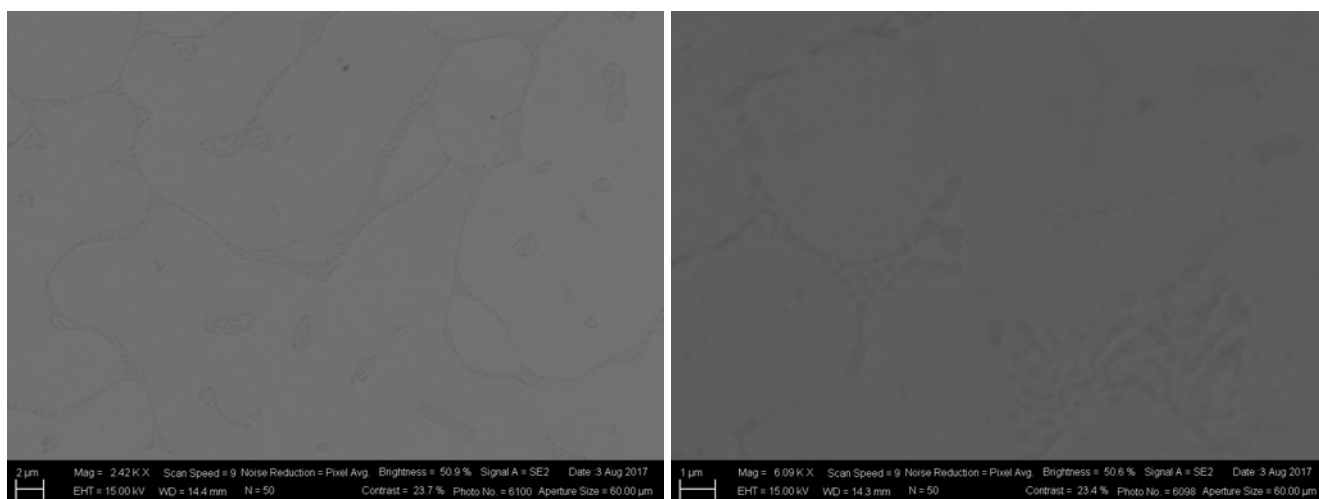


Рисунок 203 – СЭМ порошка сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}$, полученного механохимическим синтезом: неоднородность (а), эвтектическое строение (б) [323, 325]

На рентгеновской дифрактограмме сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}$, полученного электродуговым переплавом, отчётливо различим однофазный ОЦК твёрдый раствор (Рис. 204).

Из дифрактограммы видно, что сплав однофазный, но, с относительно не симметричными рефлексами (особенно на дальних углах). Такую не симметричность можно объяснить дендритной ликвацией. Фазовый состав и параметры кристаллической решётки сплава представлены в таблице 85 [323, 325]. Не симметричность линий относительно основных рентгеновских рефлексов объясняется неоднородностью химического состава по объёму зерна (Рис. 204) [323, 325].

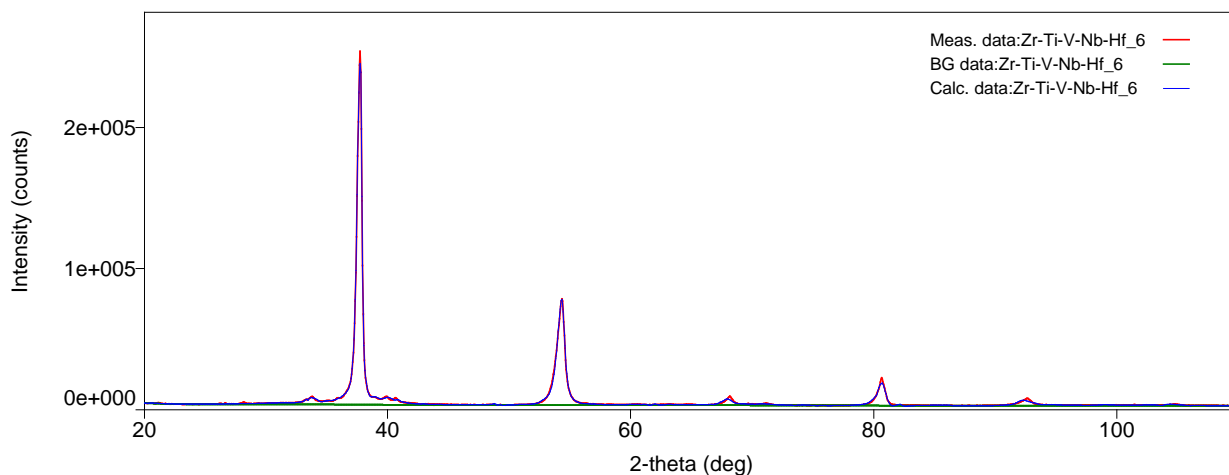


Рисунок 204 – РФА сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}$, полученного электродуговой плавкой [323, 325]

Таблица 85 – Параметры кристаллической решётки сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}$, полученного электродуговым переплавом [323, 325]

Qualitative analysis results							
Phase name	Formula	Space group	Phase reg. detail	DB card number	Content(%)		
Niobium Titanium	(Nb Ti Zr)	229 : Im-3m	ICDD (PDF-2/Release	01-074-6010	88,0(6)		
Titanium	Ti	194 : P63/mmc	ICDD (PDF-2/Release	00-044-1294	6,0(4)		
alpha-Zr	Zr	194 : P63/mmc	ICDD (PDF-2/Release	01-078-2921	2,0(9)		
Hafnium Vanadium	Hf V2	227 : Fd-3m,choice-2	ICDD (PDF-2/Release	01-071-9032	4,0(8)		
Lattice parameters							
Phase name	a(A)	b(A)	c(A)	alpha(deg)	beta(deg)	gamma(deg)	V(A^3)
Niobium	3,3880(3)	3,3880(3)	3,3880(3)	90,000000	90,000000	90,000000	38,890(6)
Titanium	3,0536(13)	3,0536(13)	4,755(3)	90,000000	90,000000	120,000000	38,40(3)
alpha-Zr	2,7763(10)	2,7763(10)	5,771(3)	90,000000	90,000000	120,000000	38,52(3)
Hafnium	7,604(3)	7,604(3)	7,604(3)	90,000000	90,000000	90,000000	439,7(3)
Crystallite size and lattice strain							
Phase name	Crystallite size(A)		Distribution RSD	Strain(%)	Distribution type		
Niobium Titanium Zirconium	900(112)		-	0,589(4)	-		
Titanium	71(30)		-	0,25(11)	-		
alpha-Zr	800(214)		-	0,53(2)	-		
Hafnium Vanadium	97(30)		-	0,70(16)	-		

Электронно-лучевая выплавка.

Тем не менее, в результате электронно-лучевой выплавки получился однофазный мелкодисперсный материал с диаметром ворсинок порядка 90-100 мкм (Рис. 205, а) и размером зёрен ≈ 5 -10 мкм (Рис. 205, б) [323, 325].

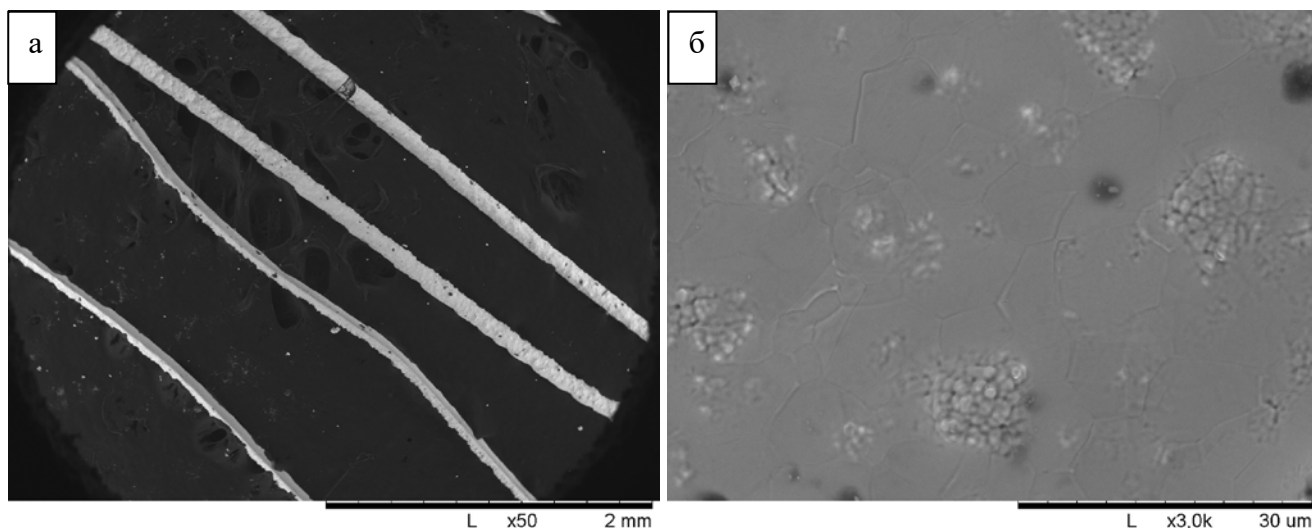


Рисунок 205 – Микрофотографии СЭМ, полученного сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}$:

а) микрофотография ворсинок, б) мелкодисперсная структура ворсинок [323, 325]

Рентгеновский дифракционный анализ полученных ворсинок сплава подтверждает его однофазность (Рис. 206).

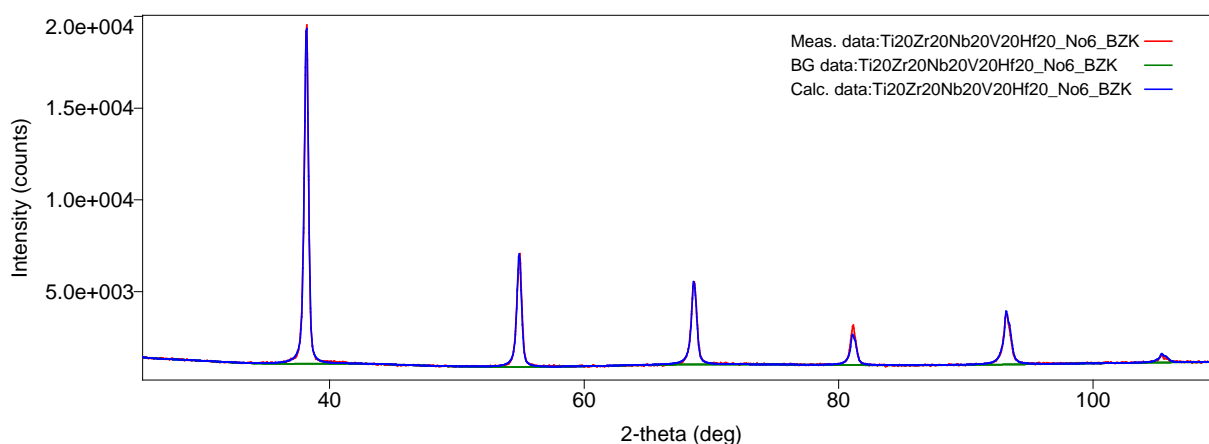


Рисунок 206 – Рентгеновская дифрактограмма сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}$, полученного БЗ

Фазовый анализ сплава, полученного электронно-лучевой выплавкой, а также анализ его тонкой кристаллической структуры представлен в таблице 86.

Таблица 86 – Фазовый анализ и параметры кристаллической решётки сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}$, полученного электронно-лучевой выплавкой

Qualitative analysis results							
Phase name	Formula	Space group		Phase reg. detail	DB card number		Content(%)
Tantalum	Ta	229 : Im-3m		ICDD (PDF-	00-004-0788		100,0(5)
Lattice parameters							
Phase name	a(Å)	b(Å)	c(Å)	alpha(deg)	beta(deg)	gamma(deg)	V(Å^3)
Tantalum	3,35735(11)	3,35735(11)	3,35735(11)	90,000000	90,000000	90,000000	37,843(2)

Также для данного сплава был проведён гомогенизирующий отжиг при температуре 1400 °С. Но, как и в предыдущих случаях, основная ОЦК фаза этого сплава расслоилась на несколько фаз (Рис. 207). Рентгеноструктурный фазовый анализ, а также анализ тонкой кристаллической структуры этого сплава, представлен в таблице 87.

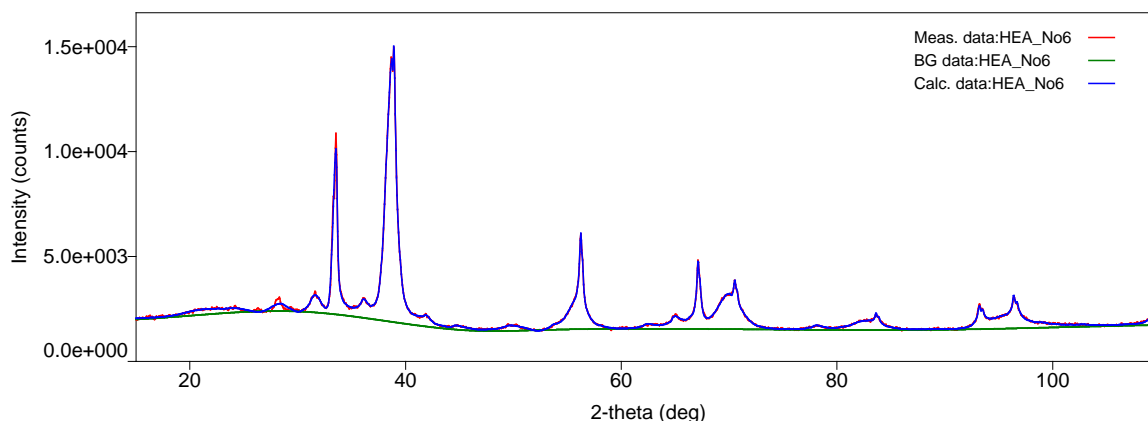


Рисунок 207 – Рентгеновская дифрактограмма сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}$, полученного электродуговым переплавом с последующим гомогенизирующим отжигом

Таблица 87 – Параметры кристаллической решётки сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}$, полученного электродуговым переплавом с последующим гомогенизирующим отжигом

Qualitative analysis results							
Phase name	Formula	Space group	Phase reg. detail	DB card number	Content (%)		
Tantalum	Ta	229 : Im-3m	ICDD (PDF-	01-089-5158	52,0(6)		
Zirconium Oxide	Zr O	225 : Fm-3m	ICDD (PDF-	00-051-1149	24,0(6)		
Zirconium Vanadium Oxide	Zr3 V3 O0,67	227 : Fd-3m,choice-2	ICDD (PDF-	01-070-4019	10,0(4)		
Hafnium Oxide	Hf O2	14 : P121/c1,unique-b,cell-1	ICDD (PDF-	00-043-1017	14,0(7)		
Lattice parameters							
Phase name	a(A)	b(A)	c(A)	alpha(deg)	beta(deg)	gamma(deg)	V(A^3)
Tantalum	3,2892(7)	3,2892(7)	3,2892(7)	90,000000	90,000000	90,000000	35,587(1)
Zirconium Oxide	4,6220(6)	4,6220(6)	4,6220(6)	90,000000	90,000000	90,000000	98,74(2)
Zirconium Vanadium	12,197(4)	12,197(4)	12,197(4)	90,000000	90,000000	90,000000	1814,7(1)
Hafnium Oxide	5,525(8)	5,737(4)	4,737(4)	90,000000	96,53(5)	90,000000	149,2(3)

Таким образом, сплав № 6 ($\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}$) также является относительно стабильным сплавом и относительно просто получается в однофазном состоянии механохимическим синтезом и электронно-лучевой выплавкой [323, 325].

Следует отметить, что наиболее оптимальными составами с точки зрения формирования однофазной структуры и гидридообразования оказались составы: $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$, $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{Hf}_{15}$ и $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{20}$. Данные составы удалось синтезировать всеми способами получения: электродуговым переплавом, механохимическим синтезом и электронно-лучевой выплавкой [323, 325]. Ниже (Рис. 208) и в таблице 88 представленные дифрактограммы

сплава $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$, полученного разными способами, до и после гидрирования, а также после дегидрирования [323, 325].

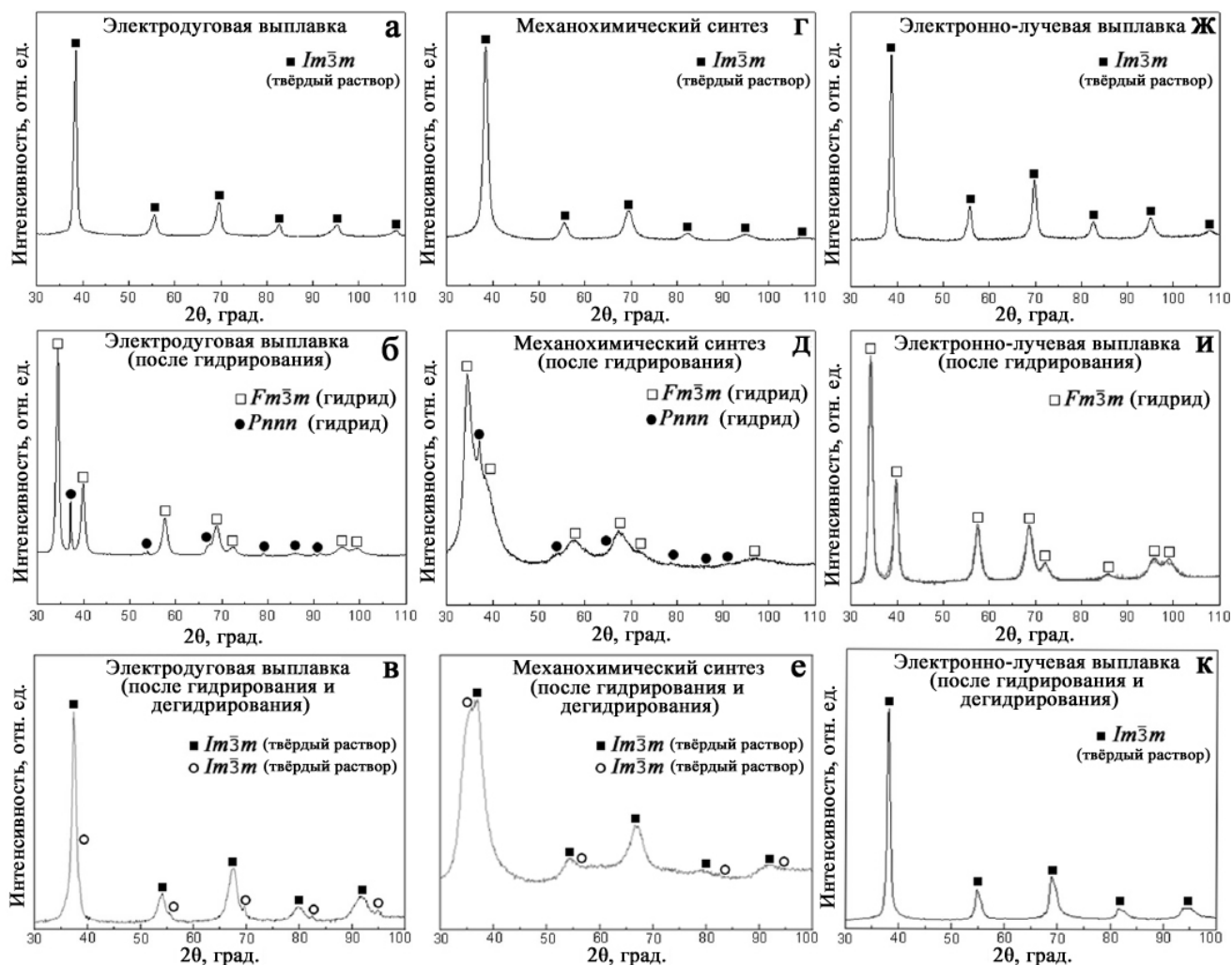


Рисунок 208 – Дифрактограммы сплава $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$, полученного дуговой плавкой, до (а), после гидрирования (б) и после дегидрирования (в); путем механического синтеза до (г), после гидрирования (д) и после дегидрирования (е); с помощью электронно-лучевой выплавки до (ж), после гидрирования (и) и после дегидрирования (к)

Водородсорбционные свойства исследуемых сплавов представлены в таблице 89. При гидрировании однофазных сплавов, полученных с помощью МХС, происходит расслоение твёрдого раствора с образованием аморфной фазы и двух различных гидридов. По всей видимости, такое поведение МБК сплавов, полученных МХС, связано с образованием сильно разупорядоченной несовершенной кристаллической структуры, которая делает ее более склонной к аморфизации, а также распаду.

Таблица 88 – Фазовый состав и параметры структуры сплава TiZrVNbTa и его гидридов [325]

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

Таблица 89 - Сравнение выбранных сплавов по температуре активации взаимодействия с водородом и водородсорбционной ёмкости [323, 325]

МБК соединение	Температура активации, °C	Сорбционная емкость, масс.%
Ti₂₀Zr₂₀V₂₀Nb₂₀Ta₂₀ (электродуговая выплавка)	220	1,6
Ti₂₀Zr₂₀V₂₀Nb₂₀Ta₂₀ (механохимический синтез)	220	0,9
Ti₂₀Zr₂₀V₂₀Nb₂₀Ta₂₀ (электронно-лучевая выплавка)	390	1,6
Ti₂₅Zr₂₅V₁₅Nb₁₅Ta₂₀ (электродуговая выплавка)	210	1,7
Ti₂₀Zr₂₀V₁₅Nb₁₅Ta₁₅Hf₁₅ (электродуговая выплавка)	400	1,5

Установлено, что исследованные МБК сплавы обладают относительно высокими физико-механическими свойствами (Таблица 90). Для проведения испытаний на сжатие были использованы прутки, полученные электродуговой выплавкой. Проведение испытаний на растяжение осуществлялось на волокнах, полученных электронно-лучевой выплавкой.

Таблица 90 – Механические свойства исследуемых МБК сплавов [323, 325]

Сжатие			Растяжение			HV	E, ГПа
σ _B , МПа	σ _{0,2} , МПа	δ,%	σ _B , МПа	σ _{0,2} , МПа	δ,%		
Ti ₂₀ Zr ₂₀ V ₂₀ Nb ₂₀ Ta ₂₀							
1600	1100	28,7	1005	860	5	450	≈ 40
Ti ₂₀ Zr ₂₀ V ₁₅ Nb ₁₅ Ta ₁₅ Hf ₁₅							
2100	1200	37,1	1140	900	3,5	425	≈ 30
Ti ₂₅ Zr ₂₅ V ₁₅ Nb ₁₅ Ta ₂₀							
> 2000	880	> 50	875	850	2,7	380	≈ 35
Ti ₂₀ Zr ₂₀ V ₂₀ Nb ₂₀ Hf ₂₀							
2000	1050	11,8	1100	880	3	555	≈ 40

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

Из таблицы 90 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 относительно высокой хрупкостью, поэтому изготовление из них плоских дисков путем деформирования не представляется возможным. Результаты этих работ опубликованы автором [324-326].

10.4.3 Теплофизические свойства сплавов на основе элементов Ti, Zr, V, Nb, Hf и Ta

Для исследования теплофизических свойств, были выбраны наиболее удачные сплавы, которые синтезируются в однофазном состоянии всеми методами их получения.

а) Сплав $Ti_{20}Zr_{20}Nb_{15}Ta_{15}V_{15}Hf_{15}$.

Первый нагрев этого сплава характеризуется наличием теплового эффекта который относится к релаксации (Рис. 209, а). Второй нагрев характеризуется гладким участком без тепловых эффектов (Рис. 209, а), но при 2-м нагреве можно предполагать некоторое поглощение тепла в системе. Выше 510 °С и при первом и при 2-м нагреве наблюдается процесс с выделением тепла, самое начало этого процесса.

Ход кривых теплоемкости в процессе первого и второго нагрева представлены на рисунке 209 (б). В процессе первого нагрева теплоемкость меняется аналогично с ДСК нагревом (Рис. 209, а). Теплоемкость при втором нагреве несколько больше чем при первом. Теплоёмкость, температуропроводность и теплопроводность сплава $Ti_{20}Zr_{20}Nb_{15}Ta_{15}V_{15}Hf_{15}$ представлены в таблице 91.

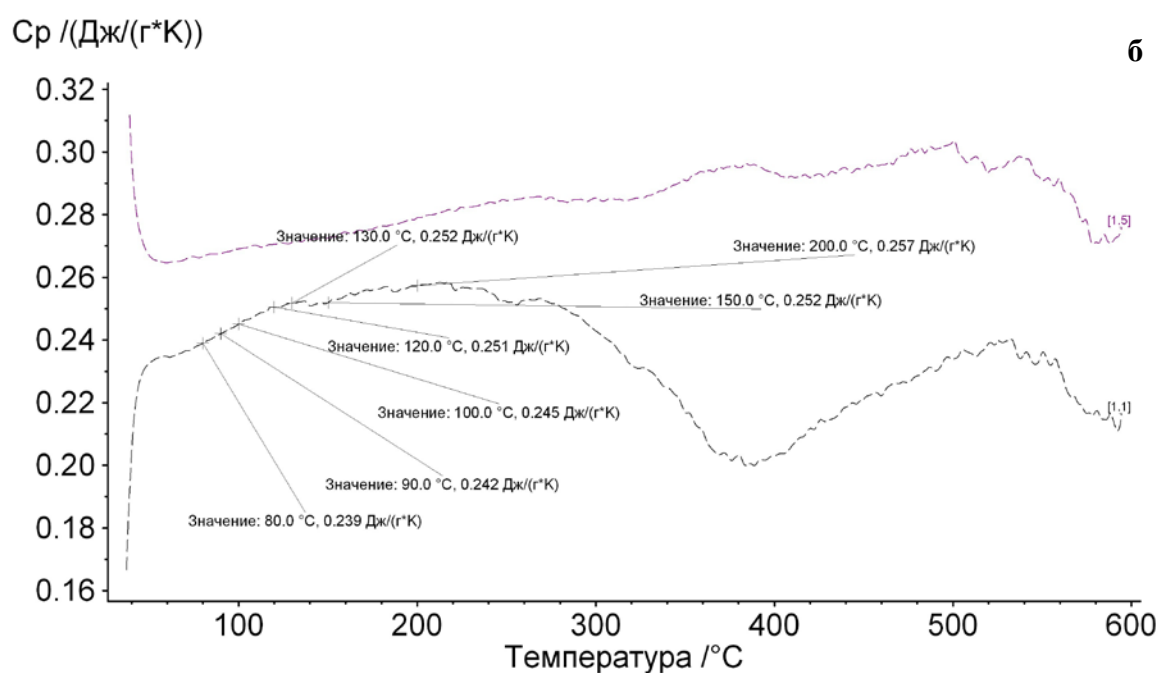
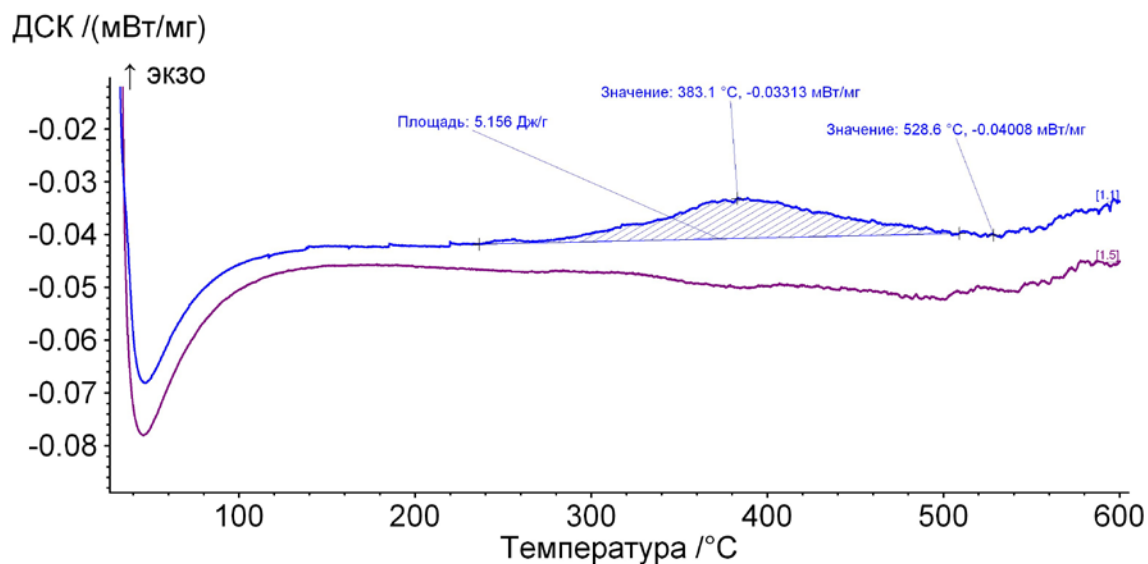


Рисунок 209 – Дифференциальная сканирующая калориметрия сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{V}_{15}\text{Hf}_{15}$, полученного электродуговой выплавкой (а), анализ теплоёмкости этого сплава (б)

Таблица 91 - Теплоёмкость, температуропроводность и теплопроводность

Температура, °C	Теплоёмкость (Cp), Дж/г·К	Температуропроводность, (mm ² /s)	Теплопроводность, Вт/м·К
25	0,264	3,393	7,86
50	0,265	3,607	8,38
75	0,267	3,781	8,85
100	0,269	3,982	9,39
125	0,271	4,153	9,87
150	0,273	4,313	10,33
175	0,276	4,503	10,90
200	0,279	4,664	11,41
225	0,282	4,805	11,88
250	0,285	4,966	12,41
275	0,289	5,122	12,98
300	0,292	5,244	13,43

б) Сплав $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}$.

При первом нагреве процессы релаксации происходят в интервале тех же температур, что и у сплава выше, т.е. примерно 240-250 °С (Рис. 210, а). Тепловой эффект сопоставим со сплавом $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{15}\text{V}_{15}\text{Hf}_{15}$, но, если судить по изменению теплоемкости первого и второго нагревов, в сплав $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}$ уже при 400 °С происходят экзотермические реакции, которые сопровождаются непрерывным снижением теплоемкости вплоть до 600 °С (Рис. 210, а). Протекающие процессы происходят при более низких температурах, возможно таких процессов одновременно два, на что указывает изменение скорости первой производной теплоемкости (C_p) при температуре 500 °С (Рис. 210, б). Теплоемкость, температуропроводность и теплопроводность сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}$ представлены в таблице 92.

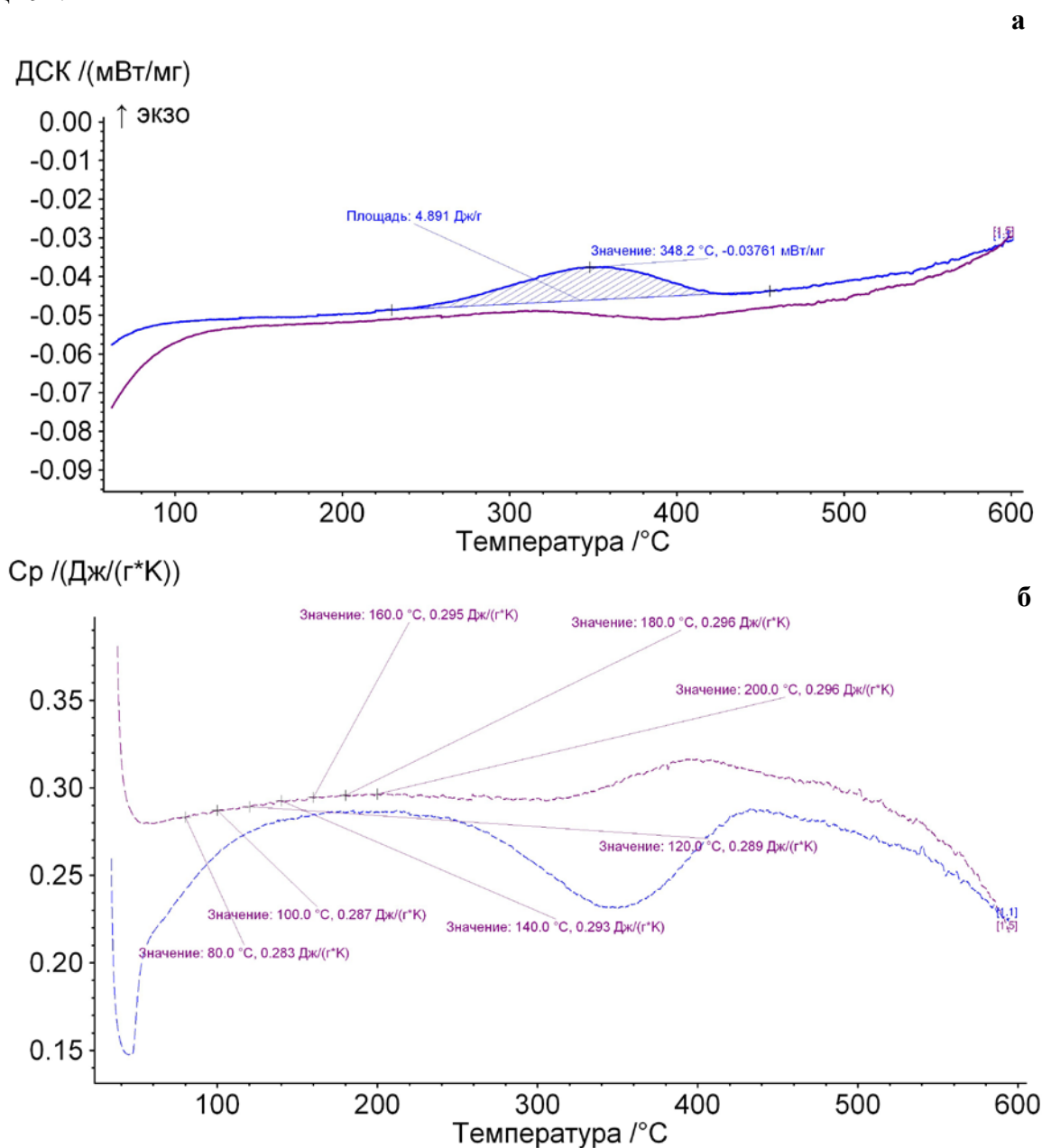


Рисунок 210 – Дифференциальная сканирующая калориметрия сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}$, полученного электродуговой выплавкой (а), анализ теплоемкости этого сплава (б)

Таблица 92 - Теплоёмкость, температуропроводность и теплопроводность ($\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}$)

Температура, °C	Теплоёмкость (Ср), Дж/г·К	Температуропроводность, (mm^2/s)	Теплопроводность, Вт/м·К
25	0,275	3,437	7,761
50	0,279	3,622	8,290
75	0,283	3,812	8,843
100	0,286	3,981	9,359
125	0,290	4,172	9,940
150	0,294	4,321	10,433
175	0,298	4,497	11,002
200	0,302	4,664	11,562
225	0,306	4,808	12,077
250	0,310	4,95	12,597
275	0,314	5,097	13,141
300	0,318	5,25	13,713

в) Сплав $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Nb}_{20}\text{V}_{20}\text{Ta}_{20}$.

Для сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Nb}_{20}\text{V}_{20}\text{Ta}_{20}$ характерен минимальный тепловой эффект релаксации (Рис. 211, а). Судя по кривым второго нагрева в сплаве происходят изменения, начиная с температуры 220 °С. Скорость процессов несколько раз меняется, что хорошо заметно на кривой теплоемкости (Рис. 211, б). Теплоёмкость, температуропроводность и теплопроводность сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Nb}_{20}\text{V}_{20}\text{Ta}_{20}$ представлены в таблице 93.

Таблица 93 - Теплоёмкость, температуропроводность и теплопроводность ($\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Nb}_{20}\text{V}_{20}\text{Ta}_{20}$)

Температура, °C	Теплоёмкость (Ср), Дж/г·К	Температуропроводность, (mm^2/s)	Теплопроводность, Вт/м·К
25,2	0,212	4,715	8,32
50,2	0,217	4,972	8,97
75,3	0,221	5,189	9,56
100,2	0,226	5,407	10,17
125,2	0,230	5,627	10,80
150,4	0,235	5,872	11,49
175,6	0,240	6,07	12,12
200,7	0,244	6,263	12,74
225,4	0,249	6,418	13,30
250,2	0,253	6,612	13,95
275,2	0,258	6,771	14,55
300,3	0,263	6,963	15,23

г) Сплав $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{20}$.

Поведение сплава в процессе нагрева похоже на поведение первых двух сплавов этого подраздела, с точки зрения тепловых эффектов релаксации и эффектов, протекающих при повторном отжиге (Рис. 212, а-б). Теплоёмкость, температуропроводность и теплопроводность сплава $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{20}$ представлены в таблице 94.

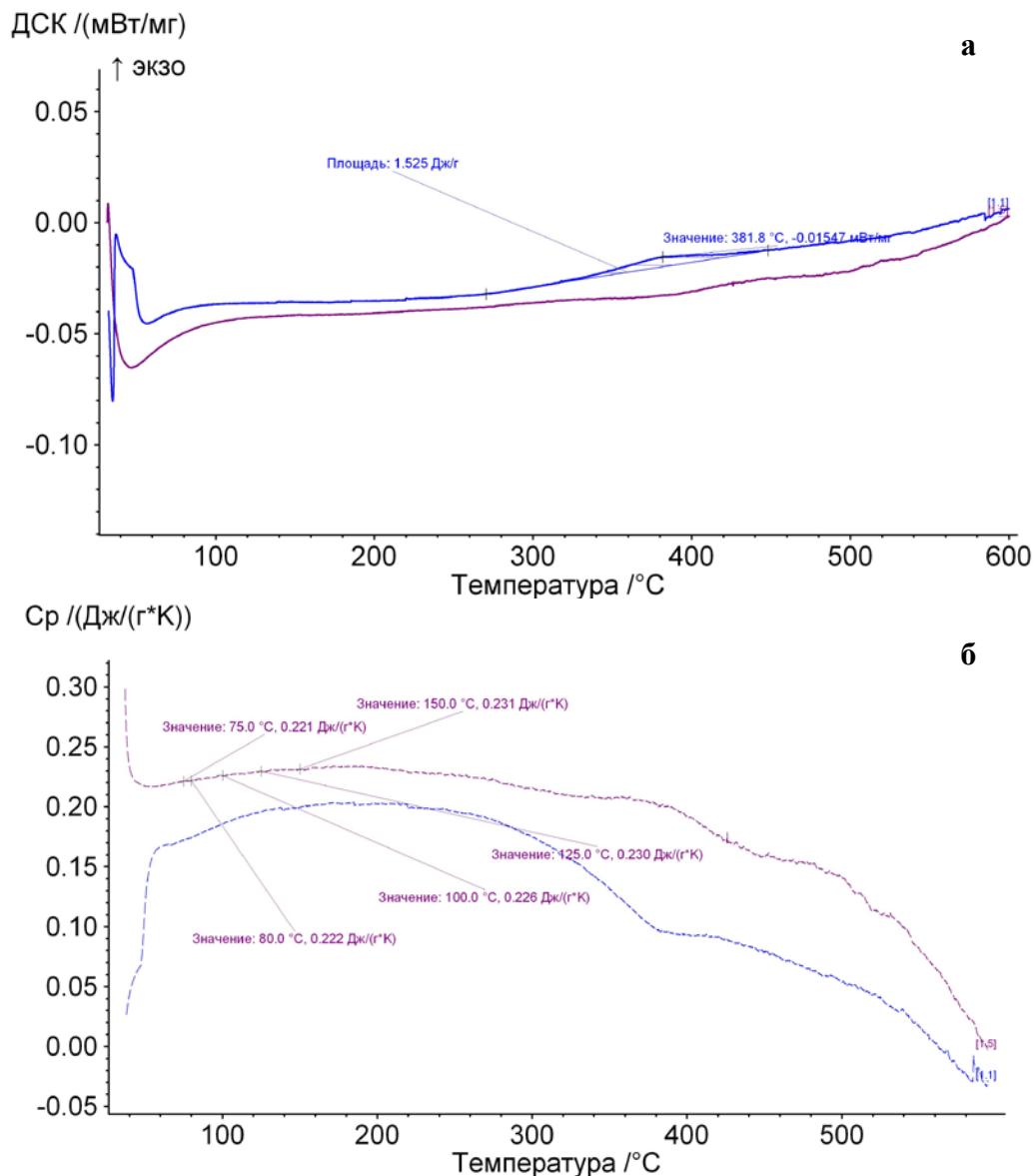


Рисунок 211 – Дифференциальная сканирующая калориметрия сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Nb}_{20}\text{V}_{20}\text{Ta}_{20}$, полученного электродуговой выплавкой (а), анализ теплоёмкости этого сплава (б)

Таблица 94 - Теплоёмкость, температуропроводность и теплопроводность ($\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{20}$)

Температура, °C	Теплоёмкость (Ср), Дж/г·К	Температуропроводность, (mm ² /s)	Теплопроводность, Вт/м·К
24,7	0,276	3,946	9,08
50,2	0,278	4,151	9,60
75,2	0,279	4,358	10,14
100,1	0,281	4,565	10,68
125,1	0,282	4,754	11,18
150,2	0,284	4,95	11,71
175,1	0,286	5,138	12,22
200,1	0,287	5,315	12,71
225,2	0,289	5,508	13,25
250	0,290	5,655	13,68
275,3	0,292	5,829	14,18
300,3	0,294	5,974	14,61

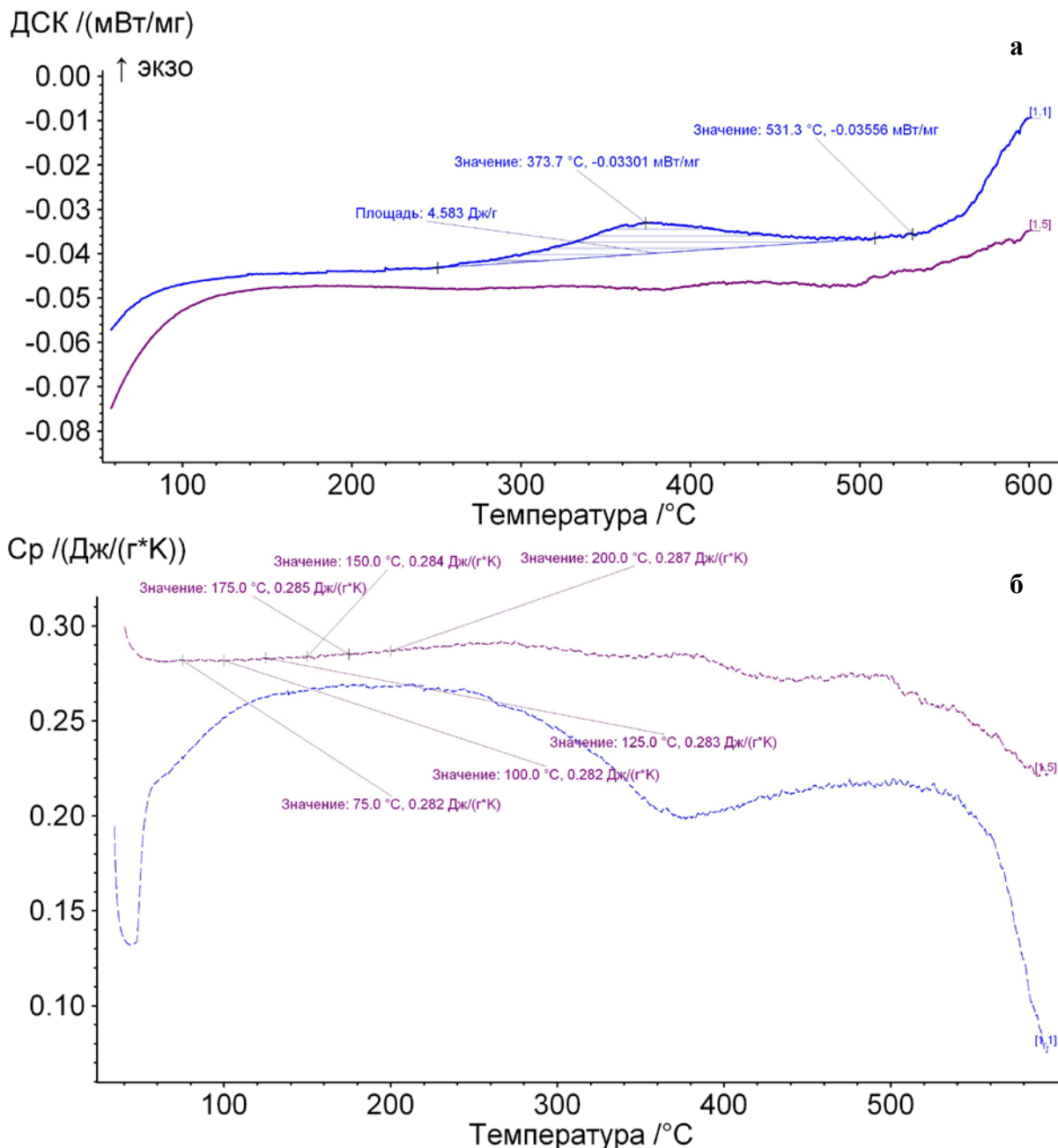


Рисунок 212 – Дифференциальная сканирующая калориметрия сплава $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{20}$, полученного электродуговой выплавкой (а), анализ теплоёмкости этого сплава (б)

С точки зрения значений теплопроводности сплавы, практически все представленные многокомпонентные сплавы близки к нержавеющей сталям.

10.5 Получение и исследование многокомпонентных сплавов со структурой C14

Наиболее популярными сплавами из всех ИМС являются сплавы типа LaNi_5 , обладающие быстрой кинетикой адсорбции водорода, способные аккумулировать и высвободить водород при сравнительно низких температуре и давлении [122, 327]. Но такой сплав как в принципе и все ИМС на основе РЗМ является относительно дорогостоящим из-за наличия редкоземельного металла.

Относительно недавно начали набирать популярность сплавы с многими базовыми компонентами (МБК) или, как их иногда называют, «высокоэнтропийные» сплавы (ВЭС) [322]. Данные сплавы также, как и СНВ способны поглощать водород, но сравнительно эффективнее. МБК сплавы получили интерес за счет своих уникальных физико-химических свойств, возникающих из-за деформации кристаллической решетки и искажений на границах зерен. Данная особенность благоприятствует образованию гидридов, свидетельствует об относительно высоком потенциале для обратимого хранения водорода.

Помимо получения новых материалов, соответствующих современным требованиям к способности аккумулировать водород, развиваются новые способы для гидрирования сплавов-накопителей водорода (в том числе и МБК сплавов). Многие ученые используют ставший уже классическим волюметрический способ гидрирования сплавов [328]. В данном методе происходит физическое взаимодействие атомов водорода с металлом и последующее образование гидрида. Кроме того, стал набирать популярность электрохимический метод, суть которого заключается в электролизе воды или соединения, содержащего гидроксильную группу и последующим осаждением водорода на сплав [329].

10.5.1 Структурные исследования сплава эквиатомного состава CoFeMnTiVZr

Полученный экспериментальный МБК сплав состава CoFeMnTiVZr в исходном состоянии имеет однофазную структуру на основе фазы Лавеса (структурный тип C14) (Рис. 213, а и б) [330].

Обнаружено, что после гидрирования исследуемый сплав образует два обратимых гидрида (Рис. 213, в), имеющих тот же тип кристаллической решетки, что и у исходного сплава (структурный тип C14), но с более искаженной кристаллической структурой за счёт поглощенного водорода (Рис. 213, г). Но после десорбции водорода сплав возвращается к исходному состоянию на основе однофазного сплава с прежними параметрами кристаллической решётки (Рис. 213, б) [330].

По результатам фазового анализа было обнаружено значительное увеличение объема исходной кристаллической решетки с формированием двух гидридов. Увеличение объёма обоих гидридов составило 8 % и 13 % соответственно. Параметры решеток для каждой из формирующихся фаз представлены в таблице 95. Важно ещё раз отметить, что после дегидрирования параметры кристаллической решетки близки к параметрам кристаллической решетки исходного сплава [330].

Похожие результаты были получены в работах [331, 332], где МБК сплав после электродуговой плавки имеет однофазную структуру. Однако многие гидрируемые сплавы образовывали только однофазный гидрид, способствующий увеличению объема не больше 6 %

[332]. С другой стороны, в работе Kuncse и др. [333] наблюдалось формирование двух гидридов, дающих увеличение кристаллической решетки на 23 %. Такое увеличение объема может свидетельствовать о стабильности решетки со структурным типом C14 во время гидрирования [330].

Данное подтверждение видно в настоящей работе, поскольку после дегидрирования исследуемого образца параметры решетки очень близки к параметрам исходного сплава [330].

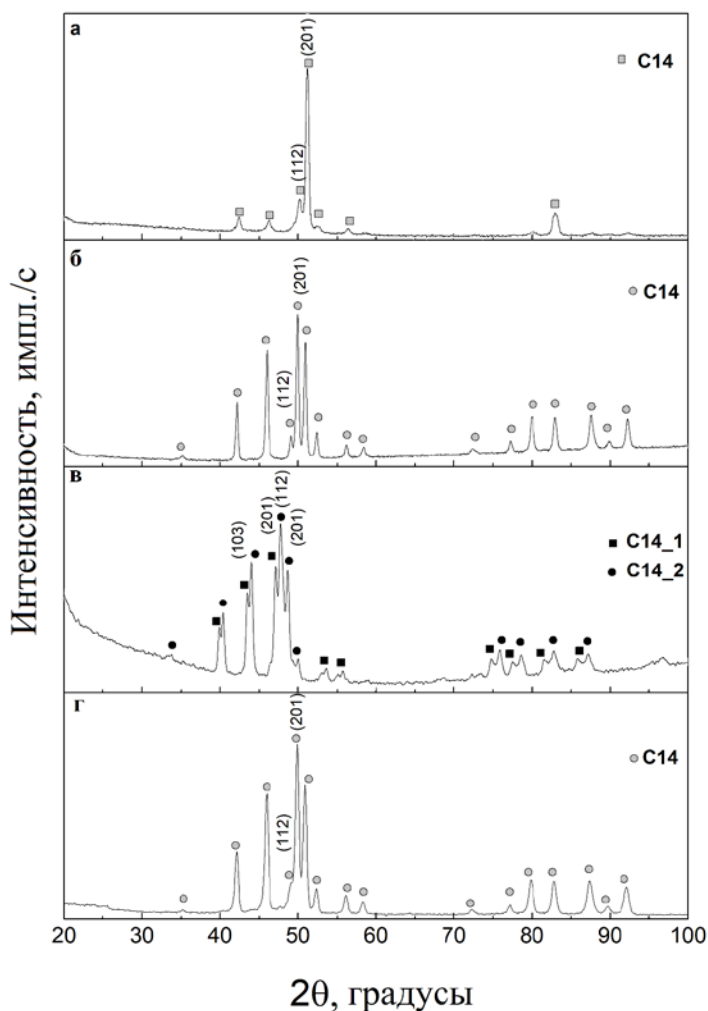


Рисунок 213 – Дифрактограмма МБК сплава состава CoFeMnTiVZr после выплавки (а), ленты МБК сплава CoFeMnTiVZr после разливки на медный барабан (б), после гидрирования (в) и после дегидрирования (г) [330]

Таблица 95 – Параметры кристаллической решетки МБК сплава состава CoFeMnTiVZr на различных этапах его исследования [330]

Вид сплава	Параметры решетки, нм
Сплав после разливки на барабан	$a = 0,4972$, $c = 0,8105$
После гидрирования:	
1 гидрид	$a = 0,5105$, $c = 0,8344$
2 гидрид	$a = 0,5170$, $c = 0,8470$
После дегидрирования	$a = 0,4976$, $c = 0,8101$

10.5.2 Исследование водородсорбционных свойств сплава CoFeMnTiVZr

В результате электрохимического гидрирования МБК сплава при помощи хроноамперометрии и циклической вольтамперометрии получена изотерма поглощения водорода при уменьшении потенциала, изображенная на рисунке 214. Начиная с минус 0,4 В, наблюдалась абсорбция около 0,55 % массовой доли водорода, далее происходило небольшое увеличение аккумулированного количества водорода до потенциала, равного минус 0,9 В. После началось резкое поглощение водорода сплавом и удалось получить максимальную емкость водорода в примерно 1,9 % в массовых долях при потенциале в минус 1,3 В. Дальнейшее уменьшение потенциала привело к резкому падению емкости водорода из-за преобладания выделения водорода [330].

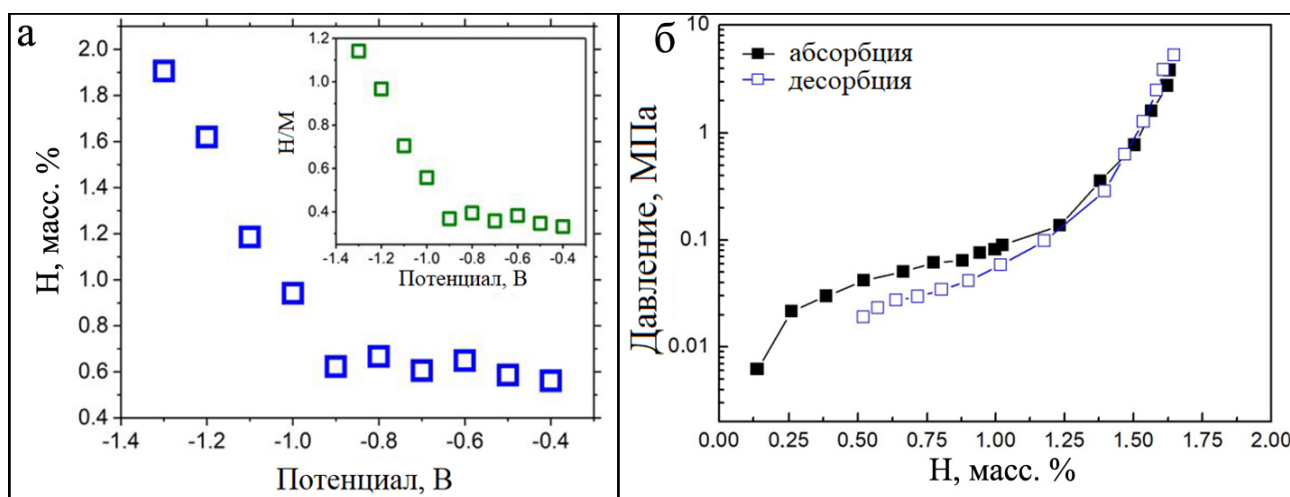


Рисунок 214 – Результаты электрохимического анализа водородсорбционных свойств МБК сплава состава CoFeMnTiVZr (а); Изотерма «давление-состав» МБК сплава состава CoFeMnTiVZr, полученная волюметрическим методом (б) [330]

Изотерма МБК сплава состава CoFeMnTiVZr, полученная объемным методом изображена на рисунке 214, б. Согласно ей, максимальная емкость водорода составила 1,7 % в массовых долях. Верхней кривой соответствует процесс десорбции водорода, нижней – абсорбция. Перед последовательным циклом абсорбции-десорбции, чтобы убрать остаточный водород, сплав дегазировали в вакууме при температуре 500 К [330].

10.5.3 Результаты просвечивающей электронной микроскопии и анализ коэффициента диффузии водорода

Дифракционная картина (Рис. 215, а) подтверждает данные рентгеновских исследований, т.е. наличие гексагональной кристаллической решетки типа Лавеса (структурный тип C14) у

исследуемого сплава. Рассчитанные параметры решетки очень близки к полученным с помощью рентгеноструктурного анализа и составили $a=0,497\pm0,002$ нм и $c=0,810\pm0,002$ нм. Карта распределения элементов (Рис. 215, б), с одной стороны, демонстрирует гомогенность сплава в направлении однородного распределения элементов и, с другой стороны, относительно чётко выявляет толщину гидрированного слоя на поверхности частицы (Рис. 215, в) [330].

Из полученных экспериментально значений, коэффициент диффузии $D = 9,39 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$, при комнатной температуре. Данное значение относительно хорошо коррелируется со значением, полученным в работе Belo и др. [333] для похожего МБК сплава эквимольного состава FeMnNiCoCr, обратимая ёмкость которого была исследована объёмным методом. Коэффициент диффузии в данной работе имеет порядок $10^{-11} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ и рассчитан в результате анализа сплава, проведённого при 300 °С. Также следует упомянуть работу Ху и др. [331], в которой проводились исследования сплава CoCrFeMnNi объёмным методом и имеющий коэффициент диффузии порядка $10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$, но при большей температуре, равной 460 °С.

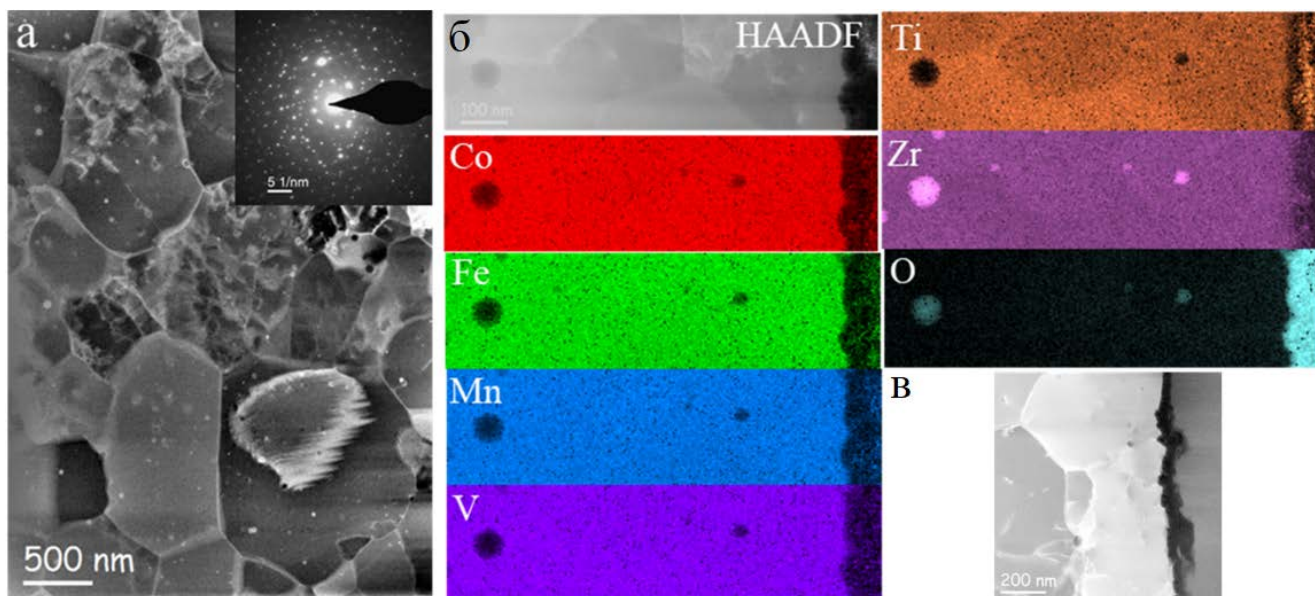


Рисунок 215 – Результаты исследования с помощью ПЭМ, полученные в темном поле: а) изображение экспериментального образца состава CoFeMnTiVZr; б) карта распределения элементов; в) наглядное изображение толщины гидрированного слоя (черный цвет) [330]

Коэффициент диффузии D рассчитывался по уравнению Коттрелла (59) [330]:

$$D = \frac{j_s \sqrt{\pi t_s}}{n F c^*}, \quad (59)$$

где j_s (А/см^2) – плотность тока при насыщении,

t_s (с) – время насыщения, n – количество электронов (в нашем случае принято 1),

F – постоянная Фарадея ($96485 \text{ С моль}^{-1}$),

c^* – начальная концентрация электролита (6М КОН).

Такое относительно высокое совпадение расчетных коэффициентов диффузии является ещё одним косвенным доказательством того, что исследование обратимой сорбции электрохимическим методом, проведённое в настоящей работе, правомерно. Т.е. электрохимический метод можно использовать для анализа обратимой ёмкости по водороду, т.к. диффузия водорода внутри материала в процессе сорбции при использовании различных методов анализа происходит по одним и тем же законам (что находит отражение как в схожести коэффициентов диффузии, так и в значении обратимой ёмкости) [330].

Полученное значение коэффициента диффузии является важным фундаментальным результатом для конкретного исследуемого МБК сплава, т.к. процессы диффузии водорода в новых многокомпонентных сплавах эквиатомного состава исследованы недостаточно хорошо из-за относительной новизны этого направления работы [330].

10.5.4 Исследования структуры сплава эквиатомного состава ZrTiVNiCrFe

Приготовление однофазного эквиатомного сплава ZrTiVNiCrFe - сложная процедура, т.к. даже длительный высокотемпературный отжиг не позволяет удалить вторичные фазы [322]. В нашем случае рентгеноструктурный анализ синтезированного сплава указывает на наличие единственной гексагональной фазы C14 со значительно искаженным структурным состоянием. Хорошо видно, что структура отлитого образца либо имеет текстуру (значительная интегральная интенсивность линии (201)), либо крупный размер зерна (Рис. 216, а). В качестве альтернативного подхода был использован метод быстрого закалки (прядение из расплава). После такой обработки был успешно получен однородный однофазный твердый раствор с классической структурой фазы Лавеса C14 (Рис. 216, b).

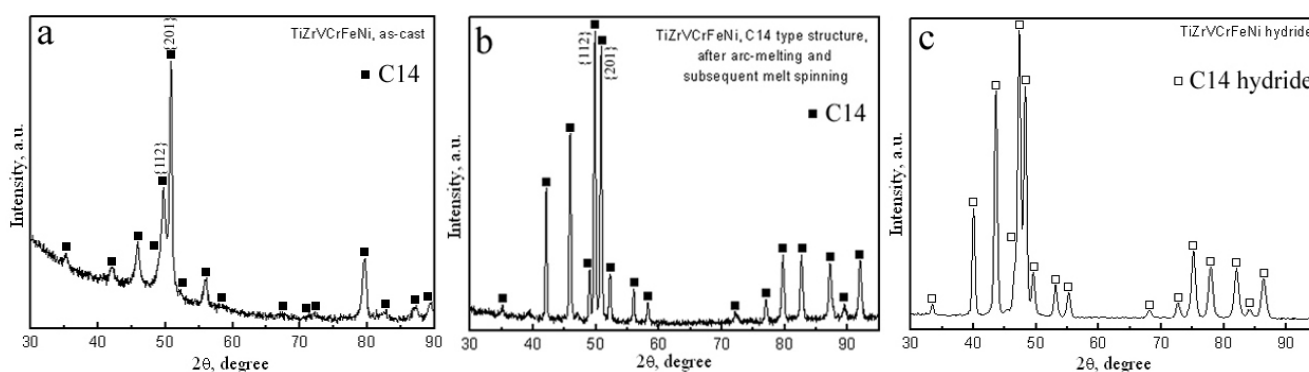


Рисунок 216 – Рентгенограммы сплава ZrTiVNiCrFe: электродуговая плавка (а), формование из расплава (b) и образец, полученный формованием из расплава после гидрирования (с)

Однофазный состав C14, полученный после быстрого затвердевания, достаточно устойчив в отношении циклирования при абсорбции-десорбции водорода. После абсорбции водорода и пассивации образца в жидком азоте был проведен рентгеноструктурный анализ.

Было обнаружено, что гидрированный образец имеет ту же однофазную решетку типа C14, но с увеличенными параметрами элементарной ячейки (Табл. 96), что подтверждается рентгеновским дифракционным анализом (характерный сдвиг рефлексов на рисунке 216, с).

Анализируя параметры структуры гидрогенизированного сплава, можно заметить необычно малое объемное расширение решетки. Принимая во внимание водородную способность ZrTiVNbCrFe это значение близко к 14% на 1 Н/М. Между тем, для большинства бинарных интерметаллидов типа C14 объемное расширение превышает 20% при той же концентрации водорода [334]. Существенно пониженный эффект изменения удельного объема при образовании гидроида, по-видимому, характерен для МБК сплавов: рекордное поглощение водорода $\text{H/M} = 2,5$, приведенное в [320] для TiVZrNbHf , привело к увеличению всего на 26%, т.е. примерно на 10% на 1 Н/М. Такая особенность, вероятно, связана с деформацией решетки сплава, вызванной вариациями атомных радиусов компонентов.

Исследование EBSD показало, что образец, полученный методом формования из расплава, является кристаллическим со средним размером зерна 300 нм (Рис. 217, а). Было подтверждено, что образец состоит только из гексагональной фазы Лавеса. (Рис. 217, б). Карта EBSD показывает различную ориентацию зерен (Рис. 217, в). Элементный анализ в 8 различных точках показывает, что образец очень однороден и имеет состав $\text{Ti}_{19}\text{V}_{17}\text{Cu}_{17}\text{Fe}_{16}\text{Ni}_{16}\text{Zr}_{14}$ (ат.%).

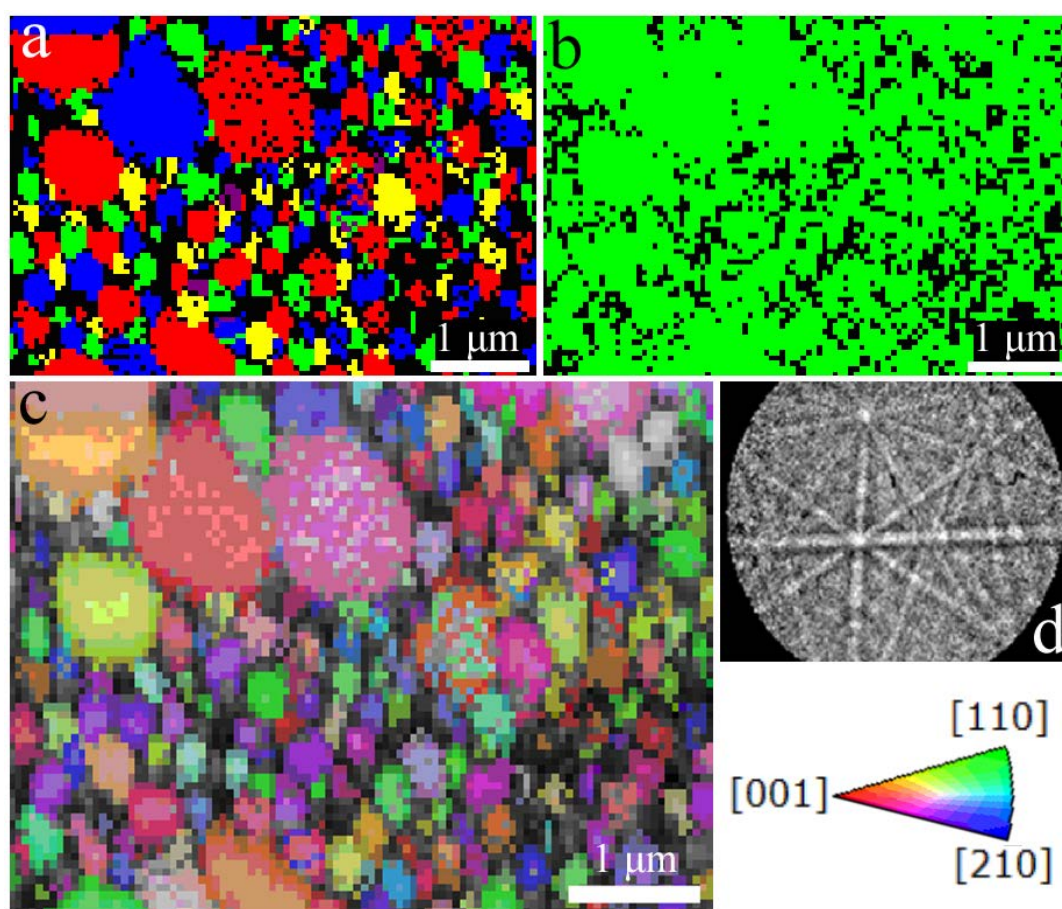


Рисунок 217 – Результаты измерения EBSD: зернистая карта (а); фазовая карта (б); карта, показывающая различную ориентацию зерна (с); пример индивидуального паттерна EBSD (д)

Таблица 96 – Параметры кристаллической структуры сплава ZrTiVNiCrFe и его гидрида

МБК сплав ZrTiVNiCrFe	Параметры решётки, нм (C14)	Размер кристаллитов, нм	Среднеквадратичная микродеформация, %
Литьё	a = 0,5017 c = 0,8191	≥ 500	0,16
Спинигование (до гидрирования)	a = 0,5008 c = 0,8174	≈ 300	0,19
(Гидрид) $\Delta V/V_0 = 14\%$	a = 0,5226 c = 0,854	≈ 200	0,34

10.5.5 Исследование водородсорбционных свойств сплава эквиатомного состава ZrTiVNiCrFe

Волюметрический метод является важным инструментом для оценки равновесного давления водорода. Активированный образец сплава ZrTiVNiCrFe показывает наибольшую водородную емкость 1,6 мас. % при 50 бар и температуре 27 °С. Из-за чрезвычайно низкого равновесного давления десорбции невозможно полностью удалить водород даже при нагреве. Тем не менее, поглощение водорода во время второй и последующих циклах сорбции составляет 1,3-1,4 мас.% при 50 бар. На изотерме поглощения (Рис. 218, а) можно выделить узкую область твердого раствора водорода, длинное наклонное плато, соответствующее фазовому превращению, и значительный гистерезис равновесных давлений сорбции / десорбции водорода. Особенности, хорошо согласуются с результатами работ [320, 334].

С помощью калориметрического метода можно получить решение, позволяющее определить энтальпии гидрирования/дегидрирования. При использовании этого метода исследования при нескольких температурах не требуются, достаточно изучить взаимодействие с водородом при постоянной температуре. Схема дифференциального калориметра позволяет регистрировать тепловой эффект, непосредственно связанный с химической реакцией, без учета поправок на ввод газа в систему и изменения внешних условий, что важно для длительного эксперимента. Достижение равновесия и прекращение реакции гидрирования/дегидрирования с подачей каждой порции водорода можно однозначно определить по выходу на нулевую линию кривых тепловыделения/теплопоглощения. В зависимости от содержания водорода в твердой фазе процесс взаимодействия сплава ZrTiVNiCrFe с H₂ мог длиться от 3 до 25 часов.

На рисунке 218 (b и c) представлены данные, полученные в результате трех независимых калориметрических экспериментов. Область резкого изменения энтальпии поглощения на 0,3 мас.%. H₂, отчетливо видимый на изотерме, соответствует образованию твердого раствора водорода в сплаве МБК. Достаточно большой разброс точек и нелинейность участка кривой при дальнейшем увеличении концентрации водорода в твердой фазе указывают на неравновесный процесс гидрирования. Эта особенность может быть как-то связана с неэквивалентностью

межузельных позиций в многокомпонентной металлической матрице, их различным атомным окружением, искажением структуры и соответствующими напряжениями в решетке при внедрении водорода. В процессе десорбции значения ΔH_{dif} не зависят от содержания водорода в образце, тогда как соответствующая энтальпия реакции может быть определена с большой точностью $\Delta H_{\text{des}} = 38 \pm 0,8 \text{ кДж / моль H}_2$.

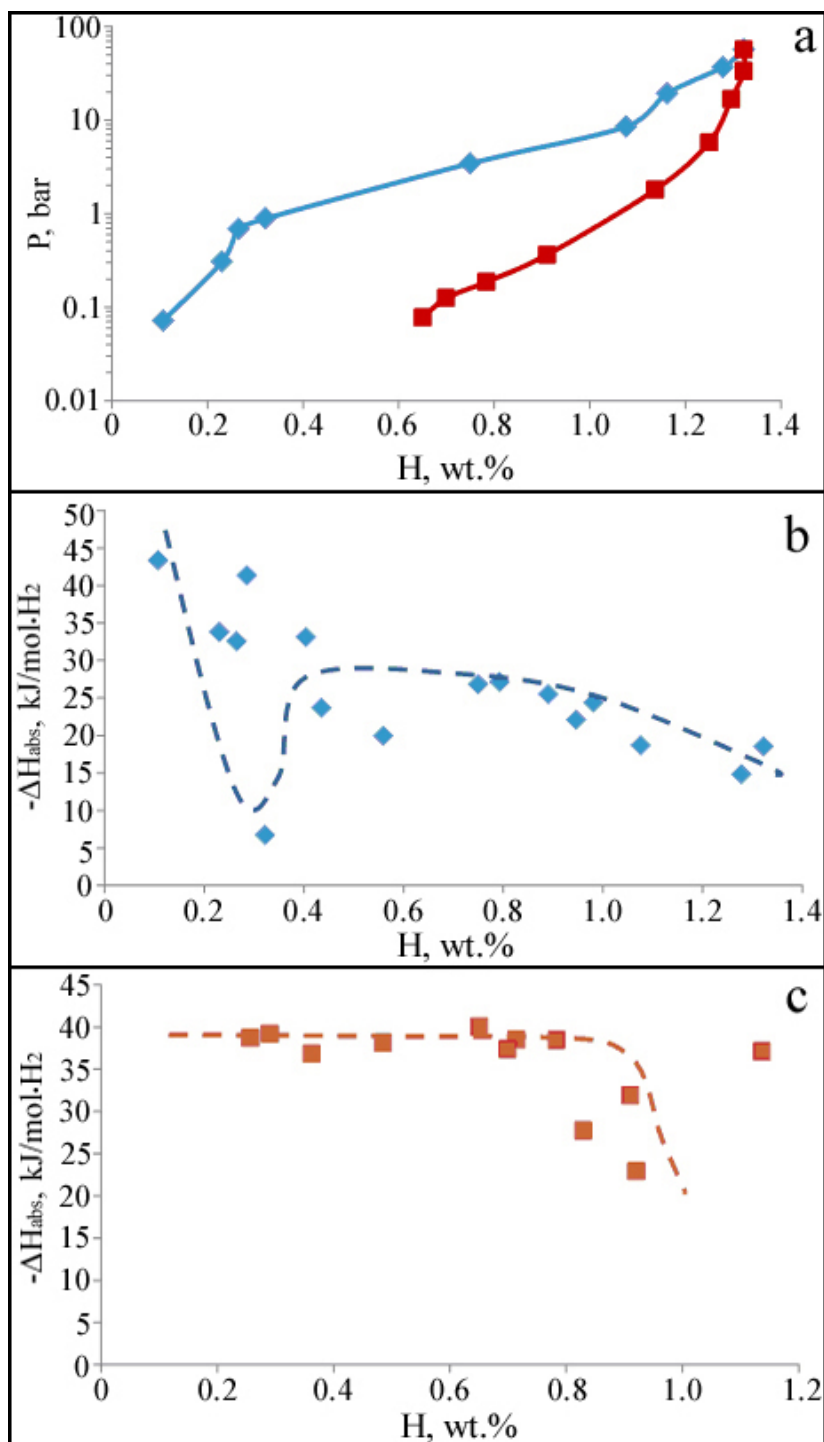


Рисунок 218 - Исследование многокомпонентный сплав ZrTiVNiCrFe волюметрическим методом: изотермы давление-состав системы ZrTiVNiCrFe-H₂ при 35 °C (синий ромбы - абсорбция, красные квадраты - десорбция) (a); зависимость дифференциальной молярной энтальпии абсорбции (b) и десорбции (c) от содержания водорода при 35 °C

В итоге, однофазный многокомпонентный сплав ZrTiVNiCrFe со структурой фазы Лавеса (тип C14) был получен методом быстрого охлаждения. Было показано, что полученный однофазный сплав имеет относительно хорошую стабильность к обратимому поглощению водорода и максимальную водородную емкость около 1,6 мас.% при комнатной температуре. Было показано, что термохимический метод, основанный на калориметрическом титровании, дает более точную информацию о фазовых превращениях в многокомпонентных металлгидридных системах. Полученные результаты показывают, что электрохимические методы могут быть очень полезными с точки зрения определения кинетики сорбции/десорбции водорода и соответствующего заряда в каждом интервале потенциалов. Этот метод можно использовать в качестве альтернативы общепринятому волюметрическому методу для сплавов с низкой водородной емкостью и низким количеством десорбции водорода или низкой скоростью десорбции.

10.6 Получение сплавов на основе металлического стекла, исследование их структуры, термической стабильности и водородсорбционных свойств

Изучение аморфных сплавов одно из ключевых и наиболее перспективных направлений в материаловедении в связи с их уникальными структурными свойствами. Данные материалы, которые так же называют металлическими стёклами, сплавы с отсутствующим дальним кристаллографическим порядком и присутствующим ближним. Помимо отсутствия кристаллической решётки аморфные сплавы обладают комплексом уникальных физических, химических и механических свойств, таких как высокая прочность, высокая химическая активность, высокая магнитная проницаемость, малая коэрцитивная сила [34, 335-338].

Помимо набора уникальных свойств особый интерес вызывает водородная проницаемость металлических стёкол [339-341]. В связи с этим активно изучаются возможные способы использования данного класса материалов в качестве накопителей водорода и наполнителей композитных материалов – фильтров глубокой очистки водорода. Аморфные сплавы зачастую не образуют гидридов, однако теория функционала плотности и расчёт с помощью квантовых методов Монте-Карло указывает на повышенную проницаемость водорода в аморфных сплавах, в сравнении с их кристаллическими аналогами [342, 343]. Это делает их идеальными кандидатами на роль наполнителей газоразделительных мембран, применяющихся для очистки водорода или для выделения водорода из газовых смесей. Палладий является основным компонентом в устройствах очистки водорода, однако данный сплав имеет ряд серьёзных недостатков, таких как высокая стоимость и охрупчивание в процессе использования [344]. Данный эффект наблюдается не только в палладиевых сплавах, но и во многих других металлах [345, 346]. В металлических стёклах модуль Юнга после

абсорбции водорода увеличивается незначительно [347, 348], что указывает на меньшую степень охрупчивания металлического стекла после прохождения сорбционных циклов. Так же металлические стёкла могут варьировать свой состав для достижения оптимальных сорбционных параметров, что удешевляет их стоимость.

Другим перспективным направлением использования металлических стёкол является применение их в качестве сплавов накопителей водорода (СНВ). Нужно ещё раз напомнить, что СНВ – сплавы, способные накапливать большое количество водорода и в ряде случаев относительно легко его отдавать при изменении внешних условий [122]. В сравнении с обычными кристаллическими материалами у аморфных сплавов есть ряд преимуществ: слабо выраженная тенденция к сокращению циклов абсорбции и десорбции, возможность широкого выбора химического состава, большая величина максимального абсорбированного водорода, независимость абсорбирующей способности от степени загрязнения газа [337].

В данной работе проведён анализ тонкой кристаллической структуры и водородосорбционных свойств ленты на основе металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{V}_{18}$, полученной с помощью электродугового переплава с последующей разливкой на быстровращающийся барабан. Поставлен ряд экспериментов по гидрированию образца электрохимическим и волюметрическим методами. Для исследования сплава как до, так и после гидрирования использованы электронно-оптический, дифракционный рентгенографический и калориметрический методы анализа. Важность проведенного исследования обуславливается потенциальной возможностью применения сплавов на основе металлических стекол при разработке новейших материалов для водородной энергетики, в первую очередь, в качестве наполнителей газоразделительных мембран.

С помощью выплавки в электродуговой печи в атмосфере аргона из гранул высокочистых металлов был получен слиток для дальнейшего синтеза образца. Аморфная металлическая лента (состава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{V}_{18}$) была получена из слитка путем его расплавления с последующим спиннингованием из расплава быстровращающимся медным диском с использованием индукционной печи [349].

Данное комплексное исследование позволило отработать методику получения высококачественной аморфной ленты, применяющейся в дальнейших исследованиях [349].

Анализ термической стабильности полученного аморфного сплава проведён с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Образец был нагрет в ячейке калориметра от комнатной температуры до 773 К (500 °С) со скоростью 10 К/мин. Результаты ДСК анализа представлены на рисунке 219. Температура стеклования (T_g) данного сплава соответствует примерно 662 К (389 °С), а температура начала кристаллизации (T_x) соответствует около 682 К (409 °С) [349].

Данное исследование позволило определить проблемы применения волюметрического метода анализа. Поскольку предварительная активация сплава для удаления оксидной пленки, а также инициализации процесса взаимодействия материала с водородом привела к кристаллизации сплава из-за нагрева выше 673 К, применение волюметрического метода для анализа абсорбционных свойств не дало ожидаемых результатов. При меньшем нагреве абсорбции также не наблюдалось из-за поглощения водорода поверхностным слоем. Данные ДСК анализа отличаются от данных ранних исследований. В исследовании Не и др. температуры стеклования и кристаллизации значительно выше, чем в проведенном эксперименте, и составляют 708 и 778 К соответственно [350].

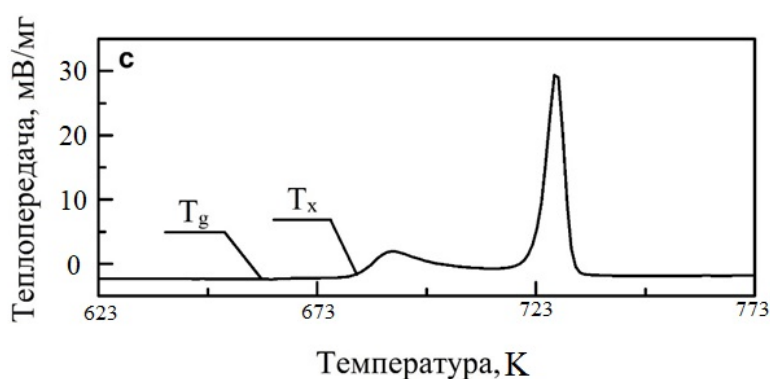


Рисунок 219 – Результаты ДСК анализа сплава металлического стекла состава Fe₄₀Ni₃₈Mo₄B₁₈, с отмеченными температурами стеклования (T_g) и начала кристаллизации (T_x) [349]

Дифракционный рентгеноструктурный анализ полученного аморфного сплава проводили на дифрактометре типа ДРОН с использованием CoK α излучения. Расчёт параметров тонкой кристаллической структуры был проведён с использованием пакета специализированного программного (программы: Phan, Phan%, Outset), позволяющего с максимальной точностью обработать и рассчитать полученные экспериментальные дифракционные спектры (Рис. 220) [349].

С помощью метода кинематического эталона было посчитано количество аморфной фазы. Обнаружено, что исходный образец ленты (полученный спиннингованием) практически полностью аморфный (99,8 % аморфной фазы), слабые рефлексы на аморфном гало вероятнее всего принадлежат фазам Fe₂₃B₆ (D8₄) и Fe₂B (C16). После активации при температуре 400 °С около 90 % аморфной фазы кристаллизовалось в фазу D8₄ (вероятнее всего образовалась структура Fe₂₃B₆) [349].

Как видно из полученных графиков при кристаллизации ленты также наблюдается появление пиков, характерных для структуры Fe₂₃B₆. Как видно из рисунка 220 после активации ленты при 673 К (400 °С) наблюдается такая же дифрактограмма, как и в исследовании Не и другие [350]. Это может свидетельствовать об ускорении процесса кристаллизации под воздействием водорода [349].

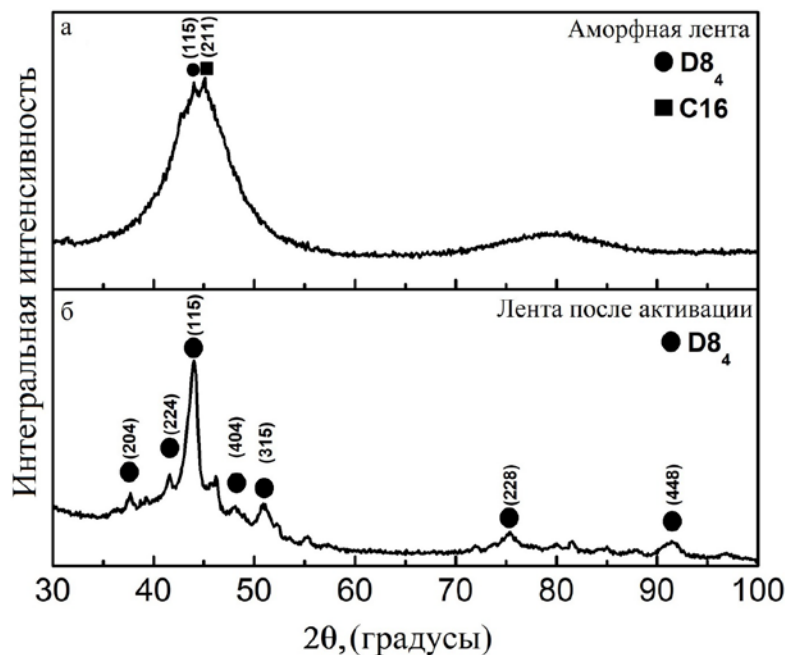


Рисунок 220 – Рентгеновские дифрактограммы аморфного сплава на основе металлического стекла состава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{V}_{18}$: исходная аморфная лента (а), лента после активации (нагрев до 673 К (400 °С), с целью инициализации процесса поглощения водорода) (б) [349]

Электрохимический анализ сорбционных свойств включает в себя хроноамперметрию (ХА) и циклическую вольтамперметрию (ЦВ) (Рис. 221). Все потенциалы приведены относительно Ag/AgCl (3 М NaCl) потенциала [349].

На графике (Рис. 221, а) изображено насыщение аморфной ленты при разных напряжениях в промежутке от 0,4 В до минус 1,0 В. Пики на графике соответствуют максимальной силе тока, при которой начинается новый цикл насыщения водородом. На графике (Рис. 221, б) видно, что максимальная сила тока всех циклов наблюдается при минус 0,45 В, что совпадает с пиком насыщения водорода (Рис. 221, с). Сравнение негидрированного образца и образца, прошедшего один цикл ЦВ и ХА, показывает незначительное увеличение силы тока при 0,45 В. Полное насыщение образца происходит после нескольких циклов ХА и ЦВ [349].

Реальное значение сорбционных свойств образца оказалось значительно больше, чем предполагалось, максимальная сорбционная ёмкость сплава составила 0,59 % (массовая доля) (Рис. 221, с) [349].

Следует отметить, что для оценки обратимой ёмкости по водороду исследуемого сплава металлического стекла дополнительно использовались методы сканирующей электронной микроскопии (Рис. 222). На снимке видно образование обратимо абсорбирующего водород слоя толщиной около 35 нанометров. Дифракция поверхностного слоя выявила отсутствие кристаллической фазы. Анализ с помощью энергодисперсионной спектроскопии подтвердил гомогенное распределение элементов по образцу [349].

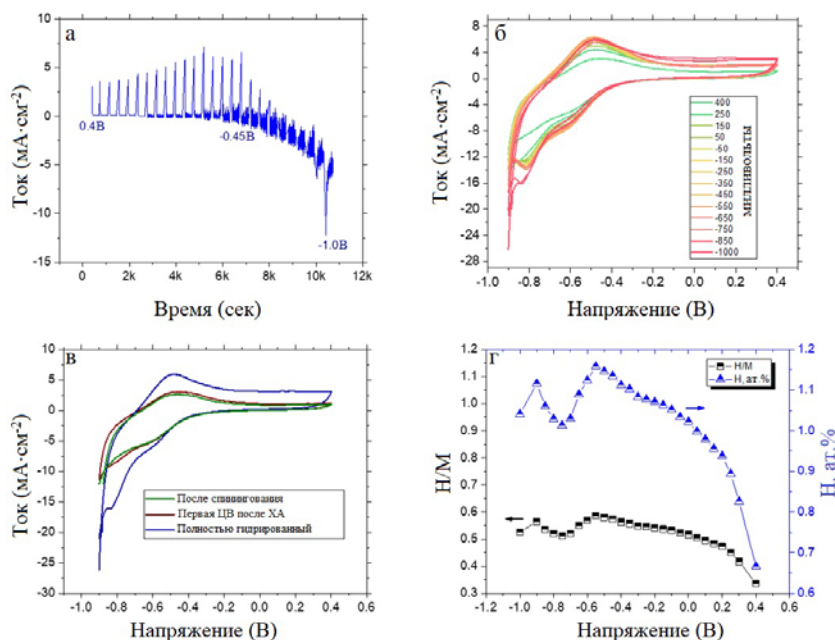


Рисунок 221 – График зависимости тока от прошедшего времени комбинаторных петель ХА и ЦВ (а). Соответствующие петли ЦВ, полученные из анализа комбинаторных петель (б). Сравнение ЦВ кривых для образца после спенинга, после первого ХА цикла и полностью гидрированного образца (с). Процент водорода в металле и массовый процент водорода (массовая доля, %), полученный сканированием потенциала, насыщенный при разных напряжениях в промежутке от 0,4 В, до минус 1,0 В (д) [349]

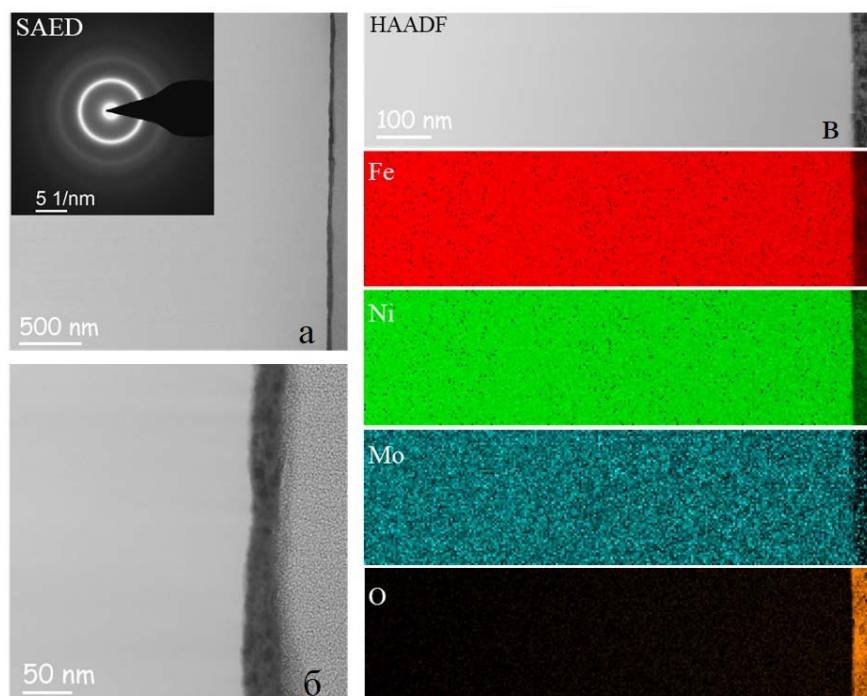


Рисунок 222 – Экспериментальные результаты, полученные по средствам просвечивающей электронной микроскопии, образца поперечного сечения ленты металлического стекла состава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{V}_{18}$, после электрохимического гидрирования (а). Тот же снимок с большим увеличением (б). Распределение элементов по образцу, сделанное с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (в) [350]

Комплексное исследование данного сплава помогло подтвердить отсутствие фазового перехода во время абсорбции водорода. Результаты исследования отличаются от ранее полученных данных. В своем исследовании Eliaz и др. получили значение $H/M = 4,3 \cdot 10^{-5}$ [351]. Поскольку наше исследование позволило определить толщину абсорбирующего слоя, нам удалось определить реальное значение поглощенного образцом водорода, что представляет научный интерес и новизну.

По причине относительно невысокого коэффициента диффузии водорода в аморфной фазе (в аморфных сплавах на основе железа, при комнатной температуре, он составляет $6 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$) [352], 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.

Заключение по главе 10

1) Проведён теоретический расчёт многокомпонентных сплавов на основе гидридообразующих металлов с ОЦК и ГПУ структурой. На основе этого расчёта подобраны наиболее подходящие составы многокомпонентных сплавов, изготовлены экспериментальные образцы, проведены калориметрические эксперименты для выяснения механизма гидрирования и взаимодействия с водородом (для части сплавов), рассчитаны энергии взаимодействия между компонентами этих сплавов.

2) Посредством рентгеновской дифракции проведено исследование пространственной кристаллической структуры синтезированных сплавов, а также их водородсорбционных свойств. На примере одного из сплавов показано, что наиболее удачные (однофазные) сплавы, не смотря на наличие элементов с ОЦК и ГПУ решёткой, синтезируются преимущественно с ОЦК решёткой. При этом их последующее гидрирование приводит к формированию в сплаве дигидрида на основе ГЦК решётки.

3) Однофазный и гомогенный МБК сплав эквиатомного состава CoFeMnTiZrV получен выплавкой в электродуговой печи с последующим разливкой в индукционной печи на вращающийся медный барабан.

- Установлено, что максимальная ёмкость по водороду исследуемого МБК сплава составляет около 1,7 % (массовая доля). Полученные значения обратимой ёмкости по водороду подтверждаются электрохимическим и волюметрическим (p-V-T) методами анализа.

- Показано, что в процессе гидрирования в исследуемом МБК сплаве формируются два полностью обратимых гидрида. Оба гидрида, как и исходный сплав, обладают кристаллической решеткой на основе фазы Лавеса (структурный тип C14). Параметры кристаллической решётки одного из гидридов: $a = 0,5170$ нм и $c = 0,8470$ нм, другого: $a = 0,5105$ нм и $c = 0,8344$ нм, в то время как параметры кристаллической решётки исходного сплава: $a = 0,4972$ нм, $c = 0,8105$ нм. Обнаружено, что в результате формирования двух гидридов объем кристаллической решетки исследуемого МБК сплава увеличился на 8 % и 13 %, соответственно.

- Выявлено, что полученное значение коэффициента диффузии водорода в исследуемом МБК сплаве ($9,39 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$) хорошо коррелируется со значениями коэффициентов диффузии аналогичных МБК сплавов. Полученные результаты являются косвенным доказательством того, что электрохимический метод можно использовать в направлении анализа обратимой ёмкости по водороду, т.к. диффузия водорода внутри материала в процессе сорбции при использовании различных методов анализа происходит по одним и тем же законам.

4) Предложен метод синтеза аморфной ленты металлического стекла состава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{V}_{18}$ с использованием электродугового переплава и дальнейшего индукционного спиннингования из расплава на быстровращающийся медный барабан.

- Проведен анализ термической стабильности аморфного сплава с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что полученное металлическое стекло термически стабильно до температуры около 653 К. Температуры стеклования исследуемого сплава соответствует примерно 662 К, а температура кристаллизации 682 К.

- Установлено, что толщина слоя обратимо взаимодействующего с водородом на поверхности ленты исследуемого металлического стекла составляет около 35 нанометров. При этом максимальная обратимая ёмкость исследуемого аморфного сплава составляет около 0,59 % (массовая доля).

- Благодаря проведенной работе выявлена природа обратимого поглощения водорода в металлических стеклах (на примере экспериментального сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{V}_{18}$). Показано, что поглощение и выделение водорода частицами металлического стекла осуществляется в поверхностном слое частицы.

5) Применение электрохимического метода анализа водородсорбционных свойств показало относительно высокую эффективность, особенно при исследовании материалов с невысокой обратимой ёмкостью по водороду. Некоторые из таких гидридообразующих материалов могут быть перспективными при использовании в качестве наполнителей для производства газоразделительных мембран.

Результаты этой части работы опубликованы в нескольких статьях [353-356].

ОБЩЕЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

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 ($M = \text{Zr, Nb, Mn, Co, Cu, Mg, Al, Ni, Cr и S}$). 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 $(\text{TiFe})_{99}\text{S}_1$. Самым низким плато постоянных давлений в процессе сорбции и десорбции водорода обладают механосинтезированные сплавы $(\text{TiFe})_{96}\text{Cr}_4$ и $(\text{TiFe})_{98}\text{Mg}_2$. Это делает такие тройные сплавы наиболее привлекательными для практического использования.

3. Предложен способ формирования объёмных образцов из порошков гидридообразующих интерметаллических соединений TiFe, LaNi_5 , Mg_2Ni . 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 сложнолегированных 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

$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{V}_{18}$, показано, что волюметрический и электрохимический метод методы равноценны при оценке обратимых водородсорбционных свойств и позволяют получить релевантные данные. При комнатной температуре сплав $\text{Co}_{16,6}\text{Fe}_{16,6}\text{Mn}_{16,7}\text{Ti}_{16,7}\text{Zr}_{16,7}\text{V}_{16,7}$ 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 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{V}_{18}$ 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 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{V}_{18}$, составляет 1,15 масс. % Н при комнатной температуре.

9. Распределение компонентов в сложнолегированных 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 используемых источников

- 1 Е.Г. Аввакумов «Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий: монография», Новосибирск: Сибирское отделение Российской академии наук, 2009, С. 343.
- 2 Т.Ф. Григорьева, А.П. Барина, Н.З. Ляхов. Механохимический синтез в металлических системах, Новосибирск, 2008, 312 с.
- 3 Eckert J., Schultz L., Urban K. Appl. Phys. Letter, 1989.
- 4 К.Н. Егорычев, В.В. Курбаткина, Е.А. Левашов. Перспективы применения механического активирования низкоэкотермических материалов для синтеза композиционных материалов СВС – технологией. Известие вузов. Цветная металлургия. 1996, № 6, с. 49-52, Физика горения и взрыва 1994, т. 30, № 5, с. 63-67.
- 5 Eckert J., Schultz L., Urban K. Synthesis of Ni-Ti and Fe-Ti alloys by mechanical alloying: formation of amorphous phases and extended solid solution // Journal of Non-Crystalline solids. 1991. V.127. P.90-96.
- 6 Ю.А. Скаков, Е.В. Обручева, В.А. Умедман. Диффузионные процессы при механохимическом синтезе аморфных сплавов, 1996, Т. 18, № 2, с. 74-79.
- 7 Kenji Suzuki, Crystal-To-Amorphous Solid Structure Transition Of Metallic Alloys By Mans Of Ball-Milling // Сибирский химический журнал, 1995, Выпуск 5, С. 40-50.
- 8 R. Schulz, J. Lantaigne, M. Simoneau, P. Tessier, A. Van Neste and J.O. Strom Olsen. Synthesis Thermal Properties And Recrystallization Of Ball-Milled Stabilization Of Metastable Phases // Materials Science Forum, 1995, Vols. 179-181, pp. 141-146.
- 9 Ю.А. Скаков. Структура аморфных металлических сплавов и условия аморфизации//МиТОМ, 2000, № 10, С. 3-10.
- 10 Yermakov A.Ye., Gapontzev V.L., Kondratyev V.V., Gornostyrev Yu., Uimin M.A., Korobeinikov A. Yu. Phase instability of nanocrystalline driven alloys // Material Science Forum. 2000. V. 343 – 346. Part 2. P. 577 – 584.
- 11 Фарбер В.М. Вклад диффузионных процессов в структурообразование при интенсивной пластической деформации металлов//МиТОМ, 2002, № 8, С. 3-9.
- 12 Скаков Ю.А. Высокоэнергетическая холодная пластическая деформация, диффузия и механохимический синтез // Металловедение и термическая обработка металлов. 2004. № 4. С. 3-12.
- 13 Скаков Ю.А. Образование и устойчивость метастабильных фаз при механохимическом синтезе // Металловедение и термическая обработка металлов. 2005. № 7. С. 45 – 54.

- 14 Штремель М.А. Об участии диффузии в процессах механического легирования // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2002. № 8. С. 10-12.
- 15 Штремель М.А. В какую сторону идёт диффузия?//*МиТОМ*, 2004, № 4, С. 12 – 13.
- 16 Инденбом В. Л. Междоузельный (краудионный) механизм пластической деформации и разрушения // *Письма в ЖЭТФ*. 1970. Т. 12. вып 11. С. 526 – 528,
- 17 Инденбом В. Л., Орлов А. Н. Долговечность материала под нагрузкой и накопление повреждений // *ФММ*. 1977. Т. 43, №3. С. 469 – 492.
- 18 Неверов В. А. Исследование структурообразования при взаимной диффузии металлов // В кн.: *Металловедение, термическая обработка и химикотермическая обработка сплавов*. М.: изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана. 2003. С. 167 – 177.
- 19 Ларикиов Л. Н., Фальченко В. М., Мазанко В. Ф. и др. (предложение междоузельного механизма диффузии при скоростной деформации) // *Доклады АН СССР*. 1975. Т. 221, №5. С. 1073 – 1076.
- 20 Butyagin P.Y. Russ. Chem. Rev. Harwood Acad. Publ., 1998, 23, part 2, 91–155.
- 21 Schwarz R. Mat. Sci. Forum, 1998, 269–272, 663–668.
- 22 Аввакумов Е.Г., Девяткина Е.Г., Косова Н.В. Физико_технические проблемы переработки полезных ископаемых, 1993, 2, 72–75.
- 23 Grigorjeva T.F., Barinova A.P., Boldyrev V.V., Ivanov E.Yu. Solid State Ionics, 1997, 101–103, 17–23.
- 24 Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах, М.: Металлургия, 1978.
- 25 Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твёрдых телах, М.: МИСиС, 2005.
- 26 Васильев Л.С. Ломаев И.Л. О возможных механизмах эволюции наноструктур при интенсивной пластической деформации металлов и сплавов//*ФММ*.-2006.-Т.101.-№ 4.-С.417 – 424.
- 27 Васильев Л.С. Предельные состояния деформированных наноструктур металлов и перспективные методы их получения//V Международная научная конференция «Прочность и разрушение материалов и конструкций». 2008, Т. 1, С. 141-151.
- 28 Васильев Л.С., Ломаев С.Ф. Особенности термодинамических условий реализации кинетических процессов в металлах при механосинтезе. // *Физ. и хим. Обработки материалов*. 2006, №6, с. 75-84.
- 29 С.В. Минин, В.Г. Хорошайлов. Ударно-активаторная обработка порошковых материалов // *МиТОМ*, 2002, № 8, С. 39-41.
- 30 Pekala M., Oleszak D., Jartich E., Zurawicz J. K. Structural and magnetic study of crystalline Fe Ni alloys with nanometer-sized grains// *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1999 V. 250-252. 757-761.

- 31 Боровский И.Б., Гуров К.П., Марчукова И.Д., Угасте Ю.Э. Процессы взаимной диффузии в сплавах. М.: «Наука», 1973. 360 с.
- 32 Б.Я. Пинес, Очерки по металлофизике, Харьков: «издательство ХГУ», 1961.
- 33 А.Ф. Сиренко, ФММ, 1954, № 22, с. 1380.
- 34 Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. – М.: Металлургия, 1988.
- 35 Мышляев М. М., Олевский С. С., Владимирова Г. Б. и др. Определение типа неравновесных точечных дефектов // Доклады АН СССР. 1970. Т. 191. С. 1092 – 1095.
- 36 Rozhanskii V. N., Nazarova M. P., Svetlov I. L., et al. Dislocation and Crowdion Plasticity of Corundum at Room Temperature. // Phys. Stat. Sol. 1970. V. 41. №2 P. 579 – 590.
- 37 Акчурин М. Ш., Васев Е. Н., Михина Е. Ю., Регель В. Р. О роли массопереноса материала за счет перемешивания точечных дефектов в процессе микровдавливания // ФТТ. 1988. Т. 30 №3 С. 760 – 765.
- 38 Головин Ю. И., Бенгус В. З., Иволгин В. И., и др. Динамическая микротвердость металлов Al, Pb и аморфного сплава Co₅₀Fe₃₅B₁₅ // ФММ. 1999. Т. №6 С. 103 – 107.
- 39 Орлов В. И., Иунин Ю. Л., Фарбер Б. Я., Хойер А. Х. Индентирование с контролем смещения и нагрузки // Вестник ТГУ. 2000. Т. 5, вып. 2 – 3. С. 367 – 369.
- 40 Федоров Г. Б., Смирнов Е. А. Диффузия в металлах и сплавах // Итоги науки и техники. Серия: Металловедение и термическая обработка. М.: ВИНТИ. 1974. Т. 8. С. 5 – 63.
- 41 Giessen B. C., Ray R., Hahn S. H. Extensive Interstitial Solid Solutions of Metals in Metals // Physical Review Letters. 1971. V. 26. №9. P. 509 – 511.
- 42 Eckert J., Schultz L., Urban K. Synthesis of Ni-Ti and Fe-Ti alloys by mechanical alloying: formation of amorphous phases and extended solid solution // Journal of Non-Crystalline solids. 1991. V.127. P.90-96.
- 43 В.И. Зельдович, Н.Ю. Фролова, В.П. Пилюгин, В.М. Гундарев, А.М. Пацелов. Аморфные и нанокристаллические структуры // Деформация и разрушения материалов, № 3, 2005, с. 35-40.
- 44 Ю.А. Скаков, Е.В. Обручева, В.А. Умедман. Диффузионные процессы при механохимическом синтезе аморфных сплавов, 1996, Т. 18, № 2, с. 74-79.
- 45 Kenji Suzuki, Crystal-To-Amorphous Solid Structure Transition Of Metallic Alloys By Means Of Ball-Milling // Сибирский химический журнал, 1995, Выпуск 5, С. 40-50.
- 46 R. Schulz, J. Lantaigne, M. Simoneau, P. Tessier, A. Van Neste and J.O. Strom Olsen. Synthesis Thermal Properties And Recrystallization Of Ball-Milled Stabilization Of Metastable Phases // Materials Science Forum, 1995, Vols. 179-181, pp. 141-146.
- 47 Ю.А. Скаков. Структура аморфных металлических сплавов и условия аморфизации//МиТОМ, 2000, № 10, С. 3-10.

- 48 Yermakov A.Ye., Gapontzev V.L., Kondratyev V.V., Gornostyrev Yu., Uimin M.A., Korobeinikov A. Yu. Phase instability of nanocrystalline driven alloys // Material Science Forum. 2000. V. 343 – 346. Part 2. P. 577 – 584.
- 49 Rodriguez Torres C.E., Sanches F.N., Mendoza Zeilis L.A. Decomposition of Fe₂B by mechanical grinding // Phys. Rev. B. 1995. V.51. № 18. P. 12142 – 12148.
- 50 Гапонцев В.Л., Колосков В.М. Индуцированная диффузия. Ведущий механизм формирования активированных сплавов // Металловедение и термическая обработка металлов. 2007. № 11, С. 3.
- 51 H. Bakker, G.F. Zhou, H. Yang. Prediction of phase transformation in intermetallic compounds induced by milling//Materials Science Forum. 1995, Vols.179-181. pp.47-52.
- 52 L. Schuls, J. Lanteigne, M. Simoneau, P. Tessier, A. Van Neste and J.O. Strom Olsen. Synthesis Thermal Properties And Recrystallization Of Ball-Milled Stabilization Of Metastable Phases//Materials Science Forum, 1995, Vols. 179-181, pp. 141-146.
- 53 Kwang-Min Lee, Hae-Un Yang, Jee-Sung Lee, Sang-Shik Kim, In-Sub Ahn, Min-Woo Park. Thermal behavior of mechanically alloyed Al₃Nb nanocrystalline Powder//Materials Science Forum, 2000, Vols. 343-346, pp. 314-319.
- 54 С.В. Заворыкин, Ю.А. Скаков, Е.С. Беренс. Получение алюминидов титана с кубической структурой Li₂ на основе Al₃Ti в условиях механоактивационного синтеза//Известия высших учебных заведений. Чёрная металлургия. 1999, № 1, с. 77.
- 55 Ю.А. Скаков, Н.В. Еднерал, М.Р. Кокнаева. Образование и устойчивость интерметаллических соединений при механоактивации порошков в шаровой мельнице//Физика металлов и металловедение, 1992, № 2, с.111-124.
- 56 N.P. Diakonova, T.A. Sviridova, V.K. Semina, Yu.A. Skakov. Intermetallic phase stability on high energy treatments (rapid quenching, ion irradiation and mechanical milling)//Journal of alloys and compounds, 2004, № 367, pp. 199-204.
- 57 O. Coreno-Alonso, J.G. Gabanas-Moreno, J.J. Cruz-Rivera, G. Florez-Diaz, A. De Ita, S. Quintana-Molina, C. Falcony. Al-Ni Intermetallics produced by spontaneous reaction during milling// Materials Science Forum, 2000, Vols. 343-346, pp. 290-295.
- 58 A.O. Aning, C. Hong, S.B. Desu. Novel Synthesis of titanate by mechanical alloying// Materials Science Forum, 1995, Vols. 179-181, pp. 207-214.
- 59 Глендсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973, 350 с.
- 60 Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. –М.: Логос, 2000. - 272 с.
- 61 Shwarz R., Petrich R. // J. Less Common Metals. – 1998. 140. P.171.
- 62 Kumpmann A., Guenther B., Kunze H.-D.//Mater.Sci.Eng.1993.V.A168.P.165.

- 63 Islamgaliev R.K., Chmelik F., Kuzel R.//Mater.Sci.Eng.1997.V.A234-236.P.335.
- 64 Islamgaliev R.K., Murtazin R.Ya., Syutina L.A., Valiev R.Z.//Phys.Stat.Sol.(a).1992.V.30.P.229.
- 65 Korzinkov A.V., Safarov I.M., Laptionok D.V., Valiev R.Z.//Acta Metal.Mater.1991.V.39.P.3193.
- 66 Korzinkov A.V., Ivanesenko Yu.V., Laptionok D.V., Safarov I.M., Pilyugin V.P., Valiev R.Z.//NanoStructured Materials.1994.V.4.P.159.
- 67 Languillaume J., Chmelik F., Kapelski G., Bordeaux F., Nazarov A.A., Ganova G., Esliq C., Valiev R.Z., Baudelt B.//Acta Met.Mater.1993.V.41.P.2953.
- 68 К.Н. Егорычев, В.В. Курбаткина, Е.А. Левашов. Перспективы применения механического активирования низкоэкзотермических материалов для синтеза композиционных материалов СВС – технологией. Известие вузов. Цветная металлургия. 1996, № 6, с. 49-52, Физика горения и взрыва 1994, т. 30, № 5, с. 63-67.
- 69 Семенов А.П. Схватывание металлов. М.: Машгиз, 1958. 280 с.
- 70 Каракозов Э.С. Соединение металлов в твёрдой фазе. М.: Металлургия, 1976.
- 71 А.П. Семёнов, В.В. Поздняков. О схватывании чистых металлических поверхностей//МиТОМ, 1959, № 10, С. 44-47.
- 72 Красулин Ю.Л. Взаимодействие металла с полупроводником в твёрдой фазе. М.: Наука, 1971. 119 с.
- 73 F. Muktepaeva, G. Bakradze, S. Stolyrova. Effect of mechanoactivation on interfacial interaction in metal/oxide system//Defect and diffusion forum, 2006, Vol. 249, pp. 263-268.
- 74 Г.А. Либенсон, В.Ю. Лопатин, Г.В. Комарницкий. Процессы порошковой металлургии. Том II. Формование и спекание. М.: МИСиС, 2002.
- 75 D.G. Morris, A. Benghalem. Dislocations, defects and disorder during mechanical milling//Materials Science Forum, 1995, Vols. 179-181, pp. 11-16.
- 76 Панин В.Е., Лихачёв В.А., Гриняев Ю.В. Структурные уровни деформации твёрдых тел. Новосибирск, «Наука» Сибирское отделение, 1985, 232 с.
- 77 Егорушкин В.Е., Панин В.Е., Савушкин Е.В., Хон Ю.А. Сильновозбуждённые состояния в кристаллах//Известия ВУЗов. Физика, 1987, № 1, С. 9-33.
- 78 Е.А. Nikitina, V.D. Khavryutchenko, E.F. Sheka, H. Barthel, J. Weis. Deformation of poly (dimethylsiloxane) oligomers under uniaxial tension: Quantum chemical view//J. Phys. Chem. A, 1999, Vol. 103, № 51, pp. 11355-11365.
- 79 E.F. Sheka. A new aspect in computational nonmaterial science: odd electrons in molecular chemistry, surface science, and solid state magnetism// Materials Science Forum, 2007, Vols. 555, pp. 19-27.

- 80 Квиглис Л.И. Структурообразование в аморфных нанокристаллических плёнках сплавов на основе переходных металлов, Автореферат докт. диссертации, Красноярск, 2005.
- 81 Морозов А.Ю. Зарядовое состояние и диффузия водорода в икосаэдрических квазикристаллах, Автореферат канд. диссертации, Москва, 2007.
- 82 Y.H. Zhao, H.W. Sheng, K. Lu. Microstructure evolution and thermal properties in nanocrystalline Fe during mechanical attrition//Acta Mater, 2001, V. 49, pp. 365-375.
- 83 D. Oleszak, P.H. Shingu. Nanocrystalline metals prepared by low energy ball milling//J. Appl Phys, 1996, V. 79, № 6, pp. 2975-2980.
- 84 Шелехов Е. В., Свиридова Т. А. Моделирование движения и разогрев шаров в планетарной шаровой мельнице. Влияние режимов обработки на продукты механоактивации смеси порошков Ni и Nb. М.: Материаловедение, 1999 г., №10, стр. 13 – 22.
- 85 Герасимов К.Б., Гусев А.А., Колпаков В.В. и др.//Сиб. хим. журн.-1991.-вып.3.-с.140-145.
- 86 Suryanarayana C. // Progress in Materials Sceince. – 2001. – V.46. – P. 1-184.
- 87 Davis R.M., McDermott B., Koch C.C. // Metal. Trans. 1988; A19:2867-74.
- 88 Tonejc A., Dužević D., Tonejc A.M. // Mater. Sci. and Engng. 1991; A134:1372-5.
- 89 Tonejc A., Tonejc A.M., Dužević D. // Scripta. Metall. Mater. 1991; 25: 1111-3.
- 90 Tonecj A., Stubicar M., Tonecj A.M., Kosanović K., Subotić B., Smit I. // J. Mater. Sci. Lett. 1994;13:519-20.
- 91 Tonecj A., Tonecj A.M., Bagović D., Kosanović C. // Mater. Sci. and Engng. 1994;A181/182:1227-31.
- 92 Koch CC. // Intermet. J. Mechanochem. and Mech. Alloying 1994; V1:56-67.
- 93 Kobayashi K.F., Tachibana N., Shingu P.H. // J. Mater. Sci. 1990; 25: 3149-54.
- 94 Zhang D.L., Massalski T.B., Paruchuri M.R. // Metall. Mater. Trans. 1994; A25:73-9.
- 95 Cho J.S., Kwun S.I. In: Kim NJ, editor. // Light metals for transportation systems, Center for Advanced Aerospace Materials, Pohang, South Korea: Pohang Univ. of Sci. and Tech, 1993. p. 423-33.
- 96 Borzov A.B., Kaputkin E.Ya. In: deBarbadillo JJ, et. Al., editors. // Mechanical alloying for structural applications. Materials Park, OH: ASM International, 1993. p.51-54.
- 97 Qin Y., Chen L., Shen H. // J. Alloys and Compounds 1997; 256: 230-3.
- 98 Scholl R., Kubsch H., Wegerle R.//In Situ Report.-1997.-P.2.- P.42-57.
- 99 Е.В. Шелехов, А.Н. Иванов, Е.И. Фомичева. Применение скользящего пучка для изучения поверхностных слоев на рентгеновском дифрактометре общего назначения. Заводская лаборатория, 1989, №12, 41-47.
- 100 Пустов Л.Ю. Особенности структуры и фазовых превращений в сплавах Fe-Mn и Fe-Ni, приготовленных механосплавлением, Автореферат канд. диссертации, Москва, 2004.

- 101 А.М. Розанова, Л.И. Симаков. Структура белых фаз после термической обработки//МиТОМ, 1979, № 5, С. 61-63.
- 102 Koch C.C., Pathak D.// Proc. 2nd Int. Conf. Str. Appl. Mech. All. - 1993. - P. 205 - 212.
- 103 Maurice D.R., Courtney T.H. // Metall Trans 1990; A21:289-303.
- 104 Schwarz R.B., Koch C.C. // Appl. Phys. Lett. 1986; 49:146-8.
- 105 Bhattacharya A.K., Arzt E. // Scripta. Metall. Mater. 1992; 27:749-54.
- 106 Magini M., Colella C., Guo W., Iasonna A., Martelli S., Padella F. // Internat. J. Mechanochem. and Mech. Alloying 1994;1:14-25.
- 107 Чердынцев В.В., Пустов Л.Ю., Калошкин С.Д., Томилин И.А., Шелехов Е.В // Материаловедение, 2000, N2, с.18 – 23, N3, с.22 – 26.
- 108 Calka A., Wexler D., Li Z. L. // Proc. 9th Int. Conf. on Rapidly Quenched and Metastable Mater. Bratislava (supplement). 1996. Elsevier. 1997. P. 191.
- 109 Kaloshkin S.D, Tomilin I.A., Andrianov G.A., Baldokhin Yu.V., Shelekhov E.V. // Mater. Sci. Forum. - 1997. - V. 235-238. - P. 565 – 570.
- 110 Skakov Yu.A., Djakonova N.P., Edneral N.V., Koknaeva M.R., Semina V.K. // Mater. Sci. Eng. A. - 1991. - V. 133. - P. 560 – 564.
- 111 Magini M., Colella C., Guo W., Dikonimos Markis T, Turtu S.// Mater. Sci. Forum. -1995. - V. 179-181 - P. 325-331.
- 112 Koch C.C., Cavin O.B., McKamey C.G., Scarbrough J.O. // Appl. Phys. Lett. - 1983. - V. 43. - P. 1017 – 1019.
- 113 Chen U., Williams, J.S. // Mater. Sci. Forum. - 1996. - V. 225-227. - P. 545 - 552, 881-888.
- 114 Kaczmarek, W.A. // Mater. Sci. Forum. - 1995. - V. 179-181. - P. 313 – 320.
- 115 Calka A., Jing J., Jayasuriya K.D., Campbell S.J. // Proc. 2nd Int. Conf. Str. Appl. Mech. All. - 1993. - P. 27 – 31.
- 116 Butyagin P.Yu., Pavlichev I.K. // Reactivity of Solids.-1986.-V.1.-P.361-372.
- 117 Kuhrt C., Schropf H., Schultz L., Arzt E. In: deBarbadillo J.J., et al., editors. // Mechanical alloying for structural applications. Materials Park, OH: ASM International, 1993. p. 269-273.
- 118 Calka A., Nikolov J.I. Nihman B.W. In: deBarbadillo J.J., et. al., editors. // Mechanical alloying for structural applications. Materials Park, OH: ASM International, 1993. p. 189-195.
- 119 Calka A., Radlinski A.P. // Mater. Sci. and Engng. 1991; A134; p.1350-1353.
- 120 Михеева В.И. Гидриды переходных металлов. – М.: Изд. АН СССР, 1960. – 211 с.
- 121 Van Vucht J.H.N., Kuijpers F.A., Bruning H.C.A.M.//Philips Research Report, 1970. V.25, № 2, P.133-140.
- 122 Б.А. Колачев, Р.Е. Шалин, А.А. Ильин. Сплавы-накопители водорода. Справочник. М.: Металлургия, 1995, 384 с.

- 123 Б.П. Тарасов. Металлогидридные системы обратимого хранения водорода // Сборник тезисов второго Международного симпозиума «Безопасность и экономика водородного транспорта» (IFSSENT-2003) // Альтернативная энергетика и экология. 2003, спец. выпуск, с.38-39.
- 124 Б.А. Колачев, А.А. Ильин, В.А. Лавренко, Ю.В. Левинский. Гидридные системы: Справочник. М.: "Металлургия", 1992, 350с.
- 125 Клямкин С.Н., Лукашев Р.В., Тарасов Б.П., Борисов Д.Н., Фокин В.Н., Яртысь В.А. Водородсорбирующие композиты на основе магния. // Материаловедение 2005. № 9. С. 53-56.
- 126 В.М. Ажажа, М.А. Тихоновский, А.Г. Шепелев, Ю.П. Курило, Т.А. Пономаренко, Д.В. Виноградов, Материалы для хранения водорода: анализ тенденций развития на основе данных об информационных потоках // Вопросы атомной науки и техники. 2006. № 1. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (15), с.145 – 152.
- 127 L. Schlapbach, A. Züttel. Hydrogen-storage materials for mobile applications//Nature, 2001, Vol. 414, pp. 353-358.
- 128 Zaluska A., Zaluski L., Strom-Olsen J.O. Structure, catalysis and atomic reactions on the nano-scale: a systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage. // Appl. Phys. 2001. v. A 72. P. 157–165.
- 129 Reilly J.J., Wiswall R.H. Iron titanium hydride: its formation, properties and application // Inorg. Chem., 1974, V. 13, P. 218.
- 130 Zaluski L., Zaluska A., Strom-Olsen J.O. Nanocrystalline metal hydrides // J. of Alloys and Compounds, 1997, Vol. 253-254, P. 70-79.
- 131 Morris S., Dodd S.B., Hall P.J., Mackinnon A.J., Berlouis L.E.A. The effect of novel processing on hydrogen uptake in FeTi and magnesium-based alloys // J. Alloys and Comp. 1999. 293-295, P. 458-462.
- 132 Sun L., Liu H., Bradhurst D. H., Dou S. "Formation of FeTi hydrogen storage alloys by ball-milling. // Journal Of Materials Science Letters. 1998. P. 1825-1830.
- 133 Новакова А.А., Огладзе О.В., Тарасов Б.П и др. Образование пересыщенных твёрдых растворов и метастабильных фаз в системе Fe-Ti на разных стадиях механического сплавления // Вестник московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. 1998. № 1, С. 37-40.
- 134 Hideki Hotta, Masatake Abe, Toshiro Kuji, Hirohisa Uchida. Synthesis of Ti-Fe alloys by mechanical alloying // Journal of Alloys and Compounds. 2007. 439. P. 221–226.
- 135 P. Fisher, W. Halg, L. Sehlapbach. F. Stucki and A.F. Andresen. Deuterium storage in FeTi. measurement of desorption isotherms and structural studies by means of neutron diffraction. Mat. Res. Bull. Vol. 13, pp. 931-945, 1978.
- 136 P. Thompson, J.J. Reilly, F. Reidinger. Neutron diffraction study of γ -iron titanium deuteride. Journal of Physics F: Metal Physics, 9(4): L61 66. 1979.

- 137 T. Nambu, H. Ezaki, H. Yukawa, M. Morinaga. Electronic structure and hydriding property of titanium compounds with CsCl-type structure. *Journal of Alloys and Compounds* 293–295 (1999) 213–216.
- 138 Yukawa H., Nakatsuka Y., Morinaga M. // *Solar Energy Mar. Solar Cells*. 2000. Vol. 62. P. 75–80.
- 139 Morinaga M., Yukawa H. // *Mat. Sci. Engin. A*. 2002. Vol. 329–331. P. 268–275.
- 140 L. Schlapbach and T. Riesterer. *J. Less - Common Metals*, 1984, V. 101, 453.
- 141 С.С. Кульков, С.В. Еремеев, С.Е. Кулькова. Теоретическое изучение абсорбции водорода вблизи симметричных границ наклона в Pd и TiFe. *Журнал технической физики*, 2009, том 79, вып. 8.
- 142 Schefer J, Fischer P, Halg W, Stucki F, Schlapbach L and Andresen A F 1979 *Mater. Res. Bull.* 14 1281.
- 143 S. M. Shapiro, F. Reidinger and J. F. Lynch. Hydrogen vibrations in the α , β_1 , β_2 and γ phases of FeTiH_x. *Journal of Physics F: Metal Physics.*, 12(1982)1869-76.
- 144 Reidinger, J.F. Lynch. and J.J. Reilly. An X-ray examination of the FeTi-H₂ system. *Journal of Physics F: Metal Physics*. 12:L49-55, 1982.
- 145 Hwang K.R., Ryi S.K., Lee C.B. e.a. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36. – P. 10136-10140.
- 146 Miura S., Fujisawa A., Ishida M. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – P. 2794-2799.
- 147 Zornoza B., Casado C., Navajas A. // *Renewable Hydrogen Technologies. Production, Purification, Storage, Applications and Safety*. – 2013. – P. 245-268.
- 148 Словецкий Д.И., Чистов Е.М., Рошан Н.Р. // *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*. – 2004. – V. 9.– № 1. – P.43-46.
- 149 Дроздов П.Н. Глубокая очистка газов методом мембранного газоразделения, Автореферат докт. диссертации, Нижний Новгород, 2005.
- 150 Мулдер М. Введение в мембранную технологию: Пер. с англ. – М.: Мир, 1999.
- 151 Sengupta A., Sirkar K.K. // *Membrane Science and Technology. Membrane Separations Technology – Principles and Applications*. – 1995. – V. 2. – P. 499-552.
- 152 Sanders D.F., Smith Z.P., Guo R. e.a. // *Polymer*. – 2013. – V. 54. – P. 4729-4761.
- 153 ГОСТ 16338-85. Полиэтилен низкого давления. Технические условия. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1985.
- 154 ГОСТ 10007-80. Фторопласт-4. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1980.
- 155 Пашин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. – Л.: Химия, 1978.
- 156 Ежов В.К., Кушнарев С.В. // *Теоретические основы химических технологий*. – 1986. – Т.20. – № 5. – С. 600-606.

- 157 Ямпольский Ю.П. // Высокомолекулярные соединения (Б). – 1993. – Т. 35. – № 1. – С. 51-62.
- 158 Тепляков В.В., Дургарьян С.Г. // Тр. Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева. Мембранные процессы разделения жидких и газовых смесей. – 1982. – Вып. 122. – С. 108-117.
- 159 Полоцкая Г.А., Кузнецов Ю.П., Ромашкова К.А. и др. // Высокомолекулярные соединения (А). – 1992. – Т. 34. – № 10. – С. 167-173.
- 160 Zimmerman C.M., Singh A., Koros W.J. // Journal of Membrane Science. – 1997. – Т. 137. – С. 145-154.
- 161 Jian X.G., Dai Y., Zeng L. // Journal of Applied Polymer Science. – 1999. – V. 71. – P. 2385-2390.
- 162 Hu Q., Marand E., Dhingra S. e.a. // Journal of Membrane Science. – 1997. – V. 135. – P. 65-79.
- 163 Chung T.S., Jiang L.Y., Li Y. // Progress in Polymer Science. – 2007. – V. 32. – P. 483-507.
- 164 Mahajan R., Koros W.J. // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2000. – V. 39. – № 8. – P. 2692-2696.
- 165 Mahajan R., Koros W.J. // Polymer Engineering and Science. – 2002. – V. 42. – № 7. – P. 1420-1431.
- 166 Mahajan R., Koros W.J. // Polymer Engineering and Science. – 2002. – V. 42. – № 7. – P. 1432-1441.
- 167 Ruthven DM, Derrah RI. // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1975. – V. 71. – P. 2031-2037.
- 168 Moghadam F., Omidkhah M.R., Vasheghani-Farahani E. e.a. // Separation and Purification Technology. – 2011. – V. 77. – P. 128-136.
- 169 Suhaimi H.S.M., Leo C.P., Ahmad A.L. // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2014. – V. 77. – P. 30-37.
- 170 Ahmad J., Hågg M.B. // Journal of Membrane Science. – 2013. – V. 445. – P. 200-210.
- 171 Кулькова С.Е., Еремеев С.В., Кульков С.С. и др. // Физическая мезомеханика. Спец. выпуск. – 2002. – № 8. – С. 25-28.
- 172 Грязнов В.М., Смирнов В.С. // Химия и Химики. – 2009. – № 7. – С. 33-73.
- 173 Словецкий Д.И. // The Chemical Journal. – 2010. – № 1-2. – С. 33-35.
- 174 Goodell P.D. // Journal of the Less Common Metals. – 1984. – V. 99. – № 1. – P. 1-14.
- 175 Pentimalli M., Padella F., Pilloni L. e.a. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – V. 34. – P. 4592-4596.

- 176 Ивченко М.В. Структура, фазовые превращения и свойства высокоэнтروпийных эквиатомных металлических сплавов на основе AlCrFeCoNiCu, Автореферат кандидатской диссертации, Екатеринбург, 2015.
- 177 Новый класс материалов – высокоэнтропийные сплавы и покрытия / С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка, Э.П. Печковский, \ Вестник ТГУ, т.18, вып.4, 2013.
- 178 Высокоэнтропийные сплавы как материалы, имеющие в основе множество базовых элементов. \ Древаль Л. А., Агравал П. Г., Турчанин М. А // ВІСНИК Донбаської державної машинобудівної академії. – 2014 - № 1.
- 179 Nanostructured High-Entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes / J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, C.-H. Tsau and S.-Y. Chang. // Advanced Engineering Materials. - 2004. – V.6, № 5. - P. 299-303.
- 180 Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – 2-е изд. перераб. и доп. – Новосибирск: Наука, 1986.
- 181 A. Inoue, Z. Wang, D.V. Louzguine-Luzgin, Y. Han, F.L. Kong, E. Shalaan, F. Al-Marzouki, Effect of high-order multicomponent on formation and properties of Zr-based bulk glassy alloys, Journal of Alloys and Compounds Vol. 638, (2015), pp. 197–203.
- 182 E. Fazakas, V. Zadorozhnyy, D. V. Louzguine-Luzgin, “Effect of iron content on the structure and mechanical properties of Al₂₅Ti₂₅Ni₂₅Cu₂₅ and (AlTi)_{60-x}Ni₂₀Cu₂₀Fe_x (x=15, 20) high-entropy alloys”, Applied Surface Science Vol. 358, (2015) pp. 549-555.
- 183 D.B. Miracle, O.N. Senkov, A critical review of high entropy alloys and related concepts, Acta Materialia 122, 2017, 448–511.
- 184 I.A. Tomlin, S.D. Kaloshkin, ‘High entropy alloys’ ‘semi-impossible’ regular solid solutions? Mat. Sci. Technol. 31 (2015) 1231-1234.
- 185 F.J. Wang, Y. Zhang, Materials Science and Engineering A 496 (2008) 214–216.
- 186 E. Fazakas, V Zadorozhnyy, L. Varga, A. Inoue, D. V. Louzguine-Luzgin, F. Tian, L. Vitos, “Experimental and theoretical study of Ti₂₀Zr₂₀Hf₂₀Nb₂₀X₂₀ (X = V or Cr) refractory high-entropy alloys”, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 47, (2014), 131–138.
- 187 E. Fazakas, J.Q. Wang, V. Zadorozhnyy, D.V. Louzguine-Luzgin, L. K. Varga «Microstructural evolution and corrosion behavior of Al₂₅Ti₂₅Ga₂₅Be₂₅ equi-molar composition alloy» // Materials and Corrosion, 2014, Vol. 65, Issue 7, pp. 691-695.
- 188 Ескина Г.М., Морозов В.П. Рентгенографический фазовый анализ. — Казань: Изд-во Казанского ун-та, 2010.
- 189 Manivasagam G., Dhinasekaran D., Rajamanickam A. Biomedical implants: corrosion and its prevention — a review // Recent Pat .Corros. Sci. — 2010. — V. 2. — P. 40–54.
- 190 Abedi M., Moskovskikh D.O., Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Spark plasma sintering of titanium spherical particles, Metall. Mater. Trans. B 47 (2016) 2725-2731.

- 191 Moskovskikh D.O., Song Y., Rouvimov S., Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Silicon carbide ceramics: mechanical activation, combustion and spark plasma sintering, *Ceram. Int.* 42 (2016) 12686-12693.
- 192 Е.Г. Аввакумов «Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий: монография», Новосибирск: Сибирское отделение Российской академии наук, 2009, С. 343.
- 193 E.V. Shelekhov, V.V. Tcherdyntsev, L.Yu. Pustov, S.D. Kaloshkin, I.A. Tomilin, *Mater. Sci. Forum*, 343-346 (2000) 603-608.
- 194 Е.В. Шелехов, Т.А. Свиридова, Компьютерное моделирование процесса механического сплавления в шаровых мельницах. Часть 1. Кинетико-статистическая геометрия изменений в обрабатываемом материале в процессе механического сплавления, *Материаловедение* (в двух номерах) № 9, с.13-19, № 10, с.13-22, 2007 г.
- 195 Е.В. Шелехов, Т.А. Свиридова, Компьютерное моделирование процесса механического сплавления в шаровых мельницах. Часть 2. Расчет контактной площадки между мелющими телами и времени удара *Материаловедение* (в двух номерах) № 11, с.13-20, № 12, с.10-14, 2007.
- 196 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.
- 197 Е.В. Шелехов, Т.А. Свиридова, Компьютерное моделирование процесса механического сплавления. Часть IV. Особенности модели для планетарного активатора с квазицилиндрическим мелющим телом, *Материаловедение*, №4, с.16-23, 2008.
- 198 Smithells Metals Reference Book (seventh edition). In: Brandes E.A., Brook G.B., editors. Reed Educational and Professional Publishing Ltd; 1992.
- 199 Y.S. Kwon, K.B. Gerasimov, S.K. Yoon, Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills, *Journal of Alloys and Compounds*. 346 (2002) 276-281.
- 200 А.В. Тихомиров, А.А. Аксёнов, 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», В сб. трудов научно-практической конференции МИСиС. «Наука 2008», М.: МИСиС, 2008 г, с. 299-300.
- 201 Задорожный В.Ю. Механохимический синтез систем на основе Fe-Ti и Ni-Ti устойчивость наноструктурного состояния, Автореферат канд. диссертации, Москва, 2008.
- 202 V.Yu. Zadorozhnyi, Yu.A. Skakov, G.S. Milovzorov, Appearance of metastable states in Fe-Ti and Ni-Ti systems in the process of mechanochemical synthesis, *Metal Science and Heat Treatment*. 50 (2008) 404-410.

- 203 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.
- 204 Юркова А.И., Формирование наноструктуры и механических свойств в α – железе при интенсивной пластической деформации трением, Автореф. докт. диссертации, Киев, 2008.
- 205 V.Yu. Zadorozhnyy, S.N. Klyamkin, S.D. Kaloshkin, M.Yu. Zadorozhnyy, and O.V. Bermesheva, Mechanochemical Synthesis and Hydrogen Sorption Properties of Nanocrystalline TiFe, Inorganic Materials. 47 (2011) 1081-1086.
- 206 В.Ю. Задорожный, 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.
- 207 M.Yu. Zadorozhnyy, S.D. Kaloshkin, S.N. Klyamkin, O.V. Bermesheva, V.Yu. Zadorozhnyy, Mechanochemical synthesis of a TiFe nanocrystalline intermetallic compound and its mechanical alloying with third component, Metal Science and Heat Treatment. 54 (2013) 461-465.
- 208 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, Int. J. Energy Res. 40 (2016) 273-279.
- 209 Yu.A. Skakov, N.V. Edneral, E.V. Frolov and J.A. Povolozki, X-ray Analysis of The Metals Fine Structure and Amorphisation Reaction In Mechanical Alloying, Materials Science Forum. 179-181 (1995) 33-38.
- 210 Yu.A. Skakov, Formation and stability of metastable phases in mechanochemical synthesis, Metal Science and Heat Treatment. 47 (2005) 296-304.
- 211 Yu.A. Skakov, High-energy cold plastic deformation, diffusion, and mechanochemical synthesis, Metal Science and Heat Treatment. 46 (2004) 137-145.
- 212 D. Maurice and T.H. Courtney, Modeling of mechanical alloying: Part I. Deformation, coalescence, and fragmentation mechanism, Metallurgical & Material Transaction A. 25A (1994) 147-158.
- 213 D. Maurice and T.H. Courtney, Modeling of mechanical alloying: Part II. Development of computational modeling programs, Metallurgical and Material Transaction A. 26A(1995) 2431-2435.
- 214 D. Maurice and T.H. Courtney, Modeling of mechanical alloying: Part III. Applications of computational programs, Metallurgical and Material Transaction A. 26A (1995) 2437-2444.
- 215 Аксенов А.А. // Дисс. докт. тех. наук. - М., МГБМИ, 2007.
- 216 Hofler et al. Phil. Mag. Lett., 1993, v.68, №2, p.99.
- 217 M. Dououdina, Z.X. Guo. Comparative study of mechanical alloying of (Mg+Al) and (Mg+Al+Ni) mixtures of hydrogen storage// J. of Alloys and Compaunds, 2002, Vol. 336, pp. 222-231
- 218 К.Дж. Смитлз. Металлы. Справочник. М.: Металлургия, 1980, 447 с.

- 219 Zadorozhnyy V. et al. Formation of intermetallic Ni—Al coatings by mechanical alloying on the different hardness substrates //Journal of alloys and compounds. — 2014. — Т. 586. — С. S373-S376.
- 220 Shahzad A. et al. Deposition of the Ti-Al coatings on different metallic substrates by mechanical alloying and subsequent laser treatment //Journal of Alloys and Compounds. — 2018. — Т. 731. — С. 1295-1302.
- 221 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.
- 222 Zadorozhnyy V. Y. et al. Synthesis of Ni-Ti Coatings on Different Metallic Substrates by Mechanical Alloying and Subsequent Laser Treatment //Metals. — 2018. — Т. 8. — №. 7. — С. 490.
- 223 Ansara I. et al. Thermodynamic assessment of the Al-Ni system //Journal of Alloys and Compounds. – 1997. – Т. 247. – №. 1-2. – С. 20-30.
- 224 Davis J. R. et al. (ed.). ASM specialty handbook: heat-resistant materials. – Asm International, 1997.
- 225 Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. – М.: «Металлургия», 1978, 248 С.
- 226 Арутюнов В.А., Бухмиров В.В., Крупенников С.А. Математическое моделирование тепловой работы промышленных печей. – М.: «Металлургия», 1990.
- 227 Барбаев В.И. Решение задачи нагрева металлических заготовок при термообработке методом конечных разностей с использованием объектно-ориентированного программного языка «MATLAB». – Орск, 2002.
- 228 Научно-технический отчет о выполнении 1-3 этапов Государственного контракта № П1551 от 09 сентября 2009 г. и Дополнению от 16 ноября 2009 г. № 1/П1551, Дополнению от 02 апреля 2010 г. № 2/П1551, Дополнению от 28 июля 2010 г. № 3, Дополнению от 17 марта 2011 г. № 4. Программа (мероприятие): Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.3.1 Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук. Проект: Механохимический синтез и водород-аккумулирующие свойства наноструктурированных многокомпонентных сплавов на основе интерметаллида FeTi. Руководитель проекта: Задорожный В.Ю.
- 229 Гулятьев А. MATLAB 5/2 Имитационное моделирование в среде Windows. Практическое пособие. – Санкт - Петербург: «Корона принт», 1999.
- 230 Задорожный В. Ю., Клямкин С. Н., Калошкин С. Д., Задорожный М. Ю., Бермешева О.В. «Механохимический синтез и водородсорбционные свойства нанокристаллического

- интерметаллического соединения TiFe» // Неорганические материалы, 2011, Т. 47, № 10, сс. 1191–1196.
- 231 A.V. Tikhomirov, A.A. Aksenov, E.V. Shelekhov, S.D. Kaloshkin, V.Yu. Zadorozhnyi, Yu.A. Skakov, and G.S. Milovzorov, Calculation and Measurement of the Macroscopic Temperature of Mechanical Alloying in a Planetary Mill with a Ball Load and Quasi-Cylindrical Grinding Body, Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 49 (2008) 193-198.
- 232 E. A. Berdonosova, S. N. Klyamkin, V. Yu Zadorozhnyy, M. Yu Zadorozhnyy, K. V. Geodakian, M. V. Gorshenkov, and S. D. Kaloshkin. Calorimetric study of peculiar hydrogenation behavior of nanocrystalline tife. Journal of Alloys and Compounds, 688:1181–1185, 2016.
- 233 И.Г. Констанчук, Е.Ю. Иванов, В.В. Болдырев. Взаимодействие с водородом сплавов и интерметаллидов, полученных механохимическими методами // Успехи химии, 1998, т.67, № 1, с.75-84.
- 234 Abe M., Kuji T. Hydrogen absorption of TiFe alloy synthesized by ball milling and post-annealing. // Journal of Alloys and Compounds. 2007. 446–447, P. 200–203.
- 235 Fischer P., Hälg W., Schlapbach L., Stucki F. Deuterium storage in FeTi. Measurement of desorption isotherms and structural studies by means of neutron diffraction // Materials Research Bulletin. 1978. Vol. 13, P. 931-946.
- 236 Вербецкий В.Н. Синтез и свойства многокомпонентных гидридов металлов, Автореферат докторской диссертации, Москва, 1998.
- 237 Вербецкий В.Н., Бурнашева В.В., Звуков Д.Н., Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Троицкая С.Л. Взаимодействие сплавов титан-железо с водородом.// Деп.ВИНИТИ, Ред.ж. Вестник МГУ, - 1986, N7736-B-86. 16 С.
- 238 Вербецкий В.Н., Каюмов Р.Р., Семененко К.Н. Взаимодействие с водородом с сплава Ti4Fe. / Изв. АН СССР, Металлы, -1991, -N1, -С. 199-201.
- 239 Задорожный М. Ю., Калошкин С. Д., Клямкин С. Н., Бермешева О. В., Задорожный В. Ю. «Механохимический синтез нанокристаллического интерметаллического соединения TiFe и механическое легирование его третьим компонентом» // Металловедение и термическая обработка металлов, 2012, № 9, С. 30-35.
- 240 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.
- 241 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.
- 242 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.
- 243 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)_{100-x}Ni_x alloys» // Journal of Alloys and Compounds, 2019, Vol. 796, pp. 42-46.
- 244 Nagai Yirashi, Kitagaki Katsu, Shoji Keiichiro // J. Less-Common Metals. 1987. V. 134, № 2, P. 275-286.
- 245 Hydrogen in Metals./Eds Wicke and H. Zuchner. 1979. Wisbaden Akad. Verlag – gessellschaft. Inter. Meet. Met. Carl Wagner, Munster. 1979.
- 246 Microstructures and hydrogenation properties of TiFe_{1-x}Mn_x alloys // S.-M. Lee, T.-P. Perng, J. Of Alloys and Compounds, 1992, Vol. 187, pp. 49-57.
- 247 S.-M. Lee, T.-P. Perng, Effect of the second phase on the initiation of hydrogenation of TiFe_{1-x}M_x (M = Cr, Mn) alloys // Int. J. Hydrogen Energy, 1994, V. 19, N. 3, pp. 259-263.
- 248 Metal-Hydrogen System. Proc. Inter. Symp. Miami Beach. 13-15 Apr., 1981. Oxford e.a. 1982.
- 249 Hydrogen Energy Progress. IV. Proc. 4 th World Hydrogen Energy Conf. Pasadena, Calif., USA. 1982. Pergamon Press. Oxford. 1982. V 14.
- 250 Jang T.H., Han J.I., Jai Young Lee // J. Less-Common Metals, 1986. V. 119, P. 237-246.
- 251 F.M. Mazzolai, J. Ryll-Nardzewki, J. Less-Common Metals. 1976, V. 49. № ½, P. 323-327.
- 252 Proceedings of the International Symposium on the Properties and Application of Metal Hydrides, Colorado Springs, 1980, Part III.IV.In//J. Less-Common Metals. 1980. V. 74, № 1, 2.
- 253 R.A.Varin, T.Czujko, Z.Wronski. Nanotechnology, 17, 3856 (2006).
- 254 М.М. Антонова. Свойства гидридов металлов. Киев: "Наукова думка", 1975, 128с.
- 255 N. Rajalakshmi, K.S. Dhathathreyan, Hydrogen solubility properties of Ti_{0,42}Zr_{0,08}Fe_{0,50} alloy // Int. J. Hydrogen Energy, 1999, V. 24, pp. 625-629.
- 256 Proceeding of the International Symposium on the Properties and Application of Metal Hydrides. Eilat. 1984. Part 1, 2 // In J. Less-Common Metals. 1984, V. 103. № 1, 2.
- 257 Osumi Y., Suzuki H., Kato A. E.a. // Nippon Kagaku Kaishi. 1979. № 7. P. 855.
- 258 Гольдберг Д.В., Шевакин А.Ф., Шербединский Г.В.,//ФММ. 1990. Т.69, С.71-76.
- 259 Hydrogen Energy Progress. Proc.3 rd World Hydrogen Energy Conf. Tokyo. 1980. Pergamon Press Oxford e.a. 1980.
- 260 Sandrock G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view // J. of Alloys and Compounds. 1999. Vol. 293-295. P. 877-888.
- 261 S. H. Lim and Jai-Young Lee. The effects of the addition of aluminium on the kinetic properties of the intermetallic compound TiFe. Journal of the Less-Common Metals, 97 (1984) 59-64.

- 262 S.-M. Lee, T.-P. Perng. Correlation of substitutional solid solution with hydrogenation properties of $\text{TiFe}_{1-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Al}$) alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 291 (1999) 254–263
- 263 S.H. Lim, Jai-Young Lee, *J. Less-Common Metals* 97 (1984) 65–71.
- 264 G. Bruzzone, G. Costa, M. Ferretti, G.L. Olcese, *Int. J. Hydrogen Energy* 6 (1981) 181–184.
- 265 *Hydrides for Energy Storage. Proc. Int. Symp. Geilo. 1977. Pergamon Press. Oxford 1978. P. 570.*
- 266 К вопросу о строении сплавов систем Ti-Fe и Ti-Cr-Fe. Борискина Н.Г., Корнилов И.И., В сб. «Новые исслед. титан. Сплавов». М., «Наука», 1965, 61-74.
- 267 Proceeding of the International Symposium on the Properties and Application of Metal Hydrides, Colorado Springs, 1980, Part III. IV. In // *J. Less-Common Metals*. 1980, V. 74. №1, 2.
- 268 M. Bououdina, Z. Luklinska, Z.X. Guo. Effect of milling conditions on structural evolution and phase stability of $[\text{Ti}(\text{H}_2) + \text{Al} + \text{Nb}]$ powder mixtures. *J. Materials Science and Engineering.A* 474 (2008) 173–180.
- 269 *Hydrogen System. Pap. Int. Symp. Beijing, China. May 1985. China Acad. Publ., Oxford, Pergamon Press. 1986. V. 1, P. 560, V. 2, P. 533.*
- 270 Nagai H., Nakatsu M., Shoji K. E.a. // *J. Less-Common Metals*. 1986, V.119. P. 131-142
- 271 Raj P., Sathyamoorthy A., Suryanarayana P. E.a. // *J. Less-Common Metals*. 1986, V.126. № 145-151.
- 272 Mint M.H., Vaknin S., Biderman S. E.a. // *J. Appl. Phys.* 1981. V. 52, № 1. P. 436-466.
- 273 Proceeding of the International Symposium on the Properties and Application of Metal Hydrides, Colorado Springs, 1980, Part III. IV. In // *J. Less-Common Metals*. 1980, V. 74. №1, 2.
- 274 Phase relations and diffusion paths in the Ti-Ni-Fe system at 900° C. Van Loo F. J. J., Vrolijk J. W. G. A., Bastin G. F. «*J. Less-Common Metals*», 1981,77,№ 1, P. 121-130.
- 275 P. Jain, C. Gosselin, J. Huot. Effect of Zr, Ni and $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{10}$ alloy on hydrogen storage characteristics of TiFe alloy. *Int. J. Hydrogen energy* 40 (2015) 16921-16927.
- 276 K.N. Semenenko, N.A. Yakovleva, E.A. Ganich, *Thermochimica acta* 369 (2001) 161-166.
- 277 Z. Zlatanova, T. Spassov, G. Eggeler, M. Spassova, *Fuel and Energy Abstracts*, 36 (2011), pp. 7556-7559.
- 278 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.
- 279 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.
- 280 W. Schatt, E. Friedrich, K-P. Wieters. Dislocation-activated sintering. GDR.: Dresden University of Technology, 1986, P. 112.

- 281 A. Revesz, T. Ungar, et al. Dislocations and grain size in ball-milled iron powder. *Nano Shuchued Materials*. Vol. 7. No. 1. pp. 779-788. 1996.
- 282 Алефельда Г., Фелькля И. Водород в металлах. В 2-х тт. Пер. с англ. М.: Мир, 1981.
- 283 Brydson J. A. «Plastics materials» 1999, 415 с.
- 284 Poomalai P., Varghese T. O., and Siddaramaiah. Thermomechanical Behaviour of Poly (methylmethacrylate)/Copoly (ether-ester) Blends // *ISRN Materials Science*, 2011, P. 5.
- 285 Внутских Ж. А., Федоров А. А., Черкашин Ю. С. И др. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2001. Т. 9, № 5. С. 621-623.
- 286 Jeffery D. Peterson, Sergey Vyazovkin, Charles A. Wight. Stabilizing effect of oxygen on thermal degradation of poly(methyl methacrylate) // *J. Macromolecules* 20, 1999. P. 480-483.
- 287 B. Wunderlich, C.M. Cormier. Heat of fusion of polyethylene. *J. Polym. Sci. A2* (1967) 987-988. <https://doi.org/10.1002/pol.1967.160050514>.
- 288 C. Suryanarayana, *Mechanical Alloying and Milling*, Marcel Dekker, New York, 2004.
- 289 A.A. Tager, *Physical Chemistry of Polymers*, second ed., Chemistry, Moscow, 1968.
- 290 P.A.Konik. Sorption and gas separation properties of composite membrane materials with MOF and metal hydride active fillers. Ph.D. thesis. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 2020 (in Russian).
- 291 P. Rajeshwari, T.K. Dey, Novel HPDE nanocomposites containing aluminum nitride (nano) particles: Micro-structural and nano-mechanical properties correlation, *Mater. Chem. Phys.* 190 (2017) 175-186.
- 292 S. Mohanty, S.K. Verma, S.K. Nayak, Dynamic mechanical and thermal properties of MAPE treated jute/HDPE composites, *Compos. Sci. Technol.* 66 (2006) 538-547.
- 293 M.A. Lopez Manchado, J. Biagiotti, J.M. Kenny, Comparative study of the effects of different fibres on the processing and properties of ternary composites based on PP-EPDM blends, *Polym. Compos.* 23 (5) (2002) 779–789.
- 294 C. Wang, L.M. Smith, G. Wang, S.Q. Shi, H.Cheng, S. Zhang, Characterization of interfacial interactions in bamboo pulp fiber/high-density polyethylene composites treated by nano CaCO₃ impregnation modification using fractal theory and dynamic mechanical analysis, *Ind. Crops. Prod.* 141 (2019) 111712-11723.
- 295 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.
- 296 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.
- 297 L. Jiang, Y. P. Lu, H. Jiang, T. M. Wang, B. N. Wei, Z. Q. Cao and T. J. Li. Formation rules of single phase solid solution in high entropy alloys Materials Science and Technology. 2016 V. 32, №6. 588-592.
- 298 Zhang Y., Zhou Y. Solid Solution Criteria for High Entropy Alloys // Materials Science Forum. 2007. V. 561-565. P. 1337-1339.
- 299 A. Takeuchi and A. Inoue: 'Quantitative evaluation on critical cooling rate for metallic glasses', Mater. Sci. Eng. A, 2001, A304–A306, 446-451.
- 300 A. R. Miedema. The electronegativity parameter for transition metals: heat of formation and charge transfer in alloys. Journal of the Less-Common Metals, 32 (1973) 117-136.
- 301 A. R. Miedema, R. Boom, F. R. De Boer. On the heat of formation of solid alloys. Journal of the Less-Common Metals, 41 (1975) 283 – 2988.
- 302 Miedema A.R., de Châtel P.F., de Boer. F.R. Cohesion in alloys – fundamental semi-empirical model // Physica. 1980. V. 100 B. P. 1-28.
- 303 I.A. Tomlin, S.D. Kaloshkin, 'High entropy alloys' 'semi-impossible' regular solid solutions? Mat. Sci. Technol. 31 (2015) 1231-1234.
- 304 A.K. Nieaen, P.R. de Boer, R. Boom, P.F. de Chiitel, W.C.M. Mattene, A.R. Miedema. Model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys II. Calphad, 1983V.7, No.1, pp. 51-70.
- 305 W.A. Dench: 'Adiabatic High-Temperature Calorimeter for the Measurement of Heat of Alloying', Transactions of the Faraday Society, 1963, 59, 1279-1292.
- 306 S. Singh, N. Wanderka, B.S. Murty, U. Glatzel, J. Banhart: 'Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy'. Acta Mater 2011;59:182–90.
- 307 Горбань В.Ф., В.А. Назаренко, Н.И. Даниленко, Карпец М.В., Крапивка Н.А., Фирстов С.А., Макаренко Е.С. Влияние деформирования на структуру и механические свойства высокоэнтروпийного сплава Fe₂₅Cr₂₀Ni₂₀Co₁₀Mn₁₅Al₁₀. Деформация и разрушение материалов. 2013, (9), 2-6.
- 308 B. Cantor: 'Multicomponent and High Entropy Alloys', Entropy, 2014, 16, 4749-4768.
- 309 М.В. Ивченко, В.Г. Пушин, N. Wanderka: Высокоэнтропийные эквиатомные сплавы AlCrFeCoNiCu: гипотезы и экспериментальные факты. Журнал технической физики, 2014, 84, (2), 57-69.
- 310 Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. Упрочнение и механические свойства литых высокоэнтропийных сплавов. Композиты и наноструктуры. 2011, (2), 5-20.

- 311 Фирстов С.А., Рогуль Т.Г., Крапивка Н.А., Пономарев С.С., Ткач В.Н., Ковыляев В.А., Горбань В.Ф., Карпец М.В. Твердорастворное упрочнение высокоэнтропийного сплава AlTiVCrNbMo. Деформация и разрушение материалов. 2013, (2), 9-16.
- 312 Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Карпец М.В., Пономарев С.С., Ковыляев В.А. Распределение элементов в литых многокомпонентных высокоэнтропийных однофазных сплавах с ОЦК кристаллической решеткой. Композиты и наноструктуры. 2012, (3), 48-64.
- 313 Фирстов С.А., Рогуль Т.Г., Крапивка Н.А., Пономарев С.С., Ковыляев В.А., Рудык Н.Д., Карпец М.В., А.Н.Мысливченко. Влияние скорости кристаллизации на структуру, фазовый состав и твердость высокоэнтропийного сплава AlTiVCrNbMo. Деформация и разрушение материалов. 2013, (10), 8-15.
- 314 Varalakshmi, M. Kamaraj, B.S. Murty. Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying. Journal of Alloys and Compounds 460 (2008) 253–257.
- 315 S. Varalakshmi, M. Kamaraj, B.S. Murty. Processing and properties of nanocrystalline CuNiCoZnAlTi high entropy alloys by mechanical alloying. Materials Science and Engineering A 527 (2010) 1027–1030.
- 316 K.B. Zhang, Z.Y. Fu, J.Y. Zhang, J. Shi, W.M. Wang, H. Wang, Y.C. Wang, Q.J. Zhang. Nanocrystalline CoCrFeNiCuAl high-entropy solid solution synthesized by mechanical alloying. Journal of Alloys and Compounds 485 (2009) L31-L34.
- 317 Y.L. Chen, Y.H. Hu, C.W. Tsai, C.A. Hsieh, S.W. Kao, J.W. Yeh, T.S. Chin, S.K. Chen. Alloying behavior of binary to octonary alloys based on Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Ti–Mo during mechanical alloying. Journal of Alloys and Compounds 477 (2009) 696–705.
- 318 Y.L. Chen, Y.H. Hu, C.A. Hsieh, J.W. Yeh, S.K. Chen. Competition between elements during mechanical alloying in an octonary multi-principal-element alloy system. Journal of Alloys and Compounds 481 (2009) 768–775.
- 319 Y.L. Chen, C.W. Tsai, C.C. Juan, M.H. Chuang, J.W. Yeh, T.S. Chin, S.K. Chen: Amorphization of equimolar alloys with HCP elements during mechanical alloying. J Alloy Compd. 2010, 506, 210–215.
- 320 M. Sahlberg, D. Karlsson, C. Zlotea, U. Jansson. Superior hydrogen storage in high entropy alloys. Scientific Reports, 2016, Vol. 6, Article Number: 36770.
- 321 Kunc, I., Polanski, M. & Bystrzycki, J. Structure and hydrogen storage properties of a high entropy ZrTiVCrFeNi alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS). Int. J. Hydrogen Energ. 38(27), (2013) p. 12180–12189.

- 322 Kuncce, I., Polanski, M. & Bystrzycki, J. Microstructure and hydrogen storage properties of a TiZrNbMoV high entropy alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS). *Int. J. Hydrogen Energ.* 39(18), (2014) p. 9904–9910.
- 323 Отчет о научно-исследовательской работе в рамках конкурса 2017 года «Проведение исследований научными группами под руководством молодых ученых» Президентской программы исследовательских проектов, реализуемых ведущими учеными, в том числе молодыми учеными. По теме: Синтез, структура и водородоаккумулирующие свойства неравновесных многокомпонентных гидридообразующих сплавов (промежуточный, этап № 1). Проект РНФ № 17-73-20272. Руководитель проекта: Задорожный В.Ю.
- 324 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.
- 325 Korol, A.; Zadorozhnyy, V.; Zadorozhnyy, M.; Bazlov, A.; Berdonosova, E.; Serov, M.; Savvotin, I. Production of multi-principal-component alloys by pendant-drop melt extraction. *Int. J. Hydrog. Energy* 2023; DOI:10.1016/j.ijhydene.2023.04.302.
- 326 Sarac, B.; Zadorozhnyy, V.; Ivanov, Y.; Spieckermann, F.; Klyamkin, S.; Berdonosova, E.; Serov, M.; Kaloshkin, S.; Greer, A.; Sarac, A.; Eckert, J. Transition metal-based high entropy alloy microfiber electrodes: Corrosion behavior and hydrogen activity. *Corros. Sci.* 2021, 193, 109880; DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109880.
- 327 Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулялирования водорода // *Российский химический журнал*. – 2006. – Т. 50. - № 6. – С. 34-48.
- 328 Investigation on the activation mechanism of hydrogen absorption in TiZrNbTa high entropy alloy / C. Zhang, Y. Wu, L. You e.a // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V.781. – P. 613-620.
- 329 Effect of hydrogen-induced surface steps on the nanomechanical behavior of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy revealed by in-situ electrochemical nanoindentation / D. Wang, X. Lu, Y. Deng e.a. // *Intermetallics*. – 2019. – V. 114.
- 330 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.
- 331 Hydrogen isotope permeation and retention behavior in the CoCrFeMnNi high-entropy alloy / Y.-P. Xu, Y.-M. Lyu, H.-D. Liu e.a. // *Journal of Nuclear Materials*. – 2019. – V. 522. – P. 41-44.

- 332 Hydrogen sorption in TiZrNbHfTa high entropy alloy / C. Zlotea, M.A. Snow, G. Ek e.a. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.108> (дата актуализации: 20.05.2020).
- 333 Hydrogen diffusivity and interaction with Fe₂₀Mn₂₀Ni₂₀Co₂₀Cr₂₀ and Fe₂₂Mn₄₀Ni₃₀Co₆Cr₂ high-entropy alloys / J.S. Belo, S.C. Marques, A.V. Castilho e.a. // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 815. – V. 152314.
- 334 Gabrielli C, Grand PP, Lasia A, Perrot H. Investigation of Hydrogen Adsorption and Absorption in Palladium Thin Films: II. Cyclic Voltammetry. J Electrochem Soc 2004;151:A1937-42. DOI: 10.1149/1.1797035.
- 335 Inoue A., Wang X.M., Zhang W. Developments and applications of bulk metallic glasses // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2008. – V. 18.
- 336 Soft magnetic Fe-Co-based amorphous alloys with extremely high saturation magnetization exceeding 1.9 T and low coercivity of 2 A/m / F. Wang A. Inoue, Y. Hana // Journals of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 723.
- 337 Inoue A. High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates (Overview) // Mater. Trans. – 1995. – V. 36.
- 338 Lai T., Yin H., Lind M.L. The hydrogen permeability of Cu–Zr binary amorphous metallic membranes and the importance of thermal stability // Journal of Membrane Science. – 2015. – V. 489.
- 339 Bowman R.C. Preparation and properties of amorphous hydrides // Material Science Forum. – 1988. – V. 31.
- 340 Sakituba B., Lmari-Darkrim F., Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review // International Journal of Hydrogen Energy – 2007. – V. 31.
- 341 Harris J.H., Curtin W.A., Tenhover M.A. Universal features of hydrogen absorption in amorphous transition-metal alloys // Physical Review. – 1987. – V. 36.
- 342 Hao S., Sholl D.S. Rapid prediction of hydrogen permeation through amorphous metal membranes: an efficient computational screening approach // Energy & Environmental Science. – 2013. – V. 6.
- 343 Hao S., Sholl D.S. Computational prediction of durable amorphous metal membranes for H₂ purification // Journal of Membrane Science. – 2011. – V. 381 (1-2).
- 344 Yun S., Oyama S.T. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: a review // Journal of Membrane Science. – 2011. – V. 375.
- 345 Birnbaum H.K., Grossbeck M.L., Amano M. Hydride precipitation in Nb and some properties of NbH // Journal of Less Common Metals. – 1976. – V. 49.
- 346 Shih D.S., Robertson I.M., Birnbaum H.K. Hydrogen embrittlement of a titanium: in situ TEM studies // Acta Metallurgica. – 1988. – V. 36.

- 347 Park K.W. Relationship between activation energy for hydrogen permeation and hydrogen permeation properties of amorphous Cu₅₀Zr₅₀ and Cu₆₅Zr₃₅ membranes // *Intermetallics*. – 2011. – V. 19.
- 348 Hydrogen permeability and mechanical properties of NiNb-M (M = Sn, Ti and Zr) amorphous metallic membranes / T. Lai, S.S. Singh, A.S.S. Singaravelu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 684.
- 349 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.
- 350 Studies of crystallization and soft magnetic properties of FeNiMoB(Si) alloys / K.Y. He, Y.H. Zhao, G.G. Li e.a. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007. – V. 316.
- 351 Eliaz N., Eliezer D. An Overview of Hydrogen Interaction with Amorphous Alloys // *Advanced Performance Materials*. – 1999. – V. 6.
- 352 R.M. Latanision, C.R. Compeau, M. Kurkela, Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking, American Society for Metals (ASM), Metals Park, Ohio, 1984.
- 353 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.
- 354 Baran Sarac, 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 Zr₆₅Cu_{17.5}Ni₁₀Al_{7.5} metallic glass ribbons» // *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, Vol. 929, pp. 167265.
- 355 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.
- 356 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.

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 TiZrVNBaTa 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 $\text{Ti}_{22}\text{Sc}_{22}\text{Zr}_{22}\text{Nb}_{17}\text{V}_{17}$ 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 $\text{Mg}_{85}\text{Ni}_5\text{Y}_{10}$ 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, Jiyao Zhang, Chongde Cao, Kaikai Song, **Vladislav Zadorozhnyy**, Zequn Zhang, Jürgen Eckert «Accelerating matrix/boundary precipitations to explore high-strength and high-ductile $\text{Co}_{34}\text{Cr}_{32}\text{Ni}_{27}\text{Al}_{3.5}\text{Ti}_{3.5}$ 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 $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17.5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7.5}$ 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_5 -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)_{100-x}Ni_x 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. Zagrebin, D.V. Semenov, R.S. Khasenova, 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. Задорожный**, 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. Zagrebin, R.S. Khasenova, 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 $\text{Al}_{25}\text{Ti}_{25}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ and $(\text{AlTi})_{60-x}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_x$ ($x = 15, 20$) 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-Ba» // 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 + Pd₅Ba) для катодных сплавов Pd-Ba» // 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 Ti₂₀Zr₂₀Hf₂₀Nb₂₀X₂₀ (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 Al₂₅Ti₂₅Ga₂₅Be₂₅ 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 Mg₂Ni 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. Олифиров, 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., Олифиров 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.

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

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".