

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Кудияров

Кудияров Виктор Николаевич

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЗОФАЗНОГО
НАВОДОРОЖИВАНИЯ ГИДРИДООБРАЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ
ВОДОРОДНОЙ И АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Томск – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ).

Научный консультант:

Лидер Андрей Маркович

доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», заведующий кафедрой-руководитель отделения экспериментальной физики на правах кафедры

Официальные оппоненты:

Астафурова Елена Геннадьевна

доктор физико-математических наук, доцент, ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией физики иерархических структур в металлах и сплавах

Задорожный Владислав Юрьевич

доктор технических наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», профессор кафедры физического материаловедения

Мерсон Дмитрий Львович

доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет», директор научно-исследовательского института прогрессивных технологий

Защита состоится «29» октября 2025 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.03 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 2а, строение 4, аудитория 245.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «22» июля 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.03
доктор технических наук

A handwritten signature in blue ink, consisting of a stylized 'G' followed by a horizontal stroke.

С.А. Гынгазов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Взаимодействие водорода с материалами состоит из сложных физико-химических процессов и представляет интерес для изучения во многих отраслях науки и промышленности. Понимание механизмов диффузии, абсорбции и десорбции водорода в твёрдых телах важно, как для фундаментальной науки в области физики, химии и материаловедения, так и для разработки материалов с улучшенными свойствами, например, пониженными температурами и давлениями накопления водорода, улучшенной циклической стабильностью, повышенной стойкостью к водородному охрупчиванию, устойчивостью к коррозии и термостабильностью.

На характеристики взаимодействия водорода с материалами в первую очередь оказывает влияние состояние их поверхности. Поверхность материалов адсорбирует молекулы водорода из водородсодержащей среды за счёт либо физических сил притяжения, либо химической связи между атомами водорода и поверхностью. На поверхности происходит диссоциация адсорбированного водорода на атомы и затем либо диффузия вглубь материала, либо он сразу вступает в химическое взаимодействие с материалом, что зависит от химической природы поверхности материала. Кроме того, поверхностные свойства влияют на количество водорода, которое материал может сорбировать. В этой связи, управляя элементным и фазовым составом, структурой и дефектами поверхности материалов возможно улучшение их характеристик взаимодействия с водородом.

Важную роль во взаимодействии материалов с водородом играют поверхностные дефекты, такие как дислокации, вакансии в приповерхностных слоях, границы зерен, ступени и изломы, увеличивающие реакционную способность материала по отношению к водороду. Это связано с тем, что на участках поверхности с дефектами имеется больше мест для адсорбции и диссоциации водорода. Важно отметить, что накопление водорода в материалах приводит к появлению новых дефектов, образованию внутренних напряжений, особенно если водород диффундирует неравномерно. Поверхностные трещины и уже сформированные дефекты усиливают эти напряжения. Водород также накапливается в дефектах, таких как микротрещины, поры, вакансии и их комплексы, дислокации и других дефектах кристаллической решетки, которые служат местами локализации водорода.

Наличие покрытий на поверхности материала существенно влияет на характер его взаимодействия с водородом. Так, оксидные пленки, покрытия из нитридов, оксидов, а также некоторые металлические покрытия (к примеру, хромовые) замедляют проникновение водорода, тогда как ряд покрытий способствуют его адсорбции и диффузии (покрытия никеля, палладия). При использовании материалов в виде порошка изменение структуры и свойств их поверхности возможно путем создания защитных оболочек с целью улучшения коррозионной стойкости, либо за счет осаждения каталитических кластеров и формирования поверхностных дефектов для улучшения характеристик при эксплуатации.

Методы ионно-плазменной обработки поверхности, воздействия потоками заряженных частиц, нанесение защитных покрытий нашли свое применение для улучшения свойств поверхности конструкционных материалов для защиты от проникновения водорода. В свою очередь, методы механохимической обработки в шаровых планетарных мельницах используются для формирования на поверхности металлогидридов наноразмерных кластеров каталитических добавок, поверхностных дефектов, добавления теплопроводных материалов с целью создания композитов с улучшенными свойствами хранения водорода, такими как высокая емкость по водороду в сочетании с низкими рабочими давлением и температурой, а также улучшенной кинетикой и циклической стабильностью процессов сорбции и десорбции водорода.

Изучение процессов проникновения и накопления водорода в материалах особенно важно для гидридообразующих материалов, так как в них при проникновении водорода происходит не только накопление водород-индуцированных дефектов, а также и фазовые переходы из металла в гидрид, что приводит к росту напряжений, растрескиванию и

разрушению. Это ведет к проблеме водородного охрупчивания, особенно актуальной для гидридообразующих конструкционных материалов, эксплуатируемых в водородосодержащих средах, таких как циркониевые оболочки тепловыделяющих элементов активной зоны водо-водяных энергетических реакторов, в этой связи, необходимо предотвращать проникновение и накопление в них водорода. Помимо этого, ряд гидридообразующих металлов, а также сплавов и композитов на их основе, рассматриваются в качестве материалов для выделения, очистки, компримирования и хранения водорода. Особое внимание в современной науке уделяется формированию композитов на основе гидрида магния и наноразмерных добавок для улучшения характеристик проникновения и накопления в них водорода, при этом с сохранением циклической стабильности процессов сорбции и десорбции водорода.

Таким образом, изучение механизмов взаимодействия водорода с гидридообразующими материалами после модифицирования их поверхности является актуальным направлением науки для разработки подходов по повышению водородостойкости конструкционных материалов, особенно актуальной является задача разработки защитных покрытий на поверхности изделий из циркониевых сплавов ядерной энергетики, которые эксплуатируются в агрессивных водородосодержащих средах, и для разработки новых металлгидридных композитов на основе гидрида магния для их применения в водородной энергетике.

Изучение механизмов влияния модифицирования поверхности на накопление водорода в материалах требует определения основных кинетических (зависимость объема сорбированного/десорбированного водорода от времени, скорости сорбции/десорбции и коэффициента диффузии водорода) и термодинамических (состояния и энергии связи водорода, максимальной емкости и циклической стабильности) характеристик процессов взаимодействия водорода. Для проведения перечисленных исследований нужны специализированные комплексы с высокоэффективными программно-аппаратными средствами измерения термодинамических параметров газа и методиками обработки полученных данных. Разработка собственных программно-аппаратных комплексов с необходимыми для исследований характеристиками является актуальной задачей. На основании определения основных характеристик взаимодействия водорода с материалами с использованием разработанных комплексов в совокупности с изучением морфологии, элементного состава, структурно-фазовых превращений, дефектной структуры функциональных и конструкционных материалов устанавливаются механизмы влияния состава и состояния поверхности материала на его взаимодействие с водородом.

Степень разработанности темы диссертационного исследования

Ввиду высокой важности и долгой истории вопроса изучения взаимодействия водорода с конструкционными и функциональными материалами в настоящее время накоплен большой материал по влиянию состояния поверхности гидридообразующих материалов на накопление в них водорода. Большой вклад в подобные исследования внесли научные группы под руководством Колачева Б.А., Займовского А.С., Калина Б.А., Мерсона Д.Л., Чернова И.П., Тюрина Ю.И., Лидера А.М., Тарасова Б.П., Вербецкого В.Н., Дуникова Д.О., Калошкина С.Д., Задорожного В.Ю., Клямкина С.Н., Габиса И.Е., Рабкина Е.И., Яртыся В.А., Лотоцкого М.В. и многих других. Тем не менее, в связи со сложностью и многообразием данной темы, до сих пор остается довольно много нерешенных вопросов, особое место среди которых занимают установление механизмов влияния модифицирования поверхности широкого класса гидридообразующих материалов на их взаимодействие с водородом в разных условиях.

Исходя из вышесказанного **цель работы** заключалась в установлении закономерностей влияния способов модифицирования поверхности гидридообразующих материалов на механизмы их взаимодействия с водородом с акцентом на композиты на основе гидрида магния с наноразмерными добавками, а также циркониевый сплав Э110 и его сварные соединения с защитными хромовыми покрытиями.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Разработать и создать программно-аппаратный комплекс и экспериментальные стенды для изучения процессов сорбции/десорбции, диффузии и термостимулированной десорбции водорода для широкого класса исследуемых материалов; апробировать научно-методические подходы определения скорости сорбции и десорбции водорода и их температурной зависимости, расчета энергии активации процессов сорбции и десорбции водорода, энтальпии фазообразования, максимальной емкости и циклической стабильности материалов-накопителей водорода;

2. Установить закономерности процессов сорбции и десорбции водорода в композитах на основе гидрида магния, изучить с помощью первопринципных расчетов влияние состава поверхности композитных материалов на энергию связи водорода с гидридом магния, определить механизмы взаимодействия композитов с водородом в зависимости от их состава, структуры и дефектов поверхности, а также на основе полученных данных предложить для применения композитные материалы на основе гидрида магния в металлгидридных системах хранения водорода.

3. Установить закономерности влияния модифицирования поверхности циркониевого сплава Э110 путем нанесения хромовых покрытий на процессы сорбции водорода в широком диапазоне температур, выявить с помощью первопринципных расчетов особенности изменения энергии связи водорода с цирконием при проникновении в материал через покрытие и произвести оценку водородостойкости его сварных соединений, сформированных методами лазерной и контактной стыковой сваркой, с хромовым покрытием для использования в агрессивных водородосодержащих средах.

Достижение сформулированной цели, в соответствии с общим планом исследований, практически полностью отражает **научную новизну** полученных в диссертации данных:

1. Разработаны подходы к созданию новых композитов с улучшенными характеристиками на основе гидрида магния с добавками углеродных нанотрубок, металлоорганических каркасов, наноразмерных порошков металлов, установлены взаимосвязи характеристик взаимодействия водорода с композитами с их структурно-фазовым состоянием, дефектами кристаллического строения, элементным составом и морфологией поверхности.

2. На основании теоретических расчетов из первых принципов и экспериментальных результатов предложены механизмы влияния элементного и фазового состава, морфологии, дефектной структуры композитов на характеристики их взаимодействия с водородом.

3. Установлены закономерности процессов газофазного наводороживания циркониевого сплава Э110 в исходном состоянии и с хромовыми покрытиями.

4. Изучены с помощью первопринципных расчетов особенности изменения энергии связи водорода с металлом при проникновении в циркониевый сплав через хромовое покрытие.

5. Продемонстрирован потенциал применения защитных хромовых покрытий для повышения устойчивости к водородному охрупчиванию сварных соединений циркониевого сплава Э110, сформированных лазерной и контактной стыковой сваркой.

Объекты исследования. Металлогидридные композиты в форме порошков на основе гидрида магния и каталитических наноразмерных добавок, а именно углеродных нанотрубок, металл-органических каркасных структур, порошков алюминия и никеля; циркониевый сплав Э110 и его сварные соединения, сформированные методами контактно-стыковой и лазерной сварки, до и после нанесения защитных хромовых покрытий.

Предмет исследования. Фазовый состав, микроструктура, физико-механические свойства, атомная и электронная структура, механизмы улучшения характеристик взаимодействия водорода с гидридообразующими материалами водородной и атомной энергетики.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в расширении фундаментальных знаний об особенностях взаимодействия водорода с конденсированными средами, механизмах влияния состава и условия обработки поверхности материалов на их водородсорбционные свойства, структурно-фазовых превращениях и изменении дефектной структуры материалов при термическом и водородном воздействии.

Практическая значимость работы состоит в разработке программно-аппаратного комплекса, экспериментальных стендов и методик для оценки характеристик взаимодействия водорода с функциональными материалами водородной энергетики и конструкционными материалами атомной отрасли и их внедрении в научно-образовательный процесс. Конкретные практические результаты представлены ниже:

1. Разработан программно-аппаратный комплекс для изучения взаимодействия водорода с широким классом материалов.

2. На разработанном комплексе реализованы и апробированы методики по определению характеристик взаимодействия водорода с функциональными и конструкционными материалами.

3. Получены новые композиты на основе гидрида магния с добавлением углеродных нанотрубок, металлоорганических каркасных структур, наноразмерных порошков никеля и алюминия для хранения водорода с высокой сорбционной емкостью в сочетании с пониженными значениями энергий активации гидрирования и дегидрирования.

4. Разработаны методические рекомендации по нанесению водородостойких покрытий хрома на сварные соединения циркониевого сплава Э110, сформированные методами контактно-стыковой и лазерной сварки.

5. Разработанные программно-аппаратные комплексы, экспериментальные методики и результаты диссертационного исследования используются в Томском политехническом университете в отделении экспериментальной физики и на Исследовательском ядерном реакторе при изучении взаимодействия водорода с конструкционными и функциональными материалами.

6. Результаты диссертационного исследования используются в ООО «ЦВЭ» (г. Москва) при разработке металлгидридных систем хранения водорода (акт внедрения № исх 05/25-025 от 28.05.2025 г.).

7. Разработанные методики и результаты диссертационного исследования используются в АО «НИИЭФА» (г. Санкт-Петербург) при изучении процессов сорбции и десорбции водорода металлгидридными пленками для разработки пленочного аккумулятора водорода (акт внедрения № 222-4/7976-ВК от 28.05.2025 г.).

Работа выполнена при поддержке ряда государственных фондов и программ: Российский научный фонд (проекты № 22-29-01280 «Разработка научно-технических основ проектирования металлгидридных систем хранения водорода с применением методов цифрового моделирования и 3D прототипирования» и № 19-79-10116 «Разработка научно-технических основ формирования покрытий хрома на циркониевом сплаве Э110, включая сварные соединения, для изготовления устойчивых к аварийным ситуациям компонентов активной зоны ядерных реакторов»), Государственное задание «Наука» (проекты № FSWW-2023-0005 по теме: «Разработка и применение радиоизотопных источников для анализа функционально-градиентных материалов водородной и ядерной энергетики», № FSWW-2021-0017 по теме: «Лаборатория перспективных материалов и обеспечения безопасности водородных энергосистем» и № FSWW-2020-0017 по теме: «Позитронная спектроскопия изменений дефектной структуры в процессе воздействия водорода на новые функциональные материалы»), а также в рамках выполнения работ по соглашениям с Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проекты № Приоритет-2030-НИП/ЭБ-041-1308-2022 «Выделение, очистка, компримирование и хранение водорода», № ВИУ-ОЭФ-66/2019 «Разработка научно-технических основ контроля структурно-фазовых изменений и деградации эксплуатационных свойств

материалов ядерной и водородной энергетики» и № ВИУ-ОЭФ-177/2020 «Формирование и исследование новых функциональных композитов на основе металл-органических каркасов (MOFs), углеродных наноматериалов и гидридообразующих металлов для разработки эффективных материалов-накопителей водорода») и договорам с предприятиями (№14357/429 от 04.10.2019 г., №15861/387 от 13.10.2020 г., №17533/235 от 08.09.2021 г., №17536/176 от 30.08.2022 г. с АО «НИИЭФА им. Д.В. Ефремова» «Формирование металлгидридных плёнок и оценка их сорбционных и десорбционных характеристик по водороду», №23-019 от 01.08.2023 г. с ООО «ЦВЭ» «Синтез и исследование новых металлгидридных сплавов TiFe с частичным замещением на Mn, предназначенных для хранения водорода» и №15861/393 от 05.10.2020 г. с АО «НИИЭФА им. Д.В. Ефремова» «Разработка и изготовление опытного образца автоматизированного комплекса по наводороживанию и десорбции материалов»).

Методология и методы исследования

В ходе выполнения работы использовались различные методы формирования новых композитов на основе металлгидридов и наноматериалов, включая метод механического синтеза в планетарной шаровой мельнице; применялись методы улучшения свойств конструкционных материалов нанесением защитных покрытий. Изучение взаимодействия водорода с материалами выполнялось с использованием современной методологии в области физики конденсированного состояния, включающей методы определения зависимости количества сорбированного/десорбированного водорода от времени, скорости сорбции/десорбции и коэффициента диффузии водорода, состояния и энергии связи водорода, максимальной емкости и циклической стабильности.

Изучение морфологии, структурно-фазовых превращений, дефектной структуры материалов выполнялось с применением методов сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, электрон-позитронной аннигиляции. Уточнение особенностей структурно-фазовых превращений и эволюции дефектной структуры в системах металл-водород при термическом и водородном воздействии осуществлялось *in situ* методами рентгеноструктурного анализа с применением синхротронного излучения и методами позитронной спектроскопии.

Элементный и химический состав на поверхности изучаемых материалов определялся методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и оптической эмиссионной спектроскопии плазмы тлеющего разряда. Определение концентрации водорода выполнялось с применением стандартного анализатора водорода методом плавления в среде инертного газа. Теоретические исследования взаимодействия водорода с изучаемыми материалами проводились из первых принципов с использованием псевдопотенциала и теории функционала плотности в программном пакете ABINIT.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Комплекс разработанных и апробированных для широкого класса материалов программно-аппаратных средств и методик изучения процессов сорбции/десорбции, диффузии и термостимулированной десорбции водорода обеспечивают оценку эффективности модифицирования гидридообразующих материалов через определение и сравнительный анализ кинетических (зависимость количества сорбированного/десорбированного водорода от времени, скорости сорбции/десорбции и их температурной зависимости) и термодинамических (состояния и энергии связи водорода, максимальной емкости и циклической стабильности) характеристик процессов взаимодействия водорода с материалами.

2. Формирование методом механохимического синтеза в шаровой планетарной мельнице композитов со структурой типа «ядро-оболочка» на основе гидрида магния и материалов-модификаторов, а именно одностенных углеродных нанотрубок, металлоорганических каркасов MIL-101(Cr) и наноразмерных порошков алюминия и никеля, синтезированных методом электрического взрыва проводников, приводит к снижению энергии связи водорода до 36% и энергии активации процессов сорбции и

десорбции водорода до 40% для композитов по сравнению с гидридом магния, что обусловлено увеличением удельной площади их поверхности и значительным ослаблением связи водорода с магнием в присутствии на поверхности атомов каталитических добавок.

3. Сформированные композиты со структурой типа «ядро-оболочка» на основе гидрида магния, одностенных углеродных нанотрубок, металлоорганических каркасов MIL-101(Cr) и наноразмерных порошков алюминия и никеля, синтезированных методом электрического взрыва проводников, характеризуются улучшенной циклической стабильностью за счет ингибирования агломерации частиц композита в процессах сорбции и десорбции водорода, а также проявляют эффект низкотемпературного (100-150 °C) выхода водорода (ниже температуры диссоциации гидрида магния), обусловленный десорбцией водорода из дефектной структуры, сформированной в процессе механохимического синтеза композитов.

4. Нанесение защитных хромовых покрытий на поверхность циркониевого сплава Э110 методом магнетронного распыления с охлаждаемой мишенью приводит к снижению скорости сорбции водорода сплавом в 1,5-2 раза в диапазоне температур от 360 до 900 °C за счет барьерных свойств покрытия, обусловленных низкой проницаемостью водорода через хромовое покрытие, а также накоплением водорода в дефектах вблизи границы раздела «хром-цирконий», на самой границе и на поверхности хромового покрытия, так как для них энергия связи водорода в 1,5-2 раза выше, чем для твердого раствора водорода в цирконии.

5. Повышение устойчивости к водородному охрупчиванию сварных соединений циркониевого сплава Э110, сформированных лазерной и контактной стыковой сваркой, за счет нанесения на их поверхность защитных хромовых покрытий обусловлено снижением скорости сорбции водорода в диапазоне температур от 360 до 900 °C, уменьшением концентрации поперечно ориентированных гидридов, существенным снижением длины гидридов и ингибированием процесса формирования гидридного обода.

Апробация работы

Отдельные части работы представлялись на следующих мероприятиях: 12th China-Russia Symposium, Kunming, China, 2013; The 9th International Forum on Strategic Technology (IFOST 2014), Chittagong, Bangladesh, 2014; The 14th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Salford, Great Britain, 2014; 17th International Conference on Positron Annihilation, Wuhan, China, 2015; 42th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San-Diego, USA, 2015; 10ая Международная школа молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова «Взаимодействие водорода с конструкционными материалами», Москва, 2015; The 15th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2016), Interlaken, Switzerland 2016; Всероссийская научная конференция молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации», НГТУ, Новосибирск, 2016; Международная конференция студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, 2017; XXV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам, Москва, 2018; XLVIII Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва, 2018; Всероссийская научно-практическая конференция «Водород. Технологии. Будущее», Томск, 2020; X Школа-конференция молодых атомщиков Сибири, Томск, 2020; Всероссийская научно-практическая конференция «Водород. Технологии. Будущее», Томск, 2021; Международная конференция «Synchrotron and Free electron laser Radiation: generation and application», Новосибирск, 2022; 15-ая Международная школа молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова "Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами" (IHISM22), Окуловка, 2022; VII Всероссийская конференция «Теплофизика и физическая гидродинамика» (ТФГ2022) и научная молодёжная школа «Теплофизика и физическая гидродинамика: современные вызовы» (ТФГСВ2022), Сочи, 2022; III Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Водород. Технологии. Будущее», Казань, 2022; IV

Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Водород. Технологии. Будущее», Новосибирск, 2023; VIII Всероссийская конференция «Теплофизика и физическая гидродинамика» (ТФГ2023) и научная молодёжная школа «Теплофизика и физическая гидродинамика: современные вызовы» (ТФГСВ2023), Махачкала, 2023; III Международная конференция «Коррозия и новые материалы в нефтегазовой промышленности», Санкт-Петербург, 2023; Научная конференция-школа «Искусственный интеллект в химии и материаловедении» «Artificial Intelligence in Chemistry and Materials Science», Москва, 2023; Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Водород. Технологии. Будущее», Пермь, 2024; IX Всероссийская научная конференция с элементами школы молодых ученых «Теплофизика и физическая гидродинамика» (ТФГ2024), Сочи, 2024; IV Международная конференция «Коррозия и новые материалы в нефтегазовой промышленности», Санкт-Петербург, 2024; 17-ое международное совещание "Фундаментальные и прикладные проблемы твердотельной ионизации", Черноголовка, 2024; Одиннадцатая Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Черноголовка, 2024; Научная конференция с международным участием и третья Молодежная школа "Водородные энерготехнологии с использованием металлгидридов", Черноголовка, 2024; The 2024 International Conference on the Cooperation and Integration of Industry, Education, Research and Application (Harbin)-Low Carbon Energy and Energy Storage, Харбин, Китай, 2024; III Международная конференция «Методы синхротронного излучения для исследования катализаторов и функциональных материалов», Томск, 2024.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается корректностью постановки решаемых задач и их физической обоснованностью, использованием современных методов и методик исследований, большим объемом экспериментальных данных и их статистической обработкой, сопоставлением установленных в работе закономерностей с фактами, полученными другими исследователями. Сформулированные в диссертационной работе научные положения и выводы основаны на теоретических и экспериментальных данных, полученных в результате систематических исследований большого количества образцов. Научная обоснованность положений и выводов диссертационной работы и достоверность экспериментальных данных подтверждается согласованностью результатов, полученных разными современными методами, в том числе: волюметрическим определением количества сорбированного/десорбированного водорода, термостимулированной десорбции, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, в том числе *in situ* с применением синхротронного излучения, электрон-позитронной аннигиляции, спектроскопии плазмы тлеющего разряда. Достоверность полученных результатов подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных на большом количестве образцов, сопоставлением полученных результатов исследований с теоретическими и экспериментальными работами, опубликованными в отечественной и зарубежной литературе. В период выполнения работы, полученные результаты докладывались, обсуждались и получили признание на российских и международных конференциях.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии в определении направлений исследования, разработке программно-аппаратного комплекса, экспериментальных стендов по изучению процессов взаимодействия водорода с материалами, планировании и проведении экспериментов, анализе и интерпретации теоретических и экспериментальных данных, обобщении результатов и написании статей. Под руководством автора по теме данной работы подготовлены и защищены 2 диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния, 9 магистерских диссертаций, 17 выпускных квалификационных работ бакалавров. В настоящее время автор является научным руководителем 5 аспирантов и 9 студентов.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертационной работы опубликовано 56 работ, из них 5 рецензируемых публикаций в изданиях, рекомендованных ВАК, 37 публикаций в изданиях, индексируемых базами данных Scopus или Web of Science (в том числе 29 статей первого и второго квартилей, определяемых по SJR Scopus, а также опубликовано 5 обзоров по теме диссертации), 14 публикаций в сборниках трудов конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 229 страницах основного текста, состоит из введения, шести глав, основных выводов, заключения, списка использованных источников и литературы, четырех приложений; работа содержит 109 рисунков, 19 таблиц; список литературы состоит из 274 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель и задачи работы, представлены основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе рассмотрены основные вопросы, касающиеся взаимодействия водорода с материалами, процессов сорбции, диффузии, десорбции водорода. Приведено описание волюметрического способа определения количества газа в материалах. Рассмотрены различные подходы к улучшению характеристик накопления водорода в композитах на основе гидрида магния. Описаны механизмы водородного охрупчивания циркониевых сплавов. Представлены различные способы повышения устойчивости к водороду циркониевых сплавов. Проведённый анализ литературы даёт основание утверждать, что предложенные в работе подходы по созданию композитов на основе гидрида магния с материалами-модификаторами, а также нанесению защитных хромовых покрытий на поверхность циркониевого сплава Э110 и его сварных соединений, сформированных методами лазерной и контактно-стыковой сварки, являются уникальными и перспективными для разработки конструкционных и функциональных гидридообразующих материалов, устойчивых к длительным циклическим нагрузкам, проникновению водорода и водородному охрупчиванию.

Во второй главе описаны разработанные программно-аппаратный комплекс, экспериментальные стенды и методики для изучения характеристик взаимодействия водорода с материалами, а также материалы и методы теоретических и экспериментальных исследований. Программно-аппаратный комплекс Gas Reaction Automated Machine с максимальным рабочим давлением 50 атм. (GRAM50) выполнен в виде взаимоувязанного набора оборудования, представленного на рисунке 1, позволяющего выполнять определение сорбционных и десорбционных характеристик по водороду различных материалов. Кроме того, благодаря использованию специально разработанных экспериментальных стендов и реакционных камер возможно проводить исследования процессов термостимулированной десорбции и диффузии водорода.



Рисунок 1 – Состав комплекса GRAM50

Газовый тракт комплекса используется для управления процессами подачи газов и вакуумной откачки в реакционной камере. Набор калиброванных резервуаров разного объема позволяет запастись необходимым количеством газа в системе при экспериментах, с высокой точностью подготавливать заданный объем газа, смешивать различные газы в заданных пропорциях. Совместно с дроссельными клапанами, настроенными на разную величину диаметра условного прохода, обеспечивается требуемая скорость и точность напуска газа в камеру. Принцип работы комплекса состоит в том, что перед подачей газа непосредственно в реакционную камеру он напускается в калиброванный резервуар где определяются его термодинамические параметры, а также рассчитывается молярное количество газа. Далее газ напускается в реакционную камеру, измерение температуры в процессе эксперимента осуществляется термопарой, установленной внутри реакционной камеры в непосредственной близости от образца, и одним из датчиков давления. Используется тот датчик, максимальное рабочее давление которого находится ближе всего к максимальному давлению в экспериментах. Это позволяет повысить точность измерения количества водорода в каждом конкретном эксперименте. Для проведения экспериментальных исследований взаимодействия водорода с материалами разработана специализированная реакционная камера.

В GRAM50 реализованы режимы работы откачка, напуск, РСІ-сорбция, РСІ-десорбция (pressure-composition isotherms – изотермы давления-состава), диффузия и ТДС (термодесорбционная спектроскопия). При работе в режиме «Напуск» в камеру с образцом напускается водород с заданным давлением при определенной температуре. Образец выдерживается в водороде необходимое время. С заданной периодичностью количество поглощенного водорода записываются на компьютер. Данный режим используется для изучения кинетики сорбции водорода и для подготовки образцов с заранее заданными концентрациями. По полученным данным определяя температурную зависимость скорости сорбции водорода вычисляются значения энергии активации процесса сорбции водорода материалом. Сравнивая значения энергии активации для материала до и после модификации поверхности определяется эффективность этой модификации. Так, для сварных соединений циркониевого сплава Э110, сформированных методом контактно-стыковой сварки, формирование хромового защитного покрытия приводит к росту энергии активации сорбции водорода с 84 до 91 кДж/моль.

Расчет энергий активации процессов сорбции и десорбции водорода гидридообразующими материалами-накопителями водорода, в частности композитами на основе гидроксида магния, реализуется по методу Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова (ЖМАК), описывающего процесс фазового перехода при постоянной температуре. Уравнение ЖМАК, основанное на механизме «зародышеобразования и роста», позволяет

описать кинетику гидрирования/дегидрирования магния/гидрида магния. Так, для гидрида магния значение энергии активации десорбции водорода составляет 140 кДж/моль, а для сорбции водорода – 96 кДж/моль. В случае же композита $\text{MgH}_2\text{--MIL-101(Cr)}$ эти значения составляют 98 кДж/моль (снижение на 30%) и 54 кДж/моль (снижение на 44%), соответственно.

Режимы «РСИ-сорбция» и «РСИ-десорбция» состоят в построении зависимости максимального количества сорбированного или десорбированного водорода от давления в камере при постоянной температуре. При использовании указанных режимов определяется характер реакций сорбции и десорбции водорода, а также их гистерезис. На основании полученных данных варьируя температуру эксперимента определяются значения энтальпии реакций. На рисунке 2 представлены кривые РСИ для LaNi_5 , который является хорошо изученным материалом-накопителем водорода, сорбирует водород при комнатной температуре с образованием гидрида LaNi_5H_6 и используется при калибровке установок для исследования процессов сорбции и десорбции водорода.

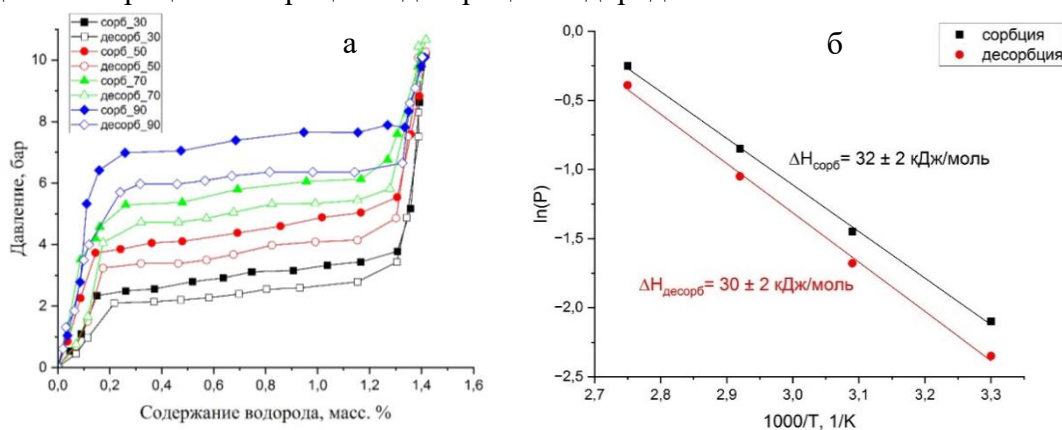


Рисунок 2 – Изотермы сорбции-десорбции водорода (а) и графики Вант-Гоффа для LaNi_5 (б) со значениями энтальпии реакций

Полученные результаты, представленные на рисунке, согласуются с результатами других авторов. Кроме того, значения энтальпии реакции, рассчитанные по полученным кривым РСИ, находятся в хорошем согласии с литературными данными, что свидетельствует о корректности получаемых результатов. А в случае частичного замещения железа на марганец в сплаве TiFe происходит снижение значений энтальпии сорбции с 41 кДж/моль до 30 кДж/моль (снижение на 27%), а для десорбции энтальпия снижается со значения 30 кДж/моль до 27 кДж/моль (снижение на 10%).

При разработке металлгидридных композитов для хранения водорода важной характеристикой их взаимодействия с водородом является циклическая стабильность в процессах сорбции и десорбции водорода. Многократные последовательные повторения режимов «Напуск» и «Откачка» позволяют определять циклическую стабильность материалов. Установлено, что емкость материала-накопителя водорода на основе магния/гидрида магния начинает снижаться уже на 5 цикле сорбции/десорбции водорода, и на 10 цикле падение емкости достигает 6%. В то время как для композита $\text{MgH}_2\text{--MIL-101(Cr)}$ не наблюдается снижение емкости за 10 циклов.

Применение термодесорбционной спектроскопии с задаваемой скоростью нагрева позволяет изучить выход водорода из материала при нагреве, а также по полученным данным рассчитать энергию активации десорбции водорода в материале методом Киссинджера. Для этого строятся графики зависимости $\ln(\beta/T^2)$ от $1/T$, где β – скорость нагрева, T – температура максимума десорбции. Далее по полученной зависимости рассчитываются значения энергии активации десорбции водорода в материале. Так, для гидрида магния это значение составляет 189 кДж/моль, для композита $\text{MgH}_2\text{--MIL-101(Cr)}$ – 120 кДж/моль (снижение составляет 36,5%).

Для изучения в широком диапазоне температур и давлений процессов проницаемости и диффузии водорода в гидридообразующих материалах разработан экспериментальный стенд для испытания на водородопроницаемость. Суть метода заключается в том, что специально подготовленный образец толщиной обычно 100 мкм из исследуемого материала помещается в вакуумную установку таким образом, что делит объём на 2 части. Далее стенд вакуумируется и нагревается до температуры эксперимента. Затем на входную сторону мембраны подаётся определённое давление водорода, при этом на выходной стороне с помощью датчиков давления и масс-спектрометра определяется поток водорода, прошедшего сквозь образец.

Так, при анализе диффузионной кривой для циркониевого сплава Э110 при температуре 550 °С выделяются несколько точек, связанных с изменением характера диффузии водорода (рисунок 3).

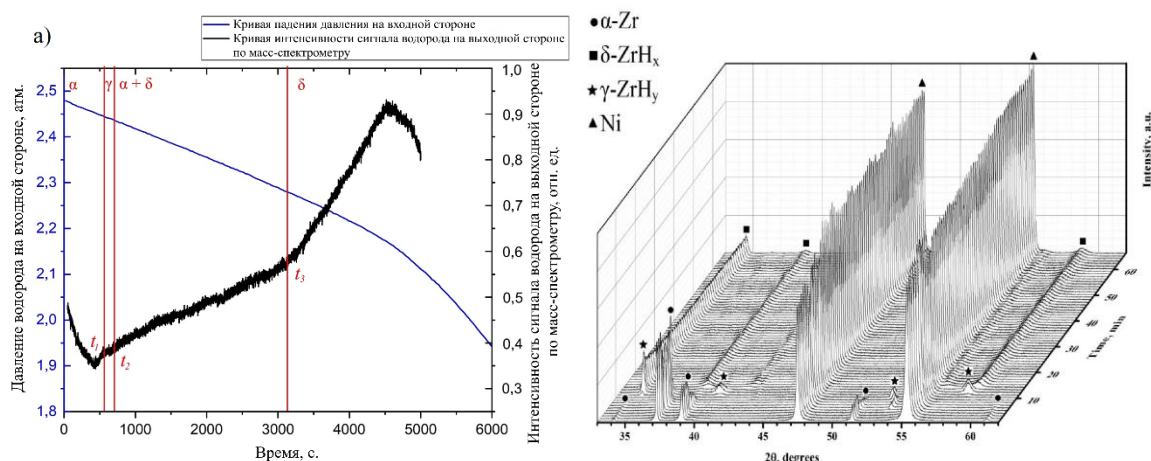


Рисунок 3 – Кривая проницаемости водорода в циркониевом сплаве Э110 (а) и соответствующие фазовые переходы в системе Zr-H при температуре 550 °С (б)

Точка t_1 связана с началом превращения α -фазы циркония в метастабильную γ -фазу. Точка t_2 связана с началом диффузии в $\alpha+\delta$ -фазе циркония. И точка t_3 соответствует полному переходу α -фазы в δ -фазу. Характерные точки на кривой проницаемости коррелируют с особенностями фазовых переходов, определенными путем применения синхротронного излучения для дифракции при наводороживании циркониевого сплава Э110 из газовой среды, а рассчитанные значения коэффициентов диффузии – с литературными данными. При этом, формирование хромового покрытия на поверхности циркониевого сплава Э110 приводит к увеличению в 2,5 раза времени установления половины потока диффузии водорода, что свидетельствует об эффективности применения хромовых покрытий для повышения водородостойкости циркониевых сплавов.

Таким образом, применяя режимы откачка, напуск, РСІ-сорбция, РСІ-десорбция, диффузия и ТДС возможно оценивать влияние модифицирования материалов на их взаимодействие с водородом, в том числе без извлечения образцов на воздух – в одном исследовательском цикле.

В третьей главе описано применение разработанного комплекса, экспериментальных стендов и методик для формирования композитов, и изучения влияния состояния их поверхности на взаимодействие с водородом. Синтез композитов проводился в шаровой планетарной мельнице АГО-2, гидрид магния смешивался совместно с одностенными углеродными нанотрубками, МОКС-метало-органическими каркасными структурами MIL-101(Cr), а также наноразмерными порошками алюминия и никеля, полученными методом электрического взрыва проводников. Для изучения их структуры и свойств помимо разработанных методик по наводороживанию использовались такие методики как определение удельной площади поверхности, рентгеновская дифрактометрия, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия.

На рисунке 4 приведены СЭМ изображения механически активированного порошка Mg, измельченного в шаровой мельнице порошка гидрида магния, а также разработанных композитов на основе гидрида магния с соответствующими гистограммами распределения частиц по размерам и картами распределения элементов.

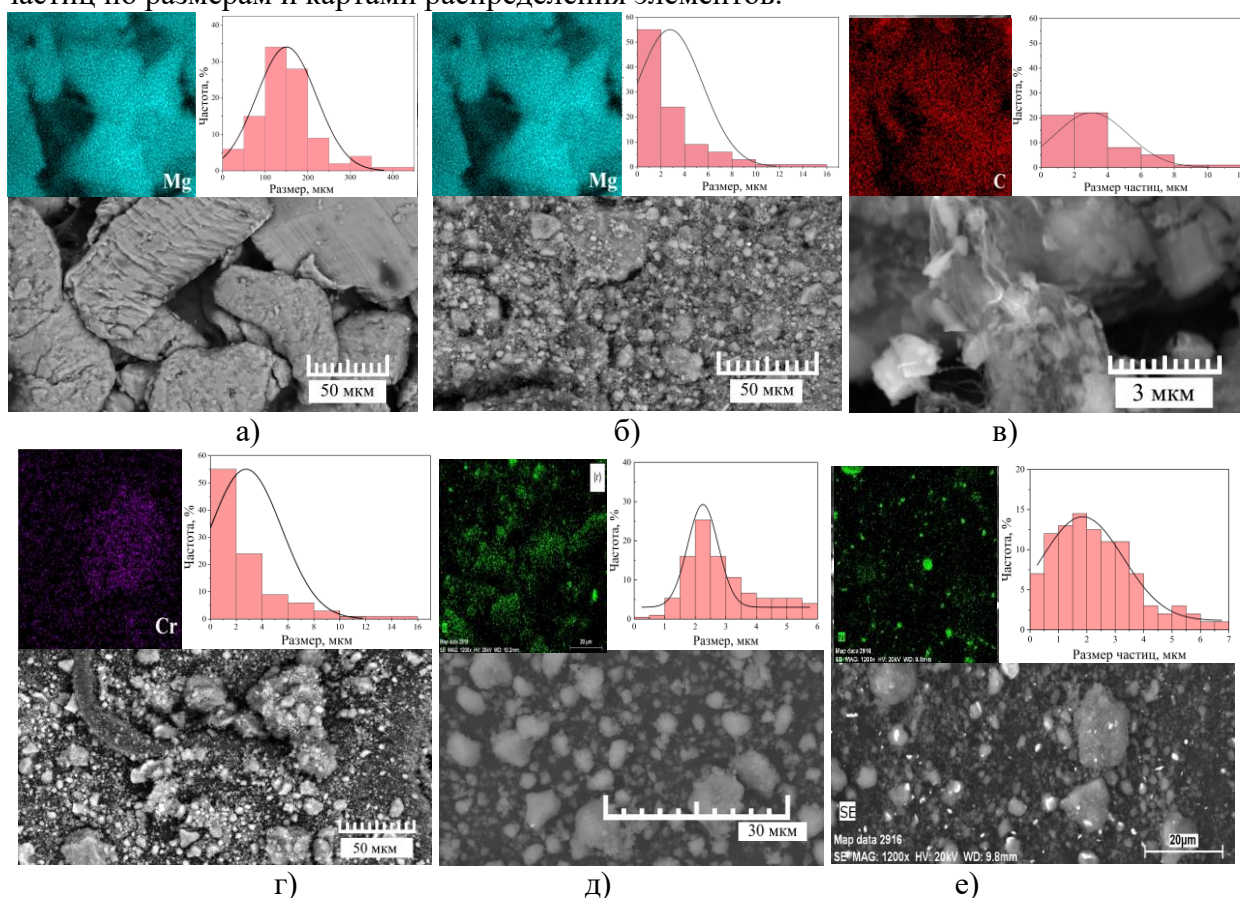


Рисунок 4 – СЭМ изображения Mg (а), MgH_2 (б) и композитов MgH_2 –ОУНТ (в), MgH_2 –MIL-101 (г), MgH_2 –наноAl (д), MgH_2 –наноNi (е) с соответствующими гистограммами распределения частиц по размерам и картами распределения элементов

Порошок измельченного магния состоит из плоских частиц неправильной геометрической формы, средний размер частиц составляет 150 ± 50 мкм. Измельчение гидрида магния привело к уменьшению размера частиц до 4 ± 2 мкм. Композит на основе гидрида магния и одностенных углеродных нанотрубок представляет собой частицы со средним размером 3 ± 1 мкм. При этом углеродные нанотрубки распределяются по поверхности частиц гидрида магния, что видно по приведенным картам распределения элементов. Композит на основе МОКС характеризуется средним размером частиц 3 ± 1 мкм. По картам распределения элементов можно судить о том, что наноразмерные частицы хрома и его оксиды покрывают частицы гидрида магния. Формируется особая морфология со структурой типа «ядро-оболочка», в которой ядром выступают частицы гидрида магния, а оболочкой – наноразмерные частицы хрома и его оксиды. Подобная морфология характеризует и композиты на основе нанопорошков алюминия и никеля, для которых средний размер частиц составляет 2 ± 1 мкм.

ПЭМ-микрофотографии (рисунок 5) для гидрида магния продемонстрировали наличие двух фаз – основной фазы гидрида и небольшого количества металлической фазы магния. Для композита с нанотрубками большинство частиц представляют собой гидрид магния с небольшими участками фазы магния. Хотя основная часть пучков и отдельных нанотрубок лежит на поверхности частиц гидрида магния, наблюдается и значительное количество частиц гидрида с отдельными нанотрубками, внедренными в поверхность.

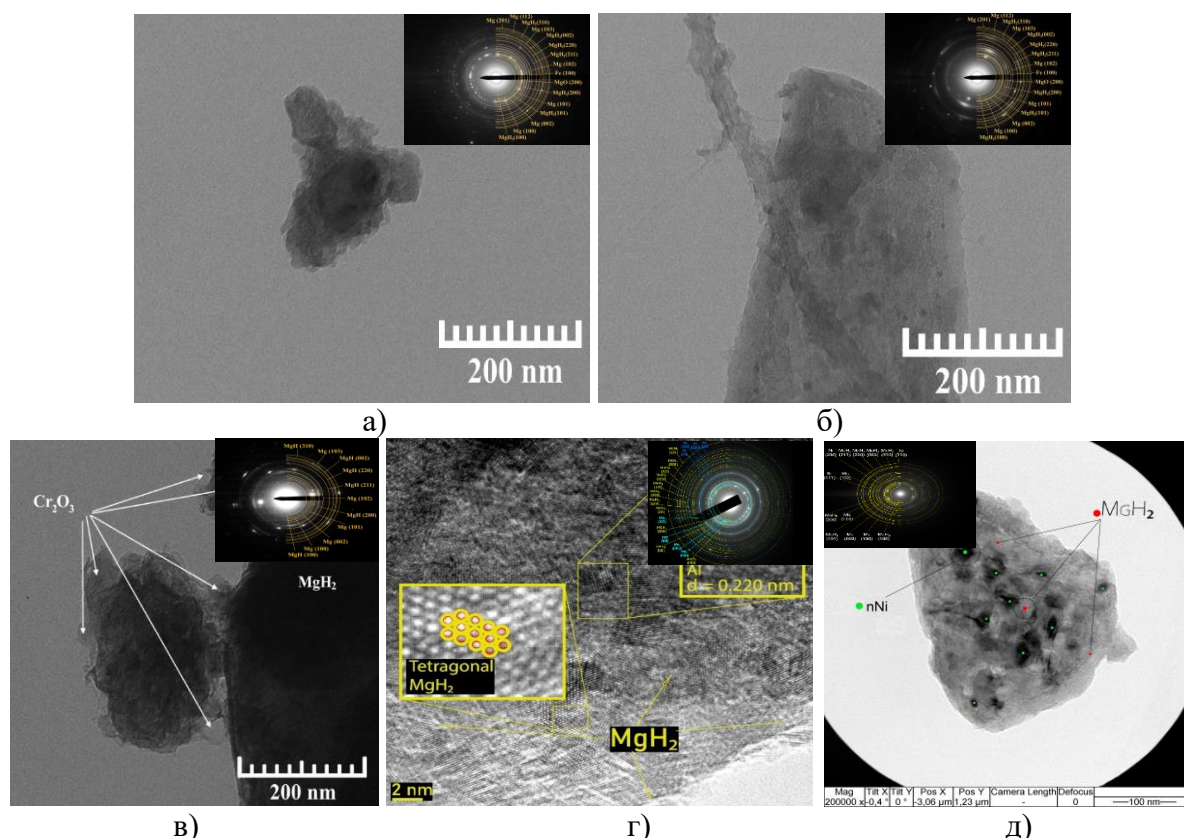


Рисунок 5 – ПЭМ-микрофотографии и электронограммы MgH_2 (а), композита MgH_2 –ОУНТ (б), MgH_2 –MIL-101(Cr) (в), MgH_2 –наноAl (г), MgH_2 –наноNi (д)

На ПЭМ-микрофотографиях композита с МОКС видно, что наноразмерные кластеры хрома и его оксидов окружают частицу MgH_2 . Композит с нанопорошком алюминия представляет собой частицы гидрида магния с внедренными в их поверхность частицами алюминия. ПЭМ изображение композита с нанопорошком никеля наглядно демонстрирует наличие наноразмерных частиц никеля, распределенных на поверхности частиц гидрида магния. Таким образом подтверждается, что структура композитов представляет собой «ядро-оболочку», где наночастицы материалов-добавок и их кластеры формируют оболочку, а частицы гидрида магния служат ядром.

Анализ представленных дифрактограмм (рисунок 6) для гидрида не показал присутствия других фаз, кроме магния и гидрида магния. Для всех композитов основной фазой является гидрид магния, также присутствуют рефлексы магния, оксида магния, алюминия и никеля. Важно отметить, что после десорбции водорода композитом с нанопорошком никеля наблюдается формирование интерметаллических соединений с твердым раствором водорода $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0,3}$, содержание данного соединения значительно.

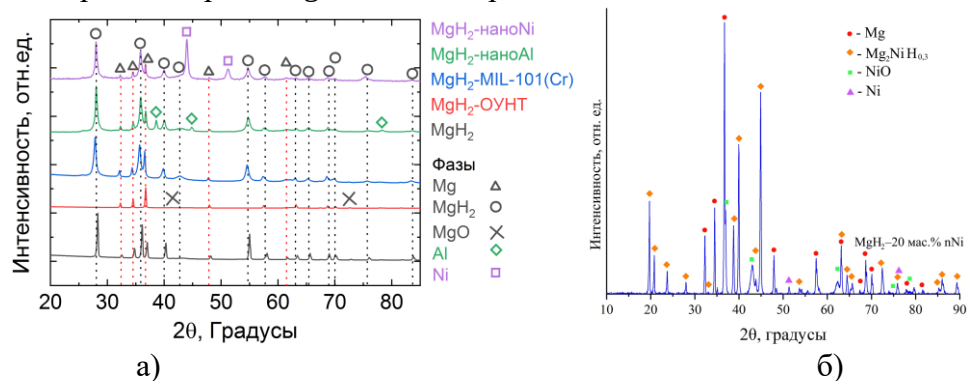


Рисунок 6 – Дифрактограммы изучаемых материалов в исходном состоянии (а), а дифрактограмма композита MgH_2 –наноNi после десорбции водорода (б)

Для оценки температуры выхода водорода и расчета энергии активации десорбции водорода для гидрида магния и синтезированных композитов были получены кривые термостимулированной десорбции для образцов при нагреве с разными скоростями (рисунок 7). Анализируя приведенные кривые термостимулированной десорбции выявлено, что композит с нанотрубками имеет максимум выхода водорода при 408 °С. Композит с МОКС имеет пиковую температуру десорбции водорода 305 °С. Для композита с наноалюминием наибольшее количество водорода выделяется при температуре около 336 °С, а также имеется пик выхода водорода при температуре порядка 150 °С. Из спектров термостимулированной десорбции для композита с наноникелем видно, что добавление nanoNi к порошку MgH_2 позволяет значительно снизить температуру начала выхода водорода. Десорбция водорода из композита характеризуется наличием двух температурных максимумов. При этом первый максимум выхода водорода наблюдается в низкотемпературном диапазоне от 110 до 140 °С, а второй – в высокотемпературном диапазоне от 260 до 320 °С.

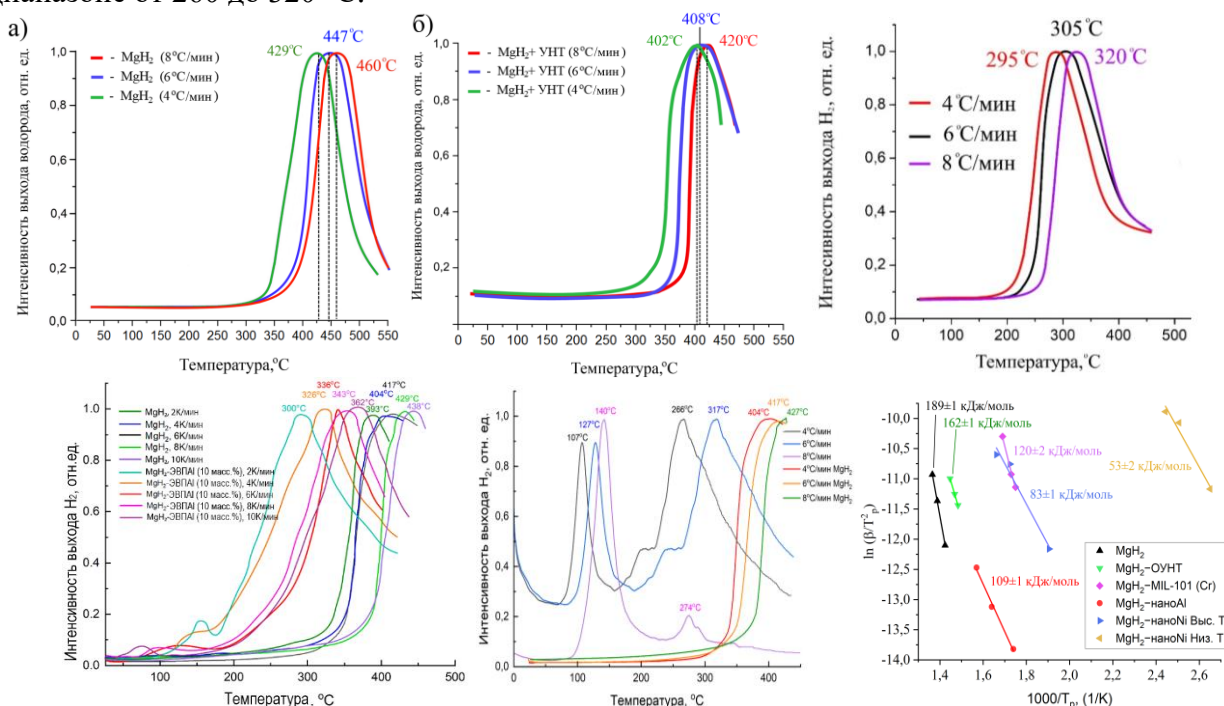


Рисунок 7 – Кривые термостимулированной десорбции при разной скорости нагрева для MgH_2 (а) и композитов MgH_2 –ОУНТ (б), MgH_2 –MIL-101(Cr) (в), MgH_2 –наноAl (г), MgH_2 –наноNi (д) с соответствующими графиками для определения энергии связи водорода для композитов в сравнении с MgH_2 (е)

Для оценки эффективности десорбции водорода из композитов, представленные спектры термостимулированной десорбции были проанализированы с помощью метода Киссинджера. Результаты расчета показали, что энергия активации десорбции водорода в композитах меньше, чем в гидриде магния, значения составляют 189 кДж/моль для MgH_2 , 162 кДж/моль для MgH_2 –ОУНТ, 120 кДж/моль для MgH_2 –MIL-101(Cr), 109 кДж/моль для MgH_2 –наноAl, 53 кДж/моль для MgH_2 –наноNi. Для оценки удельной площади поверхности композитов проведен БЭТ-анализа, который показал, что для всех композитов удельная площадь поверхности увеличивается по сравнению с гидридом магния.

Для изучения особенностей низкотемпературного выхода водорода были проведены *in situ* исследования фазовых переходов в системе композит-водород в процессе термостимулированной десорбции (рисунок 8). Согласно полученным дифрактограммам, отражающим кинетику фазовых переходов при термическом воздействии на гидрид магния и композиты, снижение интенсивности рефлекса гидрида магния начинается при температуре около 280 °С, что свидетельствует о начале разложения фазы гидрида магния.

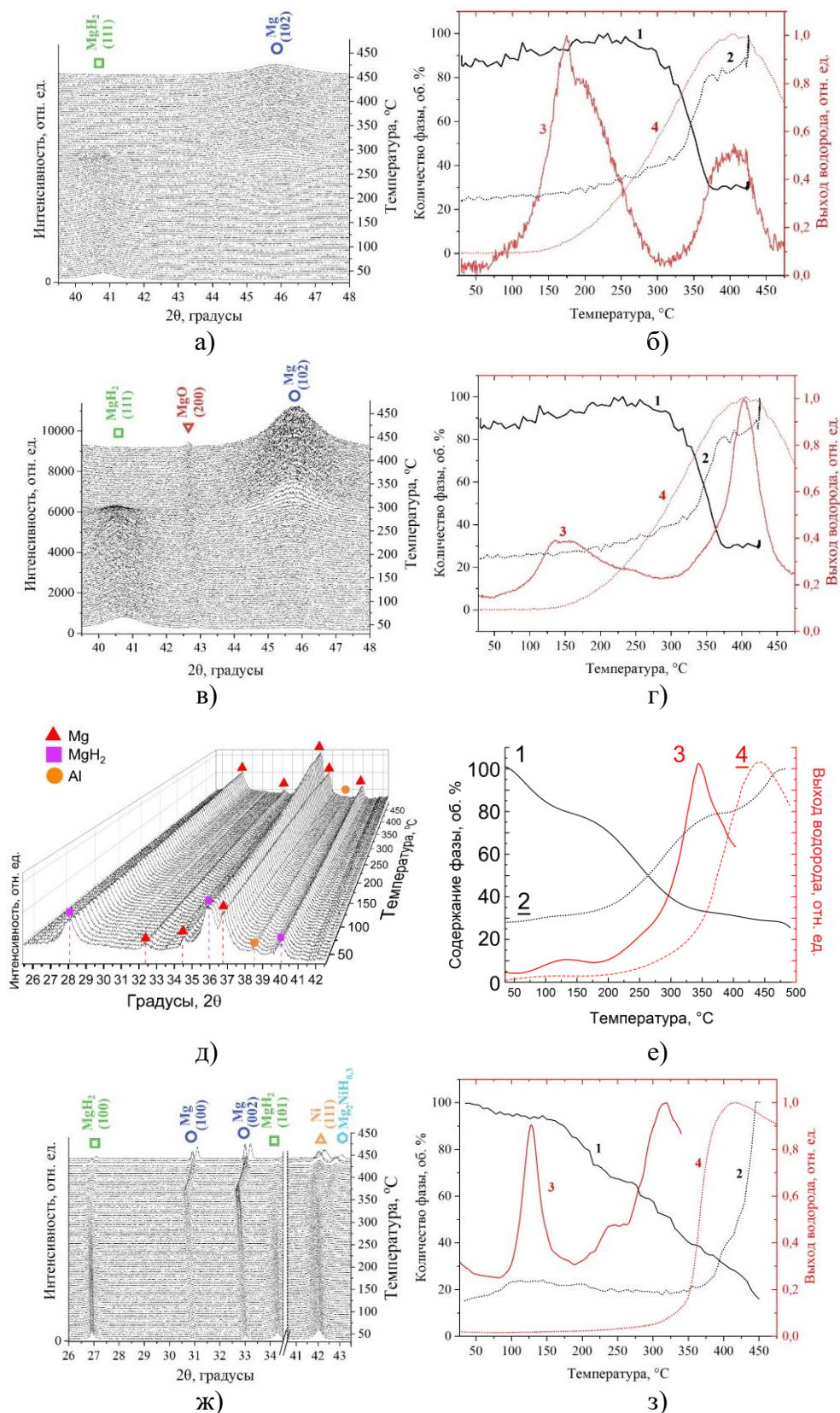


Рисунок 8 – Дифрактограммы, полученные *in situ* методом в процессе нагрева композитов MgH_2 –ОУНТ (а), MgH_2 –MIL-101 (Cr) (в), MgH_2 –наноAl (д), MgH_2 –наноNi (ж) с соответствующими графиками фазового перехода (черная линия) со спектрами термостимулированной десорбции, полученными в атмосфере аргона (красная линия) (б, г, е, з): 1 – фаза MgH_2 ; 2 – фаза Mg; 3 – спектры термостимулированной десорбции водорода из соответствующего композита; 4 – спектры термостимулированной десорбции водорода из гидрида магния

При температуре 380 °С этот рефлекс полностью исчезает. Эти результаты коррелируют с графиком фазового перехода, согласно которому количество фазы гидрида магния уменьшается на 75 % при нагревании от 280 до 380 °С. В этом случае рост фазы магния коррелирует с данными об выделении водорода из гидрида магния, полученными методом термодесорбционной спектрометрии. Для всех композитов наблюдаются два максимума выхода водорода: первый, находящийся в интервале температур 80-300 °С; и второй, находящийся в интервале температур 300-450 °С, что совпадает с максимумом десорбции водорода из исходного гидрида магния. Следует отметить, что первый максимум выхода водорода из композитов находится в области, в которой не происходит разложение гидрида магния. Первый максимум выхода водорода может быть связан с активной диссоциацией дефектов, связанных с водородом, а второй пик сопровождается как диссоциацией дефектов, связанных с водородом, так и интенсивным разложением гидрида магния. Кроме того, показано, что композит с наноникелем характеризуется наличием интерметаллического соединения Mg_2NiH_4 , который вносит существенный вклад в улучшение характеристик взаимодействия гидрида магния с водородом.

Для оценки характеристик процессов сорбции и десорбции водорода композитами в широком диапазоне температур и давлений были получены типичные кривые давление-состав-температура при различных температурах для гидрида магния и синтезированных композитов (рисунок 9).

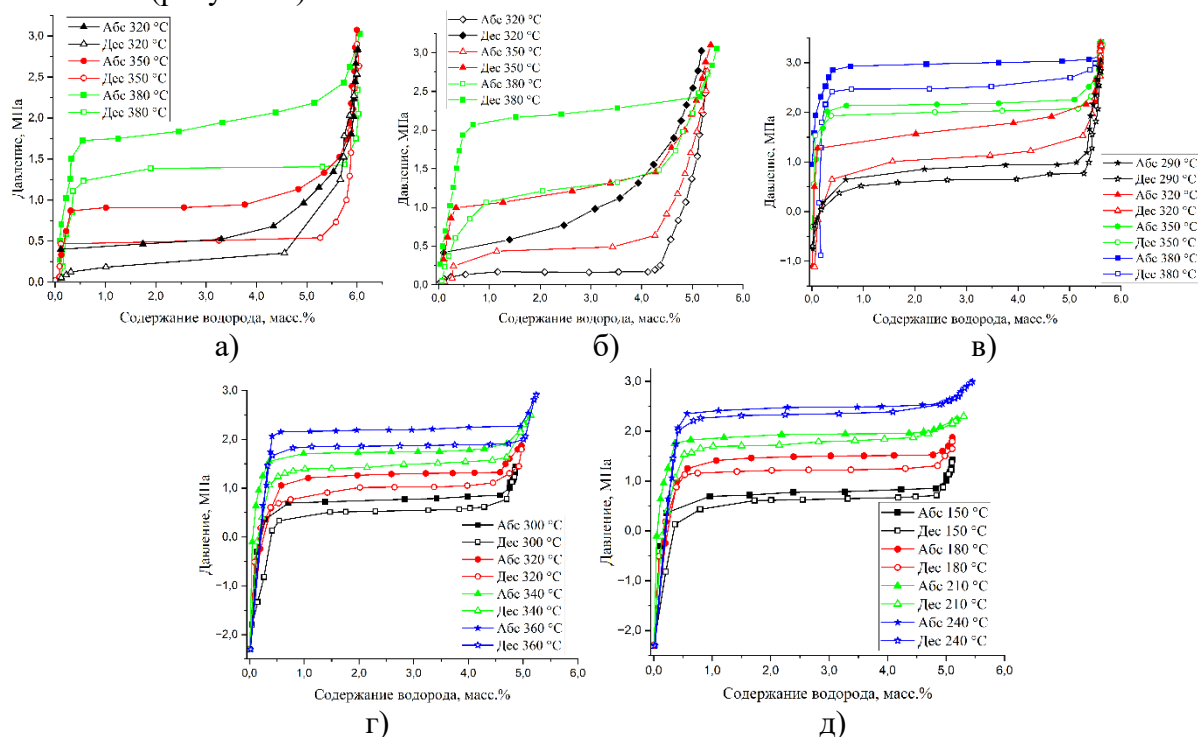
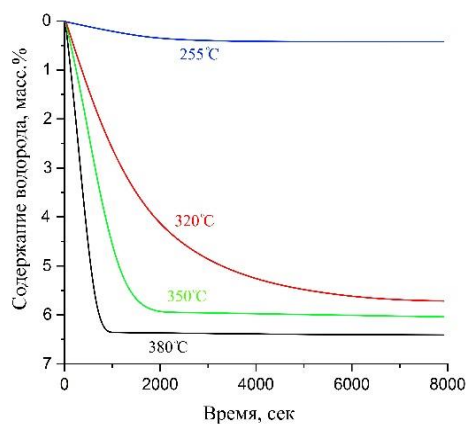
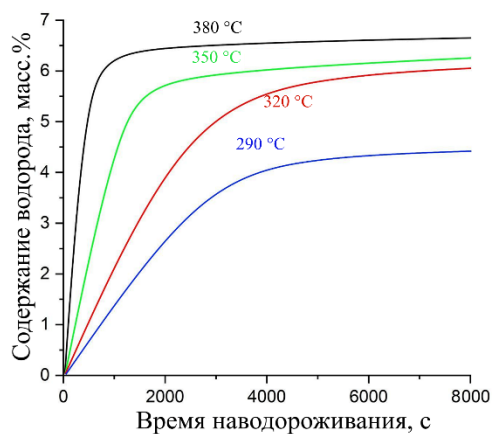


Рисунок 9 – Кривые PCI, полученные при различных температурах для MgH_2 (а) и композитов MgH_2 –ОУНТ (б), MgH_2 –MIL-101 (в), MgH_2 –наноAl (г), MgH_2 –наноNi (д)

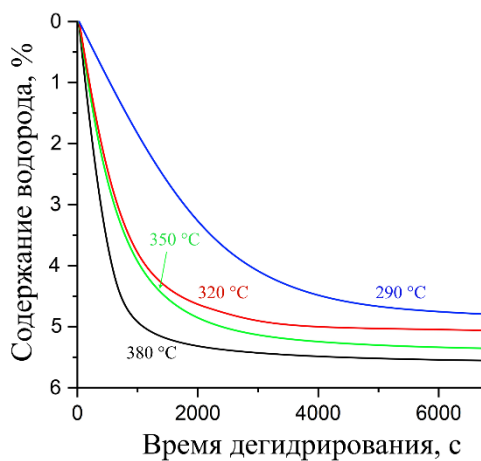
Из представленных результатов видно, что максимально достигнутая емкость поглощения водорода составила 6 масс. % для магния при равновесном давлении плато 0,45 атмосфер и температуре 320 °С. Повышение температуры гидрирования не приводит к существенному изменению в максимальной емкости по водороду для магния. Для композитов повышение температуры гидрирования приводит к незначительному увеличению емкости по водороду. Максимальная концентрация водорода в композитах на 8-15 % меньше, чем для исходного гидрида магния, из-за добавления к нему материалов-модификаторов. На рисунке 10 представлены кривые сорбции и десорбции водорода из гидрида магния и композитов при разных температурах.



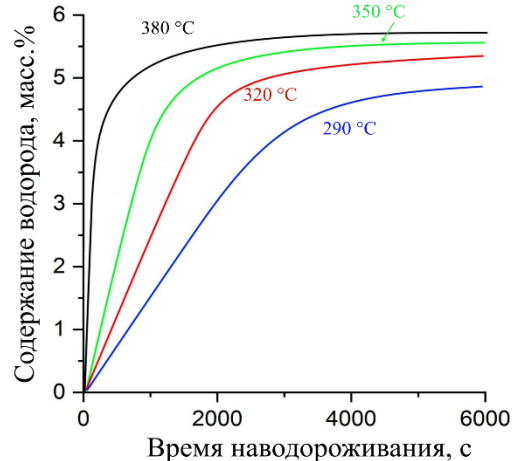
а)



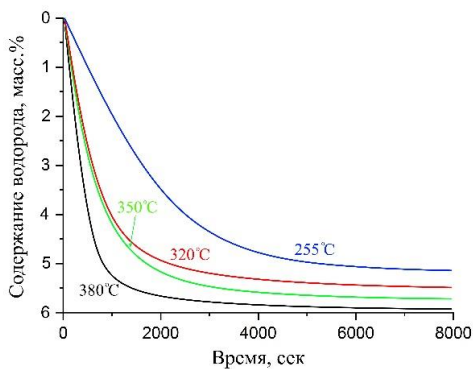
б)



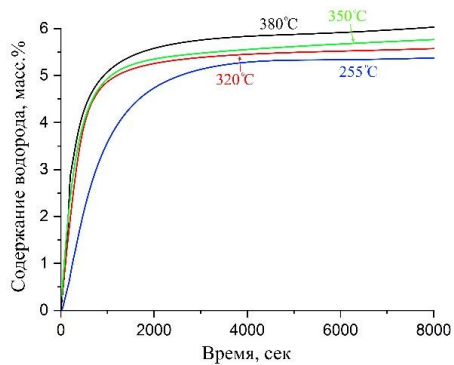
в)



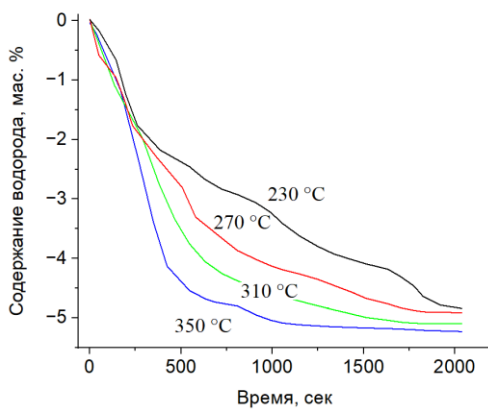
г)



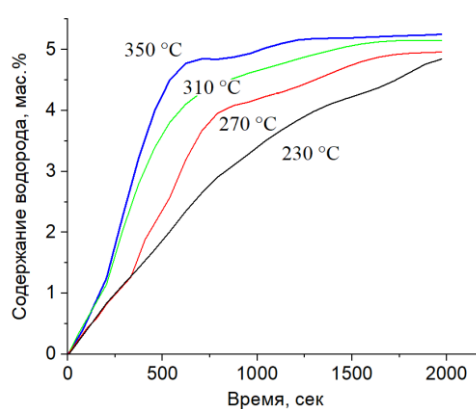
д)



е)



ж)



з)

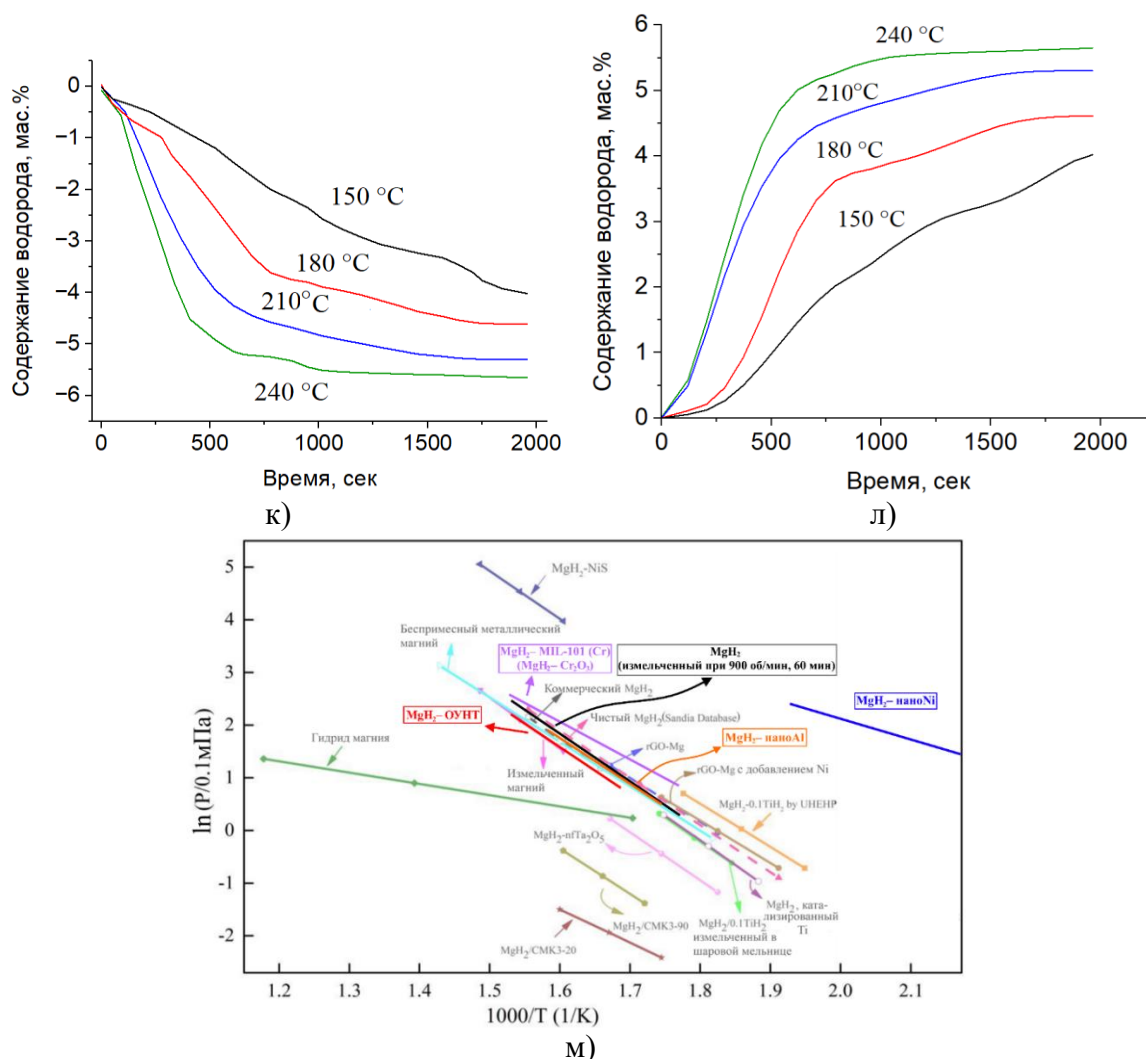


Рисунок 10 – Кривые десорбции и сорбции водорода для магния (а, б), композитов MgH₂–ОУНТ (в, г), MgH₂–MIL-101 (Cr) (д, е), MgH₂–nanoAl (ж, з), MgH₂–nanoNi (к, л), а также сравнение разработанных композитов с композитами других исследователей (м)

Исходя из представленных данных все композиты характеризуются улучшенной кинетикой процессов сорбции и десорбции водорода, а также существенно более низкими значениями энергии активации этих процессов, по сравнению с гидридом магния без модификаторов. Кроме того, добавление материалов-модификаторов к гидриду магния приводит к снижению минимальных значений температуры, при которой всё ещё наблюдается процессы сорбции и десорбции водорода. Для композита с нанотрубками энергия активации десорбции составила 116 кДж/моль, что на 17% ниже значения, полученного для гидрида магния – 140 кДж/моль. Значения энергии активации сорбции водорода для композита составляют 83 кДж/моль, что на 14% ниже значения, полученного для магния – 96 кДж/моль.

Для композита с МОКС при температуре 255 °C происходят интенсивные процессы сорбции и десорбции водорода, в отличие от магния, а энергия активации десорбции составила 98 кДж/моль, что на 30% ниже значения, полученного для гидрида магния. Значения энергии активации сорбции водорода для композита с МОКС составляют 54 кДж/моль, что также значительно ниже, чем для магния. Для композита с nanoAl минимальная температура, при которой происходят интенсивные процессы сорбции и десорбции водорода составляет уже 230 °C, значения энергии активации сорбции и десорбции отличаются более низкими значениями 53 кДж/моль и 56 кДж/моль, соответственно, что в 2,5 раза меньше в сравнении с чистым гидридом магния.

Для композита с наноникелем минимальная температура, при которой происходят интенсивные процессы сорбции и десорбции водорода составляет 150 °С, значение энергии активации сорбции составляет 31 кДж/моль, а десорбции – 33 кДж/моль, что в 4 раза ниже полученного значения для магния. Из сравнительного анализа показано, что полученные результаты хорошо коррелируют с результатами других исследователей, а значение энергии активации десорбции водорода для композита на основе гидроксида магния и наноразмерного никеля, полученного методом электрического взрыва проводников, является наименьшим по сравнению с композитами, разработанными другими исследователями.

Для выявления роли атомов материалов-модификаторов в снижении энергии связи водорода в гидриде магния проведены первопринципные расчеты в которых на поверхность гидроксида магния атомы металлов (Cr, Ni или Al) и кислорода помещались в неэквивалентные положения с одной стороны пленки. Теоретическое исследование структуры гидроксида магния осуществлялось в рамках теории функционала электронной плотности с применением программного пакета ABINIT. Для анализа структурной стабильности систем и десорбционной способности гидроксида магния в этих системах были рассчитаны энергии связи атомов металла и атомов кислорода с поверхностью, энергия связи металл-кислород на поверхности, а также энергия связи атома водорода (рисунок 11 и таблица 1).

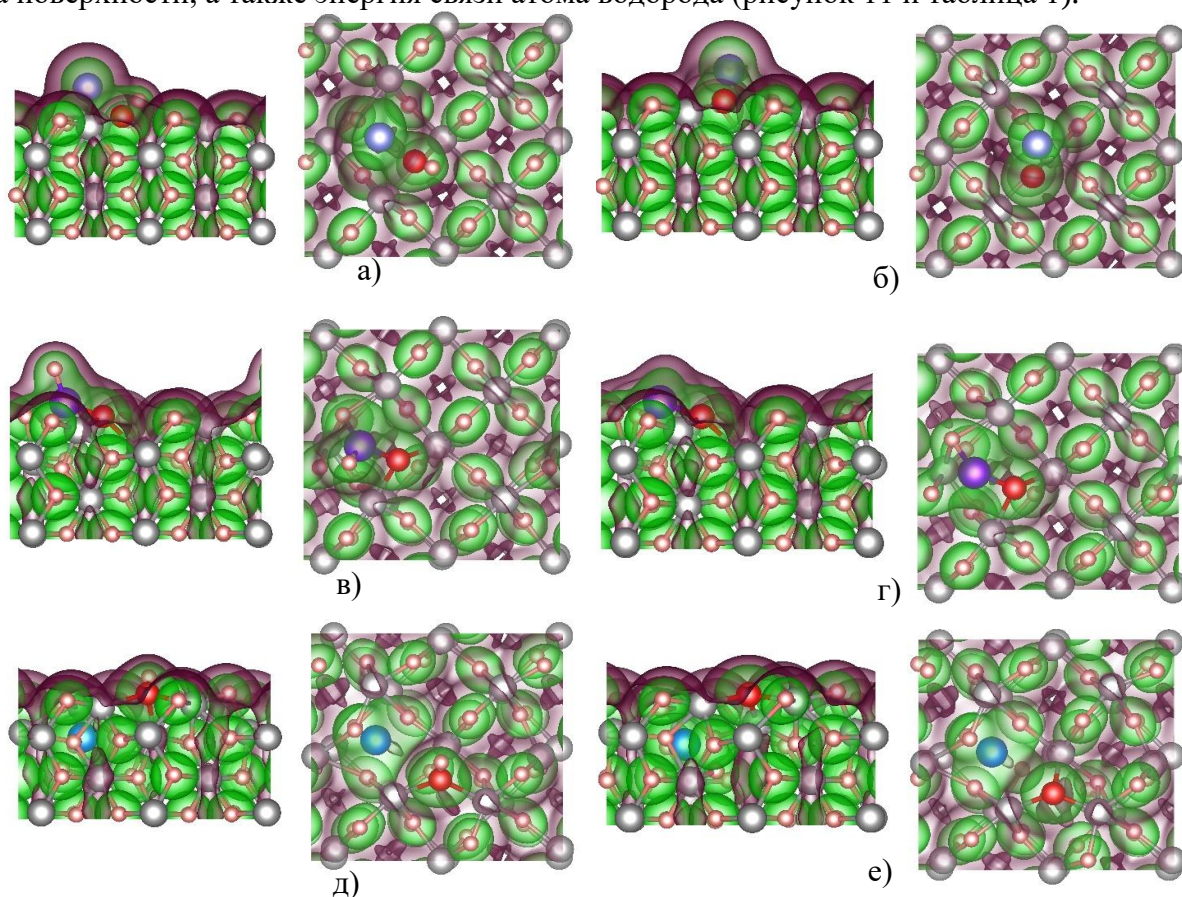


Рисунок 11 – Вид сбоку и сверху на распределение валентной электронной плотности систем $\text{Mg}_{32}\text{H}_{64-z}\text{-Al}^{\text{B(Mg)}}\text{O}^{\text{S(H)}}$ (а, б), $\text{Mg}_{32}\text{H}_{64-z}\text{-Cr}^{\text{B(Mg)}}\text{O}^{\text{S(H)}}$ (в, г), $\text{Mg}_{32}\text{H}_{64-z}\text{-Ni}^{\text{B(Mg)}}\text{O}^{\text{S(H)}}$ (д, е). На рисунках (а, в, д) параметр z равен 0, а на рисунках (б, г, е) – равен 1. Красная и зеленая изоповерхности соответствуют плотности заряда 0,005 и 0,02 электрона/Å³ соответственно. Атомы магния показаны серым цветом, атомы водорода – розовым, атом хрома – фиолетовым, атом никеля – голубым, атом алюминия – сиреневым, атом кислорода – красным.

Таблица 1 – Результат расчетов энергии связи водорода с поверхностью $\text{Mg}_{32}\text{H}_{64}$ в зависимости их расположения относительно адсорбатов и от его типа

Поверхность $\text{Mg}_{32}\text{H}_{64}$	E_{H} , эВ		
	Адсорбат Me		
	Al	Cr	Ni
Чистый $\text{Mg}_{32}\text{H}_{64}$	1,293		
$\text{Mg}_{32}\text{H}_{64}\text{--Me}^{\text{B(Mg)}}$	-0,216	-1,695	0,967
$\text{Mg}_{32}\text{H}_{64}\text{--Me}^{\text{B(Mg)O}^{\text{S(H)}}$	-1,383	0,657	0,505
$\text{Mg}_{32}\text{H}_{64}\text{--MeO}^{\text{T}}$	-2,535	0,127	-2,208

Энергия связи атомов хрома и алюминия с поверхностью в присутствии кислорода отрицательна, а никеля – положительна, что хорошо коррелирует с тем, что только никель образует интерметаллическое соединение с магнием, фазу Mg_2Ni . Показано, что присутствие кислорода на поверхности гидрида магния предотвращает образование крупных кластеров из атомов алюминия, хрома и никеля, что способствует равномерному распределению атомов примесей. В свою очередь формирование на поверхности гидрида магния наноразмерных кластеров хрома/алюминия/никеля приводит к перераспределению электронной плотности и уменьшению до 10 раз энергии связи водорода с поверхностью гидрида магния в присутствии на ней атомов хрома, алюминия, никеля, кислорода. Кроме того, в присутствии атомов этих материалов-модификаторов совместно с кислородом на поверхности гидрида магния наблюдаются отрицательные энергии связи водорода с поверхностью, что приводит к более высокой подвижности атомов водорода вблизи поверхности гидрида магния, что также объясняет экспериментально наблюдаемое существенное снижение энергии связи водорода в разработанных композитах.

Четвертая глава посвящена изучению циклической стабильности и дефектной структуры композитов. При разработке новых металлгидридных композитов для хранения водорода важной характеристикой их взаимодействия с водородом является циклическая стабильность в процессах сорбции и десорбции водорода. Это связано с тем, что при циклировании композитов происходит объемное расширение их кристаллической решетки при сорбции водорода, и сжатие – при десорбции, что приводит к нарушению их структурной стабильности и последующему диспергированию или агломерации. В этой связи, циклическая стабильность разработанных в настоящей работе композитов изучалась при температуре 350 °С и давлении водорода в реакционной камере 30 атм. (рисунок 12).

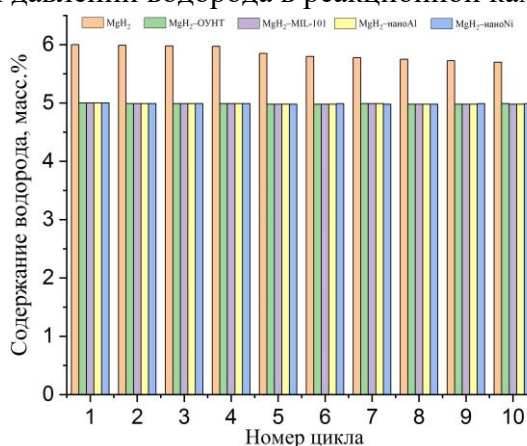


Рисунок 12 – Результаты циклических испытаний гидрида магния и композитов

Из представленных данных видно, что снижение максимальной емкости для всех композитов не наблюдается. Композиты сохраняют свою емкость после 10 циклов процессов сорбции и десорбции водорода. В то же время емкость исходного гидрида магния начинает снижаться уже на 5 цикле сорбции/десорбции водорода, и на 10 цикле падение емкости достигает 6%.

Для понимания механизмов улучшения циклической стабильности в процессах сорбции и десорбции водорода гидрида магния при формировании композитов изучена их морфология методом электронной микроскопии после 10 циклов (рисунок 13).

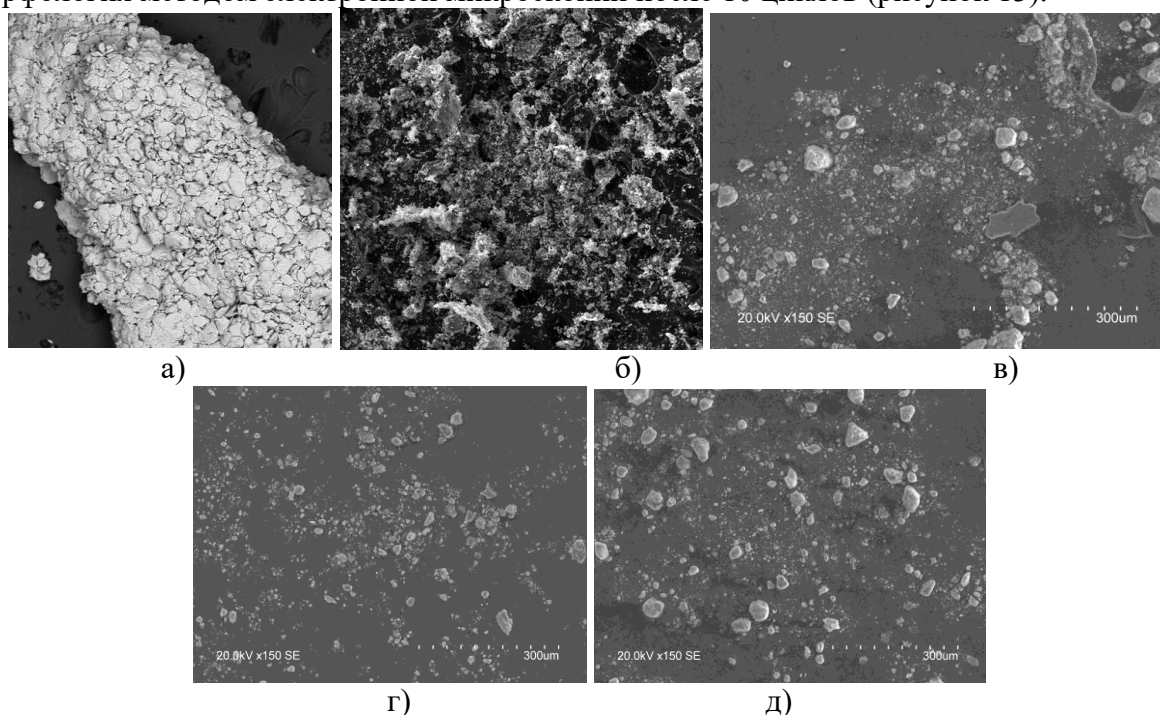


Рисунок 12 – Морфология гидрида магния (а) и композитов MgH_2 –ОУНТ (б), MgH_2 –MIL-101 (в), MgH_2 –наноAl (г), MgH_2 –наноNi (д) после 10 циклов сорбции и десорбции

В результате изучения морфологии гидрида магния и композитов после циклов показано, что углеродные нанотрубки и наноразмерные кластеры атомов добавок (хрома, алюминия, никеля), распределённые на поверхности частиц гидрида магния и внедрённые в нее, препятствуют агломерации частиц композитов в процессе циклических испытаний. В то время как для исходного гидрида магния наблюдается сильная агломерация частиц в результате циклических испытаний, что приводит к ухудшению его характеристик взаимодействия с водородом. Стоит отметить, что подобный эффект ингибирования агломерации частиц гидрида магния для композита с углеродными нанотрубками наблюдался ранее другими исследователями.

Для выявления роли дефектной структуры во взаимодействии водорода с композитами в настоящей работе применены методы позитронной аннигиляционной спектроскопии. В процессе экспериментов регистрировались изменения температуры, давления в камере, а также аннигиляционные гамма-кванты, спектр которых анализировался с определением S (аннигиляция позитронов на электронах с малыми импульсами) и W (доля аннигиляций позитронов с электронами с большим импульсом) параметров. Вблизи дефекта типа вакансии параметр W уменьшается и, соответственно, параметр S становится больше. Диссоциация гидридных фаз и появление фазы металлического магния сопровождалось ростом S параметра и плавным снижением W параметра, что обусловлено изменением электронной структуры материала вследствие фазового перехода материала из изолятора (гидрид магния) в проводник (магний). Нагрев в среде водорода магния по тому же профилю что и при дегидрировании сопровождается изменениями термодинамических свойств и параметров из-за формирования гидридных фаз магния. При этом все композиты характеризуются более интенсивными изменениями S и W параметров аннигиляции за счет ускоренной кинетики процессов сорбции и десорбции водорода. В данных экспериментах, как и было установлено ранее, для всех композитов нагрев в вакууме сопровождается низкотемпературной десорбцией водорода при температурах ниже диссоциации гидридов (рисунок 13).

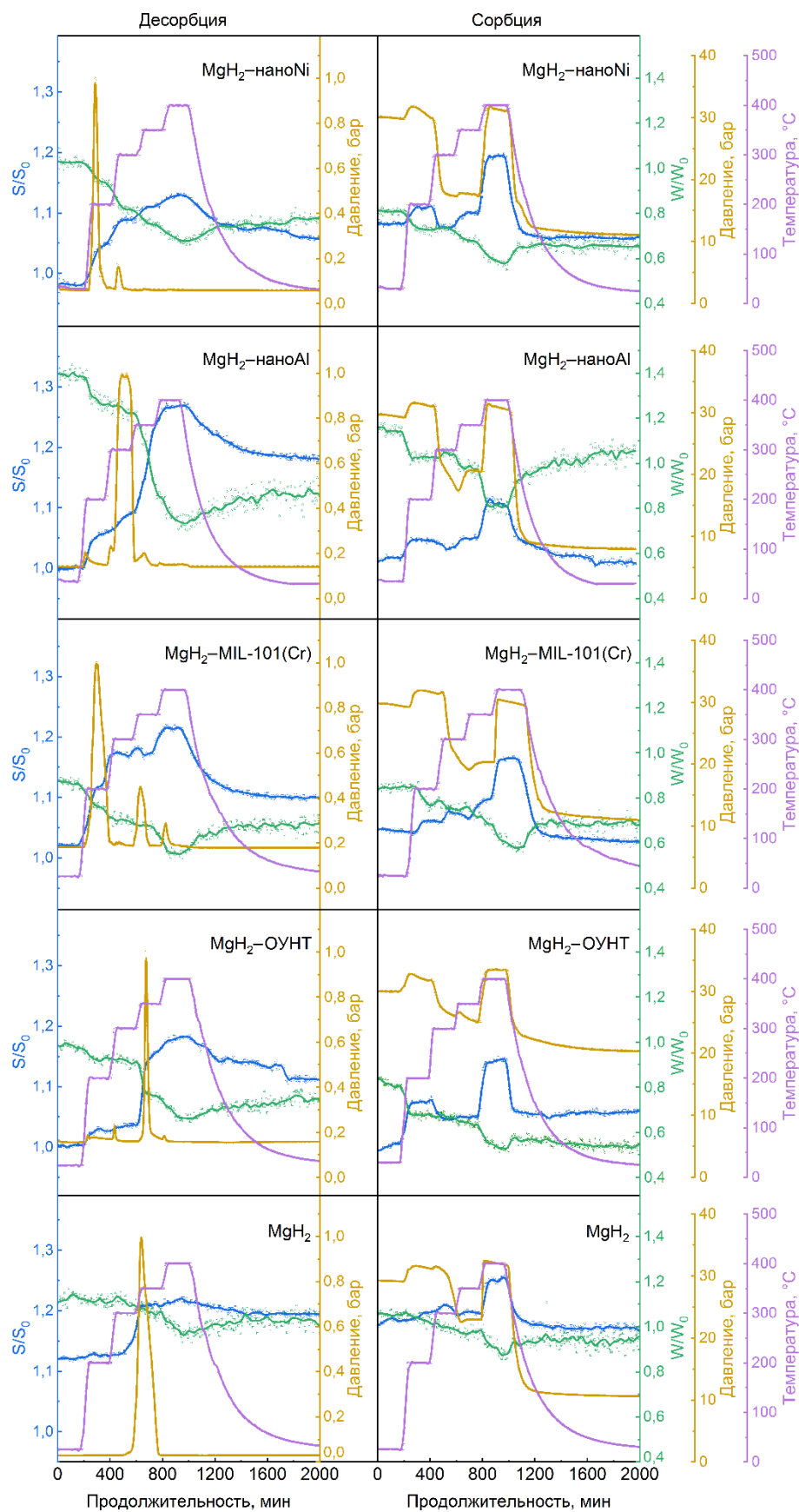


Рисунок 13 – Графики зависимости S/S_0 и W/W_0 параметров ПАС и давления с температурой от продолжительности эксперимента для композитов (MgH_2 -УНТ/МОКС/наноAl/наноNi) в процессах сорбции/десорбции водорода

Появление низкотемпературных максимумов сопровождается резким ростом S параметра и снижением W параметра, что говорит об увеличении свободного объема в материале за счет распада водород-ассоциированных дефектов и последующей десорбции высвободившегося водорода. Схема определения механизма низкотемпературной десорбции водорода из композитов методами позитронной аннигиляционной спектроскопии представлена на рисунке 14.

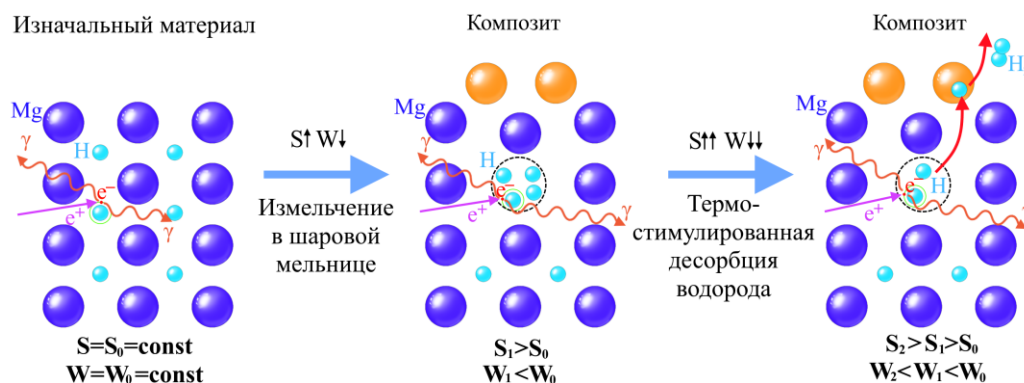


Рисунок 14 – Схема определения механизма низкотемпературной десорбции водорода из композитов на основе гидрида магния с материалами-модификаторами методами позитронной аннигиляционной спектроскопии

Гидрид магния характеризуется начальными значениями S и W параметров. Совместное измельчение гидрида магния с материалами-модификаторами приводит к появлению водород-ассоциированных дефектов, что приводит к росту параметра S и снижению параметра W . При нагреве в вакууме происходит существенный рост S параметра и снижение W параметра, что свидетельствует о появлении свободного объема в решетке композитов за счет распада водород-ассоциированных дефектов с последующей десорбцией водорода при температурах, ниже температуры диссоциации гидрида магния.

В общем случае улучшение термодинамических и кинетических характеристик взаимодействия магния с водородом, заключающееся в снижении температуры и повышении скорости процессов сорбции и десорбции водорода, при синтезе композитов в шаровой планетарной мельнице с добавлением различных материалов достигается за счет синергетического эффекта (схематичное представление всех эффектов представлено на рисунке 15), состоящего из увеличения удельной площади поверхности композита за счет уменьшения размера его частиц; более активного взаимодействия водорода с чистой поверхностью магния благодаря частичному разрушению оксидной пленки на поверхности частиц; повышение циклической стабильности композитов в процессах сорбции-десорбции водорода за счет ингибирования агломерации частиц; формирования дефектов, которые служат центрами зарождения новых фаз и местами локализации водорода, который десорбируется при низких температурах; каталитического эффекта, заключающегося в ослаблении связей магний-водород в присутствии на поверхности атомов материала-добавки; а также образования интерметаллических соединений, действующих как «водородный насос», механизм проявления которого заключается в ускоренной диффузии водорода вглубь магния за счет объемного расширения и микродеформаций кристаллической решетки.

В дополнении к эффектам от механохимической обработки в шаровой планетарной мельнице в случае композита MgH_2 -ОУНТ основной вклад в улучшение характеристик оказывает развитая дефектная структура, при этом степень положительного влияния наименьшая из всех изученных композитов (снижение энергии активации десорбции водорода на 15% по сравнению с гидридом магния).

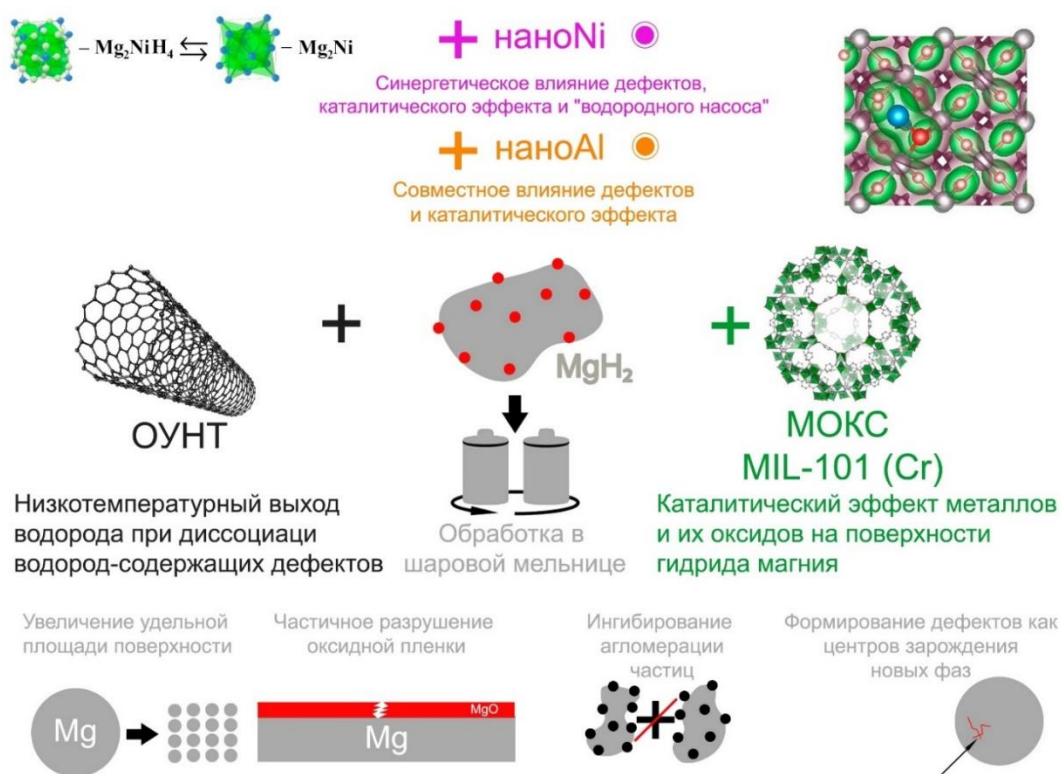


Рисунок 15 – Схематическое представление эффектов улучшения характеристик взаимодействия магния с водородом при синтезе композитов в планетарной мельнице с добавлением различных материалов-модификаторов (ОУНТ, МОКС, наноAl, наноNi)

Для композита MgH_2 –MIL-101(Cr) основным механизмом является каталитический эффект, и наблюдается более выраженный эффект (снижение энергии активации десорбции водорода на 36%). В случае формирования композита MgH_2 –наноAl совместное влияние сформированной дефектной структуры и каталитического эффекта приводит к снижению энергии активации десорбции водорода на 42% по сравнению с гидридом магния. И, наконец, композит MgH_2 –наноNi характеризуется наименьшей энергией активации десорбции водорода (снижение на 77% по сравнению с гидридом магния) из всех изученных композитов, за счет наибольшего синергетического эффекта дефектной структуры, каталитического влияния и механизма «водородного насоса».

Отдельно стоит отметить, что добавление ряда материалов, включая углеродные нанотрубки, оказывает положительное влияние на улучшение теплопроводности металлогидридной засыпки, что важно при разработке крупномасштабных систем металлогидридного хранения водорода для улучшения их характеристик по накоплению водорода, в первую очередь скорость зарядки-разрядки, и подавления негативных эффектов в результате кризиса тепло- и массопереноса.

Установленные новые закономерности, выявленные механизмы и полученные результаты, показывающие возможность значительного снижения энергии активации процессов сорбции и десорбции водорода для композитов на основе гидрида магния за счет его совместного измельчения с материалами-добавками и модификации поверхности частиц синтезированных композитов, являются крайне важными для разработки металлогидридных материалов для хранения водорода. Стоит отметить, что для композита MgH_2 –наноNi значения температур сорбции и десорбции водорода в диапазоне 100-150 °C при сохранении удовлетворительной скорости данных процессов и циклической стабильности позволяет эффективно применять (в том числе за счет использования низкопотенциальной тепловой энергии) разработанный композит в системах накопления энергии на основе водородных энерготехнологий.

Пятая глава посвящена разработке устойчивых к воздействию водорода конструкционных материалов ядерной энергетики за счет нанесения на их поверхность защитных хромовых покрытий. Нанесение покрытий осуществляли методом магнетронного распыления в среде аргона с использованием специализированной ионно-плазменной установки, разработанной в НОЦ П.Б. Вейнберга Томского политехнического университета. Для получения покрытий из хрома различной толщины и с морфологией применяли две различные конфигурации магнетронных распылительных систем. Это магнетрон с охлаждаемой мишенью, и магнетрон с «горячей» мишенью, который имеет большую производительность за счет сублимации хромовой мишени при ее разогреве. При нанесении покрытий варьировали длительность осаждения, вид магнетрона и плотность мощности разряда. Анализ поперечных сечений покрытий (рисунок 16) показал, что при использовании магнетрона с «горячей» мишенью формируется пористое и столбчатое покрытие. Данный вид микроструктуры формируется в случае низкой кинетической энергии частиц, поступающих на подложку, ввиду сублимации хромовой мишени. При использовании магнетрона с охлаждаемой мишенью поток осажденных частиц состоит преимущественно из распыленных частиц, их кинетическая энергия выше, поэтому такие покрытия имеют более плотную микроструктуру с меньшим количеством пустот.

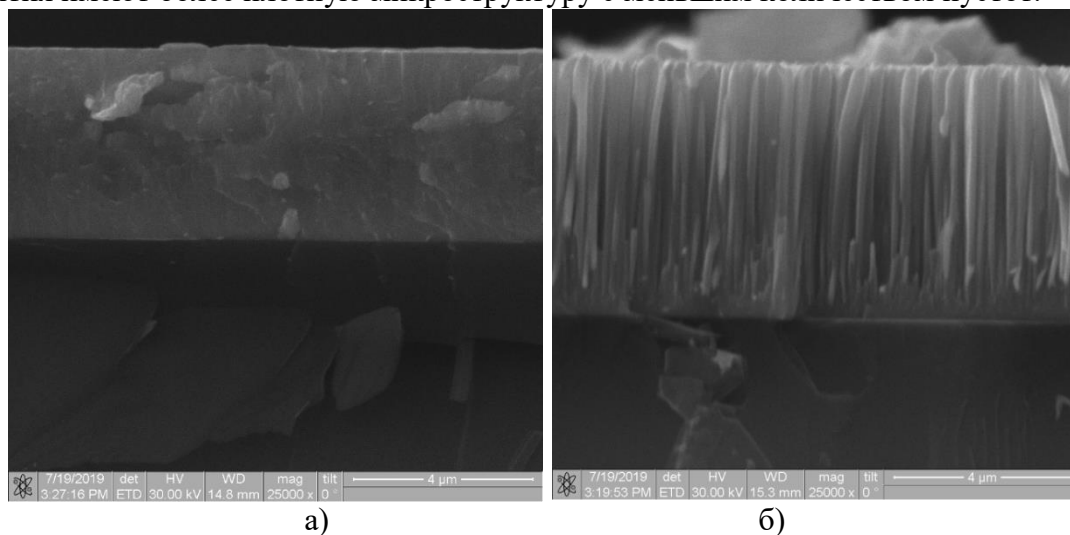


Рисунок 16 – Поперечные сечения хромовых покрытий на подложках из кремния, сформированные магнетронным напылением с охлаждаемой (а) и с «горячей» (б) мишенью

Исследование водородостойкости сформированных покрытий осуществлялось в температурном диапазоне (360÷900) °С. Давление водорода поддерживалось постоянным 2 атм., время выдержки образцов в среде водорода составляло 60 минут. Показано, что кривые сорбции водорода для всех изучаемых материалов характеризуются линейной зависимостью концентрации водорода от продолжительности наводороживания (рисунок 17). При этом скорость накопления водорода самая высокая для циркониевого сплава без покрытия, самая низкая – для сплава с плотными хромовыми покрытиями. Установлено, что хромовые покрытия с пористой столбчатой структурой демонстрируют более низкую стойкость к наводороживанию во всем температурном диапазоне, по сравнению с плотными покрытиями. Динамика роста скорости сорбции с увеличением температуры для сплава с плотными хромовыми покрытиями ниже, по сравнению с хромовыми покрытиями с пористой столбчатой структурой и с циркониевым сплавом без покрытия. В этой связи, в дальнейшем осуществлялось изучение взаимодействия водорода с циркониевым сплавом Э110 с плотными хромовыми покрытиями, сформированными в оптимальных режимах, установленных выше.

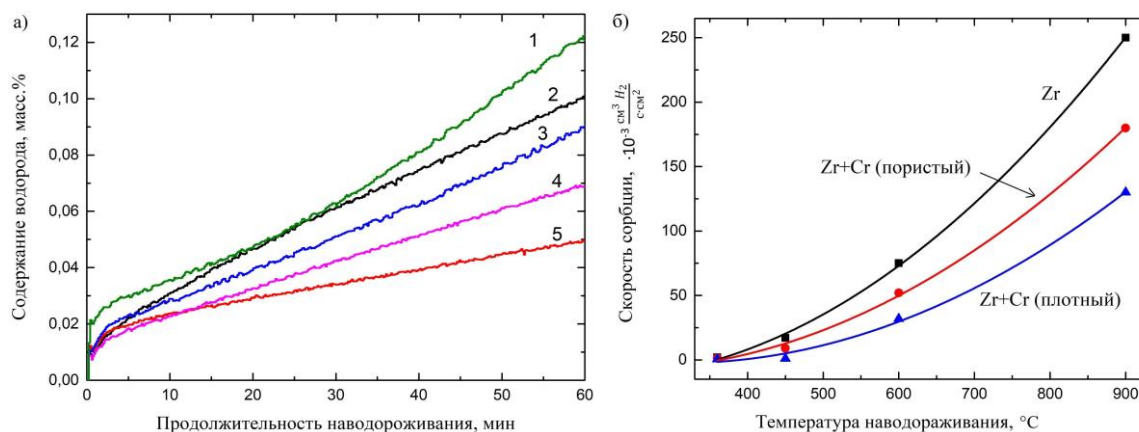


Рисунок 17 – Кривые сорбции водорода образцов циркониевого сплава Э110 без покрытия (1) и с хромовыми покрытиями различной микроструктуры и толщины (2 – пористое покрытие толщиной 4,8 мкм; 3 – пористое покрытие толщиной 5,5 мкм; 4 – плотное покрытие толщиной 5,9 мкм; 5 – плотное покрытие толщиной 9,1 мкм) в процессе газофазного наводороживания при температуре 360 °C (а) и температурные зависимости скорости сорбции водорода в диапазоне температур 360 ÷ 900 °C (б)

В результате анализа микроструктуры (рисунок 18) циркониевого сплава Э110 было установлено, что размер зерна в матрице составляет 3-4 мкм. На поверхности сплава после нанесения хрома наблюдается покрытие толщиной 9 мкм, причем оно однородно по всей площади, не обнаружено сколов и отслоений. По профилю распределения элементов показано, что во всех образцах сплава отсутствуют газообразные примеси, включая водород, толщина хромового покрытия составляет 9 мкм. Для оценки взаимодействия исследуемого сплава с водородом было проведено насыщение водородом из газовой фазы до одинаковой концентрации в образцах сплава до и после нанесения хрома.

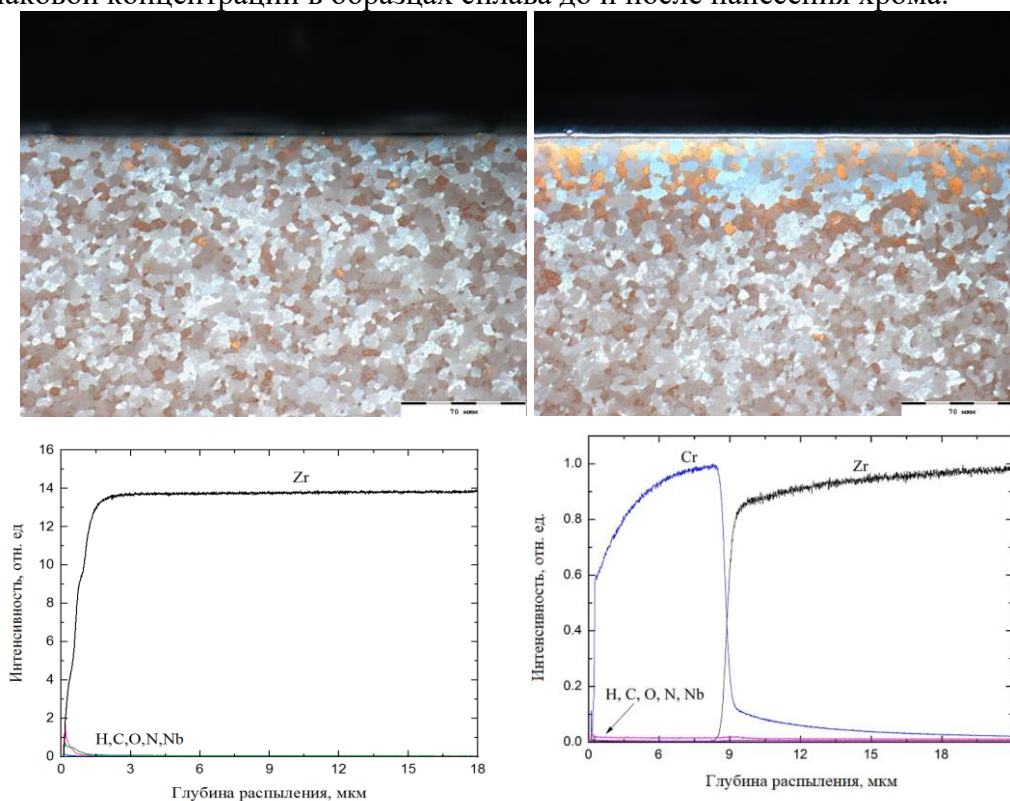


Рисунок 18 – Изображения металлографических шлифов циркониевого сплава Э110 в исходном состоянии (а) и с покрытием Cr (б), а также соответствующие им профили распределения химических элементов по глубине (в) и (г)

Наводороживание не повлияло на качество покрытия, оно равномерно распределено и хорошо связано с матрицей, которая имеет игольчатую структуру с отсутствием четких границ зерен, что связано с высокой концентрацией водорода и большой плотностью гидридов (рисунок 19). Без покрытия сорбция происходит быстрее, что приводит к образованию большего количества хрупких гидридов в приповерхностном слое сплава – происходит неравномерное распределение водорода и гидридов, что оказывает более сильное влияние на охрупчивание сплава. Кроме того, на интерфейсе подложка-покрытие наблюдается накопление водорода, что связано с локализацией водорода вблизи границы раздела хром-цирконий.

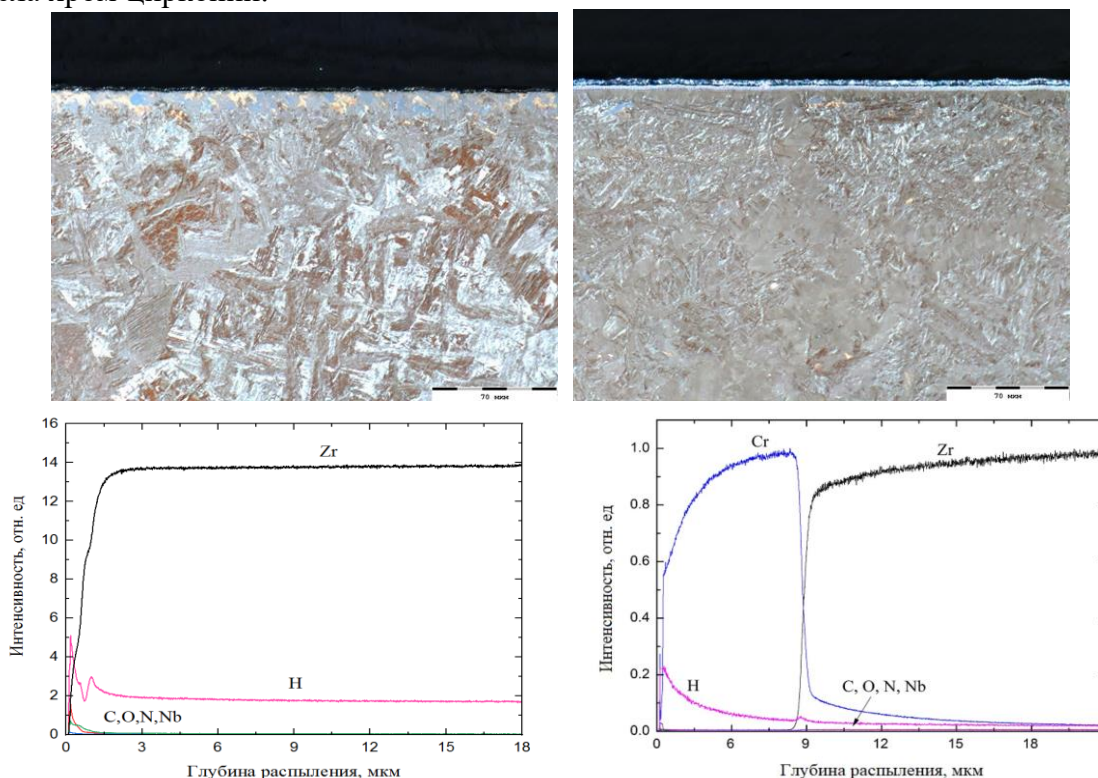


Рисунок 19 – Изображения металлографических шлифов циркониевого сплава Э110 после наводороживания (а) и с покрытием Cr (б), а также соответствующие им профили распределения химических элементов по глубине (в) и (г)

В целях выявления роли хромового покрытия и границы раздела хром-цирконий на накопление и распределение водорода в сплаве с покрытием проведено первопринципное моделирование в рамках теории функционала электронной плотности твердых растворов цирконий-водород и хром-водород, а также пленки цирконий-хром-водород с атомом водорода, размещенном либо на поверхности хрома, либо на границе раздела. Рассчитанные из первых принципов параметры решетки ($a_{\text{Zr}} = 3,222 \text{ \AA}$, $c_{\text{Zr}} = 5,159 \text{ \AA}$ и $a_{\text{Cr}} = 2,836 \text{ \AA}$) согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа и с результатами расчетов других авторов [1-2]. Энергии связи водорода в цирконии положительны, что указывает на формирование прочных химических связей цирконий-водород (таблица 2). В покрытии хрома энергия связи водорода отрицательна, что свидетельствует о необходимости затратить энергию, чтобы растворить водород в решетке хрома.

Кроме того, показано, что энергия связи водорода во всех изученных положениях превышает энергию его связи в твердом растворе в цирконии. Из-за того, что водород в объеме хрома имеет отрицательную энергию связи, он будет скапливаться на поверхности хромового покрытия, а объем хрома будет служить барьером, препятствующим проникновению водорода к границе раздела Cr/Zr.

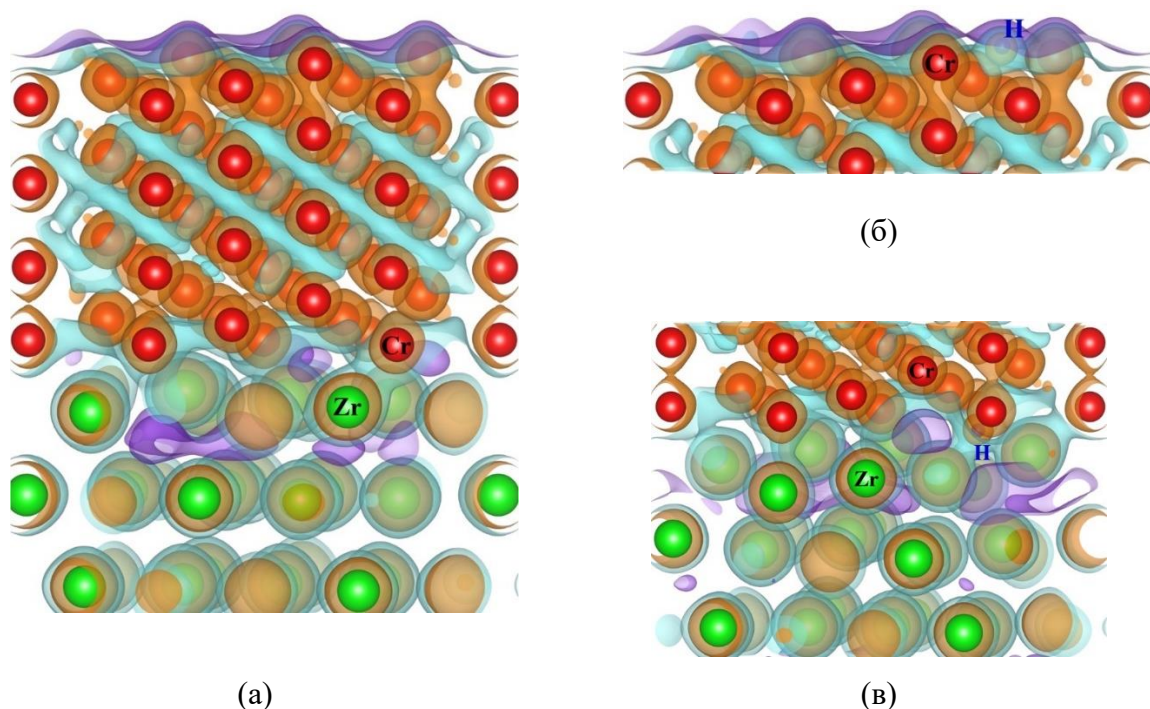


Рисунок 20 – Распределение валентной электронной плотности (а) в пленках $Zr_{42}Cr_{48}$ и $Zr_{42}Cr_{48}H$ с атомом водорода (б) в положении Мост на поверхности Cr и (в) в междуузлии T1 на границе раздела Cr/Zr. Изоповерхности, соответствующие электронной плотности $0,02 \text{ e}/\text{\AA}^3$, обозначены фиолетовым цветом, $0,04 \text{ e}/\text{\AA}^3$ – голубым, $0,06 \text{ e}/\text{\AA}^3$ – оранжевым. Красные шарики – атомы Cr; зеленые шарики – атомы Zr; синие шарики – атомы H

Размещение атома водорода в энергетически наиболее выгодном положении на границе раздела приводит к значительной релаксации ближайших атомов Cr и Zr: поверхностные атомы Zr смещаются к атомам Cr. В результате количество и размер областей с низкой электронной плотностью (показаны фиолетовым цветом на рисунке 20) увеличивается в двух ближайших к границе раздела атомных слоях циркония. Образование таких пустот приводит к ослаблению связей между атомами и способствует более высокой скорости миграции дефектов и примесей вдоль границы раздела. В этой связи, экспериментально наблюдаемое увеличение интенсивности линии водорода на интерфейсе подложка-покрытие на профили распределения элементов в циркониевом сплаве с хромовым покрытием после наводороживания обусловлено не только захватом водорода самой границей раздела, а, по-видимому, еще и накоплением водорода в дефектах вблизи неё. Следовательно, требуется изучение дефектной структуры в циркониевом сплаве с хромовым покрытием.

Таблица 2 – Энергия связи водорода в цирконии и хrome

Система	Энергия связи E_b , эВ		Система	Энергия связи E_b , эВ	
	Текущие расчеты	Другие расчеты		Текущие расчеты	Другие расчеты
$Zr_{16}H^O$	0,427	0,575 [3]	$Cr_{16}H^O$	-0,824	-0,927 [4]
$Zr_{16}H^T$	0,434	0,598 [3]	$Cr_{16}H^T$	-0,624	-0,718 [4]
$Zr_{36}H^O$	0,395	0,549 [3]	$Cr_{36}H^O$	-0,887	–
$Zr_{36}H^T$	0,442	0,606 [3]	$Cr_{36}H^T$	-0,631	–

Для этого проведено *in situ* исследование дефектной структуры в циркониевом сплаве с хромовым покрытием при термическом воздействии и наводороживании (рисунок 21).

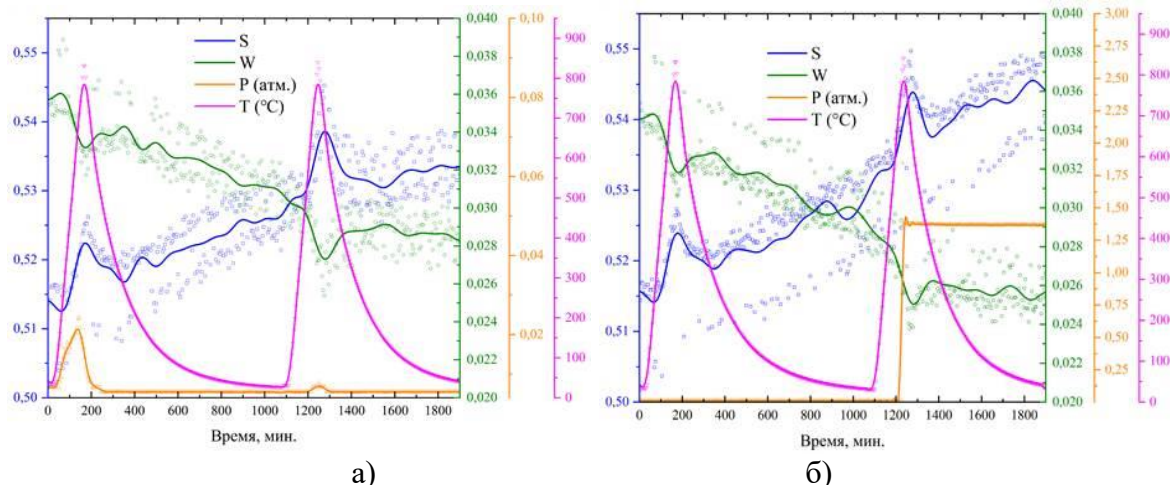


Рисунок 21 – Графики зависимости S и W параметров ПАС и давления с температурой от продолжительности эксперимента для циркониевого сплава Э110 с хромовым покрытием при нагреве (а) и наводороживании (б)

Нагрев циркониевого сплава сопровождается резким увеличением S параметра и уменьшением W как в Zr так и в Cr, что обусловлено увеличением концентрации термических вакансий. После достижения температуры 900 °C производится напуск водорода в камеру, давление начинает снижаться. Стоит заметить, что для значений S и W параметров изменения в данном временном интервале значительно менее выражены, что связано с интенсивной диффузией водорода через покрытие и его преимущественной локализацией на границе раздела.

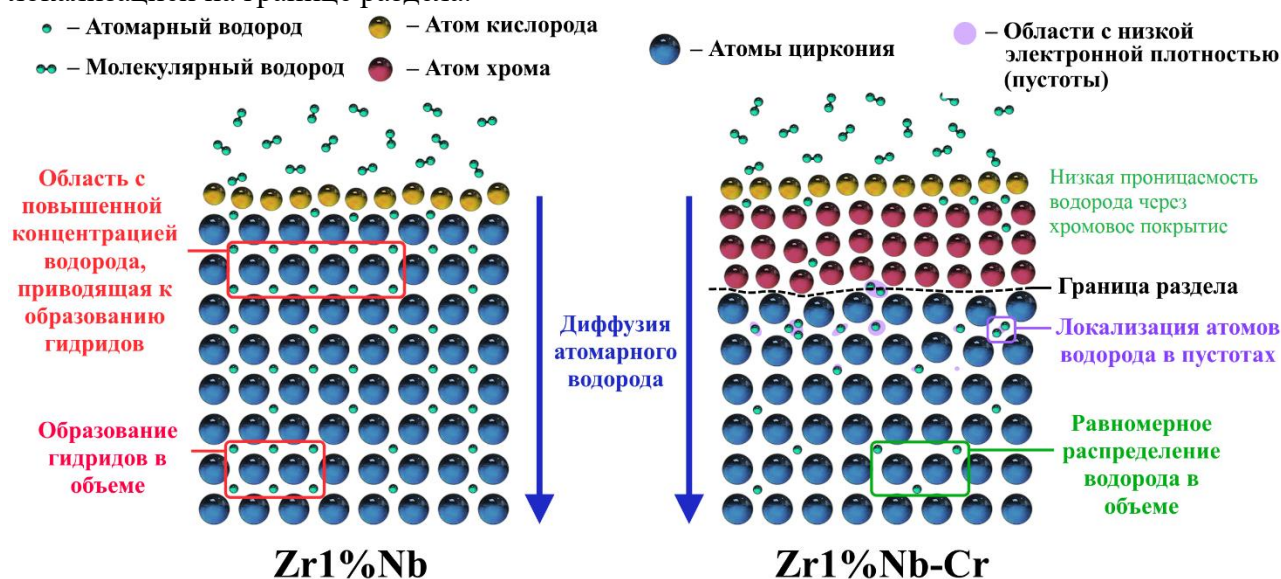


Рисунок 22 – Схема механизма повышения водородостойкости циркониевого сплава Э110 с защитным хромовым покрытием

Таким образом, защитные свойства хромового покрытия на циркониевом сплаве Э110 обеспечиваются как структурой и характеристиками самого покрытия, а именно низкой проницаемостью водорода через него, так и наличием границы раздела хром-цирконий, на которой сначала происходит накопление водорода в дефектах, а затем проникновение водорода в циркониевую матрицу. При этом в циркониевом сплаве с хромовым покрытием накопление водорода и формирование гидридов происходит более равномерно, чем в сплаве без покрытия (схема механизма повышения водородостойкости циркониевого сплава Э110 с защитным хромовым покрытием представлена на рисунке 22).

Шестая глава посвящена демонстрации потенциала применения защитных хромовых покрытий для повышения устойчивости к водородному охрупчиванию готовых изделий из циркониевого сплава Э110, а именно его сварных соединений, сформированных лазерной и контактной стыковой сваркой. С этой целью произведена приварка концевых заглушек к оболочкам методом контактно-стыковой сварки, применяемой для приварки заглушек твэлов при производстве топливных сборок, а также сформированы сварные соединения тонких листов сплава методом лазерной сварки с использованием промышленной технологии, применяемой для сварки дистанционирующих решеток тепловыделяющих сборок, на ПАО «Новосибирский завод химконцентратов» (ГК Росатом). В НОЦ П.Б. Вейнберга Томского политехнического университета выполнено нанесение хромовых покрытий на сварные соединения циркониевого сплава Э110, сформированных методами контактно-стыковой и лазерной сварки. Осаждение производилось при оптимальных параметрах для обеспечения плотной микроструктуры и высокой адгезии Cr покрытий к циркониевому сплаву. Толщина Cr покрытий составляла 8 и 12 мкм для лазерных и контактных стыковых швов, соответственно.

Проведены исследования водородостойкости нанесенных покрытий хрома на сварных соединениях циркониевого сплава Э110 при газофазном наводороживании в диапазоне температур (360 ÷ 900) °С. Кривые сорбции (рисунок 23) имеют аналогичное поведение для шва до и после нанесения покрытия при температуре 360 °С.

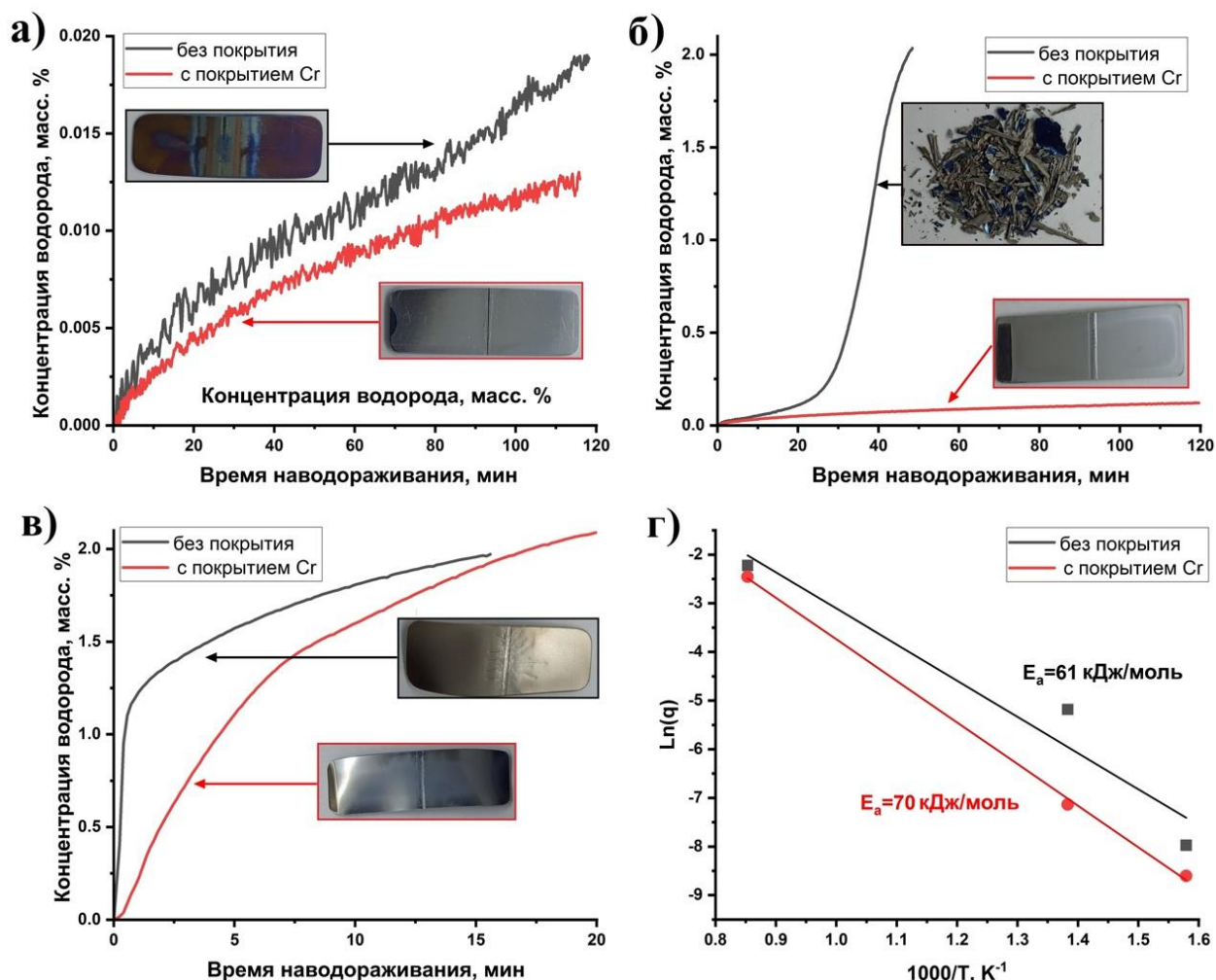


Рисунок 23 – Кривые сорбции водорода при температуре (а) 360, (б) 450 и (в) 900 °С для сварных соединений циркониевого сплава Э110, сформированных методом лазерной сварки, до и после нанесения хромовых покрытий и (г) графики Аррениуса

Низкая скорость сорбции для исходного шва связана с наличием на поверхности оксидной пленки, которая замедляет проникновение водорода. При повышении температуры до 450 °С происходит резкий рост скорости сорбции водорода из-за восстановления исходной поверхностной оксидной пленки водородом с последующим переходом к ускоренному гидрированию исходного шва, что приводит к его разрушению. При этом никаких изменений в сорбции не наблюдалось во время испытания на гидрирование при температурах 360 и 450 °С лазерного шва с хромовым покрытием, что указывает на то, что скорость сорбции контролируется диффузией водорода через защитное покрытие хрома. Скорость сорбции водорода достаточно высока при 900 °С как для шва без покрытия, так и для шва с хромовым покрытием, при этом образцы с хромовым покрытием характеризуются более медленным и плавным изменением скорости поглощения водорода с ростом концентрации водорода в материале. Рассчитанные значения энергии активации сорбции водорода подтвердили барьерные свойства хромового покрытия по отношению к гидрированию лазерных швов циркониевого сплава Э110: энергия активации сорбции выше на 15% у образцов с хромовым покрытием (70 кДж/моль) по сравнению с исходными ЛЛШ (61 кДж/моль).

После наводороживания количество гидридов в сварном соединении, сформированном методом лазерной сварки, циркониевого сплава Э110 с хромовым покрытием во всех зонах ниже, чем в шве сплава без покрытия (рисунок 24).

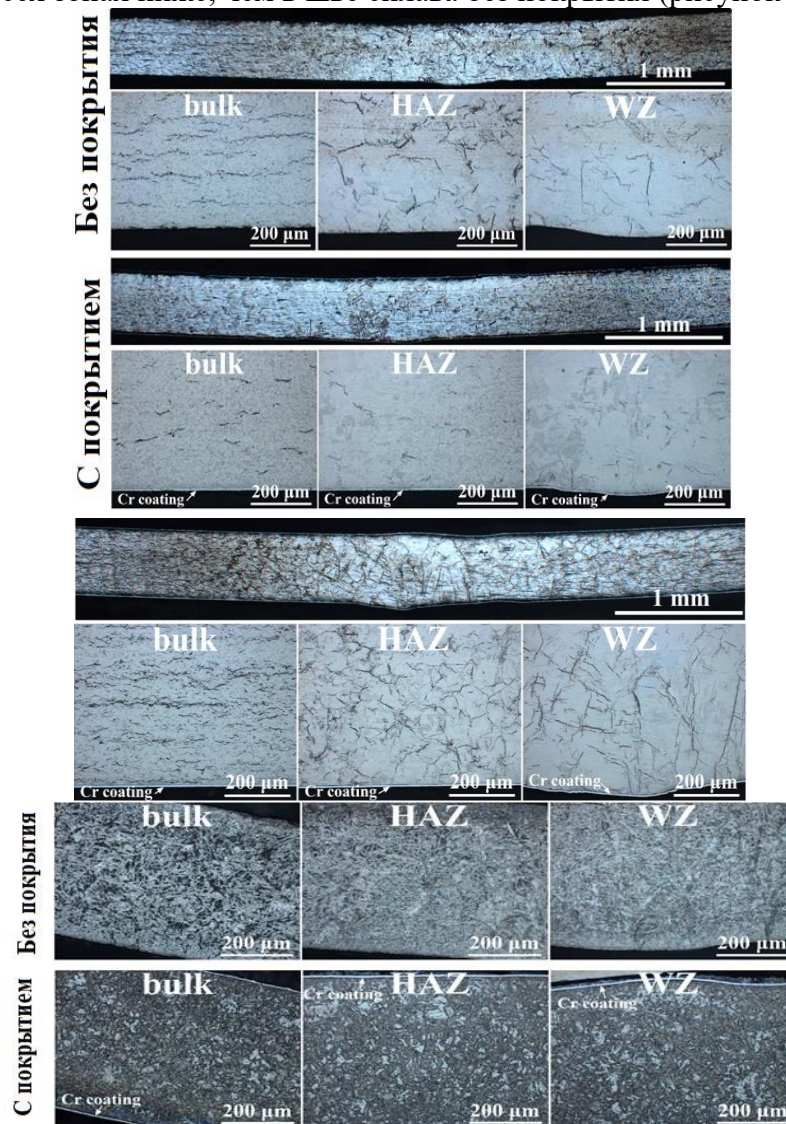


Рисунок 24 – Оптические изображения микроструктуры поперечного сечения ЛЛШ без покрытия и с покрытием Cr после гидрирования при 360 (а), 450 (б) и 900 °С (в)

Кроме того, в лазерном сварном соединении циркониевого сплава с хромовым покрытием не наблюдается значительного количества поперечно ориентированных гидридов, которые вносят более сильный вклад в водородное охрупчивание сплава. Длина гидридов не превышает 40 мкм в шве сплава с хромовым покрытием, в то время как гидриды длиной до 120 мкм отчетливо видны в шве сплава без покрытия.

Сварные соединения циркониевого сплава Э110, сформированные контактно-стыковой сваркой, при температуре 360 °С характеризуются линейным увеличением концентрации водорода за 120 минут и, затем, быстрым ростом скорости сорбции водорода, что связано с восстановлением исходной поверхностной оксидной пленки водородом (рисунок 25).

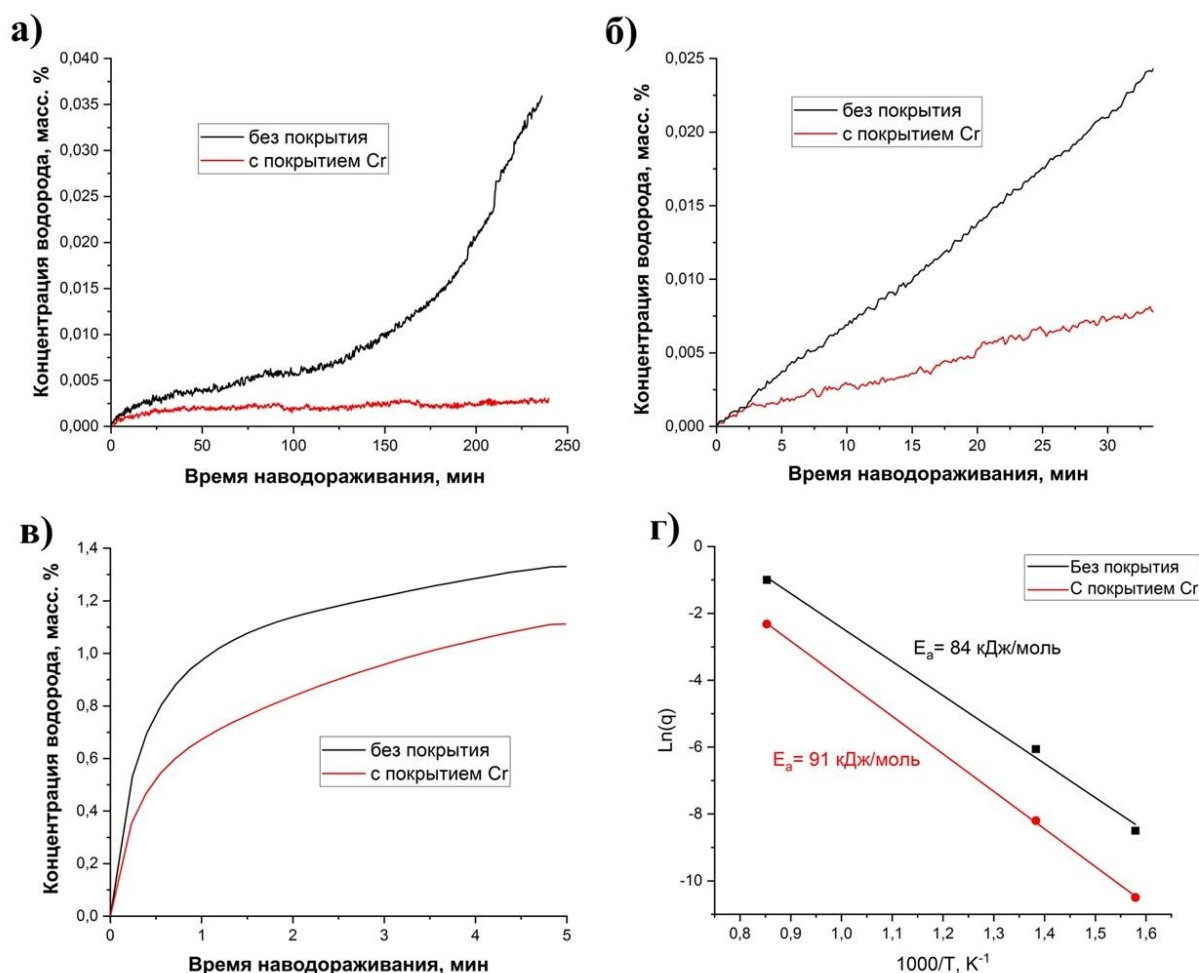


Рисунок 25 – Кривые сорбции водорода при температуре (а) 360, (б) 450 и (в) 900 °С для сварных соединений циркониевого сплава Э110, сформированных методом контактно-стыковой сварки, до и после нанесения хромовых покрытий и (г) графики Аррениуса

Увеличение температуры гидрирования до 450 °С приводит к росту скорости сорбции водорода швом. При этом, как при температуре 360 °С, так и при температуре 450 °С хромовое покрытие на швах существенно снижает скорость сорбции водорода. При температуре 900 °С наблюдаются схожие закономерности процесса сорбции водорода швов как без покрытия, так и с хромовым покрытием, отличием является более низкая скорость сорбции у швов с хромовым покрытием. Рассчитанные значения энергии активации сорбции водорода подтвердили барьерные свойства хромового покрытия по отношению к гидрированию контактно-стыкового соединения циркониевого сплава Э110: энергия активации сорбции выше на 8% у образцов с хромовым покрытием (91 кДж/моль) по сравнению с исходными КСС (84 кДж/моль).

Гидрирование контактно-стыковых соединений без покрытия привело к формированию толщиной в несколько десятков микрон гидридного обода (hydride rim), на внешней и внутренней сторонах оболочки (рисунок 26).

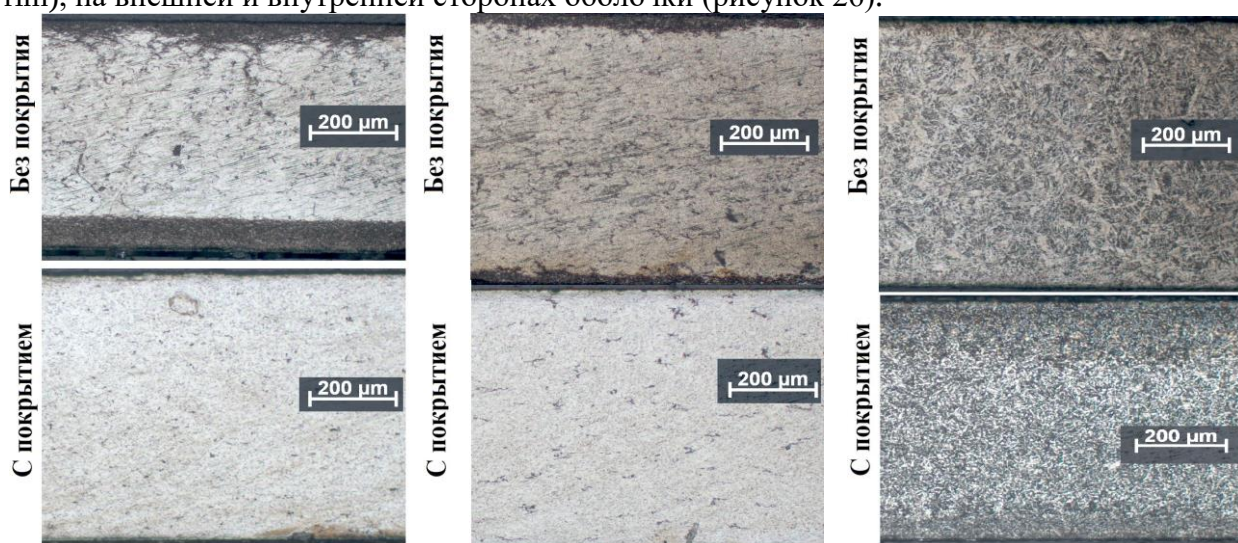


Рисунок 26 – Оптические изображения микроструктуры поперечного сечения КСС без покрытия и с покрытием Cr после гидрирования при 360 °С (а), 450 °С (б) и 900 °С (в)

Формирование гидридного обода негативно влияет на свойства оболочек тепловыделяющих элементов из циркониевого сплава Э110 и приводит к их разрушению по механизму замедленного гидридного растрескивания. При этом нанесение хромового покрытия позволяет избежать формирования обода в процессе гидрирования при температуре 360 °С. Увеличение температуры наводороживания до 450 °С привело к снижению толщины обода для шва без покрытия, что связано с повышением предела растворимости водорода в цирконии с ростом температуры и, как следствие, меньшим формированием гидридов непосредственно в процессе наводороживания. Для шва с хромовым покрытием формирование гидридного обода не наблюдается и после гидрирования при температуре 450 °С. После гидрирования соединений без покрытия и с хромовым покрытием при 900 °С происходит образование гидридов по всему объему оболочек с явно выраженным градиентом от стенок к объему.

Таким образом, нанесение хромовых покрытий на сварные соединения циркониевого сплава Э110, сформированные методами лазерной и контактно-стыковой сварки, позволяет существенным образом повысить водородостойкость сварных соединений и, как следствие, снизить негативное влияние накопления водорода и формирования хрупких гидридов в элементах активной зоны водо-водяных энергетических реакторах.

В приложениях представлены копии актов использования результатов работы.

Заключение и основные выводы по диссертационной работе

В соответствии с целью и задачами настоящей работы проведен комплекс теоретических и экспериментальных работ, направленных на установление закономерностей и выявление механизмов влияния состояния поверхности гидридообразующих материалов водородной (композиты на основе гидрида магния) и атомной (циркониевый сплав Э110 и его сварные соединения, сформированные методами лазерной и контактно-стыковой сварки) энергетики на их взаимодействие с водородом.

Для установления закономерностей процессов сорбции и десорбции водорода гидридообразующими материалами разработаны автоматизированный комплекс, экспериментальные стенды и апробированы методики по определению таких характеристик как зависимость объема сорбированного/десорбированного водорода от времени; скорости сорбции/десорбции и коэффициента диффузии водорода; состояния и

энергии связи водорода; максимальной емкости и циклической стабильности. Применение автоматических и ручных режимов работы разработанного комплекса таких как откачка, напуск, РСІ-сорбция, РСІ-десорбция, диффузия и ТДС позволяет проводить оценку эффективности модифицирования материалов с точки зрения их взаимодействия с водородом, в том числе без извлечения образцов на воздух.

Установлены новые закономерности влияния модифицирования поверхности гидридообразующих материалов на их взаимодействие с водородом как с целью улучшения проникновения в них водорода с повышением их циклической стабильности и снижением температуры процессов сорбции и десорбции водорода, так и с целью ингибирования процессов накопления водорода в материалах с повышением их устойчивости к водородному охрупчиванию. Разработанные композиты MgH_2 –ОУНТ, MgH_2 –MIL-101(Cr), MgH_2 –наноAl, MgH_2 –наноNi показывают лучшие водородсорбционные и десорбционные характеристики по сравнению с MgH_2 , обработанным в мельнице в тех же режимах, что и композиты. Проведенные исследования позволили сформировать новые подходы к структурному дизайну композитов на основе гидрида магния с добавлением одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ), металло-органических каркасных структур (МОКС) MIL-101(Cr), наноразмерных порошков алюминия (наноAl) и никеля (наноNi). Выявлены механизмы улучшения характеристик взаимодействия водорода с гидридом магния при формировании композитов. Определены оптимальные параметры изготовления композитов методом механохимического синтеза в шаровой планетарной мельнице.

Сравнительный анализ различных модифицированных систем показывает, что MgH_2 –ОУНТ характеризуется энергиями активации 83 ± 3 и 116 ± 5 кДж/моль в температурном диапазоне (290–350) °С. Для системы MgH_2 –MIL-101(Cr) эти показатели составляют 54 ± 2 и 98 ± 3 кДж/моль, соответственно, при (250–290) °С, а для композита с алюминием – 53 ± 2 и 57 ± 1 кДж/моль, соответственно, в интервале (200–250) °С. Наилучшие результаты демонстрирует MgH_2 –наноNi с энергиями активации сорбции 31 ± 1 кДж/моль и десорбции 33 ± 2 кДж/моль при (150–200) °С. Термодесорбционная спектроскопия позволила обнаружить существенное улучшение десорбционных характеристик всех композитов по сравнению с чистым гидридом магния. В частности, температура начала выделения водорода снижается с 447 °С до 408 °С, а энергия активации десорбции снижается на 15% для композита MgH_2 –ОУНТ. Эти результаты подтверждают эффективность использования углеродных нанотрубок в качестве модифицирующей добавки для улучшения свойств десорбции водорода из гидрида магния.

При добавлении МОКС MIL-101(Cr) к MgH_2 формируется структура типа «ядро-оболочка» в которой роль ядра выполняют частицы гидрида магния, а оболочкой являются наноразмерные кластеры хрома и его оксидов. В результате данная особая морфология позволяет снизить температуру сорбции водорода и композит MgH_2 –MIL-101 (Cr) способен поглощать водород уже при 255 °С. Экспериментальные данные показывают, что введение каталитической добавки приводит к снижению общей емкости водорода в среднем на 10% по сравнению с магнием без добавок. При этом механическое измельчение в планетарной мельнице обеспечивает не только поверхностное распределение частиц хрома и его оксидов, но и их частичное внедрение в объемную структуру Mg/MgH₂. Такой характер распределения катализатора способствует увеличению активной поверхности за счет предотвращения агломерации частиц и ускорению кинетики сорбции/десорбции водорода. Механизм каталитического действия включает два основных аспекта. Поверхностные атомы Cr и O создают локальные зоны с пониженной энергией связи Mg–H, облегчая термическое разложение гидрида. Образование слабых Cr–H и O–H взаимодействий снижает термодинамическую стабильность MgH_2 , что подтверждается уменьшением температуры десорбции водорода. Таким образом, модификация поверхности гидрида магния наночастицами хрома и его оксидов позволяет достичь оптимального баланса между снижением емкости и улучшением кинетических характеристик.

Структура «ядро-оболочка», также формирующаяся при добавлении nanoAl и nanoNi , является одним из ключевых факторов, ведущих к улучшению водородсорбционных и десорбционных свойств полученных композитов. По результатам эксперимента добавление наноразмерного алюминиевого порошка улучшило десорбционные характеристики MgH_2 . Добавление алюминиевого порошка, полученного методом электрического взрыва проводников, позволило снизить температуру десорбции до 336°C при скорости нагрева $6^\circ\text{C}/\text{мин}$ по сравнению с гидридом магния, температура выхода водорода которого составляла 417°C . Это связано в том числе с каталитическим эффектом алюминия, дестабилизирующего связь Mg-H и снижающего энергию активации десорбции до 109 кДж/моль . Начало выделения водорода происходило при температуре около 117°C . Массовое содержание водорода в композите составило $5,5\text{ масс. \%}$.

Проведенные исследования композита MgH_2 – nanoNi выявили его превосходные десорбционные характеристики по сравнению с чистым гидридом магния. Максимум выхода водорода для модифицированного материала наблюдается при 127°C , что на 290°C ниже температуры десорбции из MgH_2 . Каталитическая активность наночастиц никеля проявляется в значительном снижении энергии активации процесса с 155 кДж/моль для гидрида магния без добавок до 42 кДж/моль в низкотемпературной области и 65 кДж/моль в высокотемпературной области для композитного материала. Механизм действия наночастиц никеля включает несколько основных аспектов. Во-первых, их осаждение на поверхность гидрида магния приводит к ослаблению связей Mg-H . Во-вторых, формирующаяся в процессе синтеза структура «ядро-оболочка» создает оптимальные условия для каталитического процесса, обеспечивая как активные центры для десорбции, так и эффективные пути диффузии водорода. Эти факторы в совокупности объясняют существенное улучшение кинетических характеристик материала при сохранении его основной гидридной матрицы. Кроме того, было показано, что в результате взаимодействия атомов магния с атомами никеля в процессе наводороживания происходит формирование интерметаллических соединений Mg_2Ni и Mg_2NiH_4 , которые оказывают положительное влияние на процессы сорбции и десорбции водорода по механизму «водородного насоса» облегчая и ускоряя диффузию водорода в объем материала.

В дальнейшем интерес представляет разработка и изучение тройных композитных систем, объединяющих гидрид магния в качестве основного накопителя, nanoNi для улучшения кинетических характеристик и системы повышения теплообмена за счет добавления теплопроводных добавок, таких как углеродные нанотрубки, графен, терморасширенный графит, а также металлические теплообменные элементы. Создание подобных высокоэффективных систем накопления энергии позволит интегрировать их в уже существующие сети генерации энергии (с применением ветрогенераторов, солнечных электростанций, атомных станций) для повышения эффективности их работы и сглаживания суточных колебаний генерации, а также, в качестве резервных источников энергоснабжения объектов I категории надежности, таких как объекты телекоммуникации.

Установлены закономерности влияния нанесения защитных хромовых покрытий на поверхности циркониевого сплава Э110 и его сварных соединений, сформированных лазерной и контактно-стыковой сваркой, на их взаимодействие с водородом. Результаты моделирования из первых принципов и экспериментальных исследований позволили выявить особенности накопления и распределения водорода в сплаве с покрытием, а также объяснить механизмы повышения водородостойкости изделий из циркониевого сплава Э110 с хромовыми покрытиями. Определены оптимальные режимы формирования защитных хромовых покрытий на поверхности циркониевого сплава Э110 и его сварных соединений для повышения их водородостойкости. Установлено, что нанесение хромовых покрытий методом магнетронного распыления с охлаждаемой мишенью на поверхность циркониевого сплава Э110 приводит к значительному снижению скорости накопления водорода, которая в $1,5\text{--}2$ раза ниже в диапазоне температур от 360 до 900°C по сравнению со сплавом без защитного покрытия. Это обусловлено барьерными свойствами покрытия,

состоящими в накоплении водорода в дефектах вблизи границы раздела хром-цирконий, а также на поверхности хромового покрытия и на границе раздела, энергия связи водорода на которых в 1,5-2 раза выше, чем в твердом растворе водорода в цирконии. Показано, что в процессе наводороживания циркониевого сплава без покрытия водород и гидриды неравномерно распределяются по толщине циркониевого сплава. В сплаве же с хромовым покрытием после наводороживания не наблюдается градиент распределения водорода и гидридов в объеме материала, что свидетельствует о повышении устойчивости сплава к водородному охрупчиванию.

Осаждение хромовых покрытий на сварные соединения циркониевого сплава Э110 выполнено при оптимальных параметрах для обеспечения плотной микроструктуры и высокой адгезии Cr покрытий к циркониевому сплаву. Закономерности сорбции водорода образцами зависят от вида сварки, температуры наводороживания и наличия/отсутствия хромового покрытия на их поверхности. Установлено, что нанесение хромовых покрытий на сварные соединения, сформированные как лазерной сваркой, так и контактной стыковой сваркой, приводит к снижению скорости сорбции водорода и, как следствие, снижению концентрации водорода в циркониевом сплаве. Это указывает на барьерные свойства хромового покрытия в среде водорода. Анализ температурной зависимости скорости сорбции водорода образцами показал, что нанесение хромового покрытия на ЛЛШ приводит к снижению скорости сорбции водорода в 2 раза при температуре 360 °С, в 7 раз при температуре 450 °С и в 1,3 раза при температуре 900 °С. Для хромового покрытия на КСС снижение скорости сорбции водорода составляет 7,5 раз при температуре 360 °С, 8,5 раз при температуре 450 °С и в 3,8 раза при температуре 900 °С.

Таким образом, в диссертационной работе на основании определения основных характеристик взаимодействия водорода с материалами в совокупности с изучением морфологии, элементного состава, структурно-фазовых превращений, дефектной структуры материалов установлены механизмы влияния состава и состояния поверхности материалов на процессы сорбции и десорбции водорода, а также улучшены их свойства для успешной эксплуатации в водородосодержащих средах. Предложены рекомендации по модифицированию свойств поверхности материалов для улучшения их эксплуатационных характеристик, повышения их надежности, продления срока службы, что важно во многих отраслях науки и техники, а также для водородной и атомной энергетики.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В изданиях, индексируемых в базах данных Scopus или Web of Science

1. **Kudiyarov V. N.**, Kenzhiev A., Kurdyumov N., Elman R. R., Svyatkin L. A., Terentjeva D. V. Superior catalytic activity of nano sized Ni produced by electrical explosion of wires towards the hydrogen storage of magnesium hydride // International Journal of Hydrogen Energy. - 2025 - № 109. - p. 436-452.
2. **Kudiyarov V. N.**, Kenzhiev A., Elman R. R., Kurdyumov N., Ushakov I. A., Tereshchenko A. V., Laptev R. S., Kruglyakov M. A., Khomidzoda P. I. The Defect Structure Evolution in MgH₂-EEW_{Ni} Composites in Hydrogen Sorption–Desorption Processes // Metals - 2025 - Vol. 72 - № 15. - p. 1-17.
3. Elman R. R., Kurdyumov N., Laptev R. S., **Kudiyarov V. N.** The influence of single-walled carbon nanotubes additives on the structure and hydrogenation behavior of magnesium hydride // Journal of Energy Storage. - 2025 - Vol. 119, Article number 116408. - p. 1-16.
4. Kruglyakov M. A., **Kudiyarov V. N.**, Laptev R. S., Vrublevsky D. B., Svyatkin L. A., Uglov V. V., Ivanov I. A., Koloberdin M. V. Influence of Chromium Coating on Microstructure Changes in Zirconium Alloy E110 under High-Temperature Hydrogenation and Kr Ion Irradiation // Coatings. - 2025 - Vol. 133 - № 15, Article number 2. - p. 1-14.

5. **Kudiyarov V. N.**, Kruglyakov M. A., Lomygin A. D., Laptev R. S., Tereshchenko A. V., Ushakov I. A., Svyatkin L. A., Vrublevsky D. B. Structural-phase transformations and evolution of defect structure under thermal influence and hydrogenation of Cr-coated E110 zirconium alloy: Experimental research and first-principal calculations // *Materials Chemistry and Physics*. - 2025 - Vol. 335, Article number 130494. - p. 1-17.
6. Elman R. R., **Kudiyarov V. N.**, Sayadyan A. K., Pushilina N. S., Haiyan L. Performance improvement of magnesium-based hydrogen storage tanks by using carbon nanotubes addition and finned heat exchanger: Numerical simulation and experimental verification // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2024 - № 92. - p. 1375-1388.
7. Jianhui Z., Xi L., Lijun L., Mingda L., Qun L., **Kudiyarov V. N.**, Wei L., Haiyan L., Xingbo H., Zhaowei M. The relationship between thermal management methods and hydrogen storage performance of the metal hydride tank // *Journal of Materials Science and Technology*. - 2024 - № 203. - p. 66-77.
8. **Kudiyarov V. N.**, Kurdyumov N., Elman R. R., Svyatkin L. A., Terentjeva D. V., Semyonov O. V. Microstructure and hydrogen storage properties of MgH₂/MIL-101 (Cr) composite // *Journal of Alloys and Compounds*. 2024 Vol. 976, Article number 173093. - p. 1-16.
9. **Kudiyarov V. N.**, Kenzhiev A., Mostovshchikov A. V. Improvement of the Hydrogen Storage Characteristics of MgH₂ with Al Nano-Catalyst Produced by the Method of Electric Explosion of Wires // *Materials*. - 2024 - Vol. 17 - № 3, Article number 639. - p. 1-12.
10. **Kudiyarov V. N.**, Baranova P. A., Mostovshchikov A. V. Structural-Phase State and Morphology of a Composite Based on Magnesium Hydride and Nanosized Aluminum Powder Obtained by Electrical Explosion of Wires // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. - 2024 - Vol. 18 - № 6. - p. 1490-1494.
11. Leonova E. S., Mostovshchikov A. V., **Kudiyarov V. N.** Structural Phase State and Morphology of Composites Based on Magnesium Hydride and Nanoscale Nickel Powder Obtained by the Electrical Wire Explosion Method // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. - 2024 - Vol. 18, Supplement 1. - p. 275-279.
12. **Kudiyarov V. N.**, Busuek K. I., Smovzh D. V., Sakhapov S. Z. Structural-Phase State and Morphology of a Composite Based on Magnesium Hydride and Magnesium Oxide Fabricated by Electric Arc Sputtering // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. - 2024 - Vol. 18, Supplement 1. - p. 269-274.
13. **Kudiyarov V. N.**, Kurdyumov N., Elman R. R., Pushilina N. S. Structural Features and Phase Transitions in the Process of the Dehydrogenation of a Composite Based on Magnesium Hydride and Carbon Nanotubes // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. - 2023 - Vol. 17 - № 5. - p. 1383-1387.
14. Kruglyakov M. A., Laptev R. S., Syrtanov M. S., **Kudiyarov V. N.** In Situ Study of the Hydrogen Accumulation in the E110 Zirconium Alloy during Gas-Phase Hydrogenation by the Methods of Thermal Desorption Spectroscopy and Synchrotron X-Ray Diffraction Analysis // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. - 2023 - Vol. 17, Supplement 1. - p. 187-193.
15. Kruglyakov M. A., Li K., Bordulev Y. S., Laptev R. S., **Kudiyarov V. N.** The Phase Transitions Behavior during Hydrogenation and Defect Structure Investigation in E110 Zirconium Alloy with Hydride Rim // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. - 2023 - Vol. 17, Supplement 1. - p. 180-186.
16. **Kudiyarov V. N.**, Kurdyumov N., Elman R. R., Pushilina N. S. Structural Features and Phase Transitions in the Process of Dehydrogenation of Composite Based on Magnesium Hydride and Metal-Organic Framework Structures MIL-101 (Cr) // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. - 2023 - Vol. 17 - № 5. - p. 1156-1161.
17. Lyu J., **Kudiyarov V. N.**, Svyatkin L. A., Lider A. M., Dai K. On the Catalytic Mechanism of 3d and 4d Transition-Metal-Based Materials on the Hydrogen Sorption Properties of Mg/MgH₂ // *Catalysts*. - 2023 - Vol. 13 - № 3, Article number 519. - p. 1-68.

18. **Kudiyarov V. N.**, Elman R. R., Pushilina N. S., Kurdyumov N. State-of-the-art in development of heat exchanger geometry optimization and different storage bed designs of a metal hydride reactor // *Materials*. - 2023 - Vol. 16 - № 1, Article number 4891. - p. 1-43.
19. **Kudiyarov V. N.**, Kurdyumov N., Elman R. R., Laptev R. S., Kruglyakov M. A., Ushakov I. A., Tereshchenko A. V., Lider A. M. The defect structure evolution in magnesium hydride/metal-organic framework structures MIL-101 (Cr) composite at high temperature hydrogen sorption-desorption processes // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2023 - Vol. 966, Article number 171534. - p. 1-14.
20. Lider A. M., **Kudiyarov V. N.**, Kurdyumov N., Lyu J., Koptsev M., Travitsky N., Hotza D. Materials and techniques for hydrogen separation from methane-containing gas mixtures // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2023 - Vol. 48 - № 73. - p. 28390-28411.
21. **Kudiyarov V. N.**, Elman R. R., Kurdyumov N., Laptev R. S. The phase transitions behavior and defects structure evolution in magnesium hydrides/single-walled carbon nanotubes composite at hydrogen sorption-desorption processes // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2023 - Vol. 953, Article number 170138. - p. 1-11.
22. Lyu J., Elman R. R., Svyatkin L. A., **Kudiyarov V. N.** Theoretical and experimental research of hydrogen storage properties of Mg and Mg-Al hydrides // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2023 - Vol. 938, Article number 168618. - p. 1-12.
23. Kashkarov E. B., Gusev K. S., **Kudiyarov V. N.**, Kurdyumov N., Sidelyov D. V. Hydrogenation behavior of Cr-coated resistance upset welds of E110 zirconium alloy // *Coatings*. - 2023 - № 1, Article number 339 - Vol. 13. - p. 1-10.
24. Lyu J., Elman R. R., Svyatkin L. A., **Kudiyarov V. N.** Theoretical and Experimental Studies of Al-Impurity Effect on the Hydrogenation Behavior of Mg // *Materials*. - 2022 - Vol. 15 - № 22, Article number 8126. - p. 1-12.
25. Lyu J., Elman R. R., Svyatkin L. A., **Kudiyarov V. N.** Theoretical and Experimental Studies of Al-Impurity Effect on the Hydrogenation Behavior of Mg // *Materials*. 2022 15 № 22, Article number 8126. p. 1-12.
26. Bordulev Y. S., Laptev R. S., **Kudiyarov V. N.**, Elman R. R., Popov A. V., Kabanov D. V., Ushakov I. A., Lider A. M. Positron annihilation spectroscopy complex for structural defect analysis in metal-hydrogen systems // *Materials*. 2022 Vol. 15 № 5, Article number 1823. p. 1-15.
27. Lyu J., Elman R. R., Svyatkin L. A., **Kudiyarov V. N.** Theoretical and Experimental Research of Hydrogen Solid Solution in Mg and Mg-Al system // *Materials*. - 2022 - Vol. 15 - № 5, Article number 1667. - p. 1-13.
28. Kashkarov E. B., **Kudiyarov V. N.**, Kurdyumov N., Sidelyov D. V., Krinitsyn M. G. Hydrogenation behavior of Cr-coated laser beam welds of E110 // *Journal of Nuclear Materials*. - 2022 - Vol. 570, Article number 153980. - p. 1-10.
29. **Kudiyarov V. N.**, Lyu J., Semyonov O. V., Lider A. M., Chaemchuen S., Verpoort F. Prospects of hybrid materials composed of MOFs and hydride-forming metal nanoparticles for light-duty vehicle hydrogen storage // *Applied Materials Today*. - 2021 - Vol. 25, Article Number 101208. - p. 1-19.
30. **Kudiyarov V. N.**, Elman R. R., Kurdyumov N. The effect of high-energy ball milling conditions on microstructure and hydrogen desorption properties of magnesium hydride and single-walled carbon nanotubes with iron nanoparticles // *Metals*. 2021 Vol. 11 № 9, Article number 1409. p. 1-14.
31. **Kudiyarov V. N.**, Sakvin I., Syrtanov M. S., Slesarenko I. V., Lider A. M. Hydride rim formation in E110 zirconium alloy during gas-phase hydrogenation // *Metals*. 2020 - Vol. 10 - №. 2, Article number 247. - p. 1-10.
32. Lyu J., **Kudiyarov V. N.**, Lider A. M. An Overview of the Recent Progress in Modifications of Carbon Nanotubes for Hydrogen Adsorption // *Nanomaterials*. - 2020 - Vol. 10 - №. 2, Article number 255. - p. 1-31.

33. Slobodyan M. S., **Kudiyarov V. N.**, Lider A. M. Effect of energy parameters of pulsed laser welding of Zr-1%Nb alloy on metal contamination with gases and properties of welds // Journal of Manufacturing Processes. - 2019 - Vol. 45. - p. 472-490.
34. Lyu J., Lider A. M., **Kudiyarov V. N.** An overview of progress in Mg-based hydrogen storage films // Chinese Physics B. - 2019 - Vol. 28 - №. 9, Article number 098801. - p. 1-10.
35. **Kudiyarov V. N.**, Sakvin I., Garanin G. V., Lider A. M. Development of experimental chamber for testing high temperature hydrogen permeation through metal foils // Metals. - 2019 - Vol. 9 - №. 12, Article number 1314. - p. 1-11.
36. Lyu J., Lider A. M. , **Kudiyarov V. N.** Using Ball Milling for Modification of the Hydrogenation/Dehydrogenation Process in Magnesium-Based Hydrogen Storage Materials: An Overview // Metals. - 2019 - Vol. 9 - №. 7, Article number 768. - p. 1-25.
37. Bordulev Y. S., **Kudiyarov V. N.**, Svyatkin L. A., Syrtanov M. S., Stepanova E. N., Cizek J., Vlsek M., Li K., Laptev R. S., Lider A. M. Positron annihilation spectroscopy study of defects in hydrogen loaded Zr-1Nb alloy // Journal of Alloys and Compounds . 2019 - Vol. 798. - p. 685-694.

В российских изданиях, рекомендуемых ВАК РФ

38. Грабовецкая Г. П., Степанова Е. Н., Никитенков Н. Н., Мишин И. П., Винокуров В. А., Сыпченко В. С., **Кудияров В. Н.** Влияние структуры на диффузию и накопление водорода в сплаве Zr-1Nb // Известия вузов. Физика. - 2022 - Т. 65 - № 8. - С. 98-105.
39. **Кудияров В. Н.**, Лаптев Р. С., Бордулев Ю. С., Эльман Р. Р., Курдюмов Н., Попов А. В., Лидер А. М. Особенности аннигиляции позитронов в процессе дегидрирования композита на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок // Физическая мезомеханика. - 2022 - Т. 25 - № 3. - С. 75-83.
40. Спиридонова А. А., **Кудияров В. Н.**, Лидер А. М. Стандартные образцы для градуировки анализатора водорода при высокой концентрации // Стандартные образцы. 2023 № 3. С. 29-40.
41. Ларионов В. В., Суй Ш., Кудияров В. Н. Контроль поглощения водорода никелевыми пленками, полученными при вакуумно-магнетронном напылении циркониевого сплава, методом термоэдс // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2020 - Т. 86 - №. 8. - С. 32-37.
42. Пушилина Н. С., **Кудияров В. Н.**, Николаева А. Н. Разработка методики подготовки калибровочных образцов по водороду для оптической эмиссионной спектроскопии плазмы тлеющего разряда // Известия вузов. Физика. - 2014 - Т. 57 - №. 11/2. - С. 278-281.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. P. K. Nandi, M. C. Valsakumar, S. Chandra [et al.] Efficacy of surface error corrections to density functional theory calculations of vacancy formation energy in transition metals // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2010. – Vol. 22. – № 34. – P. 345501.
2. D. Chattaraj, S. C. Parida, S. Dash, C. Majumder. First principles study of the ZrX₂ (X = H, D and T) compounds // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – Vol. 39. – № 18. – P. 9681-9689.
3. C. Domain, Atomic-scale Ab-initio study of the Zr-H system: I. Bulk properties, in: C. Domain, R. Besson, A. Legris // Acta Materialia, 2002, pp. 3513–3526. N 50.
4. A. Boda, S. Bajania, Al Sk Musharaf, K.T. Shenoy, M. Sadhana, Chemisorption, diffusion and permeation of hydrogen isotopes in bcc bulk Cr and Cr(100) surface: first-principles DFT simulations, J. Nucl. Mater. 543 (P) (2021) 152538.