

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

КУДИЯРОВ ВИКТОР НИКОЛАЕВИЧ

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

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:
доктор технических наук, профессор
Лидер Андрей Маркович

Томск – 2025

Содержание

Введение.....	5
Глава 1. Анализ современного состояния науки и техники в области изучения взаимодействия водорода с материалами	16
1.1. Основные характеристики взаимодействия водорода с материалами.....	16
1.2. Диффузия водорода в материалах	27
1.3. Принцип работы волюметрического комплекса для исследования процессов сорбции и десорбции водорода в твердом теле	28
1.4. Влияние состояния поверхности металлгидридных материалов-накопителей водорода на их взаимодействие с водородом.....	30
1.5 Влияние состояния поверхности гидридообразующих конструкционных материалов и изделий на основе циркониевых сплавов на их взаимодействие с водородом	42
1.6 Выводы по главе 1.....	55
Глава 2. Разработка программно-аппаратного комплекса, экспериментальных стендов и методик для изучения характеристик взаимодействия водорода с материалами	56
2.1 Технические характеристики, состав, устройство и схема программно-аппаратного комплекса по изучению характеристик взаимодействия водорода с материалами.....	56
2.2 Разработка реакционной камеры и экспериментального стенда по изучению взаимодействия водорода с материалами на комплексе GRAM50	65
2.3 Программное обеспечение и методики для изучения характеристик взаимодействия водорода с материалами комплекса GRAM50.....	68
2.4 Основные применяемые методики анализа состава, структуры и свойств получаемых и исходных материалов.....	78
2.5 Выводы по главе 2.....	81
Глава 3. Закономерности влияния состояния поверхности композитов на основе гидрида магния на их взаимодействие с водородом	82
3.1 Изучение морфологии и структурных параметров композитов на основе MgH_2	83
3.2 Изучение водородсорбционных и десорбционных свойств композитов на основе гидрида магния и каталитических добавок.....	96
3.3 Оценка влияния материалов-добавок на взаимодействие магний-водород и определение каталитических механизмов при помощи расчетов из первых принципов	113
3.3 Выводы по главе 3.....	124

Глава 4. Циклическая стабильность и эволюция фазового состава и дефектной структуры композитов на основе гидрида магния и материалов-модификаторов в процессах сорбции и десорбции водорода	128
4.1 Изучение циклической стабильности композитов (MgH_2 –УНТ/МОКС/ наноAl/наноNi) в процессах сорбции и десорбции водорода.....	129
4.2. Эволюция дефектной структуры гидрида магния и композитов на его основе в процессах сорбции и десорбции водорода	131
4.3 Выводы по главе 4	147
Глава 5. Закономерности влияния формирования защитных хромовых покрытий на поверхности циркониевого сплава Э110 на его взаимодействие с водородом	150
5.1 Изучение процессов сорбции водорода циркониевым сплавом Э110 с покрытием хрома при газофазном наводороживании и установление зависимости скорости сорбции водорода от температуры ($360 \div 900$) °С	152
5.2 Изменение структурно-фазового состояния, механических характеристик, распределения водорода и гидридов при газофазном наводороживании циркониевого сплава Э110 до и после нанесения хромовых покрытий	154
5.3 Расчеты энергии связи водорода на поверхности хромового покрытия и на границе раздела цирконий-хром.....	164
5.4 Эволюция дефектной структуры в циркониевом сплаве Э110 с хромовым покрытием при термическом воздействии и газофазном наводороживании	172
5.6 Выводы по главе 5.....	182
Глава 6. Закономерности влияния защитных хромовых покрытий на характеристики взаимодействия с водородом сварных соединений циркониевого сплава Э110, сформированных методами лазерной и контактно-стыковой сварки	184
6.1 Нанесение хромовых покрытий на сварные соединения циркониевого сплава Э110, сформированные методами лазерно-лучевой и контактной стыковой сварки	185
6.2 Оценка водородостойкости сварных соединений циркониевого сплава Э110, сформированных лазерной сваркой, с покрытием хрома при газофазном наводороживании и определение температурной зависимости скорости сорбции водорода в диапазоне температур ($360 \div 900$) °С.....	187
6.3 Оценка водородостойкости сварных соединений циркониевого сплава Э110, сформированных контактной стыковой сваркой, с покрытием хрома при газофазном	

наводороживании и определение температурной зависимости скорости сорбции водорода в диапазоне температур (360 ÷ 900) °С	194
6.4 Выводы по главе 6.....	199
Заключение	201
Список использованных источников и литературы	203
Приложение А. Акт внедрения в ОЭФ ИЯТШ ТПУ	226
Приложение Б. Акт внедрения в УНЦ ИЯР ТПУ	227
Приложение В. Акт внедрения в ООО «ЦВЭ».....	228
Приложение Г. Акт внедрения в АО «НИИЭФА».....	229

Введение

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 металлгидридов 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. Установление подобных механизмов позволяет прогнозировать и улучшать свойства материалов для их успешной эксплуатации в водородосодержащих средах.

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 гидроксида магния и каталитических наноразмерных добавок, а именно углеродных нанотрубок, металлоорганических 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 гидроксида 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 °С) 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 °С 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 °С, 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", Черногловка, 2024; Одиннадцатая Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Черногловка, 2024; Научная конференция с международным участием и третья Молодежная школа "Водородные энерготехнологии с использованием металлгидридов", Черногловка, 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 исследованных 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.

Глава 1. Анализ современного состояния науки и техники в области изучения взаимодействия водорода с материалами

Диссертационное исследование выполнялось по трем взаимопересекающимся направлениям. Так, первая часть данной работы направлена на разработку программно-аппаратного комплекса и стендов для изучения процессов сорбции/десорбции и диффузии водорода, апробации методик определения кинетических и термодинамических характеристик взаимодействия водорода с материалами, подходов для оценки эффективности обработки функциональных и конструкционных материалов и влияния на их водородсорбционные свойства. Применение разработанных установок, экспериментальных стендов и методик для формирования и изучения влияния состояния поверхности на свойства металлгидридов и композитов на их основе стало второй глобальной тематикой исследований, позволившей как получить перспективные функциональные материалы водородной энергетики, так и выявить новые механизмы взаимодействия водорода с конденсированными средами. И, наконец, третье направление исследований направлено на разработку устойчивых к воздействию водорода конструкционных материалов ядерной энергетики за счет модифицирования их поверхности методами ионно-плазменной обработки и нанесением защитных покрытий.

1.1. Основные характеристики взаимодействия водорода с материалами

Факторы, влияющие на взаимодействие водорода с материалом, включают:

1. структуру и состав металла,
2. состояние поверхности,
3. внутренние напряжения в материале,
4. продолжительность контакта водорода с материалом,
5. химический состав и термодинамические условия окружающей среды.

Например, оксидная пленка на поверхности может замедлять проникновение водорода, а легирующие элементы – улучшать водородопоглощающие свойства материала.

Материалы с плотной кристаллической упаковкой обладают более высокой энергией межатомных связей, что увеличивает их способность удерживать водород в кристаллической решетке. Деформации структуры также усиливают водородопоглощающие свойства. Гладкая (отшлифованная) поверхность металла, в отличие от шероховатой, ускоряет процесс адсорбции водорода благодаря образованию дефектов при полировке. Кроме того, коррозия поверхности также способствует увеличению скорости реакции, поскольку окисленные участки лучше адсорбируют водород. Химический состав и структура материала существенно влияют на

сорбцию водорода. Например, легирующие добавки могут снизить температуру реакции, но при этом уменьшить общее количество поглощаемого водорода.

Процесс взаимодействия водорода с материалами состоит из трех основных стадий и изображен на рисунке 1.1:

1. Приближение молекул водорода к поверхности материала.
2. Адсорбция (физическая и хемосорбция) молекулярного водорода с последующей диссоциацией.
3. Проникновение атомарного водорода вглубь материала и его насыщение с образованием гидридов при превышении предела растворимости.

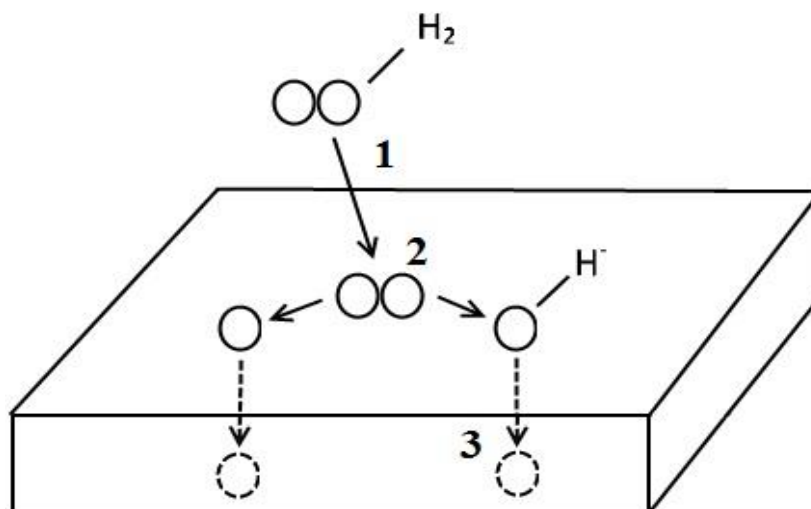


Рисунок 1.1 – Стадии проникновения водорода в материалы: 1 – приближение молекулярного водорода к поверхности; 2 – накопление молекул водорода на поверхности и их диссоциация; 3 – перераспределение водорода по объему

При физической адсорбции молекулы водорода удерживаются на поверхности за счет ван-дер-ваальсовых сил без диссоциации. В случае хемосорбции между атомами материала и водородом образуется ковалентная связь, молекулы H₂ распадаются на атомы, которые затем диффундируют в объем материала. Растворяясь в кристаллической решетке, водород скапливается в дефектах, порах и других неоднородностях. Из-за высокой подвижности водорода возможны и обратные процессы: диффузия атомов к поверхности, их рекомбинация в молекулы H₂ и десорбция.

Существует два типа абсорбции водорода:

- Эндотермическая (поглощение тепла) – характерна для металлов, не образующих гидриды (медь, железо и др.).
- Экзотермическая (выделение тепла) – наблюдается у гидридообразующих металлов (титан, цирконий, ванадий, ниобий, тантал, магний).

Взаимодействие гидридообразующих металлов с водородом описывается уравнением (1.1), причем давление образования гидридов зависит от температуры (1.2):



$$\ln p_{H_2} = \frac{\Delta H_0}{RT} - \frac{\Delta S_0}{R}, \quad (1.2)$$

где ΔH_0 и ΔS_0 – энтальпия и энтропия реакции, соответственно, R – универсальная газовая постоянная. При давлении образования гидридов в 1 атм., температуру разложения гидрида (T_{dec}) можно рассчитать, как отношение энтальпии реакции к энтропии $T_{dec} = \Delta H_0 / \Delta S_0$.

Количество сорбированного водорода металлом определяются следующими параметрами: давлением водорода, температурой и продолжительностью взаимодействия. При этом важна химическая чистота среды и в том числе водорода, так как кислород или водяной пар могут препятствовать процессу сорбции водорода.

Одним из важных свойств любого материала с точки зрения его взаимодействия с водородом является его емкость по водороду. Общая емкость материала – это максимальное количество водорода в материале, хранящегося в результате образования соединений с материалом либо в форме газа в порах материала. Из-за минимальной пористости гидридов металлов и незначительного вклада в накопление, вносимого адсорбцией, общая емкость материала обычно эквивалентна атомарному водороду, хранящемуся в объеме материала. Для пористых материалов количество водорода, хранящегося в виде газа в порах и физисорбируемого на поверхности, может быть значительным по мере увеличения пористости или общей площади поверхности.

Общая емкость системы определяется путем сложения емкости материала и водорода, хранящегося в виде газа в свободном (незанятом) объеме всей системы хранения. Возможность определить общую емкость системы имеет решающее значение для практического применения, поскольку она представляет собой общее количество водорода, доступное для топливного элемента, двигателя внутреннего сгорания или других реальных устройств.

Когда речь идет о емкости хранения водорода в химических соединениях важным моментом является определение фактического количества хранящегося водорода, которое может быть использовано практически. Такая емкость называется «обратимой», т.е. это количество водорода, которое может быть высвобождено и перезаряжено в материале при допустимых условиях. Эти условия определяются значениями давления и температуры, достижимыми в обычной лабораторной среде (от -196 до 500 °С и от 13,3 Па до 30 МПа). Во многих случаях некоторое количество водорода остается химически связанным, которое не может быть использовано ни при каких условиях и, таким образом, не будет учитываться при расчете полезной емкости материала или системы.

На рисунке 1.2 показана диаграмма РСТ (Pressure-Composition-Temperature) – важнейший инструмент для анализа материалов для хранения водорода, в частности гидридов металлов. Она иллюстрирует взаимосвязь между давлением водорода, концентрацией водорода в материале и температурой во время процессов абсорбции и десорбции.

Изотермы абсорбции и десорбции показывают зависимость равновесного давления от концентрации водорода при постоянной температуре. Область плато на диаграмме РСТ представляет собой фазовый переход между твердым раствором (α -фаза) и гидридом (β -фаза) и описывается законом Сивертса: $\sqrt{p_H} = K_H \cdot x$, где K_H – константа Сивертса, x – мольная доля растворенного водорода. Давление плато указывает на равновесное давление образования/распада гидрида. При более высоких температурах плато смещается в сторону более высоких давлений (более быстрая десорбция, но меньшая емкость). Более низкие температуры способствуют увеличению водородной емкости, но требуют более низких давлений для поглощения. Образующиеся петля гистерезиса есть разница между давлениями абсорбции и десорбции из-за потерь энергии (дефекты, напряжение).

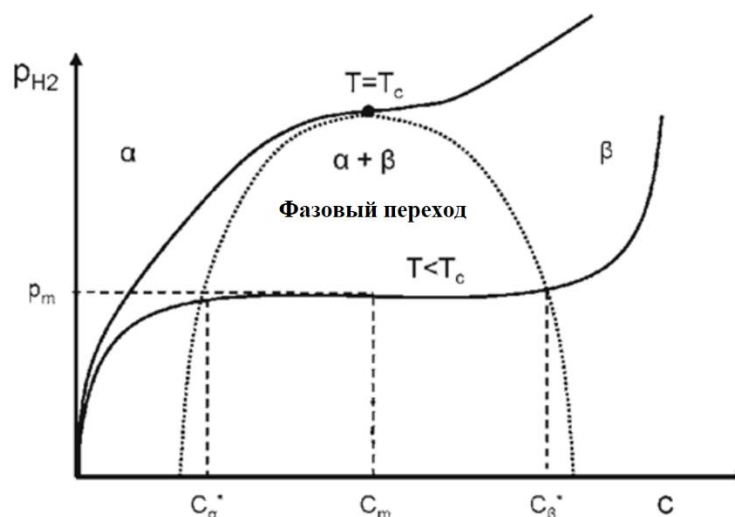


Рисунок 1.2 – Изотермы давление-состав-температура с выделенными тремя характерными областями

Построение изотерм РСТ помогает сравнивать материалы-накопители водорода (например, LaNi_5 , Mg_2Ni , TiFe) на основе давления плато и емкости, это необходимо для определения оптимальных рабочих давлений и температур для систем хранения на их основе. Также изотермы РСТ позволяет произвести оценку эффективности циклирования и деградации водородной емкости с течением времени.

Соотношение между измерениями изотерм давление-состав-температура и измерениями кинетики в волюметрическом методе можно представить следующим образом: образец отклоняется из равновесного состояния из-за изменения давления в системе и может достичь

равновесия посредством динамического процесса, представленного кинетическими измерениями. Данные, которые отображают последнюю точку для каждого опыта по измерению кинетики и наиболее близко подходящие к состоянию равновесия, представляют единственную точку давления, температуры и концентрации водорода в равновесном состоянии. В волюметрическом методе этот процесс выполняется многократно при одной и той же температуре до тех пор, пока не будет собрано достаточно точек данных в равновесном состоянии для построения всего графика изотерм давление-состав-температура

Для оценки зависимости ёмкости от температуры и давления, расчета энтальпии гидрирования и дегидрирования материала строят 3-4 изотермы при разных температурах. На рисунке 1.3 представлены изотермы давление-состав-температура для композита MgH_2 -15масс. % VNbO_5 , определенные при разных температурах. Можно заметить, что для того, чтобы компенсировать относительно небольшую температуру реакции, необходимо производить сорбцию/десорбцию с более высоким давлением. Данные изотермы можно характеризовались давлением плато, подтверждающим равновесную реакцию: $\text{MgH}_2 \leftrightarrow \text{Mg} + \text{H}_2$. Определение температурной зависимости крайне важная задача для разработки материалов-накопителей водорода, так как нецелесообразно расходовать большое количество энергии на сорбцию и десорбцию водорода в эксплуатационных условиях.

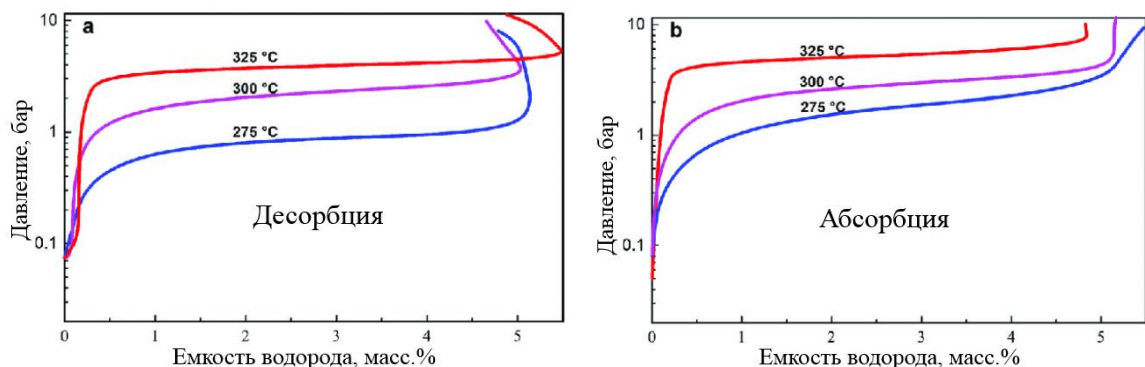


Рисунок 1.3 – Изотермы давление-состав-температура а) десорбции, б) абсорбции для MgH_2 -15масс. % VNbO_5 , определенные при разных температурах [2]

При изучении изотерм «давление-состав-температура» ключевым параметром является обратимая ёмкость материала – количество водорода, которое может быть многократно поглощено и выделено в рабочем диапазоне давлений. В отличие от максимальной ёмкости, этот показатель имеет практическое значение для реальных систем хранения водорода, особенно для гидридов металлов и наноструктурированных материалов [2]. Форма кривой РСТ определяет рабочий диапазон давлений, где происходит основное обратимое поглощение. Идеальные материалы-накопители водорода демонстрируют четкое плато с минимальным гистерезисом. Даже при термодинамической обратимости часть водорода может оставаться в материале из-за

медленной диффузии или энергетических барьеров десорбции. Это приводит к расхождению между теоретической и практической обратимой ёмкостью. Для практического применения важна именно рабочая (обратимая) ёмкость, а не максимальное поглощение. Разница между этими величинами характеризует эффективность материала в циклическом режиме. Таким образом, при оценке материалов для водородных накопителей необходимо учитывать не только общую ёмкость, но и динамику сорбционных процессов в реальных условиях эксплуатации.

Для всех гидридных соединений, в том числе простейших бинарных систем, характерна прямая зависимость давления плато поглощения от температуры – с её ростом равновесное давление гидрирования закономерно повышается. Этот фундаментальный принцип обусловлен термодинамикой процесса. Согласно закону Вант-Гоффа (уравнение 1.3), температурный рост увеличивает давление диссоциации гидрида:

$$\ln P = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}, \quad (1.3)$$

где P – давление, ΔH – энтальпия образования или разложения гидрида, ΔS – энтропия образования или разложения гидрида, R – универсальная газовая константа, T – температура.

Для каждого конкретного соединения существует строгая корреляция P-T-параметров. Закономерность универсальна и наблюдается для: элементарных металлов (Mg, Ti, V); интерметаллидов (LaNi₅, FeTi, ZrCr₂); комплексных гидридов (NaAlH₄, LiBH₄). Данная зависимость является ключевым фактором при проектировании гидридных аккумуляторов водорода, определяя их рабочие характеристики и область применения.

По мере увеличения температуры фазовая диаграмма гидрида приближается к некой критической точке, выше которой нет фазового перехода между фазами α и β , обе которых присутствуют в области плато. Чем ближе температура к этой критической точке, тем уже область плато и, следовательно, ниже обратимая емкость.

Основным термодинамическим свойством, представляющим интерес для характеристики гидридов, является энтальпия образования или разложения гидридов, ΔH . Из уравнения (1.3) видно, что давление плато для любого выбранного гидрида может быть выражено как функции энтальпии ΔH и энтропии ΔS процесса сорбции или десорбции. Обе данные величины могут быть определены из изотерм давление-состав с использованием графика Вант-Гоффа [5]. Энтропию можно считать относительно постоянной величиной по сравнению с энтальпией, так как в изменении энтропии преобладает энтропия газообразного водорода, теряемая при гидрировании. Следовательно, она не будет значительно варьироваться между различными материалами. Важно отметить, что ΔH определяет общую рабочую температуру и давление гидридного соединения, и если это значение находится за пределами определенного диапазона, то гидрид будет либо слишком стабильный, либо нестабильный для практического хранения.

Энтальпия образования или разложения гидрида определяется из изотермы давление-состав с использованием графиков Вант-Гоффа. Согласно уравнению (1.3), наклон линии дает энтальпии, а пересечение с осью, обычно отображающей логарифмическую зависимость давления, дает энтропию [6]. Графики Вант-Гоффа для нескольких гидридов, представленные на одном и том же рисунке, позволяют сравнить пригодность этих гидридов для использования в качестве материалов-накопителей водорода. На рисунке 1.4 изображены графики гидридов на основе магния с различными добавками. Для определения характеристик гидридов рассчитанную по такому графику энтальпию можно легко сравнить со значением, определенным с помощью калориметрии.

Разница между давлениями плато при адсорбции (образование гидридов) и десорбции (разложение гидридов) водорода определяют энтальпию образования и разложения гидридов, для любой системы.

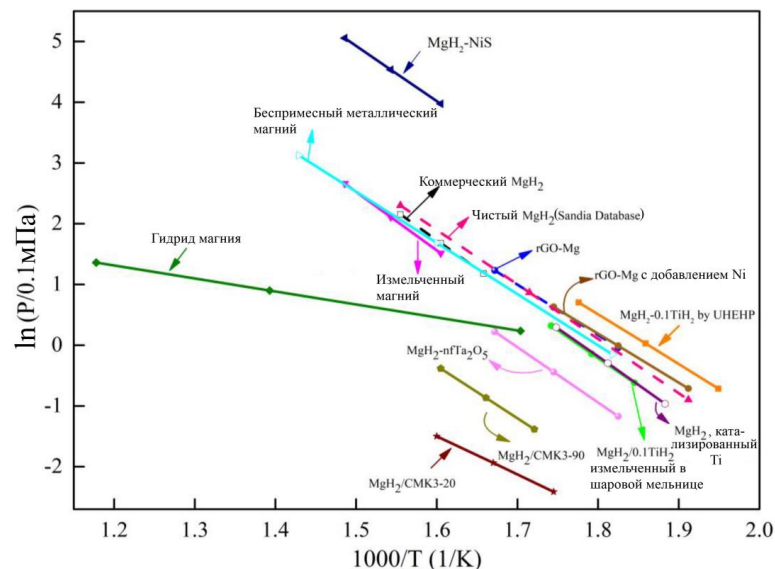


Рисунок 1.4 – Графики Вант-Гоффа реакции десорбции для различных систем Mg-MgH₂ (rGO – восстановленный оксид графена) [7]

Давление плато на изотерме сорбции для любого выбранного гидрида, за редким исключением, всегда выше, чем давление плато на изотерме десорбции. Причем это характерно для любой заданной температуры, однако стоит упомянуть, что степень гистерезиса варьируется между соединениями. Предполагается, что плато сорбции и десорбции представляет собой метастабильные состояния. На рисунке 1.5 представлена схема стандартного цикла с гистерезисом. Здесь же обозначены стабильные и метастабильные состояния, а также переходы между состояниями. В точке А увеличение x приведет к тому, что система последует по пути АВ. Слева x_1 система стабильна, а между x_1 и x_2 – метастабильна. Преобразование в x_2 происходит по пути ВС.

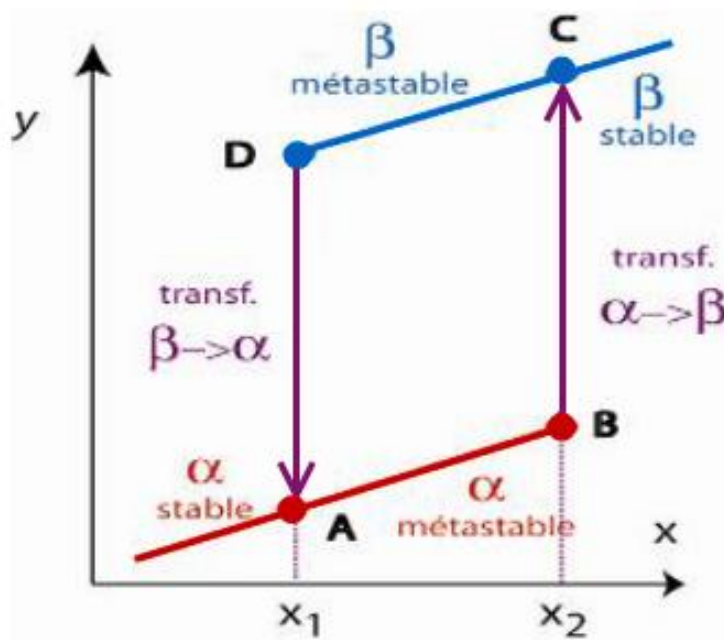


Рисунок 1.5 – Цикл гистерезиса сорбции-десорбции водорода, x – независимая переменная [5]

Когда направление меняется с x_2 на x_1 , переменная y следует уже по другому маршруту, так как данная система необратима. Система движется через метастабильные β -состояния из C в D , а преобразование $\beta \rightarrow \alpha$ начнется в точке D . Для гидридной системы переменная x представляет собой давление, а y – состав.

Степень гистерезиса на плато изотермы сорбции/десорбции может быть выражено как некомпенсированная теплота q' , определяемая по формуле 1.4:

$$q' = \frac{1}{2}RT \ln\left(\frac{P_a}{P_d}\right), \quad (1.4)$$

где P_a и P_d – давления плато на изотермах абсорбции и десорбции соответственно, T – температура, R – универсальная газовая постоянная. Степень гистерезиса также может быть выражено как производство энтропии $\Delta_i S$, заданное по формуле 1.5:

$$\Delta_i S = \frac{1}{2}R \ln\left(\frac{P_a}{P_d}\right). \quad (1.5)$$

Минимизация гистерезиса является идеальным сценарием, и его наличие является еще одним фактором, который следует учитывать при описании гидридов в качестве материала-накопителей водорода. На рисунке 1.6 представлены изотермы давление-состав-температура с гистерезисом, типичным для большинства материалов.

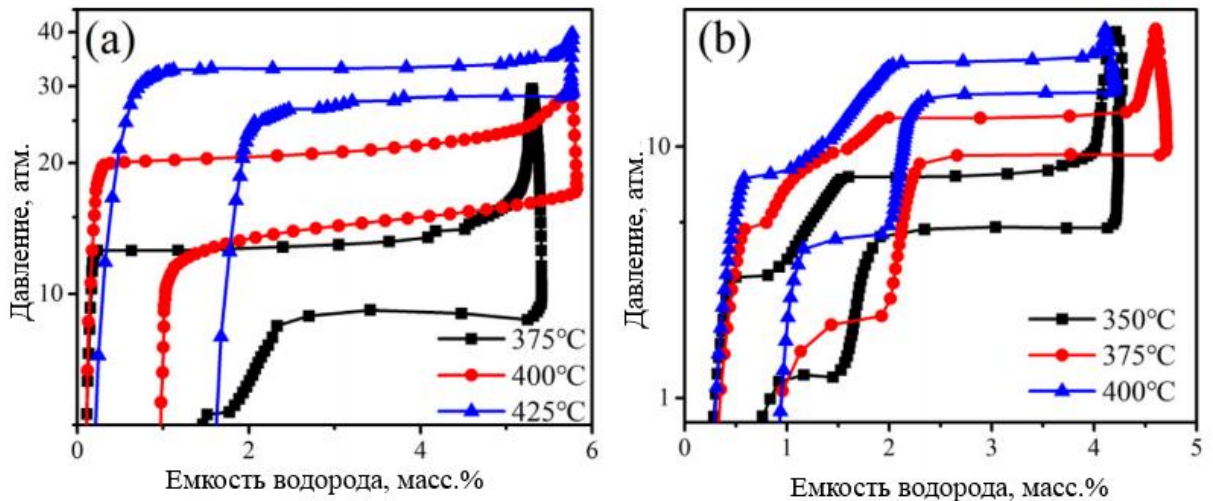


Рисунок 1.6 – Изотермы давление-состав-температура для а) магния и б) нанокompозита Mg/ZIF 67 [7]

К гидридам-исключениям, в которых петлю гистерезиса можно минимизировать или убрать вообще, можно отнести $\text{Pd}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}$. Устранение гистерезиса является результатом микроструктурных изменений в сплаве в результате циклов сорбции и десорбции и/или холодной обработки, механизм устранения гистерезиса требует тщательного изучения.

Кинетика фазовых превращений в твердом материале может быть описана при помощи ряда моделей, которые также могут использоваться для описания образования гидридной фазы. Одной из самых известных является модель Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова (англ. Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov, JMAK) [8], которая описывает преобразование в терминах постоянной времени k и степенного показателя n :

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n), \quad (1.6)$$

где α – доля прореагировавшей фракции, t – время, k – константа скорости, а n – экспонента Аврами. Константа скорости определяется значением пересечения прямой по оси Y и углом наклона прямой $\ln k = \frac{\text{intercept}}{\text{slope}}$. Эта модель предполагает случайное пространственное зародышеобразование и экспоненциальное уменьшение скорости зародышеобразования. Аналитические модели вроде модели JMAK являются полезными инструментами для определения кинетических характеристик процессов сорбции и десорбции водорода и понимания механизма реакции материалами на основе магния. Типичная кинетическая кривая, результат подгонки и соответствующая стадия фазового превращения показаны на рисунке 1.7 (Extent of transformation – степень трансформации фазы, Nucleation – нуклеация/зарождение фазы, Growth – рост фазы, Impingement – перекрытие зародышей фаз, Time – время, slope – наклон прямой, intercept – значение, при котором линия пересекает y).

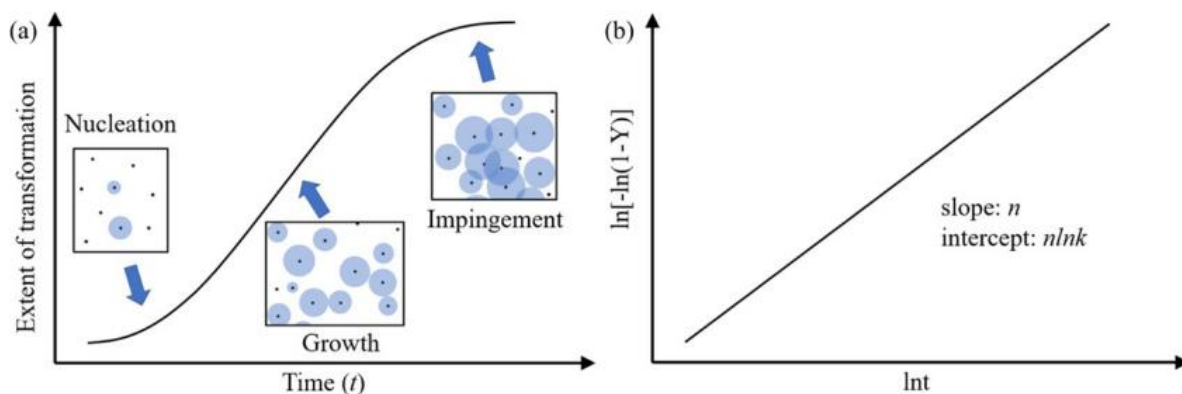


Рисунок 1.7 – Процесс зарождения, роста и столкновения (перекрывтия) новой фазы в классической модели ЖМАК (а) и кинетическая кривая роста фазы; классическая кривая подгонки модели ЖМАК (б)

Модель ЖМАК была первоначально разработана для описания фазовых превращений в твердом состоянии и с тех пор была расширена для включения различных химических реакций, таких как гидрирование/дегидрирование. Исследователи приложили значительные усилия для использования модели ЖМАК для анализа кинетики сорбции-десорбции водорода различными композитами на основе магния.

Энтальпия адсорбции представляет собой меру силы взаимодействия молекулы с поверхностью адсорбента или структурой пор. Температура, при которой водород будет физически поглощаться плоской поверхностью, является низкой и не имеет практического применения для целей хранения. Микропористая структура приводит к перекрытию потенциальных полей от противоположных стенок пор и последующему увеличению плотности адсорбированного водорода при любых заданных температурах и давлениях.

Дифференциальную энтальпию адсорбции можно определить экспериментально из измерения двух или более изотерм, полученных при разных, но не сильно разнящихся друг от друга температурах с использованием изостерического метода. Дифференциальная энтальпия адсорбции, измеренная и определенная для конкретного акта поглощения, будет называться тогда изостерической энтальпией адсорбции, ΔH_{iso} . Существует несколько способов определения ΔH_{iso} , результат вычисления которого будет в определенной степени зависеть от выбранного метода. В каждом случае требуется давление, при котором фиксированное количество водорода адсорбируется при разных температурах. Одним из способов получения ΔH_{iso} является применение следующего выражения:

$$\Delta H_{iso} = -\frac{RT_1T_2}{T_2-T_1} \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right), \quad (1.7)$$

где T_1 и T_2 – две расположенные близко по значению температуры, P_1 и P_2 – давления, при которых адсорбируется определенное количество водорода, R – универсальная газовая

постоянная. Типичная разность температур для T_1 и T_2 составляет 10 К. В таком случае крайне удобно применять жидкий азот и жидкий аргон с температурами $T_1 = 77$ К и $T_2 = 87$ К соответственно. Для интерполяции между точками данных необходимо согласовать (или использовать приближение, или подгонка) данные адсорбции с соответствующим уравнением адсорбции. Если изотермы построены при использовании ряда определенных температур, можно построить график натурального логарифма давлений при фиксированном абсолютном количестве адсорбированного водорода как обратное отношение к температуре, чтобы получить изохору Ван-Хоффа. Градиент дает ΔH_{iso} , согласно соотношению Вант Гоффа. Измерение кинетики сорбции и десорбции водорода важно для практической работы систем хранения водорода, разработки перспективных материалов и фундаментальных исследований механизмов поглощения и выделения водорода. Кинетика связана со скоростью протекания реакции и определяется как скорость изменения концентрации водорода в материале. Основное различие между емкостью и кинетикой в обратимых системах заключается в том, что измерение емкости теоретически проводится при термодинамическом равновесии, независимо от времени, необходимого для достижения равновесия, в то время как кинетика исследует как материал приближается к равновесию и что влияет на это. Измерение кинетики проводится для количественной оценки кинетических характеристик материалов-накопителей и выявления потенциальных внутренних механизмов, контролирующих поглощение и выделение водорода. Определение механизмов, особенно механизма контроля скорости, играет важную роль в разработке материалов с улучшенными кинетическими свойствами. Однако провести измерения для точного определения потенциального внутреннего механизма контроля скорости достаточно сложно. Поглощение и выделение водорода материалом проходят через несколько ключевых стадий, которые могут осуществляться как последовательно, так и одновременно. Эти стадии для разных материалов-накопителей водорода различаются, так различаются механизмы, контролирующие процессы сорбции и десорбции. Данные контролирующие механизмы можно поделить на три категории: поверхностные взаимодействия, перенос массы (водорода) и перенос энергии (перенос тепла), а также механизмы разрыва и формирования связи. Поверхностные взаимодействия, перенос массы и энергии, а также механизмы связывания считаются внутренними процессами. Перенос массы и энергии также зависит от ряда таких факторов как: размер частиц, плотность упаковки и формы образца, а также держателя образца и тепловой контакт между ними, ко всему прочему можно добавить диффузионную подвижность и давление газа. Любое изменение данных параметров может оказывать влияние на скорость, хотя на практике, чаще всего, скорость регулируется с помощью теплопередачи.

1.2. Диффузия водорода в материалах

Для многих металлов, подвергающихся воздействию водорода, характерен процесс, когда молекулы водорода подвергаются физической адсорбции на его поверхности, далее диссоциации молекулы водорода на атомы и последующая диффузия атомов в объем по междоузлиям кристаллической решетки металлов ввиду высокой диффузионной подвижности. Эффективность этого процесса зависит от каталитической активности участков поверхности и присутствия оксидной пленки на поверхности металла. Для осуществления миграции атома водорода между соседними междоузлиями в кристаллической решетке необходимо преодоление потенциального барьера высотой от 0,1 до 1 эВ. Поскольку энергии самих атомов водорода недостаточно для такого перехода, требуемая энергия поступает от атомов металлической матрицы. Данный механизм диффузии описывается аррениусовской зависимостью коэффициента диффузии:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1.8)$$

Такая температурная зависимость объясняет экспоненциальный рост подвижности водорода в металле при нагреве, что имеет важное значение для процессов водородного охрупчивания и гидридообразования. В действительности кристаллическая структура металлов практически всегда содержит дефекты – вакансии, дислокации, границы зерен, и т.д., что в свою очередь, затрудняет движение атомов водорода внутри материала, а также водород может скапливаться в виде газа в порах и трещинах материала. Традиционно считается, что дефекты играют роль центров захвата, удерживая атомы водорода вблизи себя, что не только приводит к локальному повышению его концентрации, но и замедляет проникновение водорода вглубь материала. В идеальной кристаллической решетке атомы водорода преимущественно занимают междоузельные позиции. Однако их потенциальная энергия в областях дефектов решетки обычно оказывается ниже. Разность энергий атома водорода в междоузельном положении и в дефекте определяет энергию связи атома с дефектом (E_b).

Для преодоления связи с дефектом водороду требуется энергия, равная сумме: энергии активации диффузии (E_d) и энергии связи с дефектом (E_b). Полная энергетическая величина определяется как: $E_t = E_b + E_d$. Динамика концентрации водорода в дефектах описывается двумя процессами: пополнение за счет диффузии атомов из междоузлий и уменьшение за счет выхода атомов, преодолевающих энергетический барьер E_t . Математически изменение концентрации водорода в дефектах может быть представлено следующим уравнением:

$$\frac{dc_t}{dt} = 4\pi R \left[(n_t - c_t) c D_0 e^{-\frac{E_d}{kT}} - c_t \mu n_a D_0 e^{-\frac{E_t}{kT}} \right], \quad (1.9)$$

где c – концентрация в растворе, n_t – концентрация дефектов, c_t – концентрация в дефектах. Первое слагаемое описывает захват в дефекты, а второе – выход водорода из дефектов.

1.3. Принцип работы волюметрического комплекса для исследования процессов сорбции и десорбции водорода в твердом теле

Принцип работы спроектированных комплексов на основе волюметрических методов, которые позволяют исследовать материалы, взаимодействующие с водородом в широком диапазоне давлений и температур, заключается в следующем:

1. Резервуар комплекса с заранее известным объемом вакуумируется и заполняется водородом;
2. По установленным датчикам давления и температуры контролируются параметры давления и температуры, соответственно, и по уравнению состояния идеального газа определяется молярное количество газа (N_0);
3. Открытием клапана водород из резервуара комплекса с известным объемом водород перетекает в реакционную камеру с образцом;
4. По завершению реакции сорбции производится вычисление молярного количества водорода (N_g), оставшегося в реакционной камере.

Количество водорода, поглощенного образцом, определяется как разность между исходным количеством поданного газа и его остаточным количеством после завершения реакции

$$N_s = N_0 - N_g \quad (1.10)$$

При этом необходимо учитывать начальное содержание водорода в материале. Если образец уже содержит некоторое количество водорода (N_{S0}), эта величина вводится в программу перед началом эксперимента. С учетом исходной концентрации уравнение принимает вид:

$$N_s = N_{S0} + N_0 - N_g \quad (1.11)$$

На рисунке 1.8 представлен простейший принцип работы волюметрического комплекса [9-10].

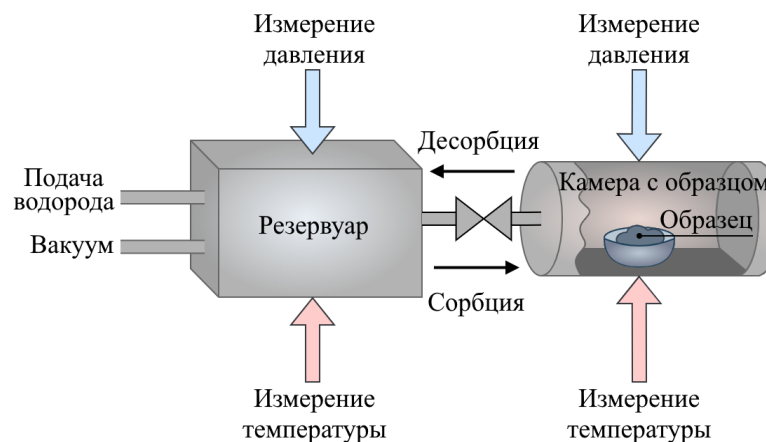


Рисунок 1.8 – Принцип работы волюметрического комплекса

Точность измерений зависит от точности определения температуры и давления измерительной системой, поскольку расчет молярного объема водорода основан на уравнении состояния идеального газа [11]. Количественная оценка водорода в реакционной камере на разных стадиях эксперимента (до, в процессе и после) проводится по трем параметрам газового состояния. Уравнение для одного моля газа имеет следующий вид:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \frac{D(T)}{V^3} \quad (1.12)$$

Здесь $B(T)$, $C(T)$ и $D(T)$ – второй, третий и четвертый коэффициенты, определяющиеся из уравнения Битти-Бриджмена, содержащее пять специальных газовых постоянных, которые входят в следующие расчетные формулы:

$$B(T) = B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{c}{T^3}, C(T) = -B_0b + \frac{A_0a}{RT} - \frac{B_0c}{T^3}, D(T) = \frac{B_0bc}{T^3} \quad (1.13)$$

Значения констант для водорода: $A_0 = 0,1975$, $a = -0,00506$, $B_0 = 0,02096$, $b = -0,04359$, $c = 504$.

Количество молекул газа, находящихся в камере с известным объемом при заданных давлении и температуре, рассчитывается по следующей формуле исходя из уравнений 1.11 и 1.12:

$$n = \left(\frac{pV}{RT}\right) / \left\{1 + B(T)\frac{n}{V} + C(T)\frac{n^2}{V^2} + D(T)\frac{n^3}{V^3}\right\} \quad (1.14)$$

Определение количества водородных молекул (n) осуществляется операционным методом. Количество адсорбированного водорода может быть выражено в двух формах:

1. Абсолютные единицы (см^3)
2. Относительные единицы (масс. %)

Для пересчёта в абсолютные значения необходимо полученный молярный объём водорода умножить на коэффициент 22413,6. Перевод в относительные единицы выполняется по следующей формуле:

$$wt = \frac{N_S \cdot M_G}{m \cdot 100} \text{ (масс. \%)} \quad (1.15)$$

В данной формуле M_G это молярная масса газа; m – масса исследуемого образца. Для определения соотношения (x) количества адсорбированных атомов газа к атомам исследуемого образца определяется по формуле:

$$x = \frac{2N_S}{n/M} = \frac{2M}{M_G} \frac{wt}{100} = \frac{M \cdot wt}{100 \cdot 79} \quad (1.16)$$

Таким образом, описанный выше подход позволяет изучать кинетику процессов сорбции и десорбции водорода в широком классе твердых и порошкообразных материалов.

1.4. Влияние состояния поверхности металлгидридных материалов-накопителей водорода на их взаимодействие с водородом

Процесс создания новых эффективных материалов-накопителей водорода на основе гидрида магния с добавлением каталитических добавок и разработка физико-химических основ создания таких материалов, являются актуальными задачи водородной энергетики. Возможность накопления и хранения энергии без каких-либо потерь и снижения их потенциала является проблемой, над решением которой работают ведущие научно-исследовательские коллективы во многих странах. Основные мировые сообщества рекомендуют накапливать и хранить водород в различных материалах. Согласно международным программам развития водородной энергетики (DOE, NREAP) к наиболее эффективным и безопасным методам хранения водорода относятся гидриды металлов и, интенсивно развивающееся в настоящее время направление хранения водорода, в композитах на основе гидридообразующих металлов и наноразмерных каталитических добавок [12, 13].

Одним из возможных кандидатов для безопасного хранения водорода и его транспортировки, обладающих высокой объемной плотностью водорода является магний (более 7 масс. %). Но его главными проблемами использования в качестве материала-накопителя являются: медленная кинетика, высокие температуры (свыше 400 °С) и высокие давления (3–4 МПа) реакций сорбции/десорбции [13]. Поэтому необходимо разрабатывать способы и подходы по улучшению этих характеристик, которые ограничивают использование магния в качестве материала-накопителя водорода. Одним из возможных способов является активационная обработка в планетарной шаровой мельнице. Такой способ обработки магния позволяет произвести механическое измельчение порошка магния, удаление с его поверхности оксидной пленки, а также добавление легирующих элементов. В результате обработки в планетарной шаровой мельнице происходит уменьшение размера частиц, увеличивается площадь поверхности материала для взаимодействия с водородом. Все вышеперечисленное положительно сказывается на способности сорбировать и десорбировать водород магнием/гидридом магния. Однако, несмотря на положительный эффект обработки в планетарной шаровой мельнице, проблему низкой скорости диссоциации молекул водорода и последующей слабой диффузии в объем магния не удастся решить. Поэтому основные характеристики по накоплению водорода (скорость, температура, давление сорбции/десорбции и т.д) ограничивают использование магния в качестве материала-накопителя водорода. Одним из возможных способов устранения данного недостатка Mg/MgH₂ может являться легирование поверхности Mg/MgH₂ различными каталитическими добавками. Основными кандидатами на роль легирующих добавок являются:

нанопрошки переходных металлов (никель, хром, алюминий, титан), металл-органические каркасные структуры (MIL-101, ZIF-67), углеродные нанотрубки и др.

Наиболее используемыми композитами являются Mg-FeTi, Mg-Mg₂Ni, Mg-LaNi₅, такие материалы-накопители демонстрируют отличные сорбционные свойства по водороду после механического измельчения [14]. Значения энергии активации для Mg/MgH₂, а также магния, легированного некоторыми каталитическими добавками, приведены в Таблице 1.1. (Примечания к таблице 1.1: активированные образцы (А) и деактивированные образцы (D); метод: (1) – аппарат типа Сиверта, (2) – высокотемпературный микро-баланс, (3) – очистка под давлением, (4) – спектроскопия термической десорбции, (5) – рентгеноструктурный анализ *in situ* и (6) – дифференциальная сканирующая калориметрия; ^aэнергия активации была получена после повторного анализа данных; ^bНе приведен точный состав в [15]). Частичное замещение атомов Mg атомами Ti в соединении Mg₂Ni позволяет уменьшить температуру гидрирования, а также исключить длительные активационные обработки, причем введение атомов V приводит к улучшению циклической стабильности за счет формирования на поверхности сплава обогащенного никелем слоя [15]. Крайне высокой эффективностью обладают наноразмерные каталитические добавки, в том числе наноразмерные порошки переходных металлов. Исследование [16] выявило каталитическое действие наноразмерных порошков переходных металлов (Ti, Nb, V, Co, Mo, Ni) при их добавлении к магнию. В полученных композитах со структурой типа «ядро-оболочка» (магний в роли ядра с оболочкой из переходного металла толщиной <10 нм) наибольшую эффективность продемонстрировал материал Mg-Ti, способный к десорбции водорода уже при температурах ниже 200 °С. Экспериментально установлена следующая последовательность каталитической активности систем по влиянию на десорбцию водорода: Mg-Ti > Mg-Nb > Mg-Ni > Mg-V > Mg-Co > Mg-Mo. Обнаруженная закономерность коррелирует с уменьшением электроотрицательности от титана к молибдену. Особый случай представляет система Mg-Ni, где образование фазы Mg₂Ni обеспечивает исключительно высокий каталитический эффект.

Такой каталитический эффект положительно сказывается на процессах сорбции и десорбции водорода и в целом на водородных характеристиках композитов на основе Mg с добавлением Ni. При этом было обнаружено, что при 225 °С Mg-Ti способен выделять 4,1 масс. %, Mg-Nb – 3,47 масс. %, Mg-Ni – 5,57 масс. %, Mg-Co – 4,0 масс. % и Mg-V – 3,47 масс. % H₂. В исследовании [17] использовался нанокристаллический гидрид магния MgH₂, который имел размер кристаллитов около 11–12 нанометров, синтез проходил в магнитной мельнице при помощи контролируемого реактивного механического измельчения чистого порошка магния в присутствии 0,5 и 2 масс. % порошка никеля, обозначенных как микро-, субмикро- и нано-Ni.

Таблица 1.1 – Наблюдаемая энергия активации процесса десорбции водорода из гидрида магния и некоторых композитов на его основе

Образец	Метод	E_A , кДж/моль		Источник
Магний				
Mg (порошок)	1	100	A	[18]
Mg (паровая фаза)	3	138		[19]
Mg (фольга)	2	270–314	D	[20]
Дегидрирование				
MgH ₂ (порошок)	1	120	A	[21]
MgH ₂ (порошок)	2	120–126	A	[22]
MgH (паровая фаза)	3	132	A	[19]
MgH ₂ (порошок)	4	142	A	[23]
MgH ₂ (порошок)	1	156	A	[21]
Mg (порошок)	1	160	A	[18]
MgH ₂ (порошок)	2	233 ^a	D	[23]
MgH ₂ (порошок)	5	299	D	[18]
Сплавы магния				
Mg _{0,98} Ni _{0,02} (порошок)	1	66	A	[24]
Mg/Mg ₂ Cu (порошок)	3	100		[19]
Mg _x Ni _y H _z (порошок) ^б	1	120	A	[25]
Дегидрирование				
Mg _{0,95} V _{0,05} H ₂	1	52–99	A	[26]
Mg _{0,95} V _{0,05} H ₂	1	62	A	[27]
0,99MgH ₂ ·0,01Nb ₂ O ₃	1	62	A	[28]
Mg _{0,95} Nb _{0,05} H ₂	1	62–77	A	[29]
Mg/Mg ₂ CuH _z (порошок)	3	106	A	[19]
Mg _{0,87} Al _{0,07} Ni _{0,03} Mn _{0,03} H ₂	6	100–115		[30]
MgH ₂ /Mg ₂ Cu	5	108	D	[31]
MgH ₂ /Mg ₂ Cu ₂	5	160	D	[31]
MgAlH _x	5	160	D	[32]
Mg(Ni)H ₂ (порошок)	5	249	D	[18]
Mg(Ni)H ₂ (порошок)	6	270	D	[18]

В исследовании Doppiu S., Schultz L. и Gutfleisch O. [18] изучалось влияние давления водорода (1, 4 и 9 МПа) на процесс реактивного механического измельчения смеси Mg с 1 ат. % Ni (~2,3 мас. %). Было установлено, что на начальных этапах измельчения скорость гидрирования магния значительно выше при давлениях 4 и 9 МПа по сравнению с 1 МПа. Однако после 18 часов обработки степень превращения Mg в MgH₂ достигла ≈95% при 9 МПа и ≈80% при 1 МПа. После измельчения в среде водорода были проведены эксперименты по термостимулированной десорбции, результаты показали следующие значения: температуры пиковой десорбции водорода для полученных гидридов находились в интервале 350-370 °С, что существенно ниже, чем у исходного MgH₂, для которого этот показатель составлял около 450 °С (рисунок 1.9).

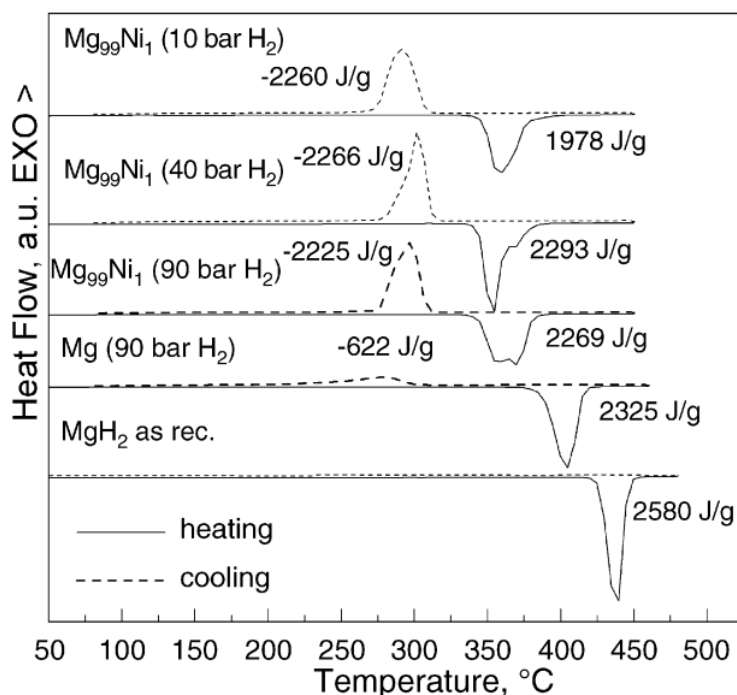


Рисунок 1.9 – Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии для Mg и Mg+1 ат. % Ni, измельченных в течение 18 часов при давлении водорода 1, 4 и 9 МПа [18]

Liang G. и др. [19] продемонстрировали результаты для порошков MgH₂ с 5 ат. % переходных металлов (Ti, V, Mn, Fe и Ni), механически смешанных в течение 20 ч в атмосфере аргона. Наблюдалось формирование Mg₂NiH₄ в системе MgH₂ + 5 ат. % Ni. При 300 °С по прошествии примерно 500 секунд из данной системы выделилось примерно 5 масс. % водорода, а при 250 °С из данной системы удалось получить примерно 3,5 масс. % спустя 1500 секунд (рисунок 1.10).

В работе Shang C. X. и др. [20] авторы механически измельчали MgH₂ с 8 мол. % относительно крупного Ni (размер частиц ≈7 мкм) при соотношении 30:1 массы шариков к порошку, в течение 20 часов в атмосфере аргона. Теоретическая сорбционная способность MgH₂ при 300 °С наблюдалась через ≈700-800 с.

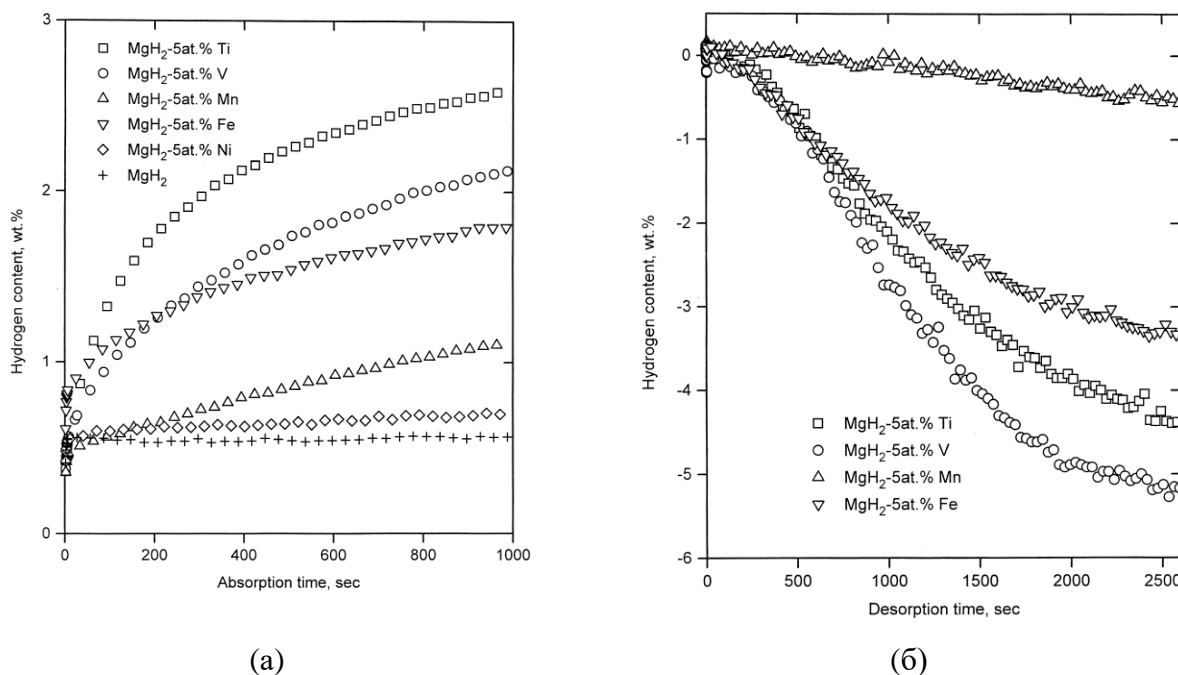


Рисунок 1.10 – Изотермы сорбции при температуре 302 К (а) и десорбции водорода при температуре 508 К (б) для образцов порошка MgH_2 с переходными металлами [19]

Добавление алюминия также позволяет улучшить свойства сорбции и десорбции водорода Mg/MgH_2 . Исследования показывают, что при легировании магния алюминием формируется промежуточный слой Al толщиной около 1 нм в виде изолированных островков. Эти наноструктуры, не образующие сплава с Mg, выступают в качестве гетерогенных центров нуклеации для атомов водорода [21, 22]. Фазовый переход от промежуточного слоя Al к твердому раствору Al-H [23] вызывает объемное расширение, которое компенсирует накопленные упругие деформации в решетке Mg. Последние возникают при увеличении объема на 20-31% при превращении Mg в тетрагональный MgH_2 рутильного типа [24]. Барьерный эффект слоя MgH_2 снижается благодаря:

- облегченной диффузии водорода через островки Al
- наличию дополнительных границ зерен между MgH_2 и Al-островками.

Механохимический синтез в планетарной мельнице с добавлением Al-порошка приводит к образованию Mg-Al фаз, существенно улучшающих водородные свойства. Как демонстрируют исследования [25], это позволяет понизить температуру начала десорбции на 25°C по сравнению с чистым MgH_2 (рисунок 1.11). В работе [27] авторы снизили температуру десорбции водорода из Mg на 22 °C до 378 °C путем синтеза композита MgH_2 с добавлением 10 масс. % Al. Так же положительный эффект добавления Al к Mg на десорбцию водорода описан в работе Zhong и др. [26], энтальпия дегидрирования уменьшается до 71 кДж/моль H_2 .

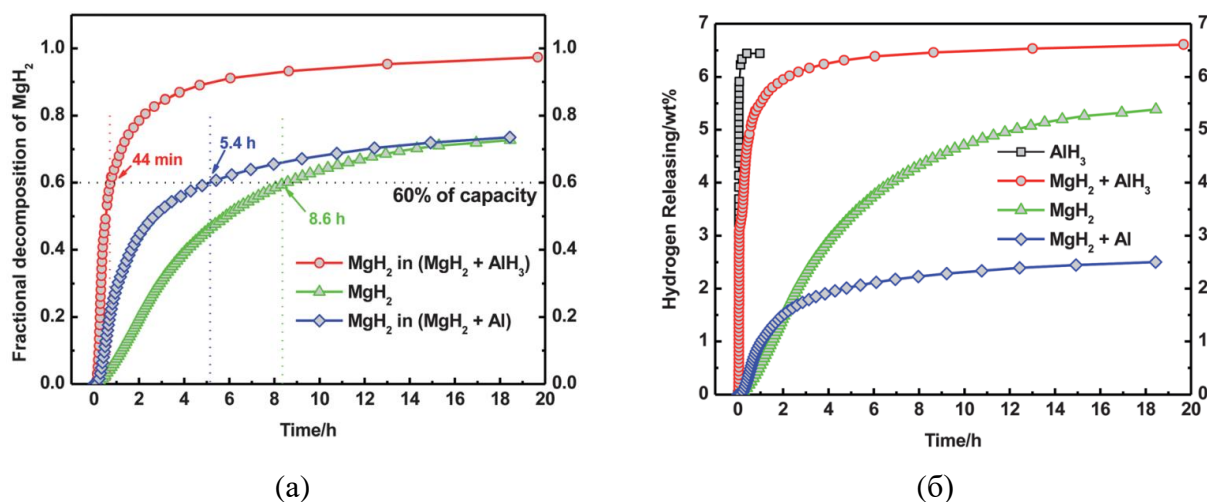


Рисунок 1.11 – Кривые зависимости разложения гидрида (а) и количества выделившегося водорода (б) от времени для образцов MgH₂ и MgH₂+AlH₃, полученные при 300°C [25]

Помимо вышерассмотренных композитов, отдельное внимание исследователей сосредоточено на магний-углеродных нанокompозитах [28,29]. Углеродные нанотрубки имеют относительно низкую стоимость, а за счет специфической поверхности углеродных материалов, которая пригодна для адсорбции молекул/атомов различных элементов, они способны адсорбировать водород при низких температурах. На данный момент в качестве материала-добавки к Mg/MgH₂ широко изучены графит, углеродные нанотрубки (УНТ), терморасширенный углерод, графен, активированный уголь, микролитический углерод и т.д. [30,31]. Предполагается, что добавление углеродных наноматериалов позволяет облегчить процессы сорбции и десорбции водорода магнием за счет эффекта наночастиц, содержащихся в них в качестве катализаторов их роста (железо для УНТ) и образования особой морфологии частиц, механизма перелива, внедрения углеродных наночастиц в поверхность материала-накопителя. Такая морфология создает дополнительные каналы диффузии водорода, а также улучшает теплопередачу. Так в работе Ruse E. [32] было продемонстрировано, что наноуглеродные добавки с включениями палладия, обладающие меньшей размерностью, оказывают более выраженное положительное влияние на кинетику процессов, чем высокоразмерные углеродные материалы. Установлена следующая последовательность эффективности: углеродные нанотрубки > графеновые наноллисты > активированный углерод (рисунок 1.12). Исследователи объясняют этот эффект наличием в УНТ характерной цилиндрической структуры, выполняющей функцию транспортных каналов для диффузии водорода.

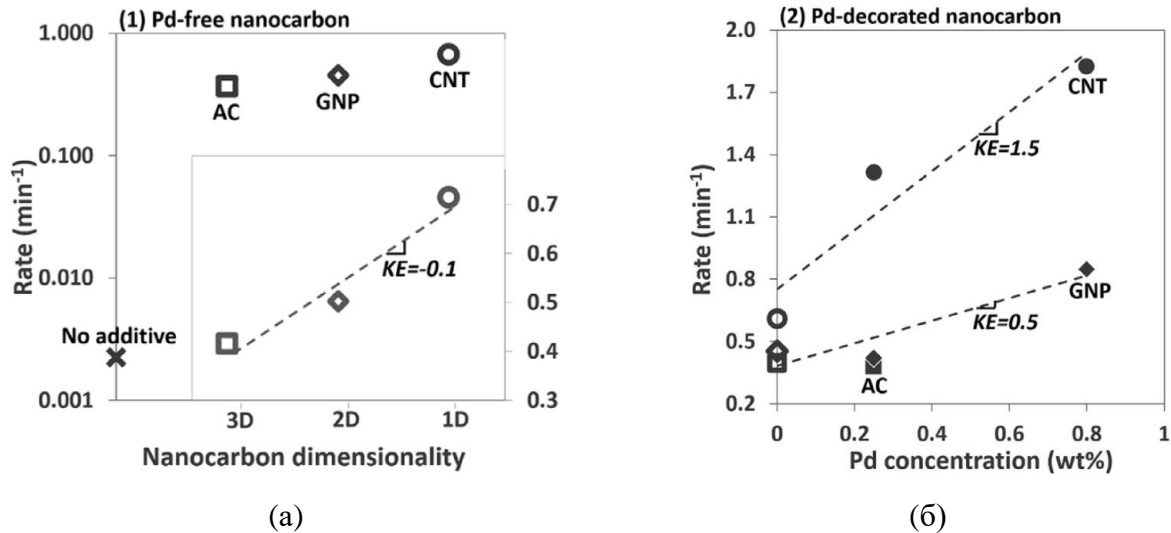


Рисунок 1.12 – Скорость (де)гидрирования Mg для различных наноуглеродных добавок, не содержащих (а) и содержащих Pd (б): активированного угля (AC; 3D), графеновых нанолитов (GNP; 2D) и углеродных нанотрубок (CNT; 1D). Наклоны кривых представляют собой «кинетическую эффективность» различных наноуглеродных добавок для повышения скорости (де)гидрирования [32]

В другом исследовании [33] был выполнен сравнительный анализ влияния различных углеродных материалов (одностенные нанотрубки, активированный углерод, технический углерод, фуллерены и графит), вводимых в состав MgH_2 в количестве 5 масс.%. Эксперименты проводились при начальном давлении водорода 2 МПа для сорбции и менее 10 Па для десорбции. Наибольшее улучшение кинетических характеристик было зафиксировано для композита с одностенными нанотрубками (ОУНТ), за которыми следовали аморфный углерод, фуллерены и графит. Авторы предполагают, что наблюдаемый эффект обусловлен внедрением углеродных структур в матрицу MgH_2 в процессе интенсивного механического измельчения, что приводит к увеличению площади межфазных границ раздела.

В работе [34] изучали композиты MgH_{2-x} , где x представлял собой многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), технический углерод или графит. Синтез проводили в магнитной шаровой мельнице в водородной атмосфере (48 часов). Хотя было отмечено небольшое снижение температуры десорбции ($\sim 20^\circ C$, рисунок 1.13), существенных различий в каталитической активности между разными углеродными материалами не выявлено, при этом емкость всех образцов была равна и составляла примерно 6 масс.% H_2 . Аналогичное исследование влияния графита, активированного угля, МУНТ, углеродных нановолокон и активированных волокон на десорбционные свойства MgH_2 показано в работе [35].

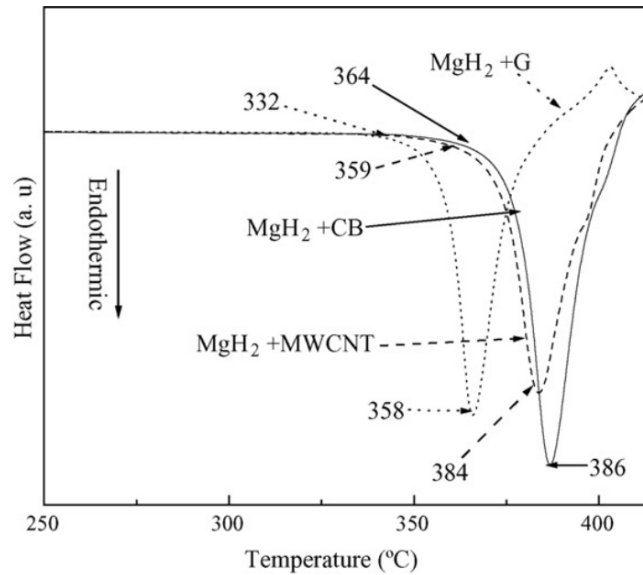


Рисунок 1.13 – Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии для образцов композитов на основе гидрида магния и углеродных материалов [34]

Результаты показали, что максимальный каталитический эффект был получен с нановолокнами и МУНТ на основе Ni и Fe (рисунок 1.14). Для композита MgH_2 -5масс.%МУНТ минимальная температура разложения ($341\text{--}342^\circ\text{C}$) наблюдалась после 1-2 часов измельчения, против 346°C при 15-минутной обработке. Количество добавляемых имеет значительное влияние на кинетику сорбции/десорбции водорода в Mg/MgH_2 . Так М. Lototsky и др. в своей работе [36] показали, что температура десорбции у композита MgH_2 -5масс.% МУНТ снижается на 43°C по сравнению с чистым MgH_2 , после механического синтеза продолжительностью 90 минут, при этом водородная емкость MgH_2 -5масс.% МУНТ снизилась на 0.3 масс.% и составила 7,3 масс.% (рисунок 1.15). Таким образом добавление углеродных наноматериалов является эффективной стратегией для улучшения сорбционных и десорбционных свойств Mg/MgH_2 .

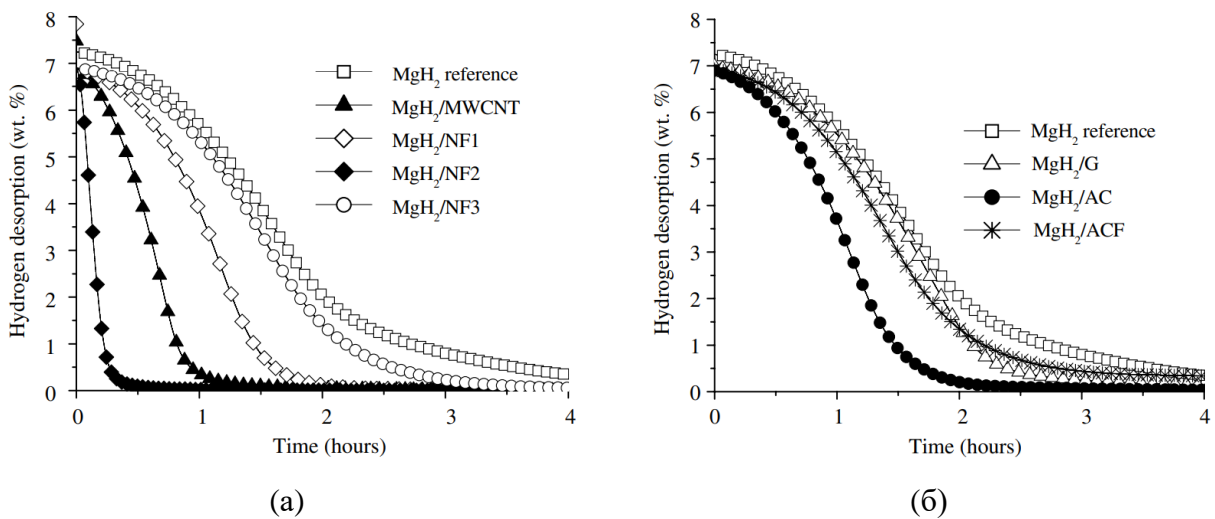


Рисунок 1.14 – Сравнение кинетики разложения MgH_2 и систем на основе гидрида магния и углеродных добавок с металлическими примесями (а) и без них (б) [35]

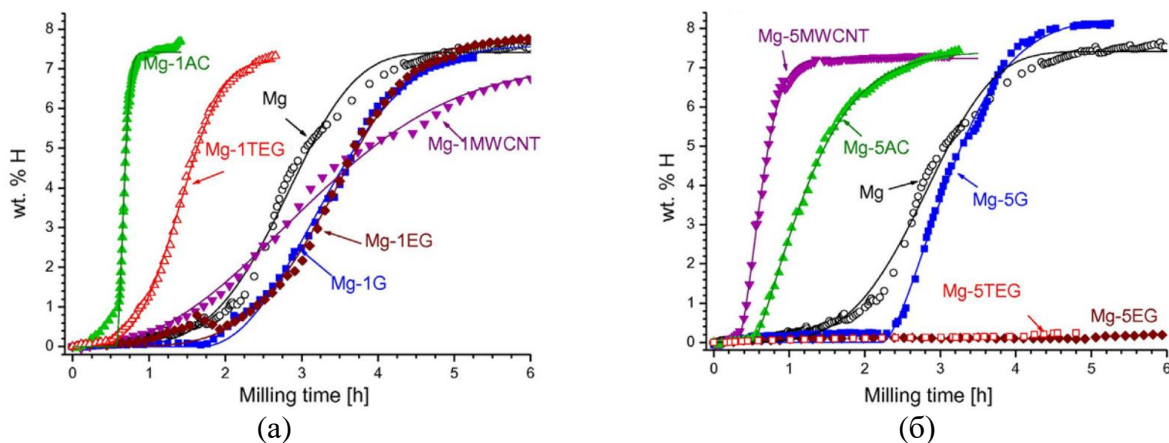


Рисунок 1.15 – Зависимость поглощения водорода от времени реактивного измельчения для магния и материалов на основе магния, содержащих 1 масс. % (а) и 5 масс. % (б) углеродных добавок: экспериментальные данные (символы) и результаты аппроксимации (линии) [36]

Также, эффективной стратегией улучшения гидрида магния является использование гибридных материалов, состоящих из металлоорганических каркасных структур (МОКС) и гидридообразующих металлов [37-39], обладающих как физическими, так и хемосорбционными свойствами, а также проявляющих синергетическое поведение за счет увеличения изостерической теплоты сорбции водорода и снижения температуры для хемосорбции и десорбции. В исследовании [40] изучались композитные материалы на основе магния с добавлением МОКС ZIF-67, содержащего различные переходные металлы (Ni, Cu, Pd, Nb). Установлено, что введение ZIF-67(TM = Ni, Cu, Pd, Nb) снижает энергию активации десорбции композитов Mg-TM/ZIF-67 по сравнению с чистым Mg/MgH₂. Значения составили 115,4, 115,7, 113,6 и 75,8 кДж/моль MgH₂ для Ni, Cu, Pd и Nb соответственно. Наилучшие водородные свойства продемонстрировал Mg-Nb/ZIF-67 – его ёмкость оставалась стабильной даже после 100 циклов сорбции-десорбции. Кроме того, металлоорганические каркасы на основе Co и Fe также оказывают каталитическое действие при механическом синтезе с магнием. В работе [41] были получены композиты ядро-оболочка, где основу составляли частицы MgH₂, а оболочку — наночастицы Co- или Fe-содержащего МОКС. Экспериментальные данные свидетельствуют о существенном улучшении кинетики водородопоглощения в системах MgH₂-Fe МОКС и MgH₂-Co МОКС по сравнению с чистым гидридом магния MgH₂. Определенные значения энергии активации десорбции составили $151,3 \pm 9,4$ кДж/моль для Fe-содержащего и $142,3 \pm 6,5$ кДж/моль для Co-содержащего композитов, что на 16-22% ниже показателя немодифицированного MgH₂ ($181,4 \pm 9,2$ кДж/моль). Наблюдаемый эффект объясняется размещением каталитически активных наночастиц Mg₂Co и Fe на поверхности магниевой матрицы, способствующих ускорению сорбционных процессов.

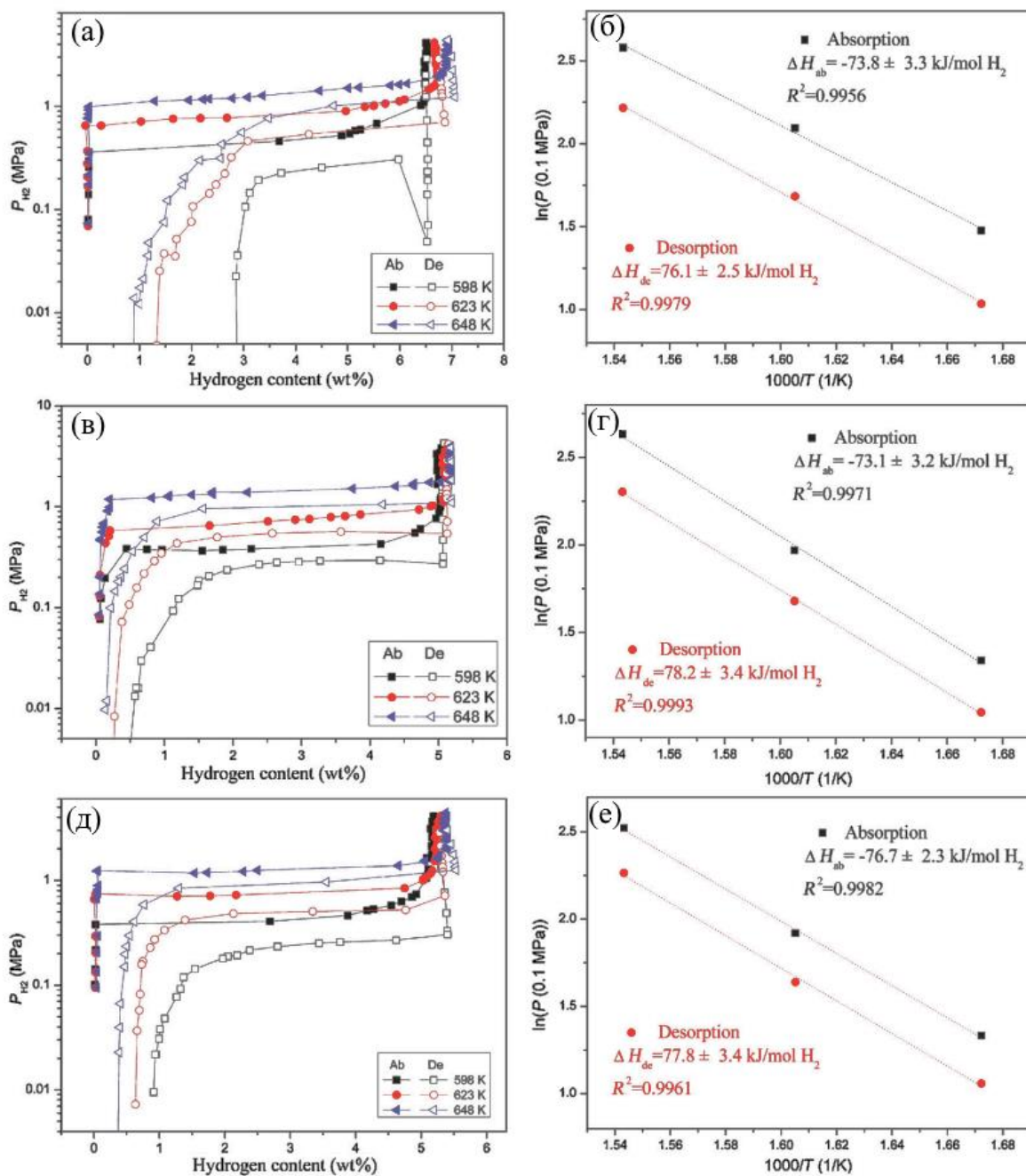


Рисунок 1.16 – Изотермы сорбции-десорбции водорода и графики Вант-Гоффа для MgH_2 (а, б), композитов MgH_2 –МОКС (Co) (в, г) и MgH_2 –МОКС (Fe) (д, е), исследованных при температуре 589, 623 и 648 К [41]

Улучшение характеристик магния по водороду также может быть связано с образованием фаз Mg_2Ni/Mg_2NiH_4 в процессе механохимического синтеза композитов на основе MgH_2 вместе (Ni) МОКС или (Fe) МОКС. Энергия активации сорбции композита MgH_2 –(Ni) МОКС снижается до 45,3 кДж/моль, а пик температуры выхода водорода из композита MgH_2 –(Ni) МОКС составляет 530,9К, что меньше по сравнению с композитом MgH_2 –(Fe) МОКС (541,7К) и измельченным MgH_2 (685,2К). Таким образом, металлоорганические каркасные структуры на

основе металла Ni, также показали каталитический эффект при добавлении их к магнию в процессе механического синтеза, что позволяет улучшить свойства хранения водорода в системе MgH_2/Mg [42]. Это подтверждается работой [43] в которой композит MgH_2 -ТМК-Ni-МОКС (где ТМК — тримезиновая кислота) на 170 К имеет ниже температуру начала десорбции, а его энергии сорбции и десорбции составляют 74,3 и 78,7 кДж/моль H_2 соответственно, меньше чем у чистого MgH_2 . Так было подтверждено что образованные Mg_2Ni/Mg_2NiH_4 фазы способствуют ускоренной диффузии водорода в процессах сорбции и десорбции.

Таким образом, металлоорганические каркасные структуры (МОКС), содержащие переходные металлы, могут служить эффективным инструментом для нанесения наночастиц никеля, никель-хрома, алюминия и других металлов на поверхность магния или его гидрида. Это позволяет формировать в композитах структуру типа «ядро-оболочка», где основу (ядро) составляют частицы Mg/MgH_2 , а оболочку – каталитически активные наночастицы переходных металлов. Как показали исследования, такая структура материала способствует значительному снижению энергии активации сорбции/десорбции. Это означает, что поглощение и выделение водорода из модифицированного композита требует меньших энергетических затрат по сравнению с чистым магнием или его гидридом. Наиболее используемое массовое соотношение МОКС к Mg/MgH_2 (как и углеродных наноматериалов) варьируется в пределах от 3 до 5 масс. %. Варьирование скорости вращения, массового соотношения шаров к порошку, продолжительности измельчения, атмосферы внутри измельчительного барабана являются ключевыми параметрами от которых зависит конечный результат, и продолжение исследования влияния этих параметров является основополагающей задачей исследователей.

Помимо применения МОКС и углеродных материалов, для ускорения процессов сорбции-десорбции водорода успешно используются оксиды металлов. В частности, исследование [44] показало, что введение оксида ниобия Nb_2O_5 в нанокристаллический магний существенно повышает скорость водородного обмена при температурах 250-300°C. Этот эффект объясняется способностью Nb_2O_5 выступать центрами нуклеации для образования гидридной фазы.

Дальнейшее подтверждение каталитической активности Nb_2O_5 было получено в работе [45], где изучались композиты магния с аморфным мезопористым (mNb_2O_5) и кристаллическим (cNb_2O_5) оксидом ниобия, синтезированные методом планетарной шаровой мельницы. Эксперименты выявили значительную разницу в их характеристиках: материал $Mg-cNb_2O_5$ поглощал 3,5 масс.% водорода за 300 секунд, тогда как композит $Mg-mNb_2O_5$ демонстрировал более высокую скорость сорбции - 5,9 мас.% всего за 60 секунд при комнатной температуре (20°C) и давлении водорода 18 бар.

Добавление 10 масс.% оксида ванадия (V_2O_5) в систему Mg/MgH_2 способствует ускорению кинетики сорбции, обеспечивая поглощение 6,3 масс.% H_2 при 573 К. Однако при этой же температуре процесс десорбции протекает крайне медленно. Как отмечают исследователи [46], с практической точки зрения ванадий менее эффективный для систем хранения водорода на основе магния по сравнению с Nb_2O_5 или TiO_2 . Отдельного внимания заслуживает легирование магния индием. Такой подход позволяет снизить термодинамическую стабильность гидрида магния, что приводит к ускорению как сорбционных, так и десорбционных процессов. Наибольший эффект наблюдается при наличии аморфной фазы в структуре бинарного сплава $Mg-In$. Экспериментальные данные [47, 48] показывают, что водородная емкость таких систем достигает 6 масс.% H_2 в температурном диапазоне 200-375°C. Из всего вышеописанного следует что эффективность каталитической добавки на водородные характеристики Mg/MgH_2 определяется равномерным распределением этой добавки по всему объему материала.

Помимо получения композитов на основе Mg/MgH_2 в планетарных шаровых мельницах используют и другие методы получения композитов, так в исследовании [49] был разработан нанокompозитный материал $Mg-La-O$, полученный методом дугового плавления с последующей пассивацией на воздухе. Установлено, что полученные сверхмелкозернистые частицы магния формируют структуру "ядро-оболочка", где ядро состоит из Mg , а оболочку образуют наночастицы MgO и La_2O_3 . Аналогичные исследования [50] продемонстрировали возможность создания подобных структур для систем $Mg-Nd$, $Mg-Gd$ и $Mg-Er$, где в качестве оболочки выступали оксиды соответствующих редкоземельных элементов. Полученные данные свидетельствуют, что оксидные слои выполняют функцию транспортных каналов для водорода, что существенно ускоряет процессы его сорбции ультрадисперсными частицами магния.

Еще одним возможным способом улучшения водородных характеристик является добавление частиц размером 8-16 нм Co/C , Ni/C в углеродной оболочке. При относительно невысоких температурах композит $MgH_2-6\% Co/C$ демонстрирует приемлимые характеристики по десорбции 6,1 масс. % H_2 (523 К) и сорбции 5,0 масс. % H_2 (373 К) [51]. Помимо этого, авторы этой же работы показали, что добавление нанотрубок $Na_2Ti_3O_7$ с внутренним диаметром порядка 10 нм может улучшать водородсорбционные характеристики Mg . Полученный ими композит $MgH_2-Na_2Ti_3O_7$ при 548 К сорбирует 6,0 масс. % H_2 и десорбирует 6,5 масс. % H_2 при 573 К. Авторы особенно отметили способность композита $MgH_2-Na_2Ti_3O_7$ сорбировать 1,5 масс. % H_2 при 323К течение 30 минут. Этот каталитический эффект добавления нанотрубок связан с быстрой транспортировкой водорода через диффузионные каналы, полученные в результате однородного распределения $Na_2Ti_3O_7$ в матрице Mg/MgH_2 .

Основные исследования материалов-накопителей водорода в настоящее время направлены на повышение емкости путем введения каталитических добавок и влияние их соотношения на физико-химические свойства [52-54]; оптимизацию эксплуатационных характеристик в зависимости от метода получения сплава, композиционного состава, предварительной активации, степени кристалличности [55-57]; улучшение циклической стабильности в процессе эксплуатации с сохранением требуемой сорбционной емкости [58]. В качестве каталитических добавок использовались оксиды металлов [59-61], переходные металлы [62-69], редкоземельные элементы [70-71], фториды и галогениды [72-76], а также многие другие каталитические добавки. Обширные исследования были направлены на изучение систем гидрида магния с добавлением переходных металлов (Ni [77-81], Nb [82], TiFe [83]) и редкоземельных элементов (La [84], Ce [85], Pr [86], Nd [87], Sm [88]). Таким образом, исследования, направленные на моделирование [89] и всестороннее экспериментальное изучение [90-100] композитов на основе магния являются актуальными.

1.5 Влияние состояния поверхности гидридообразующих конструкционных материалов и изделий на основе циркониевых сплавов на их взаимодействие с водородом

Изучение влияния состояния поверхности конструкционных материалов, особенно гидридообразующих, на их взаимодействие с водородом является важным направлением современного материаловедения, особенно в области ядерной энергетики. Ресурс работы циркониевых элементов [101-103] водо-водяных энергетических реакторов сильно ограничивает наводороживание и возникающая проблема водородного охрупчивания [104-106]. Проникая в материал в процессе эксплуатации, водород является одной из причин проявления дефектов, трещин, ухудшения пластических свойств циркониевого сплава и приводит к водородному охрупчиванию, связанному с формированием хрупкой гидридной фазы в объеме циркониевых элементов активной зоны реакторов [107-109]. Проникновение водорода является особенно серьезной проблемой для оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов), изготовленных из циркониевых сплавов, так как это приводит к их охрупчиванию и вызывает разрушение по механизму замедленного гидридного растрескивания, в том числе по этой причине возможна разгерметизация оболочки [110-114].

Еще одним ключевым фактором, определяющим долговечность и стабильность работы компонентов активной зоны водо-водяных энергетических реакторов, служит окисление циркониевых элементов [115-117]. Хотя коррозионное поведение циркониевых сплавов изучается давно, полного понимания механизмов их разрушения в условиях атомных электростанций до сих пор нет. В процессе работы реактора на поверхности циркониевого сплава

формируется оксидный барьер, который служит естественной защитой от коррозии и замедляет процессы окисления. Этот защитный слой преимущественно состоит из моноклинной модификации диоксида циркония ($m\text{-ZrO}_2$), с незначительными включениями тетрагональной фазы ($t\text{-ZrO}_2$). Однако при увеличении толщины оксидного покрытия и росте рабочих температур в защитном слое образуются микротрещины, создающие каналы для проникновения водородных соединений [118].

Как установлено в работах [119-122], интенсивное разрушение циркониевых сплавов связано преимущественно с образованием скоплений гидридов циркония в зоне между металлом и оксидным слоем. Источником водорода служат процессы радиолиза теплоносителя и коррозионные реакции. Проникая в материал, водород частично растворяется в металлической матрице, а при достижении предельной концентрации кристаллизуется в виде гидридов циркония. Особенностью этого процесса является преимущественная локализация гидридных образований на границе раздела фаз, вызванная температурным градиентом, что в конечном итоге приводит к формированию характерного гидридного обода. Поэтому при создании защитных покрытий необходимо обеспечить равномерное распределение как растворённого водорода, так и гидридов по всему объёму сплава.

В процессе охлаждения циркониевых оболочек до температур окружающей среды наблюдается практически полный переход растворенного водорода в гидридные соединения. Наибольшая концентрация гидридов фиксируется в межзеренных областях, причем их ориентация и распределение зависят от комплекса факторов: внутренних напряжений в материале, кристаллографической текстуры и внешних эксплуатационных воздействий. Особую опасность представляет хрупкая природа гидридных образований, которые при определенных условиях (преимущественно в низкотемпературном диапазоне) могут выступать инициаторами микротрещинообразования.

Радиационное воздействие на циркониевые оболочки приводит к существенному изменению их структуры, в результате чего трещины, зарождающиеся в гидридных фазах, получают возможность распространяться в металлическую матрицу. Интенсивность охрупчивающего эффекта гидридов имеет выраженную температурную зависимость: при понижении температуры их негативное влияние усиливается. Важно отметить, что даже при высокотемпературных условиях гидриды сохраняют деструктивное воздействие при достижении концентрацией водорода предельных значений растворимости. Существенным фактором риска является неравномерность температурного поля по сечению оболочки твэла, вызывающая локализацию гидридных скоплений и создающая предпосылки для развития трещин критического размера, способных привести к нарушению герметичности конструкции.

Равномерное распределение водорода в оболочках твэлов могло бы минимизировать его негативное воздействие, поскольку общее количество водорода в топливных сборках сравнительно невелико. Однако на практике процесс гидрирования часто носит неоднородный характер, приводя к локальной концентрации гидридов. В циркониевых оболочках твэлов водородных реакторов наблюдается градиент концентрации водорода по поперечному сечению, что вызывает избирательное образование гидридов с характерной пространственной организацией. Особенно ярко это проявляется в виде сплошного гидридного слоя толщиной от 10 до 100 мкм, формирующегося на внешней поверхности оболочки – гидридный обод. Для наглядности на рисунке 1.17 представлены снимки поперечных шлифов циркониевого сплава: (а) демонстрирует образец с выраженным гидридным ободом; (б) показывает материал с равномерным распределением гидридов по всему объёму. Гидридные включения существенно ухудшают механические характеристики циркониевых сплавов, снижая их пластичность и сопротивление хрупкому разрушению. Интенсивность этого негативного воздействия зависит от нескольких ключевых параметров: содержания водорода в материале, температурных условий эксплуатации, геометрических характеристик гидридов (размеров и формы), пространственной ориентации относительно действующих напряжений, степени однородности распределения в объеме сплава.

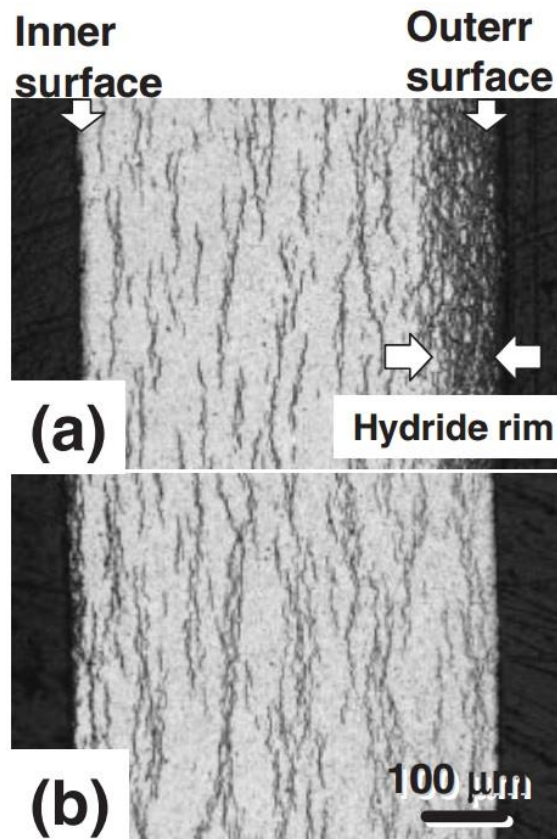


Рисунок 1.17 – Микрофотографии поверхности поперечного шлифа циркониевого сплава с а) гидридным ободом и б) равномерным распределением гидридов по объёму [128-129]

Механизм разрушения гидридсодержащего циркониевого сплава развивается в три последовательные стадии: первым шагом идёт инициирование микротрещин в хрупких гидридных фазах, затем происходит разрушение гидридов и переход трещин в металлическую матрицу, что в последствии приводит к дальнейшему распространению трещин в циркониевой основе. Кинетика роста трещин и доминирующий механизм разрушения определяются структурным состоянием циркониевой матрицы. В случае низкой пластичности основного материала преобладает хрупкое разрушение с растрескиванием перемычек между гидридами и последующим объединением микротрещин в макроскопические дефекты [130-132]. Когда же межгидридные расстояния превышают критическое значение, наблюдается вязкий характер разрушения всей композитной системы. Для пластичных циркониевых матриц характерна локализация деформации вблизи гидридных включений, что приводит к образованию микропор и последующему вязкому разрушению материала [133-138]. На рисунке 1.18 представлены характерные дефекты (а) "солнечная корона" – зона повышенной концентрации гидридов и (б) "сплит-эффект" – водородное растрескивание с образованием магистральной трещины.

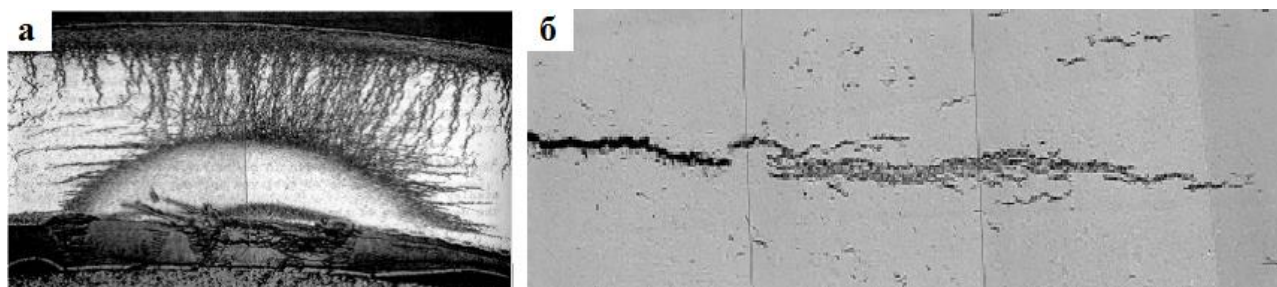


Рисунок 1.18 – Массивное скопление гидридных образований в оболочке циркониевого твэла – дефект типа солнечная корона (а); «сплит эффект» – появление трещины в оболочке циркониевого твэла, вызванное растрескиванием под действием водорода (б) [133-138]

Процесс аккумуляции водорода в элементах из циркония происходит вследствие его направленной миграции в области с пониженными температурами и повышенными растягивающими напряжениями. Это приводит к образованию локальных зон с высокой концентрацией гидридов, что вызывает снижение пластичности и разрушение материала по механизму замедленного гидридного растрескивания (ЗГР). Феномен ЗГР развивается поэтапно: концентрация водорода в зоне действия растягивающих напряжений; формирование гидридных образований, ориентированных перпендикулярно направлению приложенной нагрузки; достижение критических размеров гидридных включений; разрушение гидридов с последующим скачкообразным распространением трещины в материале [139-148]. Формирование гидридных фаз в циркониевых сплавах имеет четко выраженную пространственную зависимость, проявляя особую активность в зонах с доминирующими растягивающими напряжениями и пониженным температурным фоном. Такие условия создают оптимальные предпосылки для направленного

транспорта атомов водорода и их последующей аккумуляции. Примечательно, что даже при сравнительно невысоком среднем содержании водорода в сплаве, его селективное накопление в указанных областях может достигать критических значений, превосходящих пределы растворимости [149-154]. Образующиеся гидридные фазы, демонстрируя существенно более высокую хрупкость относительно металлической основы, вызывают заметное ухудшение прочностных характеристик поверхностного слоя, что вносит дополнительные технологические сложности в эксплуатацию ядерных энергетических установок. В реальных условиях работы реакторных установок циркониевые конструкционные элементы подвергаются совместному влиянию ионизирующего излучения и окислительных реакций, что интенсифицирует процессы сорбции водорода на поверхностях с развитой оксидной пленкой. Эксплуатационные температурные режимы активируют процессы гидридообразования, при этом наличие радиального перепада температур на фоне повышенного содержания водорода в приповерхностных слоях обуславливает преимущественную локализацию гидридных отложений на внешних, более холодных участках оболочки [155-161].

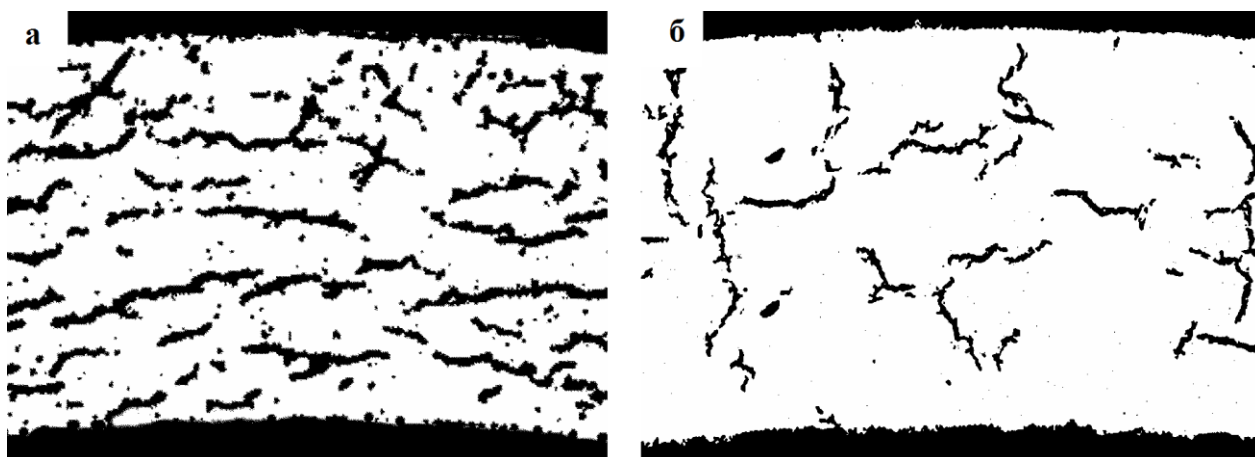


Рисунок 1.19 – Различные расположения и ориентация гидридов в оболочечных трубах циркониевого сплава (а – преимущественно продольная ориентация гидридов, б – преимущественно поперечная ориентация гидридов)

Особенности пространственного распределения гидридных фаз наглядно иллюстрируются на рисунке 1.19, демонстрирующем различные варианты их ориентации в материале. Современные исследования в области повышения эксплуатационных характеристик циркониевых сплавов включают разработку защитных покрытий, предотвращающих наводороживание и окисление материала. В научной литературе описаны многочисленные варианты таких покрытий, включая металлические, керамические и композитные системы, анализ которых систематизирован в таблице 1.2. Этот подход рассматривается как перспективное направление для улучшения рабочих свойств циркониевых сплавов в условиях эксплуатации.

Таблица 1.2 – Защитные покрытия на циркониевых сплавах

Авторы (год)	Покрытие	Подложка	Метод нанесения	Толщина (мкм)	Условия испытаний	Примечание
Waczynski и др. (2014) [162]	Ti	Zry-2	Магнетронное распыление	0,0215 0,043 0,0645	Окисление в водяном паре при 700 °С	Покрытие Ti оказывало положительное влияние на предотвращение окисления при высокой температуре, когда толщина слоя покрытия была выше 42 нм.
Kim и др. (2015) [163]	Cr	Zry-4	Лазерное осаждение	80	Адгезионные испытания и высокотемпературное окисление при 1200 °С	<ul style="list-style-type: none"> • При механических и коррозионных испытаниях не происходило отслоений покрытия. • Формирование трещин происходило при испытаниях на растяжение и сжатие. • Толщина оксидного слоя при высокотемпературном окислении была снижена в 25 раз в сравнении со сплавом без покрытия.
Brachet и др. (2015) [164]	Cr	Zry-4	Физическое осаждение из паровой фазы	Около 20	Испытание на коррозию в условиях автоклава, высокотемпературное окисление при 1000-1200 °С	<ul style="list-style-type: none"> • Покрытие Cr обладало плотной микроструктурой. • Более высокая прочность и пластичность сплава с покрытием Cr после испытаний на окисление. • Показано снижение концентрации водорода в образцах сплава с покрытием (в сравнении с непокрытым) после автоклавных испытаний. • Необходимо изучить стойкость при облучении нейтронами.

Валева и др. (2012) [165]	Ni, Ni со стекляннoй смазкой	Э125	Химическое осаждение	30-40	Отжиг на воздухе при 700-1000 °С	<ul style="list-style-type: none"> • Исследованы однослойное покрытие Ni и слой Ni со стекляннoй смазкой. • Показана эффективная защита покрытия Ni до 800 °С. • Оксидные слои не образовывались в сплавах с двойным слоем.
Zhong и др. (2016) [166]	FeCrAl	Zry-2	Магнетронное распыление	0,3-1,3	Окисление в водяном паре при 700°С	<ul style="list-style-type: none"> • Были исследованы четыре состава FeCrAl. • FeCrAl с более высоким содержанием Al способствует образованию оксида алюминия, что снижает скорость коррозии основного металла. • Рост оксида алюминия приводил к появлению пор в покрытии. • Для повышения стойкости к окислению Zry-2 требуется более толстое покрытие.
Maier и др. (2015) [167]	Ti ₂ AlC	Zry-4	Холодное распыление	Около 90	Испытания на окисление в воздушной атмосфере при 700 и 1005 °С	<ul style="list-style-type: none"> • Покрытие обладает более высокой твердостью (800 HV), чем Zry-4 (~ 180 HV), а также плотностью и хорошей адгезией к подложке. • Покрытие снижает скорость окисления сплава, однако для дальнейшего использования требуется более тонкое покрытие (~ 30 мкм).

Alat и др. (2015) [168]	$Ti_{1-x}Al_xN$ ($0.54 < x < 0.67$) / TiN	ZIRLO	Катодно- дуговое осаждение	4-12	Автоклавные испытания при 360 °C, 18,7 Мпа в течение 3 дней	<ul style="list-style-type: none"> • Ti подслоя наносился в качестве связующего слоя между керамическим покрытием и сплавом ZIRLO. • Достигнуты высокие показатели по коррозионной стойкости и адгезии покрытия. • Обоеднение Al происходило в образцах, покрытых однослойным TiAlN, что приводило к появлению метагидроксида алюминия $AlO(OH)$, что снижало коррозионную стойкость. Таким образом, был рекомендован внешний барьерный слой TiN поверх TiAlN.
Khatkhata у и др. (2014) [169]	$TiN/Ti_{0.35}$ $Al_{0.65}N$	Zry-4	Импульсное лазерное осаждение	1	Автоклавные испытания при 500 °C, 25 МПа.	<ul style="list-style-type: none"> • Покрытия приводили к повышению коррозионной стойкости сплава. • TiN покрытие показало лучшие защитные свойства в сравнении с покрытием $Ti_{0.35}Al_{0.65}N$. • Дальнейшая оптимизация параметров осаждения покрытия необходима для снижения восприимчивости $Ti_{0.35}Al_{0.65}N$ к окислению в высокотемпературной воде.
Daub и др. (2015) [170]	CrN, TiAlN, AlCrN	Zry-4	Физическое осаждение из паровой фазы	2-4	Автоклавные испытания, испытания на водородопроницае мость.	<ul style="list-style-type: none"> • Покрытие AlCrN обладало плохими защитными свойствами, что обусловлено плохой адгезии и образованием трещин при окислении. • Покрытие CrN обеспечивало лучшую коррозионную стойкость и защиту от проникновения водорода.

Rezae и др. (2013) [171]	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	Zry-4	Золь-гель-метод	0,97	Температура термообработки, электрохимические измерения, испытание на окисление.	<ul style="list-style-type: none"> • Качество поверхности и коррозионные свойства покрытий сильно зависели от температуры термообработки. • Трещины наблюдались в покрытиях, высушенных при более низких температурах. • Более высокая антикоррозионная защита была достигнута при сушке при 700 °С.
Jim и др. (2016) [172]	Cr ₃ C ₂ – NiCr	Zr-2.5Nb	HVOF	250	Автоклавные испытания, окисление в воздушной атмосфере и в паре при температуре 700-1000 °С	<ul style="list-style-type: none"> • Покрытие обладало хорошей адгезией, однако имело большое количество микропор. • Сплав с покрытием обладал большей стойкости к окислению в сравнении с непокрытым сплавом. • При автоклавных испытаниях наблюдалось образование трещин на границе раздела покрытия с подложкой.
Ashcheulov и др. (2015) [173]	Поликристаллический алмаз	Zry-2	Химическое осаждения из паровой плазмы с микроволновой плазмой	0,3	Окисление в водяном паре при 950 °С	<ul style="list-style-type: none"> • Более тонкий оксидный слой формировался на сплаве с покрытием. Покрытие повышало коррозионную стойкость сплава. • Покрытие ограничивало диффузию водорода в циркониевый сплав Zry-2.
Wiklund и др. (1996) [174]	Многослойное Ti/TiN	Zry-4	Физическое осаждение	1,0 2,0 3,5	Автоклавные испытания,	<ul style="list-style-type: none"> • Исследованы многослойное Ti/TiN и однослойное TiN покрытия.

			из паровой фазы	3,7	испытание на наводороживание	<ul style="list-style-type: none"> • Незначительные отслоения наблюдались на образцах с однослойным покрытием, в то время как многослойное покрытие не нарушало сплошности. • Сплав с обоими покрытиями показал гораздо меньшее наводороживание, чем сплав без покрытия.
Куприн и др. (2015) [175]	Многослойное Cr-Zr/Cr/Cr-N	Э110 и Zr-1%Nb	Вакуумно-дуговое с фильтрацией плазмы	7	Окисление в воздушной атмосфере при температурах 660, 770, 900, 1020, 1100 °C	<ul style="list-style-type: none"> • Сформирована трехслойная структура Cr₂Zr/Cr/CrN последовательным осаждением из плазмы вакуумно-дугового разряда. • В результате окисления в покрытии образуются оксиды CrO и Cr₂O₃, обеспечивающие снижение проникновение кислорода через покрытие. • Покрытие обеспечивает высокую износостойкость за счет высокой твердости (≈27 ГПа) и плотной микроструктуры.

Перспективным направлением повышения термической и коррозионной стойкости циркониевых сплавов является нанесение металлических покрытий на основе Ti, Fe, Cr и Ni, что обусловлено их малым сечением захвата тепловых нейтронов и способностью сохранять защитные свойства в высокотемпературных условиях. Как показывают работы [162–165], нанесение хромовых покрытий значительно повышает сопротивляемость циркониевых сплавов к окислению при воздействии экстремально высоких температур (1100–1200 °C). Однако эти покрытия характеризуются высокой хрупкостью, что требует дальнейшей оптимизации технологий их нанесения и термической обработки. В качестве альтернативы рассматриваются покрытия на основе FeAlCr, которые демонстрируют хорошую устойчивость в пароводяной атмосфере при 700 °C за счёт формирования защитной оксидной плёнки, содержащей оксиды алюминия и хрома [166].

Титановые покрытия также рассматриваются в качестве потенциального защитного барьера благодаря низкому нейтронному поглощению и термической стабильности [167], однако их применение ограничено из-за недостаточной эффективности против высокотемпературного окисления и водородной коррозии. Это связано со склонностью титана к интенсивному окислению и образованию гидридных фаз при контакте с водородсодержащими средами, что существенно снижает их защитные характеристики в условиях эксплуатации ядерных реакторов.

В отличие от металлических покрытий, керамические материалы на основе оксидов, карбидов и нитридов металлов обладают гораздо более высокой стойкостью к окислению при высоких температурах. Это делает их перспективными для создания защитных слоёв и вызывает значительный интерес со стороны исследователей.

Среди таких покрытий особое место занимает оксид алюминия (Al_2O_3), который отличается высокой химической стабильностью и медленной скоростью роста при нагреве. Однако его широкое применение сдерживается рядом недостатков, включая склонность к растрескиванию и слабое сцепление с циркониевыми подложками. Перспективными альтернативами выступают покрытия на основе TiO_2 и ZrO_2 , привлекающие исследователей благодаря комплексу ценных свойств, включая коррозионную стойкость, низкую водородную проницаемость и термическую стабильность. Тем не менее, эти материалы также имеют существенные недостатки – малую адгезию с подложкой и низкую устойчивость к окислению при высоких температурах и воздействию водорода. Дополнительной проблемой для ZrO_2 -покрытий является фазовый переход из тетрагональной в моноклинную модификацию, сопровождающийся локальным увеличением объема и образованием микротрещин, что существенно снижает их защитные характеристики.

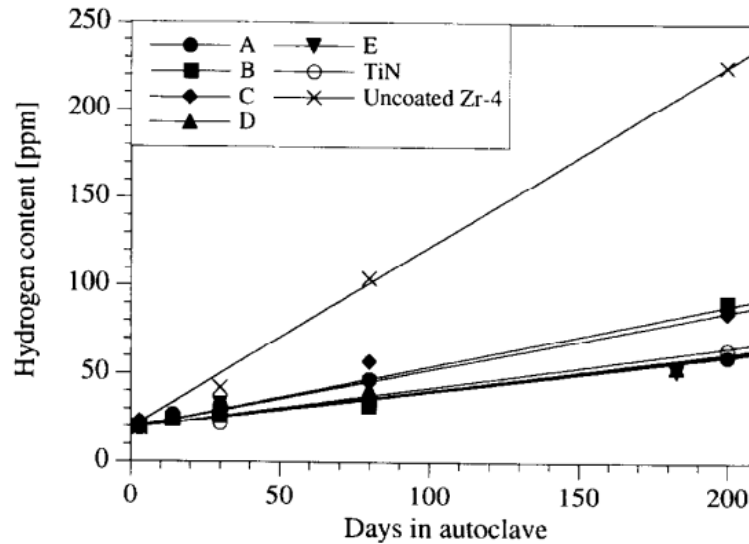


Рисунок 1.20 – Гидрирование образца Zr-4 без покрытия и с различными вариантами покрытия (TiN – один слой толщиной 3,7 мкм; А – 5 упорядоченных слоев Ti и TiNi толщиной 0,15 мкм и 0,05, соответственно; В – 9 упорядоченных слоев Ti и TiNi толщиной по 0,05 мкм; С – 10 упорядоченных слоев Ti и TiNi толщиной 0,15 мкм и 0,05, соответственно; D – 5 упорядоченных слоев Ti и TiNi толщиной 0,50 мкм и 0,20, соответственно; E – 9 упорядоченных слоев Ti и TiNi толщиной по 0,20 мкм) [176]

Нитрид титана (TiN) представляет собой перспективный материал для защиты циркониевых сплавов благодаря комплексу уникальных свойств, включая исключительную коррозионную устойчивость (в том числе в водных средах и водяном паре), высокую температуру плавления, отличную теплопроводность и сопротивление эрозионному износу (рис. 1.20). Исследования [176] подтвердили, что TiN-покрытия демонстрируют более высокую эффективность защиты сплава Zr-4 в условиях ВВЭР по сравнению с покрытиями $Ti_{0.35}Al_{0.65}N$. В ходе собственных экспериментов авторов [177-178] была установлена способность TiN-слоев значительно уменьшать проникновение водорода в циркониевую матрицу (рис. 1.21), однако выявлена их ограниченная термостабильность при циклических температурных нагрузках, обусловленная несоответствием коэффициентов термического расширения покрытия и подложки, что приводит к образованию микротрещин. Дополнительным ограничивающим фактором является склонность TiN к радиационно-индуцированной сегрегации, что снижает их применимость для топливных элементов [179-180].

Альтернативным решением могут выступать покрытия на основе нитрида хрома (CrN), демонстрирующие высокую эффективность против коррозии и водородного охрупчивания [130]. Экспериментальные данные [181] подтверждают стабильность тонких (<5 мкм) CrN-покрытий на поверхности оболочек ТВЭЛов в условиях, моделирующих реакторное облучение, что открывает новые перспективы для их практического применения.

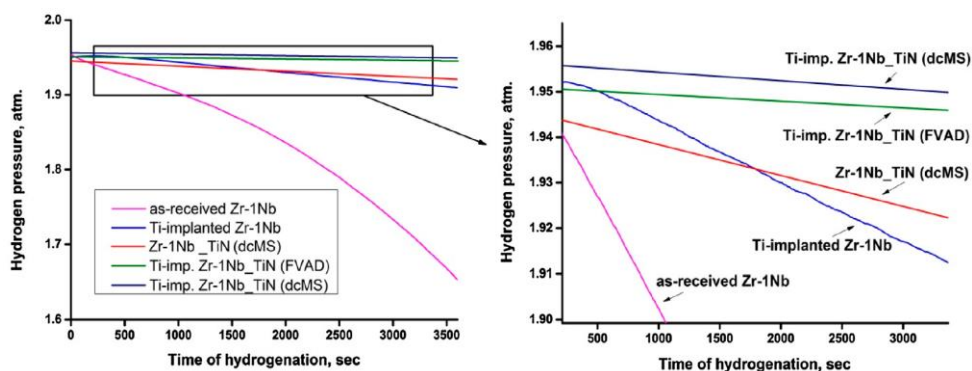


Рисунок 1.21 – Интенсивность поглощения водорода образцами сплава Э110 без покрытий, имплантированным слоем Ti и с напыленными пленками TiN методами реактивного магнетронного распыления постоянного тока (dcMS), а также при помощи фильтрованной плазмы вакуумно-дугового разряда (FVAD) [177]

Экспериментальные исследования показали, что покрытие CrN сохраняет превосходную адгезию к необлученному циркониевому сплаву даже после механических испытаний на разрыв, однако не обеспечивает существенного повышения окислительной стойкости материала. В последнее время особое внимание исследователей привлекают защитные покрытия на основе МАХ-фаз [182] и сплавов FeCrAl [166], включающие такие соединения, как Ti_2AlC [183-184], $TiAlN$ [185-186], Ti_3SiC_2 [187] и Cr_2AlC [188], способные формировать защитные слои оксидов алюминия или кремния. Несмотря на перспективность этих материалов, их потенциальное применение в качестве защитных покрытий для оболочек ТВЭЛов осложняется отсутствием комплексных исследований в условиях как нормальной эксплуатации реакторов, так и при аварийных сценариях, включая потерю теплоносителя или неконтролируемое повышение реактивности. На рисунке 1.22 представлены наиболее перспективные материалы, рассматриваемые для создания защитных покрытий, однако для оценки их реальной эффективности требуется проведение дополнительных углубленных исследований.

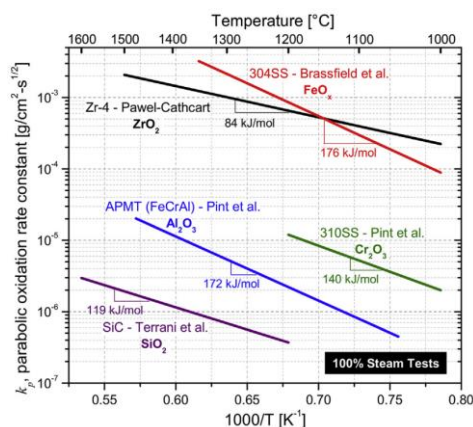


Рисунок 1.22 – Параболическая скорость окисления различных плакирующих материалов и их оксидов в зависимости от температуры [189]

Анализ литературных источников по разработке защитных покрытий для разработки устойчивых к аварийным ситуациям тепловыделяющих сборок водо-водяных энергетических реакторов [189-190] показал, что покрытие из металлического хрома является наиболее перспективным на сегодняшний день. Среди защитных покрытий, образующих оксидные соединения с Cr, Al или Si при высоких температурах, стабильным в водной среде охлаждающей жидкости является только оксид хрома, в то время как SiO_2 и Al_2O_3 могут растворяться в виде кремниевой кислоты H_4SiO_4 и оксигидроксида алюминия $\text{AlO}(\text{OH})$ [191]. Основные направления исследований хромовых покрытий на циркониевых сплавах направлены на определение их механических характеристик, радиационной стойкости, устойчивости к окислению и наводороживанию [191-200].

1.6 Выводы по главе 1

Анализ литературных данных по влиянию состояния поверхности на взаимодействие водорода с функциональными и конструкционными гидридообразующими материалами водородной и атомной энергетики показал, что управляя структурой и элементным составом поверхности возможно улучшать их свойства. Так, изучение накопления водорода в композитах на основе гидрида магния с добавлением углеродных нанотрубок, металлоорганических каркасов, наноразмерных порошков алюминия и никеля представляет не только самостоятельный научный интерес в области физики конденсированного состояния, но также имеет важное практическое значение. Хотя в литературе имеется достаточно большое количество работ, посвященных материалам-накопителям водорода, комплексных исследований оценки роли реальной структуры и механизма ее проявления в процессе накопления водорода в композитах на основе гидрида магния на сегодняшний день не проводилось. Более того, не определены и оптимальные параметры получения композитов с характеристиками, обеспечивающими необходимые условия эксплуатации водородных энергетических систем. В случае же циркониевых сплавов основные работы направлены на разработку покрытий хрома в рамках разработки концепции устойчивых к аварийным ситуациям тепловыделяющих сборок. Хотя в литературе имеется достаточно большое количество работ, посвященных покрытиям на основе хрома, комплексных исследований их формирования на отечественных циркониевых сплавах, а также процессов наводороживания в эксплуатационных и аварийных условиях реакторов, на сегодняшний день не проводилось. Более того, не определены оптимальные параметры получения покрытий с микроструктурой и толщиной, обеспечивающих необходимую защиту от водорода компонент активной зоны реакторов, включая сварные соединения циркониевых сплавов, сформированные методами контактной стыковой и лазерной сварки.

Глава 2. Разработка программно-аппаратного комплекса, экспериментальных стендов и методик для изучения характеристик взаимодействия водорода с материалами

Изучение процессов взаимодействия водорода с материалами (сорбции, диффузии и десорбции) имеет важное значение для решения актуальных научных и практических задач. В сфере водородной энергетики особое внимание уделяется разработке и тестированию материалов-накопителей водорода [201-209], для которых ключевыми характеристиками являются энергоёмкость, термодинамические параметры процессов сорбции/десорбции, кинетические показатели, стабильность при циклировании [210-216]. В ядерной энергетике и промышленных отраслях, где конструкции из сталей, циркониевых, титановых и магниевых сплавов подвергаются водородному воздействию, актуальна их защита от водорода [217-225]. Наиболее эффективными подходами являются: нанесение защитных покрытий, поверхностное модифицирование [226-229]. Оценка эффективности разных способов защиты от водорода требует сравнительного анализа кинетики водородного взаимодействия с исходными и модифицированными материалами. Также значительный интерес представляет исследование влияния водорода на свойства материалов, для чего необходимы методики контролируемого гидрирования, создание образцов с заданной концентрацией водорода [230-233], стандартизированные подходы к изучению систем "материал-водород". Для решения этих задач в настоящей работе разработан уникальный программно-аппаратный комплекс, позволяющий с высокой точностью исследовать сорбционно-десорбционные характеристики новых функциональных и конструкционных материалов в различных режимах: ручном и полностью автоматизированном. Основные преимущества комплекса: высокая точность измерений, универсальность для различных классов материалов, гибкость настроек экспериментальных параметров, возможность работы в широком диапазоне температур и давлений.

2.1 Технические характеристики, состав, устройство и схема программно-аппаратного комплекса по изучению характеристик взаимодействия водорода с материалами

Программно-аппаратный комплекс **GRAM50** (**G**as **R**eaction **A**utomated **M**achine с максимальным рабочим давлением **50** атмосфер) предназначен для всестороннего изучения взаимодействия водорода с материалами, включая точное определение сорбционно-десорбционных характеристик, исследование диффузионных процессов, автоматизированный сбор термодинамических данных. Особенности комплекса: рабочий диапазон давления до 50 атмосфер; гибкие режимы управления (ручной/автоматический); высокая точность измерений. Полные технические параметры системы представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Технические характеристики комплекса GRAM50

№	Наименование параметра	Единица измерения	Значение
1	Габаритные размеры:	мм	1800
	- длина;		700
	- ширина;		1770
	- высота		
2	Масса	кг	300
<u>Газовый реактор</u>			
3	Максимальное рабочее давление	атм.	50
4	Точность измерения давления	%	± 2
5	Точность измерения температуры	°С	± 2
6	Количество входов для рабочего газа	шт.	2
7	Количество выходов для реакционных камер	шт.	2
8	Поддержание вакуума	мбар	$1 \cdot 10^{-4}$
<u>Газовая камера</u>			
9	Габаритные размеры:	мм	72
	- диаметр; - длина		578
10	Размер рабочей области:	мм	20
	- диаметр; - высота		20
11	Максимальная рабочая температура	°С	900
12	Максимальное рабочее давление	атм.	50
13	Материал реакционной камеры		Inconel 600
<u>Вакуумная система</u>			
14	<u>Вакуумный пост</u>		
15	Производительность откачки:	м ³ /ч л/с	1
	- форвакуумной - высоковакуумной		67
<u>Вакуумметр PKR 251</u>			
16	Диапазон измерений	мбар	$5 \cdot 10^{-9} \div 1000$
17	Точность в диапазоне $10^{-8} \div 100$ мбар	%	30
18	Соединительный фланец	-	DN 25 ISO-KF
<u>Масс-спектрометр</u>			
19	Диапазон измерений	а.е.м.	1 ÷ 100
20	Предел детектирования, не более	мбар	$4 \cdot 10^{-13}$

Продолжение таблицы 2.1

21	Минимальное давление	атм.	$5 \cdot 10^{-7}$
22	Разрешение, настраиваемое при 10% высоты пика	а.е.м.	$0,5 \div 2,5$
23	Скорость сканирования	мс/а.е.м.	$1 \div 16$
<u>Трубчатая печь</u>			
24	Габаритные размеры:	мм	
	- ширина;		495
	- глубина;		395
	- высота		570
25	Максимальная температура	°С	1200
26	Максимальная мощность	Вт	1500
<u>Управляющий компьютер</u>			
27	Процессор	-	Intel Core i5-9400
28	Количество ядер	шт.	6
29	Тактовая частота	ГГц	2,9
30	Оперативная память	ГБ	16
31	Объем накопителя SSD	ГБ	512
32	Объем накопителя HDD	ТБ	2
<u>Условия эксплуатации</u>			
33	Температура окружающей среды	°С	$+ 15 \div + 35$
34	Относительная влажность воздуха до при температуре 25 °С	%	не более 90
35	Класс помещения по ПУЭ	-	II-a

GRAM50 выполнен в виде взаимоувязанного набора оборудования, позволяющего выполнять определение сорбционных и десорбционных характеристик по водороду различных материалов. Установка состоит из следующих элементов и блоков (рисунок 2.1):

- Газовый тракт с портом для реакционных камер;
- Вакуумный откачной пост;
- Квадрупольный масс-спектрометр;
- Реакционная камера;
- Трубчатая печь/Термостат/сосуд Дьюара с жидким азотом;
- Система подачи газов;
- Система измерения термодинамических параметров;
- Система управления газовым трактом;
- Управляющий компьютер с программным обеспечением.



Рисунок 2.1 – Состав комплекса GRAM50

Газовый тракт предназначен для управления процессами подачи газов и вакуумной откачки в реакционной камере. Состав газового тракта представлен на рисунке 2.2. Газовый тракт и вакуумный откачной пост в режиме откачки поддерживают уровень вакуума не ниже $1 \cdot 10^{-7}$ атм при производительности насоса от $1 \text{ м}^3/\text{ч}$. Квадрупольный масс-спектрометр позволяет анализировать выделяющиеся газы в реальном времени при давлениях до $1 \cdot 10^{-7}$ атм, работая в диапазоне масс 1-100 а.е.м. Он оснащён автономной высоковакуумной откачкой и системой регулировки потока газа из реакционной камеры. Реакционная камера предназначена для изучения процессов сорбции и десорбции газов на образцах объёмом до 10 см^3 с максимальными размерами $18 \times 20 \times 2$ мм (пластины или порошки). Газовый тракт и камера позволяют проводить исследования в широком диапазоне давлений – от высокого вакуума до 50 атм.

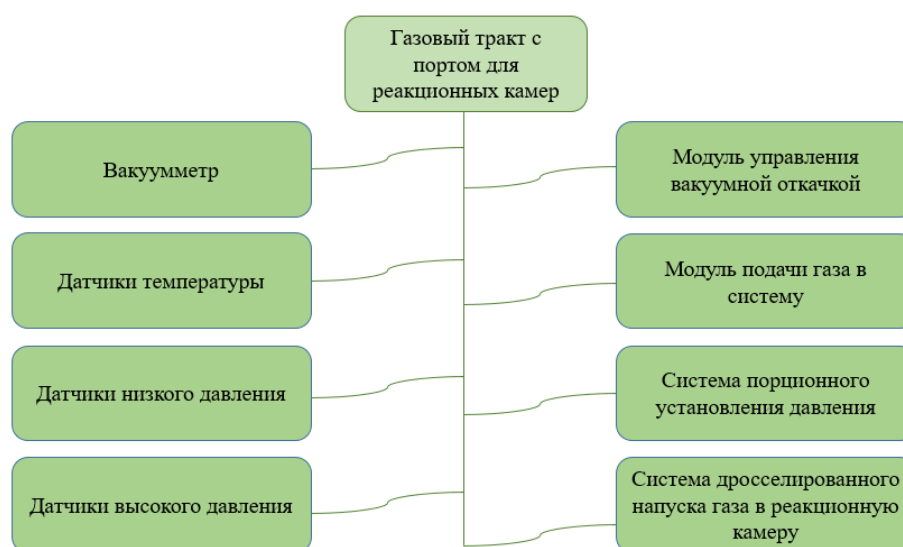


Рисунок 2.2 – Состав газового тракта комплекса GRAM50

Состав единой системы управляющей автоматики и электроники представлен на рисунке 2.3 и состоит из модуля управления пневматическими клапанами, считывания термодинамических параметров в системе и защитных устройств.



Рисунок 2.3 – Состав единой управляющей электроники комплекса GRAM50

Использование трубчатой печи позволяет осуществлять нагрев реакционной камеры до температуры 900 °С в ручном и автоматическом режимах. Система питания поддерживает постоянной скорость изменения температуры образца в диапазоне 0,1-20 °С/мин. При необходимости изучения взаимодействия водорода с материалами в условиях отрицательных температур применяются специальные термостаты (с минимальной температурой работы -50 °С, либо сосуды Дьюара с жидким азотом), позволяющие охладить камеру с образцом до необходимой температуры для проведения исследования. Система подачи газов позволяет вводить газы, включая водород, создавая давление в вакуумном тракте и реакционной камере до 50 атм. Она включает два независимых газовых канала. Система измерения термодинамических параметров обеспечивает контроль давления с точностью $\pm 2\%$ и температуры с точностью ± 2 °С. Программный модуль сбора, визуализации и анализа данных выполняет следующие функции: непрерывная запись термодинамических параметров процессов сорбции и десорбции; визуализация данных в режиме реального времени в виде двумерных графиков, отображающих динамику процессов; анализ архивных данных предыдущих экспериментов.

Программный модуль управления обеспечивает автоматизацию работы комплекса в следующих режимах: откачка; напуск газа; измерение изотерм сорбции (РСІ); измерение изотерм десорбции (РСІ); анализ термостимулированного газовыделения с регулируемой скоростью нагрева. Система измерений и анализа обеспечивает точность не менее 10% при исследовании

сорбционно-десорбционных процессов. Программный модуль управления масс-спектрометром предоставляет: отображение парциальных давлений газов; визуализацию относительной интенсивности масс-спектральных линий для выбранных частиц. Схема системы подготовки, анализа и обработки результатов представлена на рисунке 2.4.



Рисунок 2.4 – Состав системы подготовки анализа и обработки результатов программно-аппаратного комплекса GRAM50

Управляющий компьютер предназначен для управления установкой, сбора и обработки регистрируемой информации. Состав управляющего компьютера представлен на рисунке 2.5.

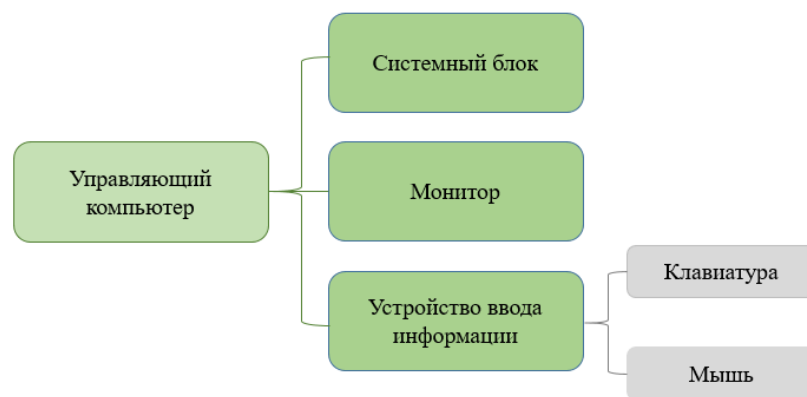


Рисунок 2.5 – Состав управляющего компьютера комплекса GRAM50

Внешний вид программно-аппаратного комплекса GRAM50 по изучению характеристик взаимодействия водорода с материалами представлен на рисунке 2.6, комплекс представляет собой набор взаимосвязанных составных частей.



Рисунок 2.6 – Внешний вид комплекса GRAM50

Основной блок комплекса (1) состоит из газового тракта с двумя входами для рабочих газов (2), представляющий собой систему (3) клапанов, трубок, пробоотборочных емкостей, дроссельных кранов, фильтров и др. Газовый тракт предназначен для получения вакуума и подачи газов в реакционную камеру (4). Также в основном блоке установлена управляющая электроника (5), позволяющая считывать и записывать термодинамические показания системы. Трубчатая печь (6), способная производить линейный нагрев с заданной скоростью до максимальной температуры 900 °С, предназначена для обеспечения проведения экспериментов в широком диапазоне температур. Два турбомолекулярных вакуумных насоса (7) предназначены для получения и поддержания высокого вакуума во всей системе и в реакционной камере. Масс-спектрометр (8) используется для анализа состава газа, проведения экспериментов по термостимулированной десорбции, а также может выступать в роли течеискателя. Управление всеми процессами осуществляется при помощи персонального компьютера (9) со специально разработанным под цели и задачи исследований программным обеспечением.

Состав устройства масс-спектрометрического анализа приведен на рисунке 2.7 и представляет собой конструкцию из двух различных дроссельных кранов, вакуумметра, масс-спектрометра и вакуумного откачного поста. Наличие дроссельных кранов позволяет контролировать поток газа, поступающего на масс-спектрометр. Вакуумметр предотвращает включение масс-спектрометра при недостаточной степени вакуума в системе. Вакуумный откачной пост состоит из мембранного форвакуумного насоса и турбомолекулярного высоковакуумного насоса.

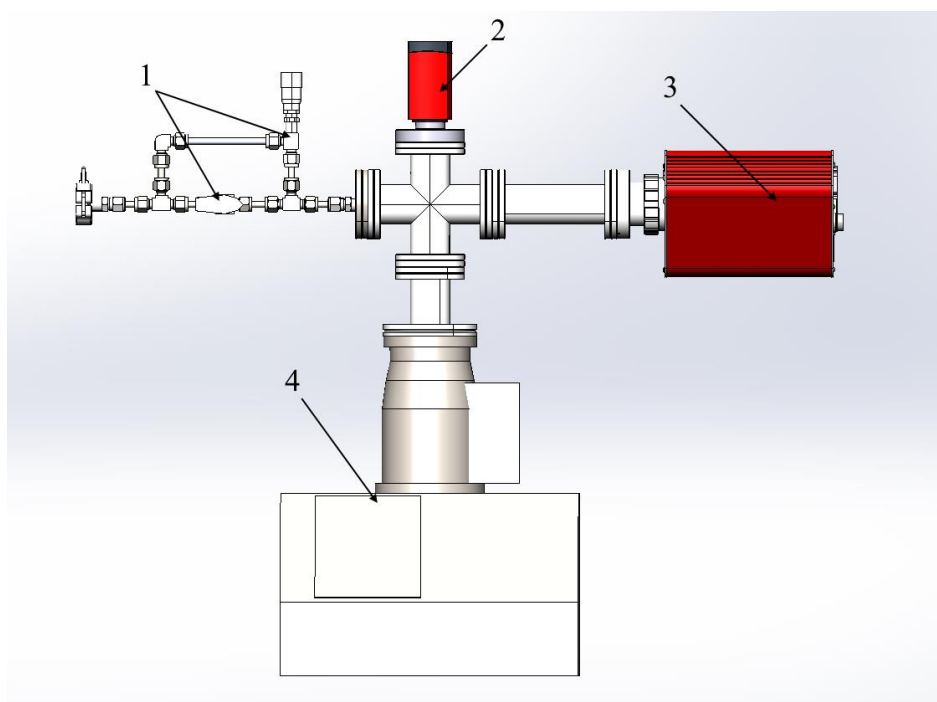


Рисунок 2.7 – Устройство масс-спектрометрического анализа комплекса GRAM50: 1 – система дроссельных кранов; 2 – вакуумметр; 3 – контроллер масс-спектрометра; 4 – турбомолекулярный насос

Принципиальная схема газового тракта комплекса GRAM50 представлена на рисунке 2.8. Газовый тракт включает в себя резервуар первичной откачки (PC455), резервуар малого объема (AK132), резервуар среднего объема (AK134), резервуар большого объема (AK136), набор пневматических и ручных клапанов, дросселей, вакуумметров, и фильтров. Резервуар первичной откачки предназначен для снижения давления в системе перед откачкой газа насосами. Это позволяет снизить нагрузку на турбомолекулярный насос и продлить срок его эксплуатации. Набор калиброванных резервуаров разного объема (10, 50 и 300 см³) позволяет запастись необходимым количеством газа в системе при экспериментах, с высокой точностью подготавливать заданный объем газа, смешивать различные газы в заданных пропорциях при необходимости. Кроме того, используя резервуары разного объема совместно с дроссельными клапанами, настроенными на разную величину диаметра условного прохода, возможно осуществлять напуск газа в реакционную камеру с различными скоростями (это важно при проведении определенных исследований, к примеру, на устойчивость к водородному охрупчиванию), а также быстро и с высокой точностью напускать газ в реакционную камеру до заданного давления. В системе установлен клапан сброса газа (PG401), через который происходит удаление газа при превышении максимально допустимого значения давления, а также перед вакуумированием всей системы.

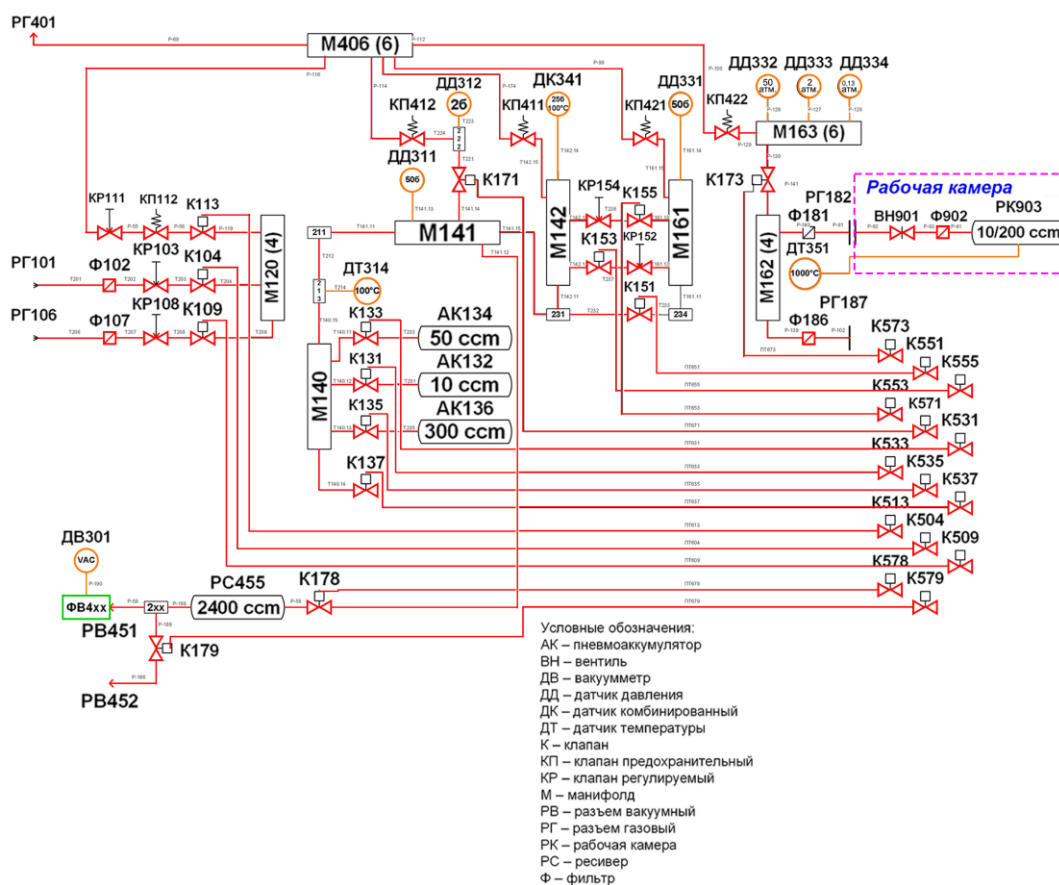


Рисунок 2.8 – Принципиальная схема газового тракта комплекса GRAM50

Водород в систему может подаваться как из баллона, так и из генератора водорода, кроме того могут напускаться и другие газы для создания их смеси. Для этого в системе предусмотрены два входа для рабочих газов (РГ101 и РГ106). Перед подачей газа непосредственно в реакционную камеру он напускается предварительно в один или несколько калиброванных резервуаров где определяются его термодинамические параметры путем измерения давления и температуры (датчик измерения давления и температуры ДТ314), 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 (датчики ДД332, ДД333, ДД334). Используется тот датчик, максимальное рабочее давление которого находится ближе всего к максимальному давлению в экспериментах. Для датчика ДД332 максимальное давление составляет 50 атм., для датчика ДД333 – 2,4 атм., и для датчика ДД334 – 0,7 атм. К примеру, при работе в режиме термостимулированной десорбции (когда максимальное давление в ходе эксперимента низкое) используется датчик ДД334. При изучении процессов взаимодействия водорода с конструкционными материалами используется датчик давления ДД333. А при изучении свойств композитов на основе металлгидридных материалов используется датчик ДД332. Это позволяет повысить точность измерения количества

сорбированного или десорбированного водорода образцами в каждом конкретном эксперименте. Повышение точности определения количества газа в ходе экспериментов также обеспечивается высокоточной калибровкой объемов всей системы, включая объема каждой реакционной камеры. Кроме того, рабочий объем каждой реакционной камеры близок к объему одного из калибровочных объемов, что также важно для повышения точности экспериментов.

2.2 Разработка реакционной камеры и экспериментального стенда по изучению взаимодействия водорода с материалами на комплексе GRAM50

Для проведения экспериментальных исследований взаимодействия водорода с материалами разработана специализированная реакционная камера, внешний вид и схема которой представлен на рисунке 2.9. Реакционная камера обеспечивает возможность проведения исследований процессов сорбции и десорбции газов образцами объёмом до 10 см³ с размерами, не превышающими 18×20×2 мм (пластинки и порошки).

В качестве материала для изготовления реакционной камеры был выбран сплав Inconel 600, так как указанный сплав имеет высокую стойкость к окислению и коррозии, в том числе обладает стойкостью к проникновению водорода, и может эксплуатироваться при высоких температурах. Реакционная камера спроектирована таким образом, чтобы выдерживать предельное рабочее давление в 50 атм. при температуре 900 °С.

Конструкция разработанной реакционной камеры включает следующие основные элементы: штуцер (1) – для подключения к газовому тракту управляемого реактора; ручной клапан (2) – обеспечивает открытие/закрытие камеры; фильтр (3) – предотвращает попадание мелких частиц из камеры в газовый тракт; предохранительный клапан (4) – сбрасывает избыточный водород при превышении допустимого давления; резьбовой фланец (5) – обеспечивает герметичное соединение элементов камеры; вытеснитель (6) – уменьшает внутренний объем для повышения точности измерений молярного объема газа; термopара (7) – контролирует температурный режим в ходе эксперимента; тигель (8) – предназначен для размещения исследуемых образцов; внешняя оболочка (9) – изолирует рабочее пространство камеры. Каждый компонент выполняет строго определенную функцию, обеспечивая точность и безопасность проводимых исследований. Коэффициент запаса прочности стенки камеры составляет 2,26. Исходя из этого максимальное давление, которое может выдерживать данная камера составляет 208 атм. Расчетный ресурс камеры 10 000 часов при максимальной температуре. Совокупность данных параметров говорит о высокой эксплуатационной надежности данной камеры в условиях проведения высокотемпературных экспериментов под большим давлением газов.

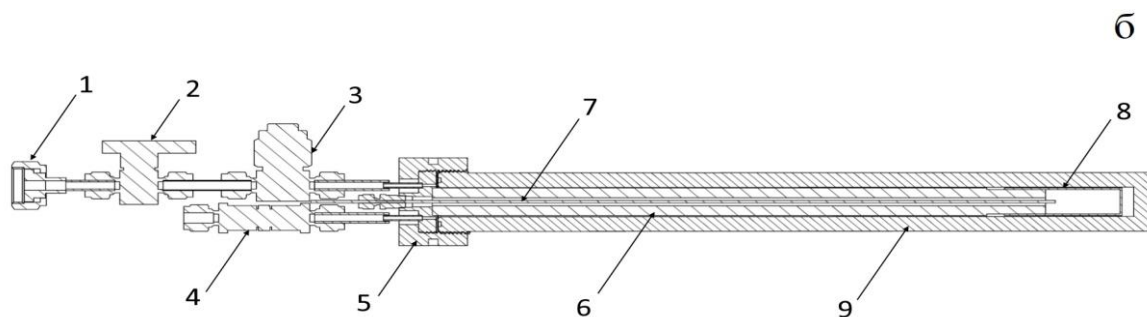
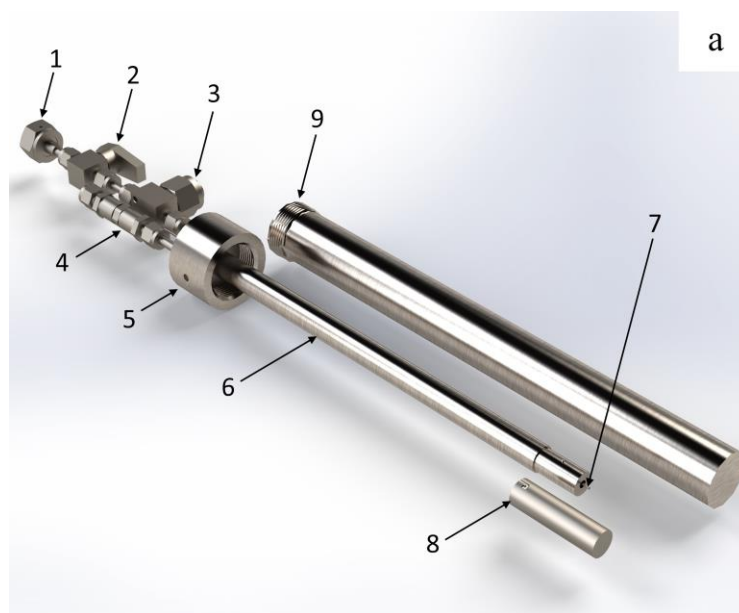


Рисунок 2.9 – Внешний вид (а) и схема (б) разработанной реакционной камеры: 1 – соединительный штуцер; 2 – ручной клапан; 3 – фильтр; 4 – предохранительный клапан; 5 – резьбовой фланец; 6 – вытеснитель; 7 – термопара; 8 – тигель; 9 – внешняя оболочка

С целью исследования процессов проницаемости и диффузии водорода в гидридообразующих материалах при различных температурах и давлениях был разработан специализированный экспериментальный стенд. Метод измерения водородопроницаемости представляет собой универсальный количественный подход для определения объемных и поверхностных характеристик взаимодействия водорода с металлами. Принцип метода заключается в следующем: специально подготовленный образец из исследуемого материала размещается в вакуумной установке, разделяя объем на две изолированные камеры; на входную сторону мембраны (порт РГ182 в схеме комплекса GRAM50, рис. 2.8) подается водород под заданным давлением; на выходной стороне (порт РГ187) с помощью прецизионных датчиков давления и масс-спектрометра регистрируется поток водорода, прошедшего через образец. Ключевым компонентом системы является экспериментальный стенд, где исследуемый материал выполняет функцию мембраны. Трехмерная модель, фотографии стенда и схема расположения образца представлены на рисунке 2.10.

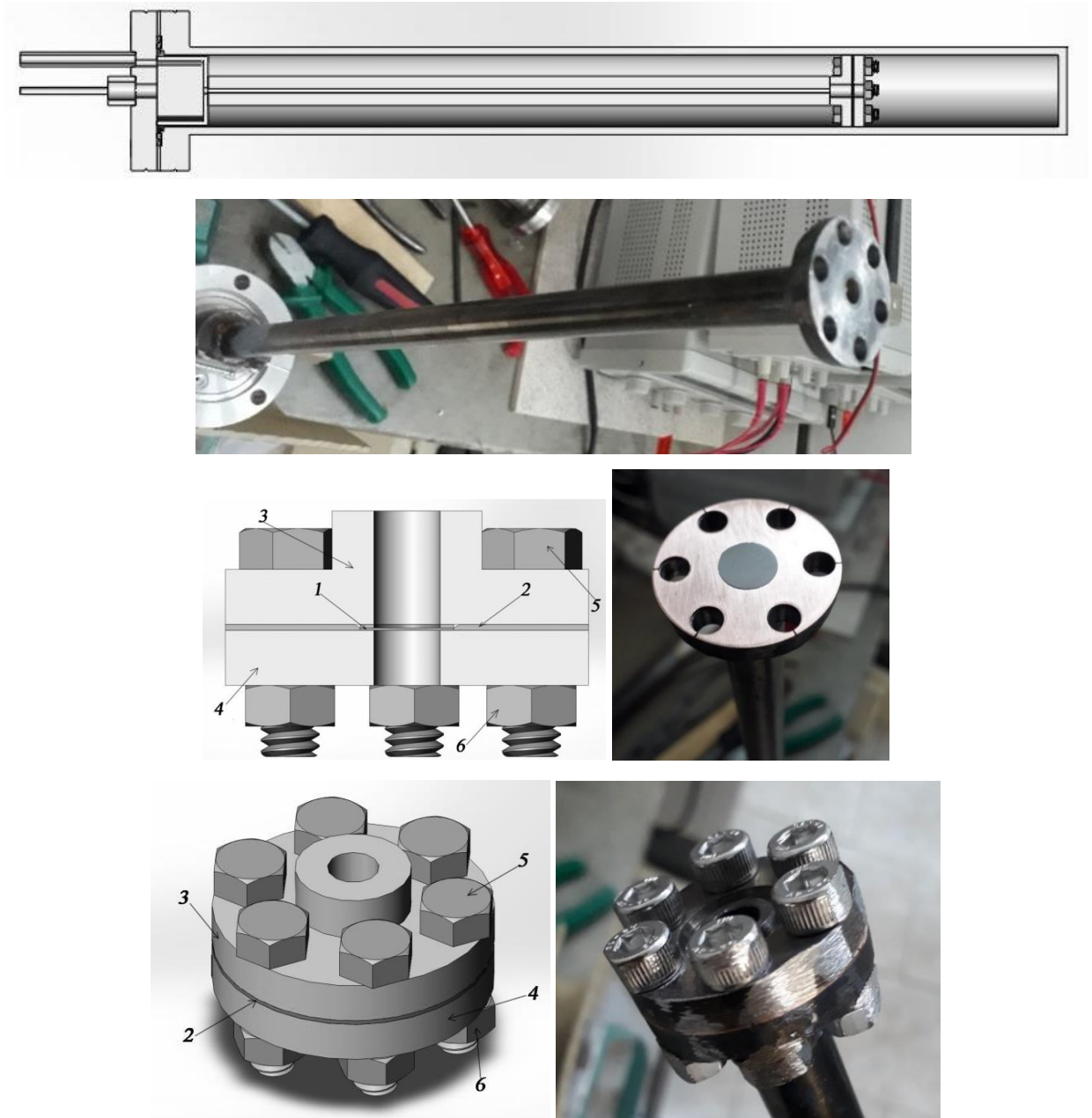


Рисунок 2.10 – 3Д модель и фотографии экспериментального стенда для исследования проницаемости водорода и детальная схема размещения образца-мембраны: 1 – образец, 2 – медная прокладка, 3 – вакуумный фланец, 4 – прижимной фланец, 5 – болт, 6 – гайка

Метод измерения водородопроницаемости имеет существенные преимущества, поскольку он одинаково эффективен как для материалов, не склонных к гидридообразованию, так и для гидридообразующих соединений. Использование созданного экспериментального стенда дает возможность: точно определять механизмы транспорта водорода в металлах; достоверно оценивать ключевые параметры этого процесса (кинетику поверхностных реакций, коэффициенты диффузии, параметры захвата водорода дефектами структуры, растворимость водорода в материале). Таким образом, данный подход обеспечивает комплексное исследование взаимодействия водорода с металлическими материалами.

2.3 Программное обеспечение и методики для изучения характеристик взаимодействия водорода с материалами комплекса GRAM50

Разработанное программное обеспечение GramQt предназначено для контроля и измерения параметров комплекса GRAM50. GramQt позволяет в ручном режиме управлять пневматической системой комплекса; фиксировать, сохранять и графически отображать показания измерительных устройств; контролировать печь. Автоматический режим выполняет задачи контроля безопасности системы и автоматизации эксперимента. При работе как в ручном, так и в автоматическом режиме оператор контролирует комплекс через пользовательский интерфейс. Интерфейс программы, представленный на рисунке 2.11, состоит из трёх полей: поле выбора окна, поля текущего окна и панели инструментов.

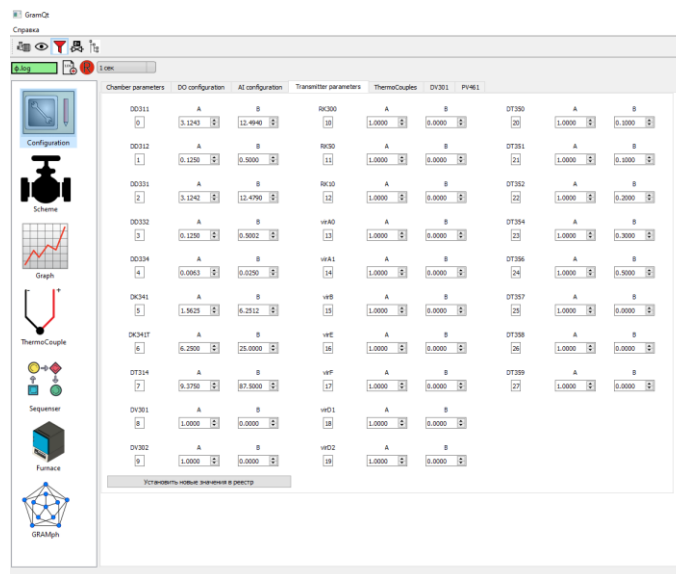


Рисунок 2.11 – Интерфейс программы GramQt

После запуска программы открывается первое окно настроек программы (Configuration). Во вкладке DO configuration находится конфигурация контроллера пневматической системы. В AI configuration – конфигурация контроллера датчиков давления и температуры. В Transmitter parameters записываются значения калибровочных параметров, расположенных в реестре Windows. Во вкладке ThermoCouples находится конфигурация контроллера термопар, а в DV301 и PV461 – конфигурация вакуумного поста. Чтобы переключить окно нужно нажать в поле выбора окна на значок соответствующего окна. В окне Scheme изображена мнемосхема автоматизированного комплекса (рисунок 2.12). Контроль над клапаном производится нажатием ЛКМ по изображению соответствующей кнопки. Желтый значок обозначает закрытый клапан, зеленый – открытый. Одновременное нажатие клавиши Alt и кнопки клапана выполняет быстрое открывание клапана. Так же можно воспользоваться кнопкой мгновенного переключения над значком клапана, расположенной на панели инструментов.

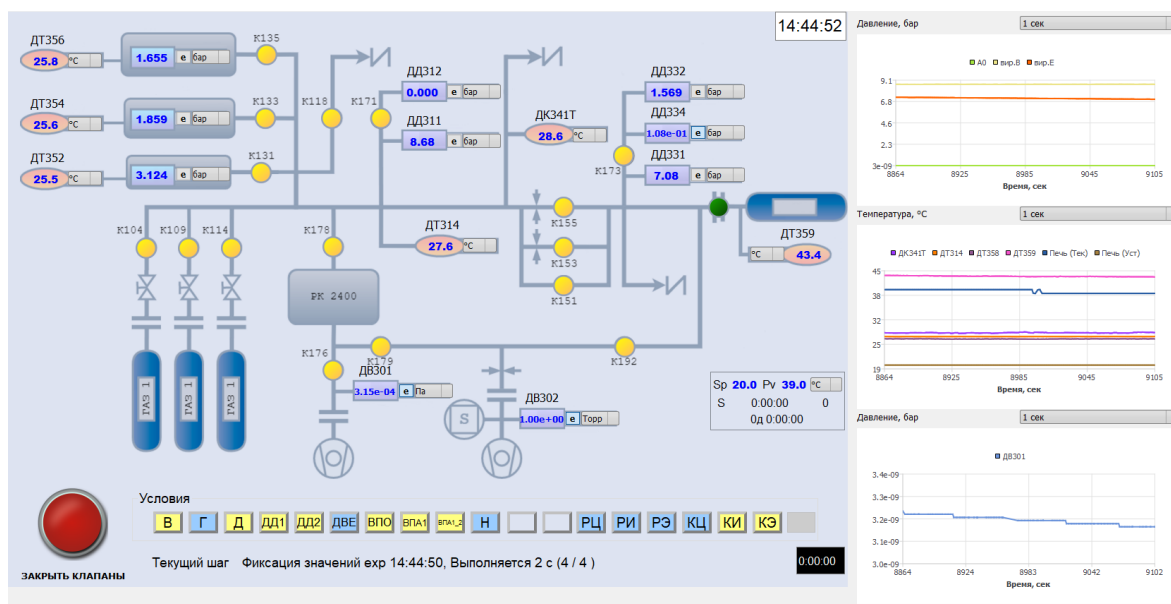




Рисунок 2.12 – Окно управления оборудованием комплекса GRAM50

Клапаны, отделяющие датчики низкого давления, запрограммированы открываться при давлении ниже атмосферного. По нажатии на кнопку «Закрыть клапаны» все клапаны закрываются и включается ручной режим, в котором программное открытие клапанов прекращается. Включить автоматический режим можно нажатием на кнопку  на панели инструментов. Помимо переключения клапанов, в окне управления оборудованием комплекса отображаются данные от датчиков давления и температуры. В поле датчика есть список размерностей и кнопка переключения экспоненциальной записи. Для сохранения значений показаний измерительных устройств необходимо использовать кнопку добавить лог , расположенную на панели инструментов. Будет предложен выбор пути сохранения файла формата .txt. После создания файла, на панели инструментов станут доступны кнопка запись и поле интервала записи. По умолчанию установлена однократная запись, то есть, по нажатии на кнопку запись, в лог-файл запишутся значения всех устройств автоматизированного комплекса в данный момент времени. Если изменить интервал на 1 сек, то значения всех устройств будут записываться каждую секунду. В поле Условия отображаются флаги автоматического режима. Состояние флага обозначается цветом: синий – условие не выполнено, желтый – выполнено.

В окне Graph находятся графики данных, приходящих от датчиков давления, температуры, печи и вакуумного поста. По умолчанию отображается три графика: все датчики давления, все датчики температуры, все датчики на схеме. Также по умолчанию на графике отображаются данные с секундным интервалом. С помощью меню внизу графика можно переключить интервал. График имеет возможность прокрутки с помощью колёсика мыши и приближения, при одновременном нажатии клавиши Ctrl и прокрутки колёсика мыши.

Двойным нажатием по графику вызывается диалоговое окно настройки графика. Включение и отключение отображения линии данных устройств производится по нажатию на флаг с именем датчика. Флаг фиксации по последним значениям включает режим, в котором график не перемещается по времени. Стандартно, флаг выключен, и график автоматически смещается в сторону последних данных. Новый график добавляется нажатием на кнопку «Добавить график». После нажатия откроется окно выбора необходимых для отображения датчиков (рисунок 2.13).

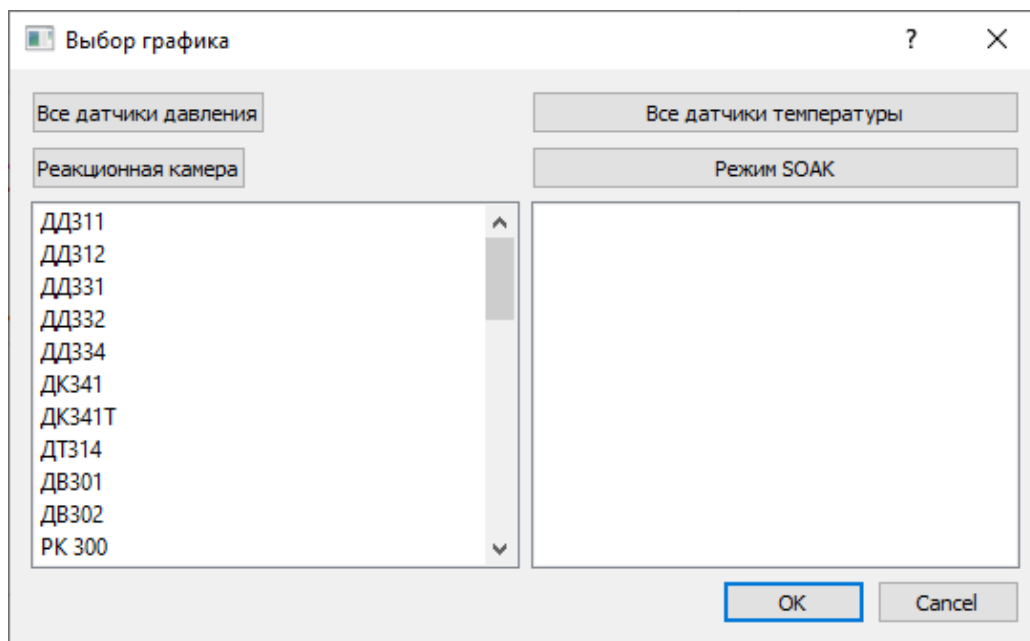


Рисунок 2.13 – Окно выбора необходимых для отображения датчиков комплекса GRAM50

В окне можно выбрать один из четырех заранее подготовленных наборов датчиков. Либо выбрать необходимые для отображения устройства, при помощи двойного нажатия ЛКМ по названию датчика в левом списке.

Печь настроена на выполнение трех-сегментного цикла. Типы сегментов по умолчанию: нагрев, удержание, охлаждение. В таблице (рисунок 2.14) задаются параметры сегментов. Настройка сегмента нагрев (Rate) выполняется установкой целевой температуры (TargetSP, °C) и скорости нагрева (Ramp Rate/Min, °C/мин). Настройка сегмента удержание (Dwell) выполняется установкой времени в поле (Duration), где тип времени соответственно часы – минуты – секунды. В случае применения термостата при работе в условиях отрицательных температур управление профилем охлаждения осуществляется непосредственно на самом термостате.

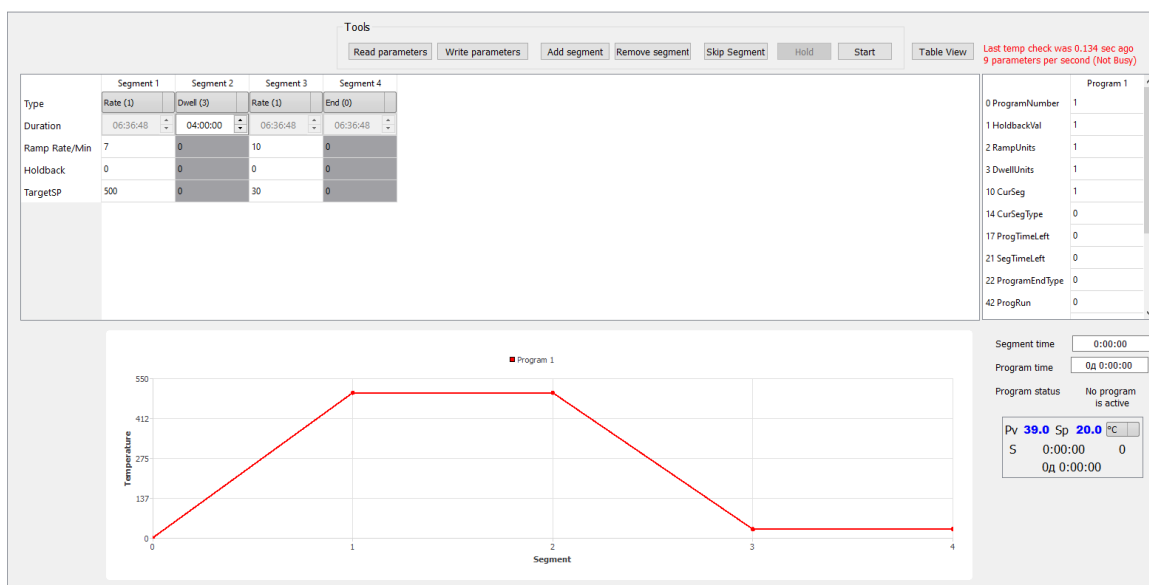


Рисунок 2.14 – Окно настройки работы печи комплекса GRAM50

После установки параметров в таблице необходимо нажать на кнопку **Write parameters** для передачи настроек в контроллер печи. Запуск печи производится нажатием кнопки **Run**. Во время работы, печь можно остановить нажатием кнопки **Stop**. Установить или снять режим удержания можно нажатием кнопки **Hold/Release**.

В окне **Sequencer** находится набор автоматических режимов: ручной режим (все параметры эксперимента управляются вручную в реальном времени); автоматический режим (параметры эксперимента устанавливаются вручную, управление системой происходит автоматически); в автоматическом режиме работают нижеперечисленные методики.

1. Процедура напуска водорода. Включает следующие этапы: в камеру с образцом подаётся водород, устанавливая заданные параметры давления и температуры; образец выдерживается в этих условиях в течение определённого времени; с заданными интервалами фиксируются текущие значения давления, температура системы, количество поглощённого водорода. Полученные данные автоматически регистрируются в компьютерной системе. Этот режим позволяет исследовать кинетические характеристики процесса сорбции водорода и создавать образцы с контролируемым содержанием водорода. По полученным данным определяя температурную зависимость коэффициента сорбции водорода вычисляются значения энергии активации процесса сорбции водорода материалом. 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 (рисунок 2.15).

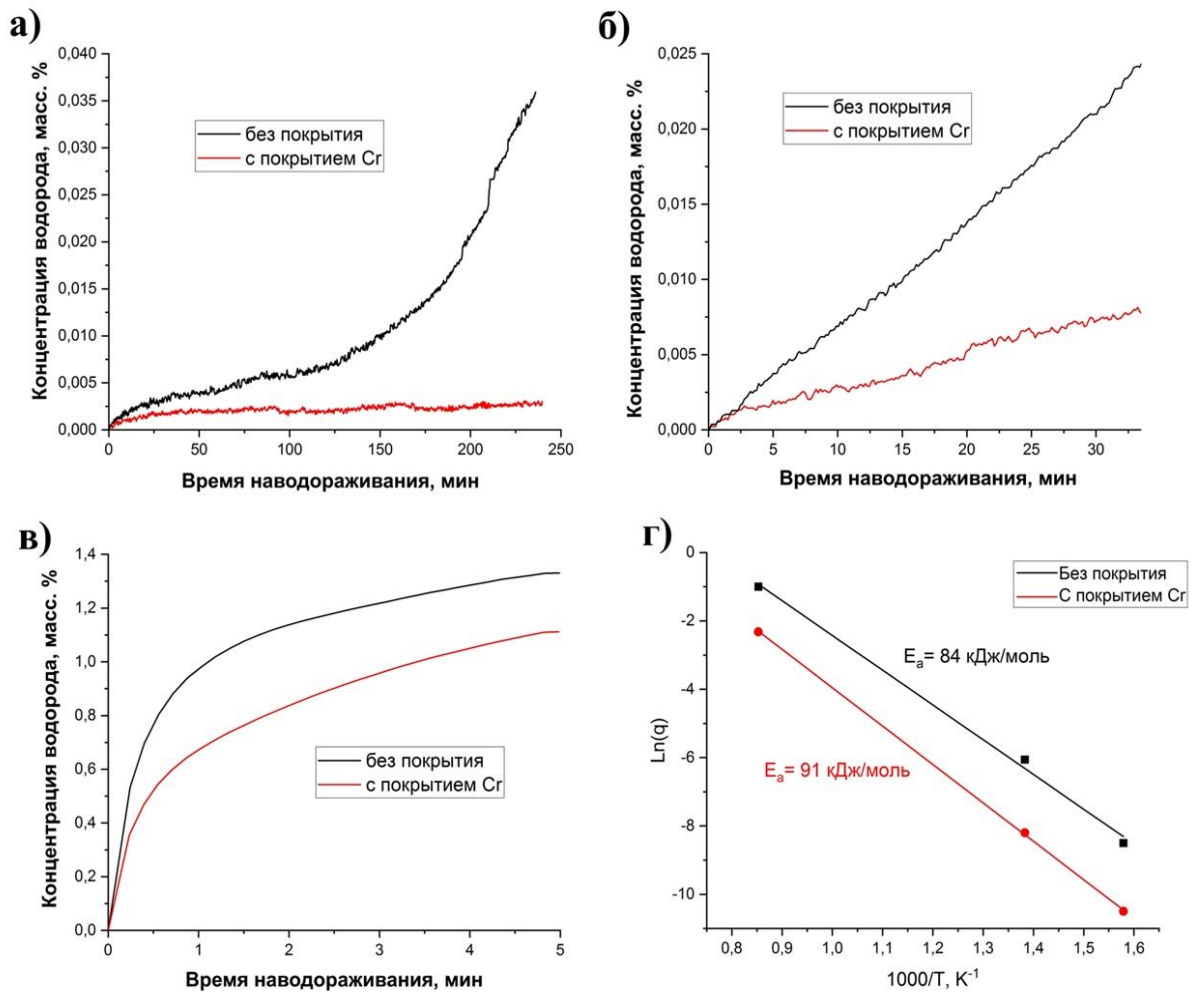


Рисунок 2.15 – Типичные кривые сорбции водорода при температуре (а) 360, (б) 450 и (в) 900 °С для сварных соединений циркониевого сплава Э110, сформированных методом контактно-стыковой сварки, до и после нанесения хромовых покрытий и соответствующие им (г) графики Аррениуса со значениями энергии активации процесса сорбции водорода

Определение энергий активации процессов сорбции и десорбции водорода в гидридообразующих материалах (в частности, композитах на основе MgH_2) проводится с использованием модели Джонсона-Мела-Аврами-Колмогорова (ЖМАК), описывающей кинетику фазовых превращений при изотермических условиях. Так, для гидрида магния значение энергии активации десорбции водорода составляет 140 кДж/моль, а для сорбции водорода – 96 кДж/моль. В случае же композита MgH_2 –MIL-101(Cr) эти значения составляют 98 кДж/моль (снижение на 30%) и 54 кДж/моль (снижение на 44%), соответственно (рисунок 2.16).

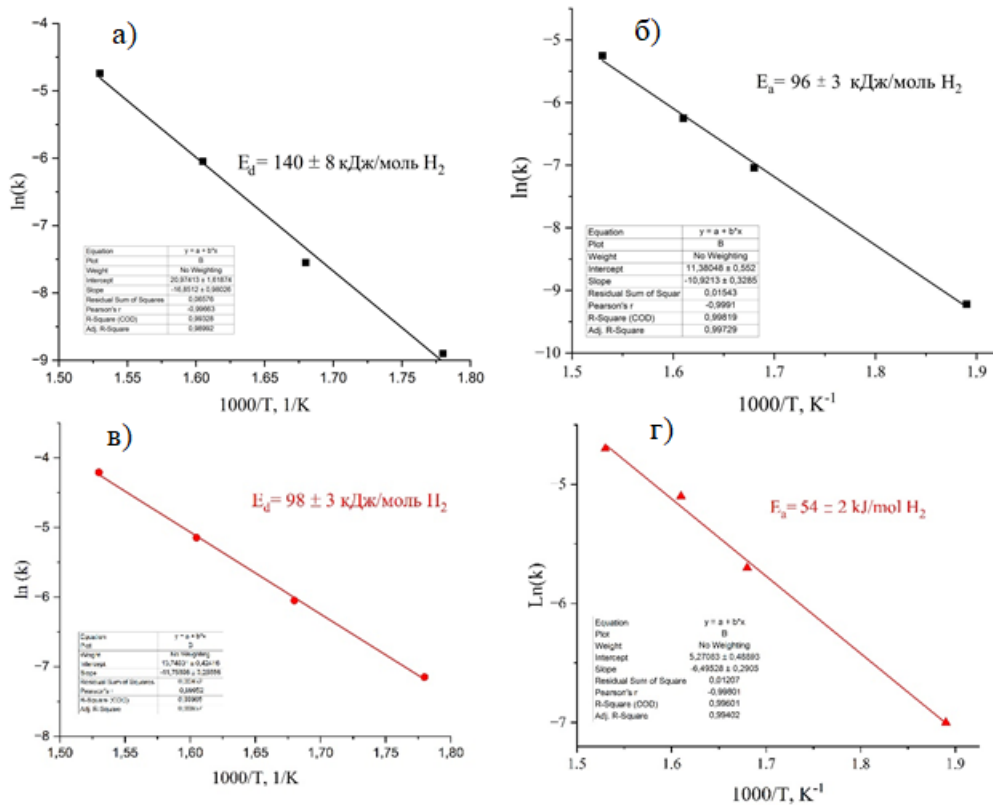


Рисунок 2.16 – Расчет энергий активации процессов десорбции (а, в) и сорбции (б, г) водорода MgH_2/Mg и композитом $\text{MgH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$ по методу ЖМАК

2. Режим вакуумирования (откачки). Данный режим, часто применяемый после стадии напуска, предусматривает постепенное снижение давления водорода в камере с предварительно насыщенным образцом. В процессе эксперимента происходит регистрация данных (программное обеспечение фиксирует динамику десорбции водорода во времени, строится кинетическая кривая процесса десорбции), обработка результатов (анализируется температурная зависимость коэффициента десорбции, рассчитывается энергия активации процесса десорбции), проводятся циклические исследования (последовательное чередование режимов напуска и вакуумирования без вскрытия камеры, возможность изучения многократных циклов сорбции-десорбции, определение максимального количества рабочих циклов для материалов-накопителей водорода). Установлено, что емкость гидроксида 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 (рисунок 2.17).

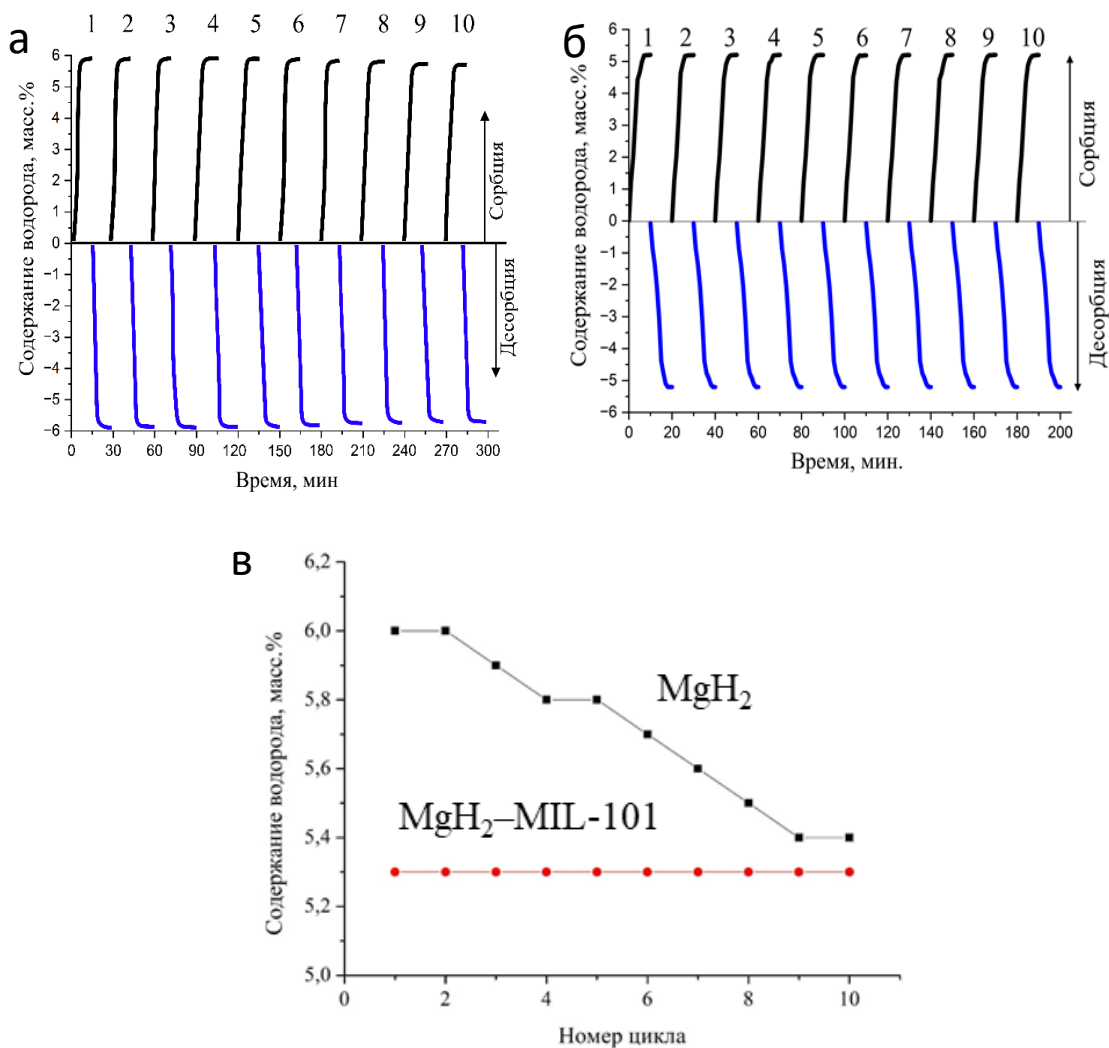


Рисунок 2.17 – Результаты циклических испытаний гидрида магния (а) и композита $MgH_2-MIL-101(Cr)$ (б) и зависимость емкости от количества циклов (в)

3. РСІ-сорбция и РСІ-десорбция – построение зависимости максимального количества сорбированного или десорбированного водорода от давления в камере при постоянной температуре. При использовании режима можно получить важную информацию о характере реакций сорбции и десорбции водорода, такую как гистерезис сорбции и десорбции водорода и их скорости. На основании полученных данных варьируя температуру определяются значения энтальпии при сорбции и десорбции водорода. На рисунке 2.18 представлены кривые РСІ 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. Полученные результаты согласуются с результатами других авторов. Кроме того, значения энтальпии реакции, рассчитанные по полученным кривым РСІ, находятся в хорошем согласии с литературными данными, что свидетельствует о корректности получаемых результатов.

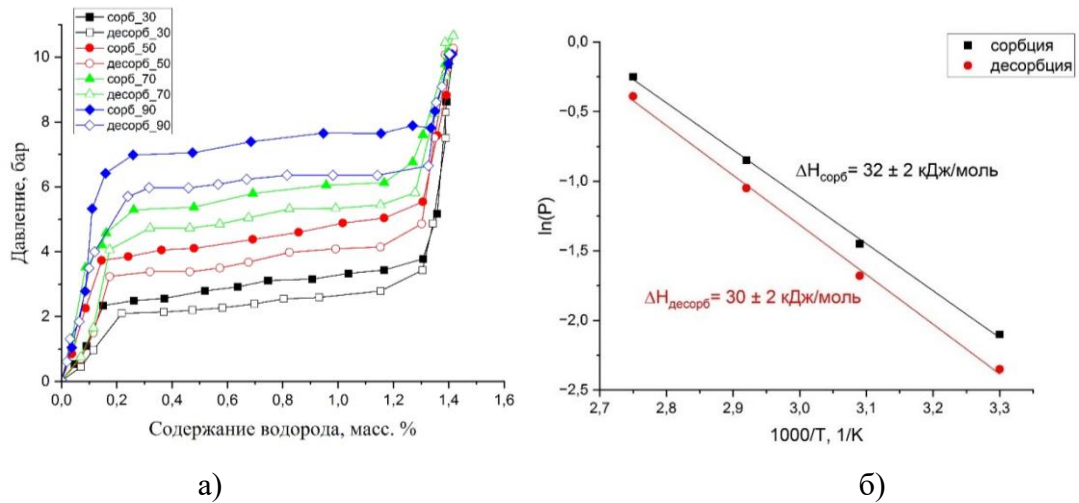


Рисунок 2.18 – Изотермы сорбции-десорбции водорода (а) и графики Вант-Гоффа для LaNi_5 (б), построенные по средним значениям для пяти измерений

В случае же частичного замещения железа на марганец в сплаве титан-железо 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%) – рисунок 2.19.

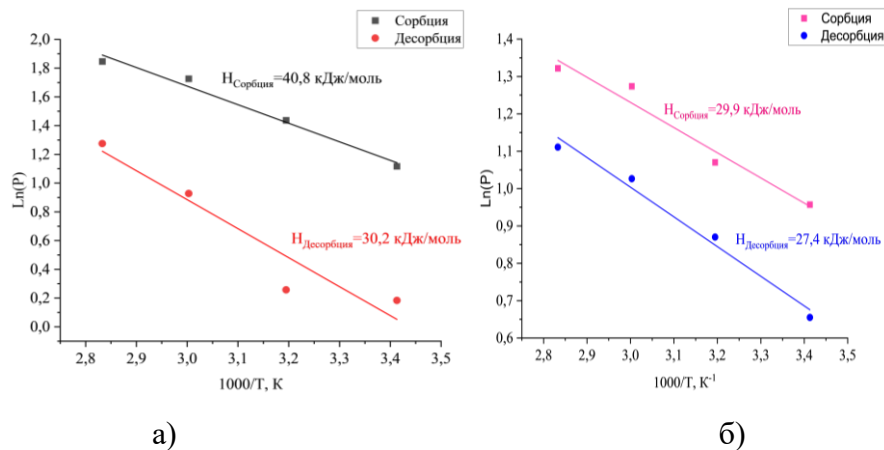


Рисунок 2.19 – Графики Вант-Гоффа для сплавов TiFe (а) и $\text{TiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}$ (б) с рассчитанными значениями энтальпии реакций сорбции и десорбции водорода

4. Анализ термостимулированного газовыделения методом ТДС (термодесорбционная спектроскопия) с задаваемой скоростью нагрева позволяет изучить выход водорода из материала при варьировании температуры, а также по полученным данным рассчитать энергию активации десорбции водорода из материала. 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 из материала. Так, для гидрида магния значение энергии активации десорбции составляет 189 кДж/моль, для композита $\text{MgH}_2\text{-MIL-101}(\text{Cr})$ – 120 кДж/моль (снижение составляет 36,5%) – рисунок 2.20.

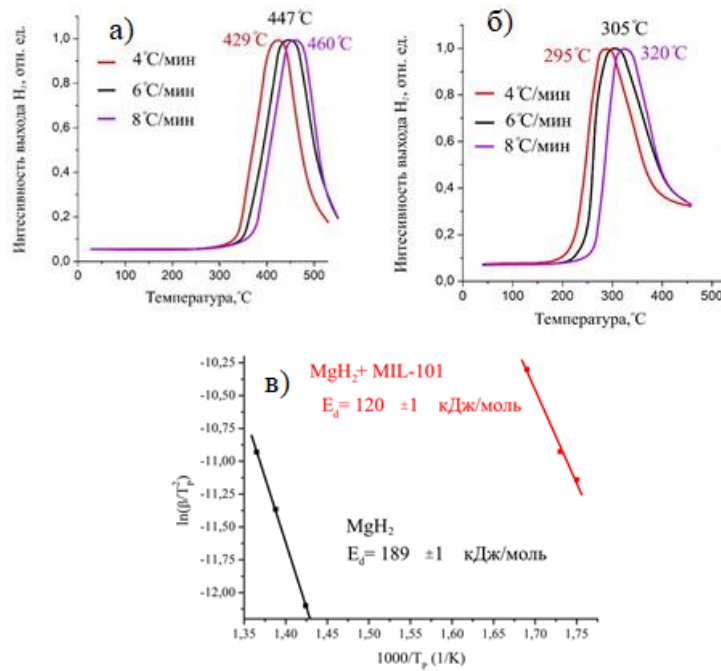


Рисунок 2.20 – Кривые термостимулированной десорбции водорода для MgH₂ (а) и композита MgH₂-MIL-101(Cr) (б) с соответствующими графиками для определения энергии активации десорбции водорода (в)

5. Изучение процессов диффузии водорода в материалах. Для исследования диффузии водорода используется следующий метод: после подготовки образца путем утончения до 100 мкм, он закрепляется между входным и выходным объемами. Далее производится вакуумирование данных объемов и нагрев до необходимой температуры. После чего во входной объем подается водород. При этом с выходной стороны с помощью датчиков давления и масс-спектрометра производится измерение потока водорода, прошедшего сквозь образец. Так, при анализе диффузионной кривой для циркониевого сплава Э110 (с тонким слоем никеля на поверхности для предотвращения окисления) при температуре 550 °С (рисунок 2.21) выделяются несколько точек, связанных с изменением характера диффузии водорода. 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 хорошо 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.

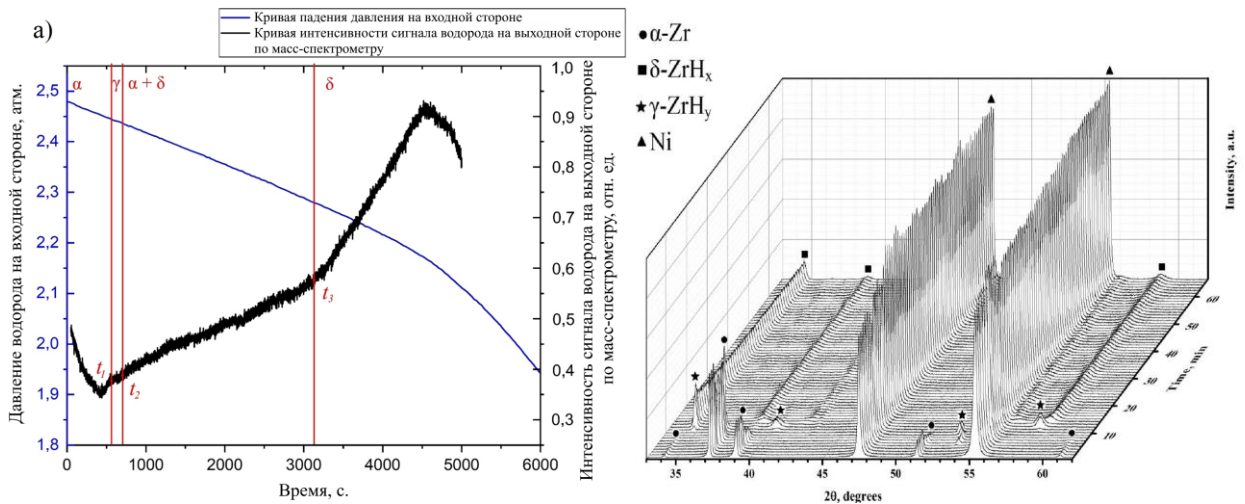


Рисунок 2.21 – Кривая проницаемости водорода в циркониевом сплаве Э110 (а) и соответствующие фазовые переходы в системе Zr-H (б) при температуре 550 °С

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 (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Параметры диффузии водорода

Параметр	α-цирконий	δ-гидрид
Время установления половины потока, сек	505	3870
Коэффициент диффузии, см ² /с	$5 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
Литературные данные коэффициента диффузии	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
Время установления половины потока для циркониевого сплава Э110 с защитным хромовым покрытием: 1267 секунд		

Требуемый режим можно выбрать из списка. Автоматический режим, выбранный пользователем, запускается по нажатию кнопки старт. Остановить выполнение режима можно нажатием кнопки стоп. В таблице режима записывается статус и время выполнения процесса. Эксперименты по изучению характеристик взаимодействия водорода с материалами выполняются в следующей последовательности: образец взвешивается, масса и плотность заносятся в программное обеспечение комплекса, образец помещается в камеру, камера подсоединяется к вакуумной системе и вакуумируется, осуществляется линейный нагрев (либо охлаждение) с непрерывной откачкой. Затем выполняется один из режимов, описанных выше. После завершения режима производится откачка водорода из камеры и охлаждение (либо нагрев) до комнатной температуры для извлечения образца. Таким образом, применяя режимы откачка, напуск, РСI-сорбция, РСI-десорбция, диффузия и ТДС возможно оценивать влияние модифицирования материалов на характеристики их взаимодействия с водородом.

2.4 Основные применяемые методики анализа состава, структуры и свойств получаемых и исходных материалов

Синтез композитов на основе магния и материалов-модификаторов проводился в планетарной шаровой мельнице марки АГО-2. Широкий диапазон регулировки таких параметров как: частота вращения от 0 до 50 Гц, продолжительность одного цикла измельчения, продолжительность паузы после одного цикла измельчения, количество всех циклов измельчения и пауз позволяет получать готовые композитные материалы с определенными физико-химическими свойствами. Предусмотрены несколько типов барабанов как для работы с избыточным давлением, так и в инертной среде. Водяное охлаждение в мельнице АГО-2 предназначено для защиты перегрева измельчительных барабанов и материала внутри них.

Наноразмерные металлические каталитические добавки (nanoAl и nanoNi) используемые в работе для создания композитов были получены методом электрического взрыва проводников (ЭВП). Применение наноразмерных ЭВП-порошков в данной работе обусловлено их уникальной структурой и свойствами, а также положительным влиянием алюминия и никеля на характеристики взаимодействия водорода с гидридом магния, показанным в ряде обзорных работ, в том числе в работах автора настоящей диссертации.

Применение метода электрического взрыва проводников позволяет получать быстро, экономично и при необходимости в большом количестве наноразмерные порошки различных металлов и сплавов с контролируемыми в процессе получения структурой и свойствами. Электрический взрыв проводников является процессом взрывного разрушения металлической проволоки под действием тока высокой плотности ($>10^{10}$ А/м²). Этот процесс сопровождается рассеянием продуктов, генерацией ударных волн и электромагнитным излучением. Наноразмерные частицы материала (нанопорошки) образуются лишь только при условии, что плотность вводимой энергии высокая. Данный способ диспергирования металлов характеризуется следующими физическими параметрами: длительность импульса тока равна $10^{-5} - 10^{-7}$ с; мощность взрыва составляет $>10^{13}$ Вт/кг; температура при взрыве составляет $\approx 10^4$ К; давление перед ударной волной составляет 10^3 МПа; скорость расширения продукта составляет 1-5 км/с; потребляемая энергия сравнима с энергией сублимации металлической проволоки.

ЭВП как метод получения нанопорошков сочетает в себе свойства двух подходов к получению нанопорошков: «сверху-вниз» и «снизу-вверх». Подход «сверху-вниз» предполагает разрушение объемного материала на наноразмерные структуры или частицы: материал проволоки разрушается, когда по проволоке проходит электрический импульсный ток. Подход «снизу-вверх» основан на образовании частиц из атомов, молекул и кластеров: во время электрического взрыва значительная часть материала проволоки первоначально переходит в

парообразное состояние, а затем пар конденсируется в частицы. Полученные нанопорошки металлов имеют высокое содержание металла (75-95 масс. %) по сравнению с другими методами. Их стоимость сопоставима с ценой нанопорошков при крупносерийном производстве. Наноразмерные порошки металлов, синтезированные методом электрического взрыва проводников, обладают высокой химической реакционной способностью при высоких температурах и высокой стабильностью свойств при хранении.

Изменяя параметры электрического взрыва можно регулировать размер частиц порошков и содержание металла. Выбор условий пассивации обеспечивает контроль физических и химических свойств нанопорошков. Самая мелкая фракция (30-50 нм) образуется в результате конденсации из газообразной фазы, средняя фракция (50-500 нм) в результате слияния жидкообразной фазы, а самые крупные частицы образуются из-за распада концов проволоки на крупные капли. Количество наноразмерных частиц может достигать 90% от общего количества частиц, производимых ЭВП. Но основная часть порошка по массе – это порошок, состоящий из частиц микронного размера, которые составляют лишь небольшой процент от общего количества всех частиц. Например, масса фракции частиц микронного размера (1-3 мкм) составляла ≈ 68 масс. % от общей массы конечного образца (с удельной площадью поверхности $12 \text{ м}^2/\text{г}$); однако количество частиц микронного размера составляло всего 2% от общего количества частиц.

Электронные микрофотографии образцов было получено с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN VEGA 3 SBU с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) OXFORD X Max 50. Работа СЭМ TESCAN VEGA 3 SBU основана на детектировании обратно рассеянных электронов, которые образуются при взаимодействии сфокусированного электронного пучка с поверхностью образца. Области материала с более высоким средним атомным номером отражают больше электронов, поэтому на мониторе компьютера они выглядят светлее по сравнению с другими зонами. Такой контраст называется композиционным. Помимо этого, в конструкции СЭМ предусмотрен энергодисперсионный спектрометр. Данный спектрометр позволяет исследовать элементный состав материала, путем регистрации характерного рентгеновского излучения возбужденных электронов.

Исследование тонкой структуры и морфологии материалов проводилось с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Phillips CM-12. Метод основан на пропускании электронного пучка через образец и анализе его взаимодействия с материалом. Прошедшие через образец электроны фокусируются детектором, формируя изображение. Благодаря крайне малой длине волны электронов ПЭМ обеспечивает значительно более высокое разрешение по сравнению со сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) – в десятки тысяч раз выше. Кроме того, методика позволяет получать электронограммы для анализа фазового

состава вещества. Контраст изображения формируется за счет рассеяния электронов в образце: области с большей плотностью или содержанием тяжелых элементов выглядят темнее, поскольку сильнее рассеивают электронный пучок.

In situ исследования фазовых переходов во время процессов гидрирования и дегидрирования проводились методами дифрактометрии с использованием источника синхротронного излучения на канале 5а «Дифракционное кино» Института ядерной физики им. Будкера СО РАН. Необходимо отметить, что использование однокоординатного детектора ОД-3М позволяет фиксировать достаточно большой диапазон углов ($\sim 30^\circ$ по 2θ) в эксперименте. Процессы десорбции водорода исследовались в режиме *in situ* при линейном нагреве. Для нагрева использовалась высокотемпературная камера HNK 2000.

Для исследования текстурных характеристик образцов при криогенных температурах применяли метод низкотемпературной адсорбции азота с использованием автоматизированного газового адсорбционного анализатора 3Flex (Micromeritics Instruments Corporation, США). Удельную площадь поверхности определяли методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), проводя линеаризацию изотермы в интервале относительных давлений 0,05–0,3. Распределение мезопор по размерам анализировали по десорбционной ветви изотермы с применением метода Барретта-Джойнера-Халенда (ВЖН). Для оценки распределения микропор использовали метод Хорвата-Кавазоз. Перед проведением измерений образцы подвергали вакуумной дегазации при 573 К в течение 10 часов

На дифрактометре Shimadzu XRD-7000S с высокоскоростным широкоугольным детектором OneSight были получены дифрактограммы исследуемых образцов для определения кристаллической структуры, анализа дефектов, микронапряжений и т.д. Дифракционные картины регистрировались с использованием $\text{Cu K}\alpha_1/\alpha_2$ излучения. Параметры исследований образцов: угол сканирования от 10° до 90° , скорость $-10^\circ/\text{мин}$, шаг $-0,0143^\circ$, время экспозиции в точке – 2,149 секунды, напряжение – 40 кВ, сила тока – 30 мА.

На исследовательском ядерном реакторе Национального исследовательского Томского политехнического университета ИРТ-Т методом Доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ) проводились *in situ* исследования эволюции дефектной структуры в водородной среде при температурах до 500°C на цифровом комплексе позитронной аннигиляционной спектроскопии, который состоит из автоматизированного газового реактора и спектрометрического модуля. Спектрометрический модуль состоит из высоковольтного блока питания и двух полупроводниковых детекторов на основе особо чистого германия. Перед проведением экспериментов исследуемые материалы были отожжены при последовательном увеличении температуры с 230 , 330 , 375 и 425°C , при этом на каждой температуре образцы

выдерживали в течении 180 минут. Облученный источник изотопа меди ^{66}Cu с активностью 55-65 МБк вместе с исследуемым материалом размещали в реакционную камеру автоматизированного газового реактора. В каждом эксперименты был использован новый источник позитронов.

2.5 Выводы по главе 2

Выполнена разработка программно-аппаратного комплекса GRAM50, реакционных камер, экспериментального стенда по изучению диффузии водорода, а также методик для изучения характеристик взаимодействия водорода с материалами. Применение разработанных комплекса и методик позволяет определять такие характеристики как зависимость объема сорбированного/десорбированного водорода от времени, скорости сорбции/десорбции и коэффициента диффузии водорода, максимальной емкости и циклической стабильности. На основании полученных данных выполняется расчет значений энергии связи водорода в материале, энергии активации процессов сорбции и десорбции водорода, а также энтальпии процессов фазообразования. Использование комплекса позволяет изучать процессы сорбции и десорбции водорода, а также его диффузии в диапазоне температур от температуры жидкого азота до 900 °С и в диапазоне давлений до 50 атм. Комплекс может быть использован для проведения вакуумного отжига образцов с размерами, не превышающими размеры 18×20 мм. Проведена проверка работоспособности комплекса и достоверности получаемых результатов на образцах LaNi_5 . Применяя разработанные автоматические и ручные режимы работы комплекса, а именно откачка, напуск, РСІ-сорбция, РСІ-десорбция, диффузия и ТДС возможно оценивать влияние модифицирования материалов на их характеристики взаимодействия с водородом.

Глава 3. Закономерности влияния состояния поверхности композитов на основе гидрида магния на их взаимодействие с водородом

Теоретически магний может накапливать до 7,6% водорода по массе, но для осуществления этого процесса необходимы высокие температуры и продолжительное время нахождения в среде водорода. Поэтому многие исследования сосредоточены на снижении температуры и давления гидрирования за счет активационной обработки, включая механическое измельчение в шаровой мельнице, а также введения легирующих добавок. Измельчение разрушает оксидный слой на поверхности частиц, обнажая чистую поверхность металла и облегчая его взаимодействие с водородом. Кроме того, процесс измельчения существенно влияет на кинетику реакции сорбции и водородную емкость магния и других гидридообразующих материалов. Несмотря на обработку в шаровой мельнице, процесс поглощения водорода сталкивается с двумя фундаментальными ограничениями: низкой скоростью распада молекул водорода на поверхности и образованием диффузионного барьера в виде гидридного слоя. В свою очередь, десорбция водорода из гидрида магния требует значительного нагрева, что делает невозможным эффективное использование системы водяного охлаждения.

Для эффективного снижения негативных факторов Mg/MgH_2 применяется модифицирование поверхности частиц путём добавления материалов-катализаторов, а также веществ, ингибирующих агломерацию частиц и/или повышающих теплопроводность. Изменение состояния поверхности гидрида магния с помощью материалов-модификаторов позволяет значительно улучшить характеристики полученных материалов по отношению к водороду. Шаровые планетарные мельницы используются для осаждения материалов-добавок на поверхность частиц материала-накопителя водорода. При помощи механоактивации и механического легирования возможно контролировать состав сплава и получать материалы с метастабильной структурой без воздействия тепловой энергии. Помимо этого, модифицирование поверхности и значительное уменьшение размера частиц способствуют быстрой диффузии атомов водорода в объём частиц порошка материала-накопителя водорода. В данной работе синтез композитов осуществлялся в планетарной мельнице АГО-2 с оптимальными параметрами, приведёнными в таблице 3.1.

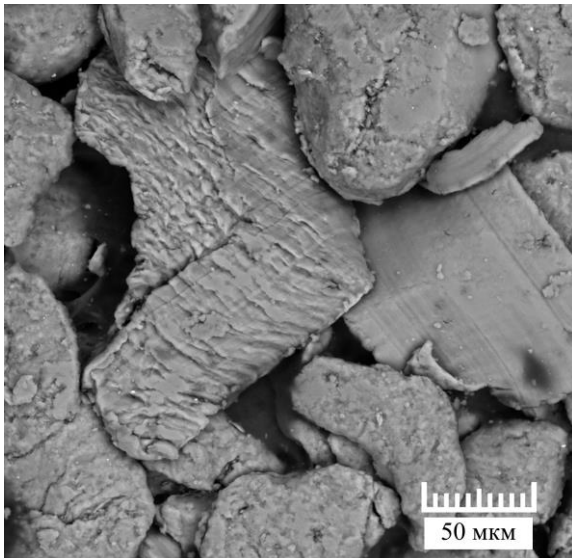
Таблица 3.1 – Оптимальные параметры синтеза композитов на основе гидрида магния

Материал	Продолжительность измельчения, мин.	Массовое отношение шаров к порошку	Частота вращения барабанов, об/мин.
MgH ₂ -ОУНТ	180	20:1	300
MgH ₂ -MIL-101	60		900
MgH ₂ -наноAl	120		
MgH ₂ -наноNi			

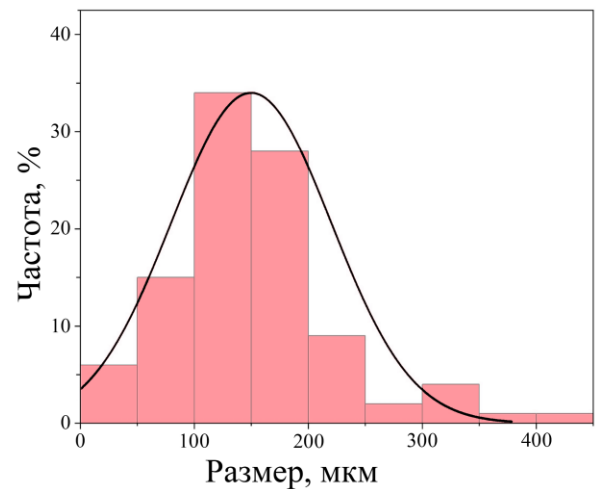
Представленные параметры были ранее подобраны экспериментально с учетом достижения лучших свойств процессов сорбции и десорбции водорода композитами.

3.1 Изучение морфологии и структурных параметров композитов на основе MgH₂

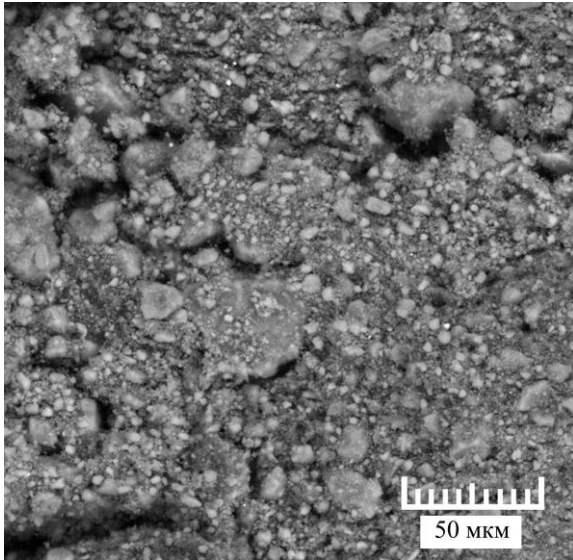
В качестве материалов-накопителей водорода в данной работе были рассмотрены высокоемкие композиты MgH₂-5 масс. % ОУНТ, MgH₂-5 масс. % MIL-101 (Cr), MgH₂-20 масс. % наноNi и MgH₂-10 масс. % наноAl. Данные материалы сравнивались с образцами MgH₂ без добавок. Образцы MgH₂ были подвергнуты механической обработке в шаровой мельнице при одинаковых с соответствующим композитом параметрах. На рисунке 3.1 приведены СЭМ изображения порошка Mg, механически активированного в шаровой мельнице, порошка гидрида магния после измельчения в шаровой мельнице, а также композитов на основе MgH₂ с гистограммами распределения частиц по размерам и ЭДС-картами.



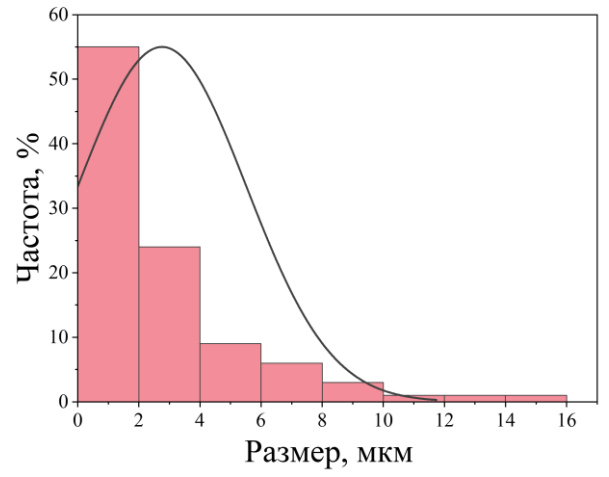
(a)



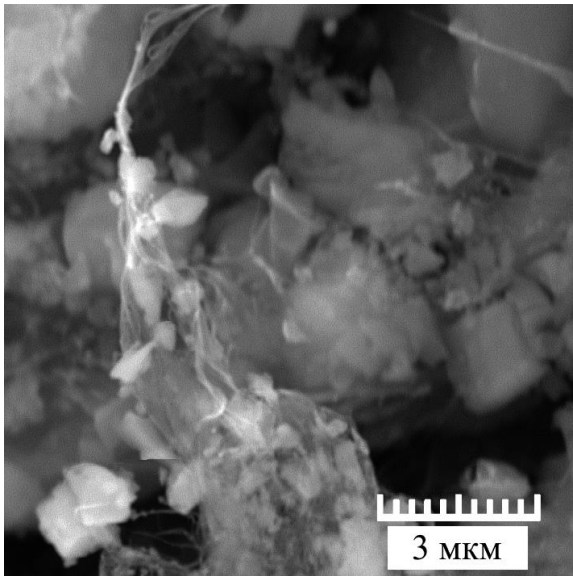
(б)



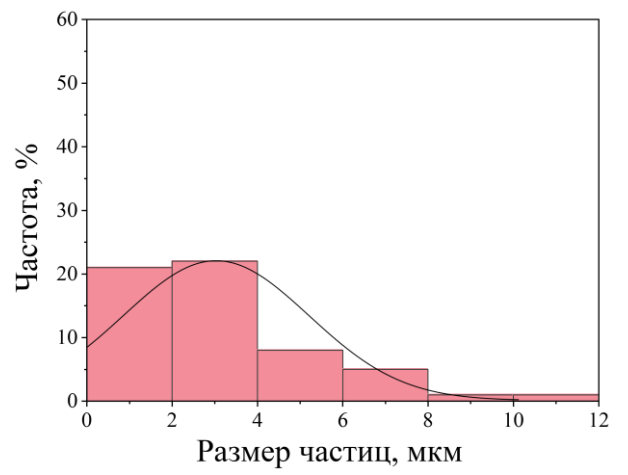
(в)



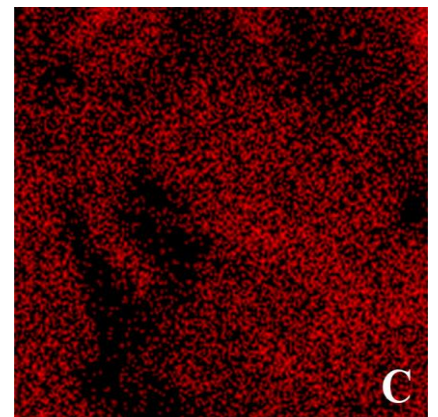
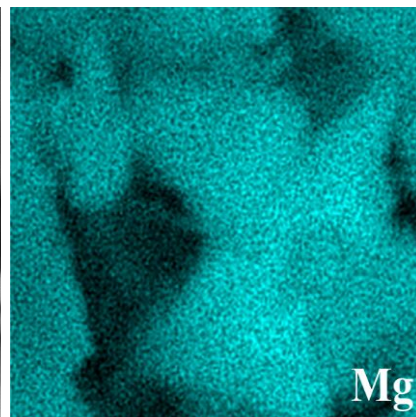
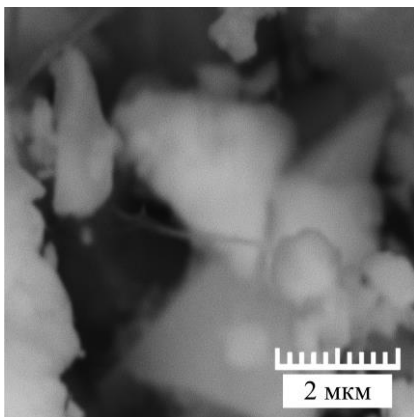
(г)



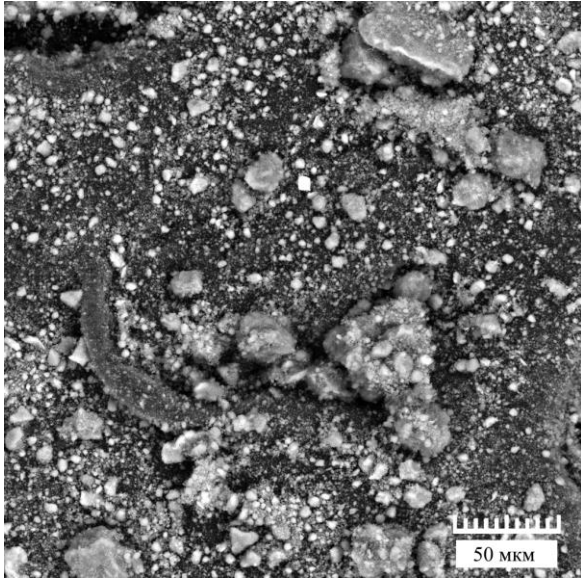
(д)



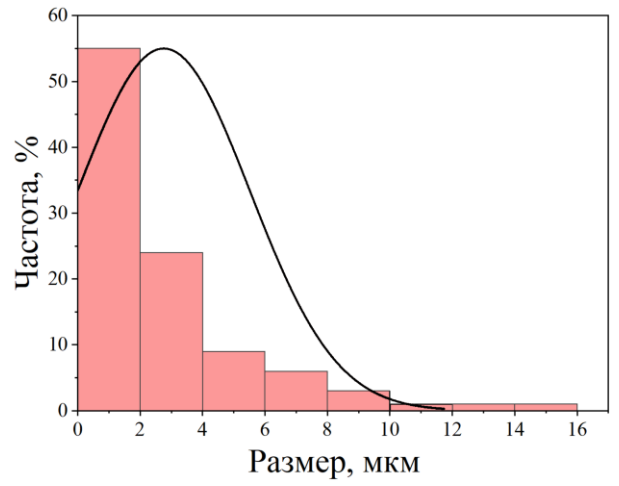
(е)



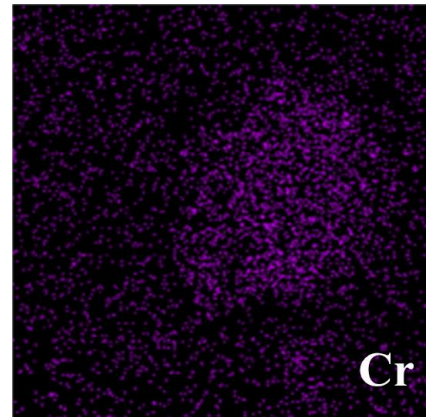
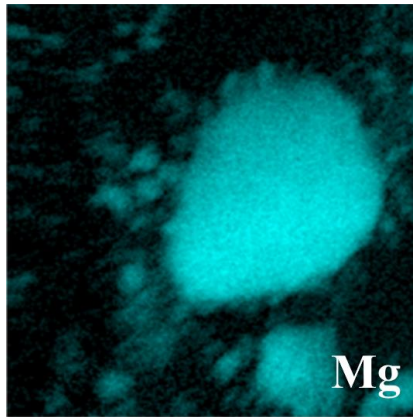
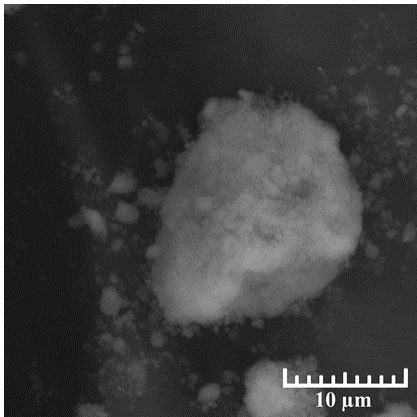
(ж)



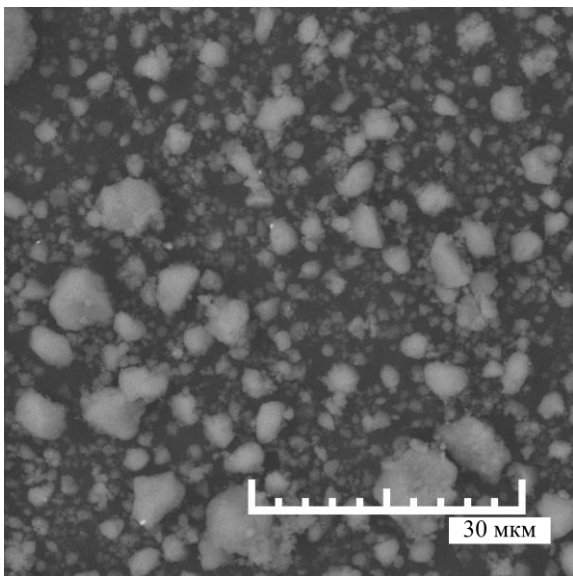
(з)



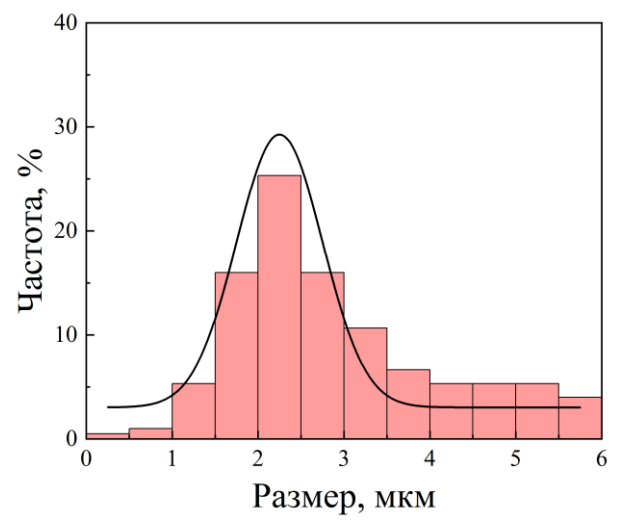
(и)



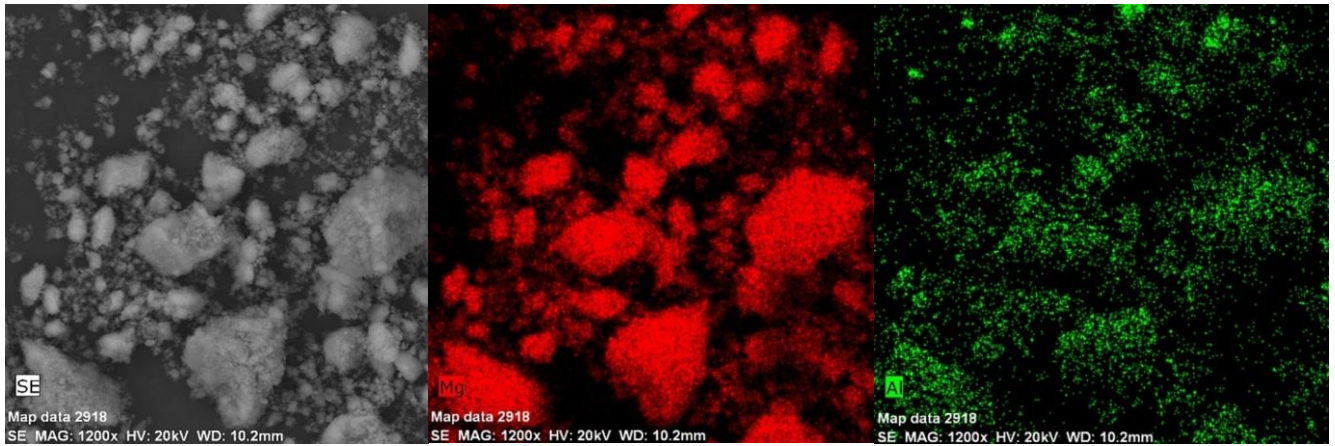
(к)



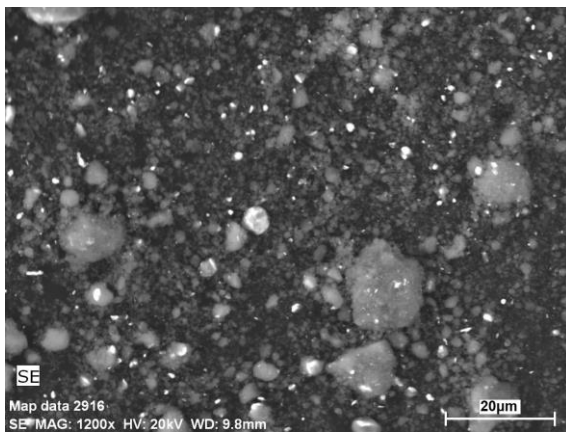
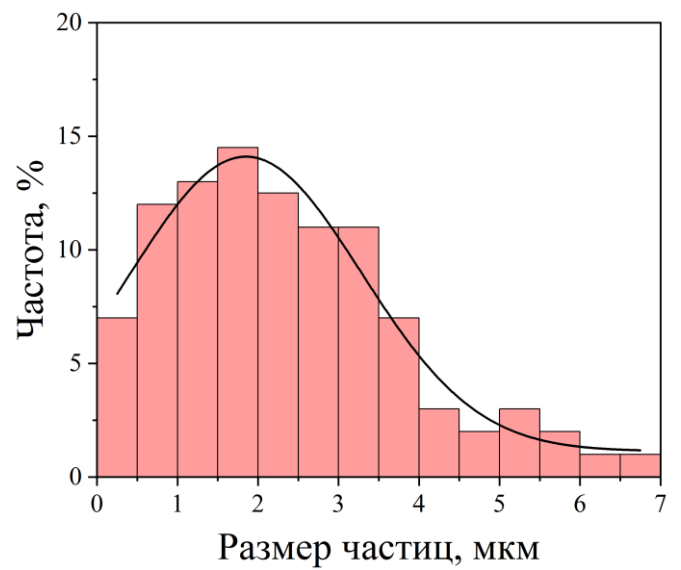
(л)



(м)

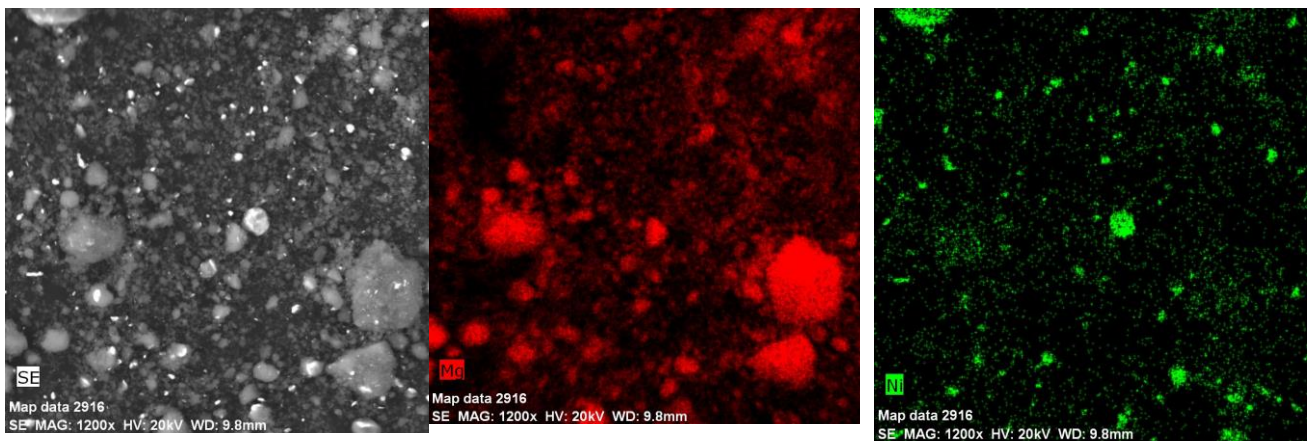


(н)



(о)

(п)



(р)

Рисунок 3.1 – СЭМ изображения Mg, MgH₂ и композитов MgH₂–ОУНТ, MgH₂–MIL-101, MgH₂–наноAl, MgH₂–наноNi с соответствующими гистограммами распределения частиц по размерам и картами распределения элементов.

Согласно полученным СЭМ-изображениям порошок магния после механической активации в шаровой планетарной мельнице (Рисунок 3.1а) состоит из плоских частиц неправильной геометрической формы со средним размером частиц 150 мкм (Рисунок 3.1б). Самые крупные частицы имеют размер 440 мкм. Измельченный порошок магния характеризуется небольшим содержанием кислорода. Измельчение гидрида магния привело к уменьшению размера частиц до значений менее 6 мкм (Рисунок 3.1в, г).

Измельчение в течение 180 минут при 300 об/мин приводит к распаду агломератов ОУНТ, в результате чего отдельные углеродные нанотрубки равномерно распределяются по поверхности частиц гидрида магния, что подтверждается результатами ЭДС-картирования (рисунок 3.1ж). Средний размер частиц композита составил 4 ± 2 мкм (Рисунок 3.1д, е).

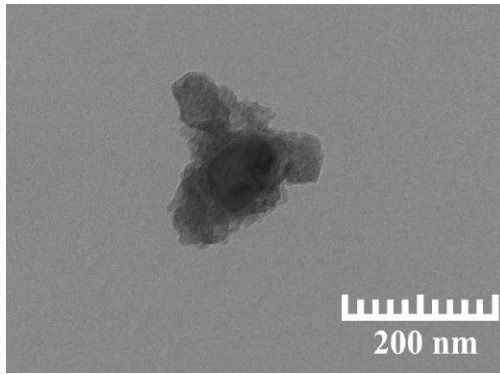
На СЭМ-изображениях композита $\text{MgH}_2\text{-MIL-101 (Cr)}$ присутствия целой структуры МОКС MIL-101 (Cr) не наблюдается, что объясняется их разрушением в процессе измельчения. Композит $\text{MgH}_2\text{-MIL-101 (Cr)}$ представляет собой частицы MgH_2 с размерами от 5 до 20 мкм (Рисунок 3.1з, и). По ЭДС-картам видно, что хром равномерно покрывает частицы гидрида магния (Рисунок 3.1к). Это говорит о том, что в результате синтеза композита на основе MgH_2 и МОКС MIL-101 (Cr) в планетарной шаровой мельнице в результате механического воздействия происходит разрушение структуры МОКС MIL-101 (Cr) с образованием нанокластеров хрома и его оксидов, которые затем осаждаются на поверхность частиц MgH_2 .

Измельчение MgH_2 с nanoAl , также приводит к уменьшению размера частиц вплоть до 2-3 мкм. Некоторые агломераты достигают размера до 10 мкм. (Рисунок 3.1л, м). В данном случае поверхность частиц MgH_2 также покрывается Al, что видно по картам распределения элементов (Рисунок 3.1н). Таким образом было установлено, что нанокластеры атомов алюминия покрывают частицы гидрида магния, формируя структуру «ядро-оболочка».

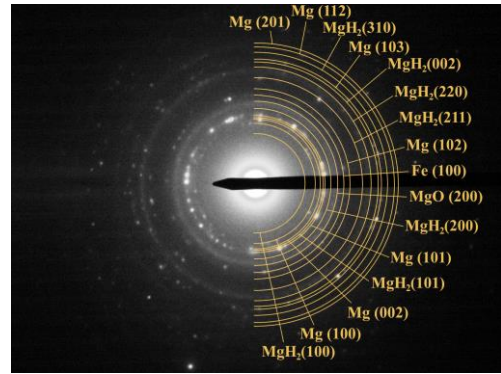
Композит $\text{MgH}_2\text{-nanoNi}$ обладает значительно более мелкими частицами, достигающими размеров не более 7 мкм (Рисунок 3.1о). Средний размер частиц в композите составляет всего 1-3 мкм (Рисунок 3.1п). ЭДС-карты свидетельствуют о равномерном распределении nanoNi в композите с формированием структуры типа «ядро-оболочка» (Рисунок 3.1р).

Для подтверждения внедрения углеродных нанотрубок для композита $\text{MgH}_2\text{-ОУНТ}$ и формирования структуры «ядро-оболочка» для композитов $\text{MgH}_2\text{-MIL-101 (Cr)}$, $\text{MgH}_2\text{-nanoAl}$, $\text{MgH}_2\text{-nanoNi}$ были получены изображения (рисунок 3.2) отдельных частиц при помощи просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР).

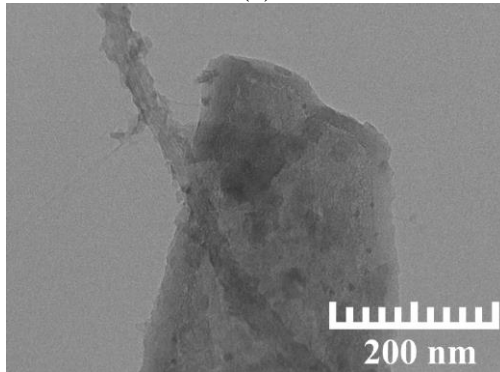
ПЭМ-микрофотографии для гидрида магния продемонстрировали наличие небольших частиц, состоящую из двух фаз – доминирующей фазы гидрида и небольшого количества металлической фазы магния (Рисунок 3.2а, б).



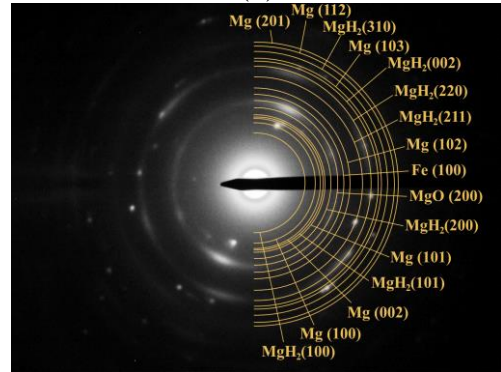
(a)



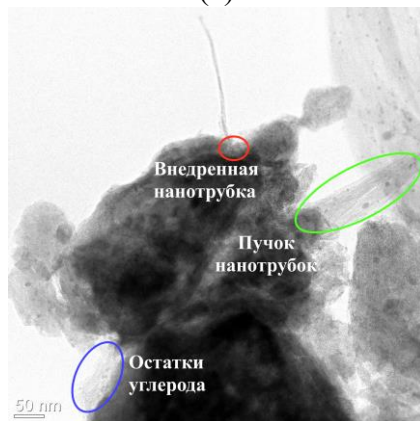
(б)



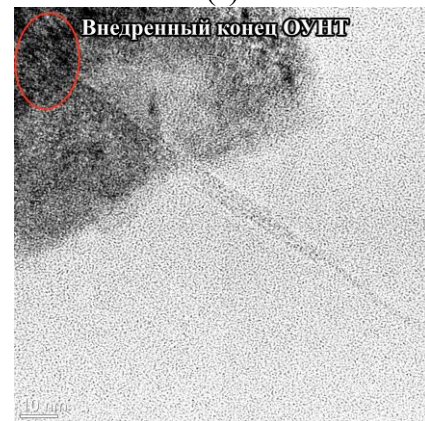
(в)



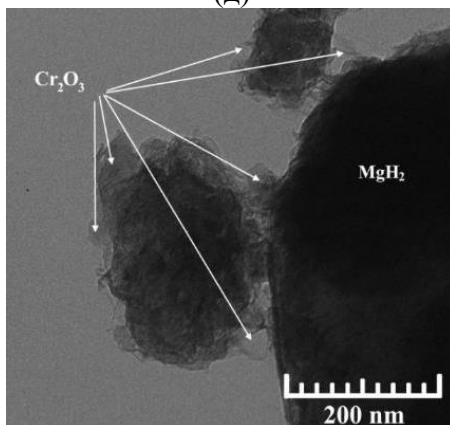
(г)



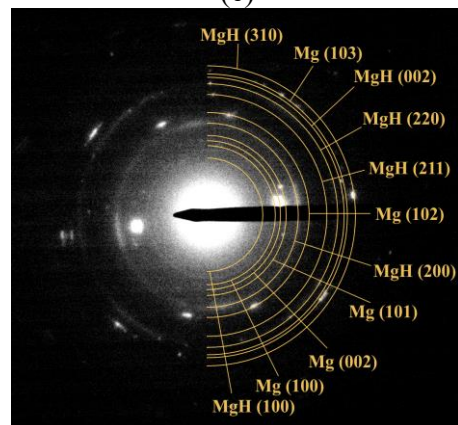
(д)



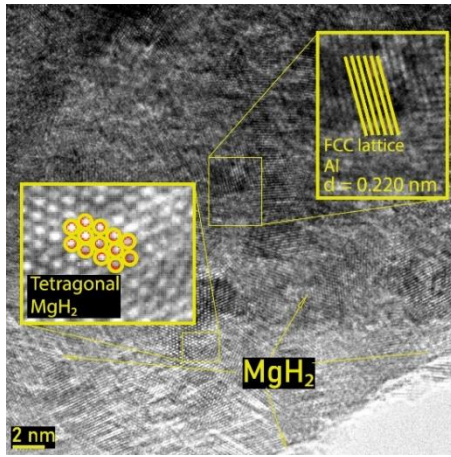
(е)



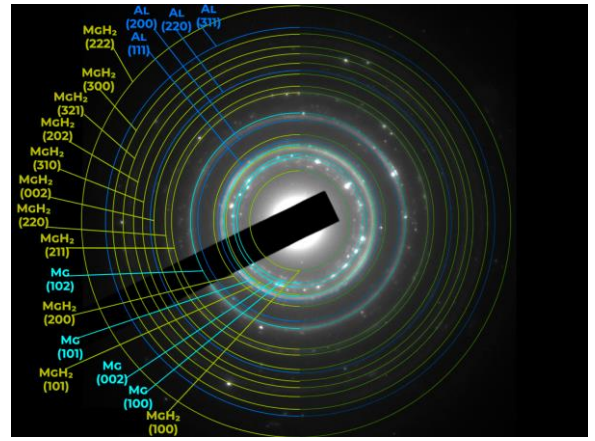
(ж)



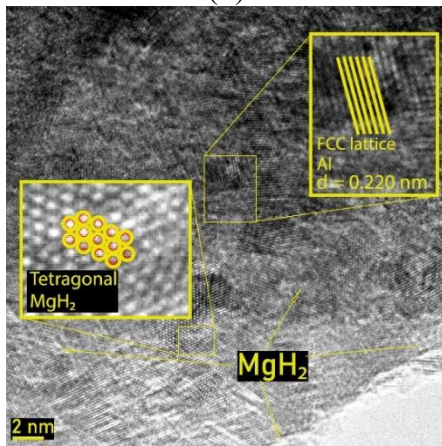
(з)



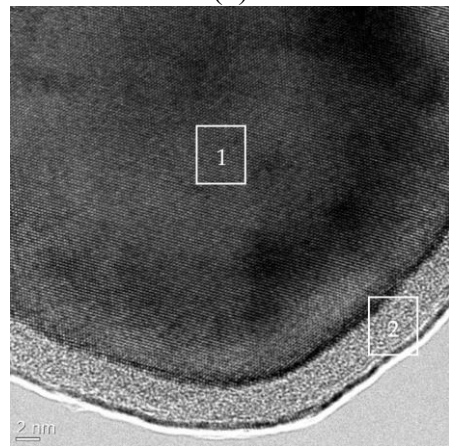
(и)



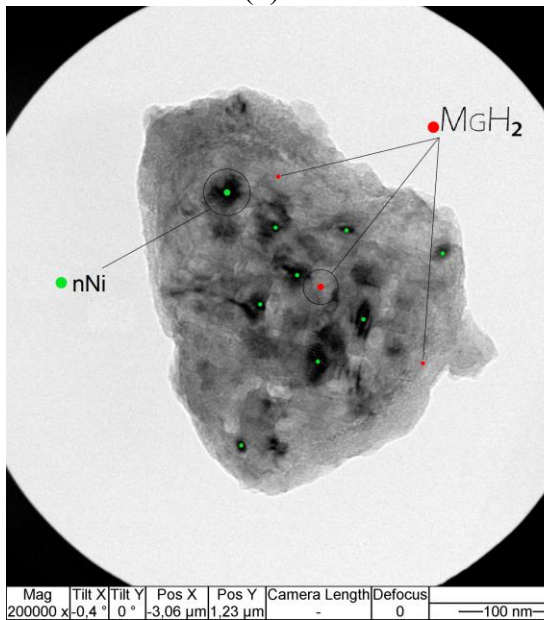
(к)



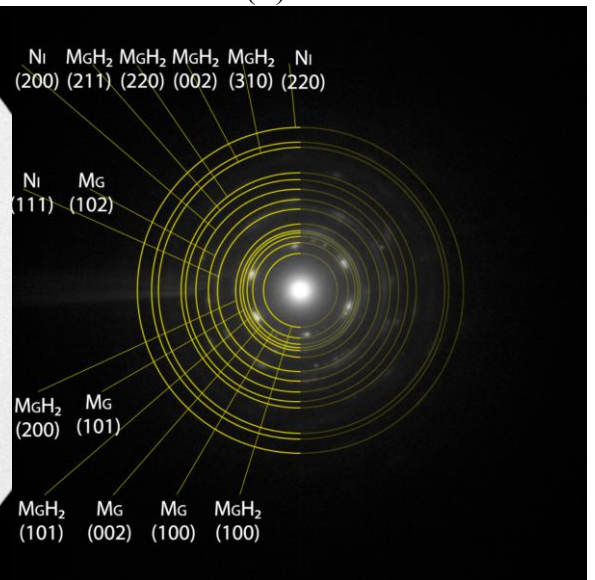
(л)



(м)



(н)



(о)

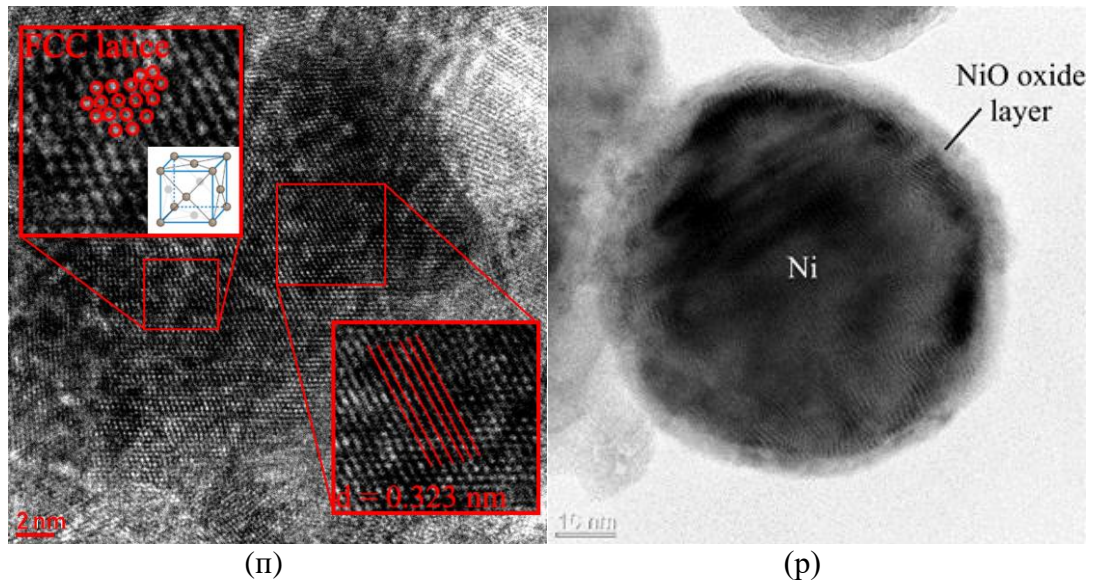
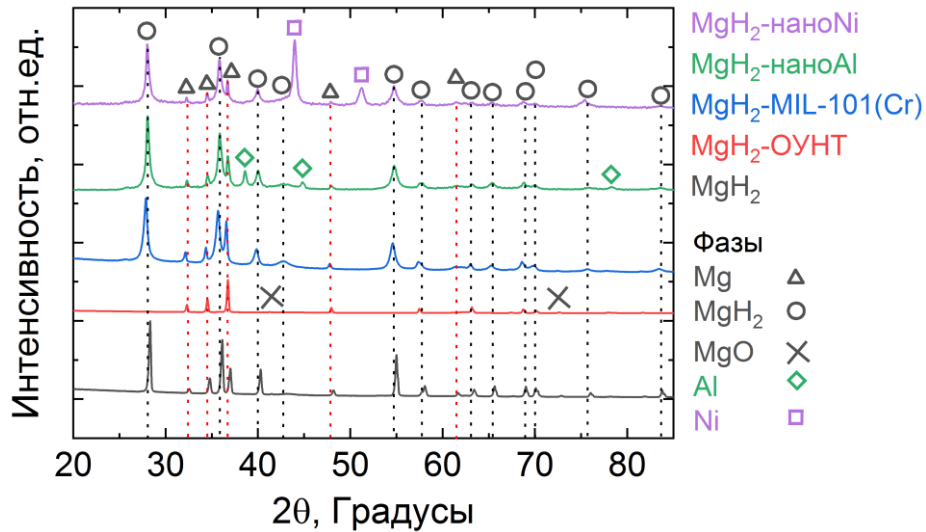


Рисунок 3.2 – ПЭМ-микрофотографии и электронограммы MgH_2 (а, б), композита MgH_2 –ОУНТ (в, г), MgH_2 –MIL-101(Сг) (ж, з), MgH_2 –наноAl (и, к), MgH_2 –наноNi (н, о), а также ПЭМ ВР-микрофотографии, демонстрирующие внедрение углеродных нанотрубок в частицу гидрид магния (д, е), MgH_2 –наноAl с частицами наноAl (1–«ядро» Al, 2–«оболочка» оксидной пленки) (л, м) и MgH_2 –наноNi с частицами наноNi (п, р)

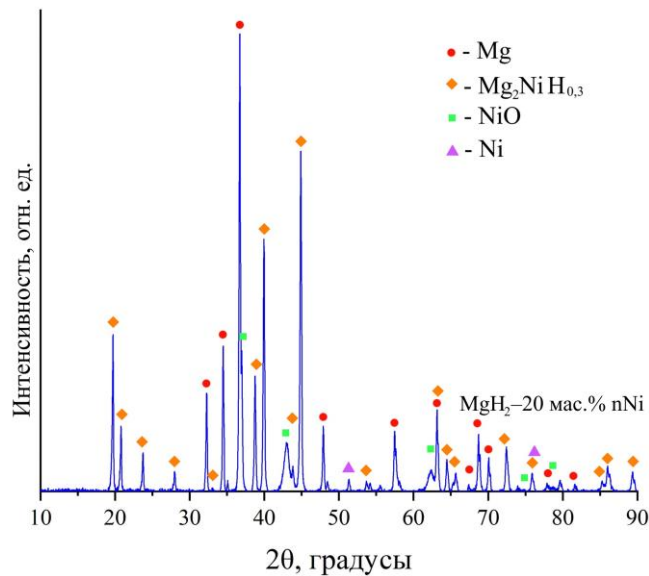
Согласно представленным ПЭМ-изображениям, композит на основе гидрида магния и ОУНТ включает в себя частицы размером менее 200 нм. Было также обнаружено, что ОУНТ способны внедряться в поверхность частиц MgH_2 (Рисунок 3.2в, д, е). Это может быть связано с высокой жесткостью углеродных нанотрубок в осевом направлении, что приводит к возможности внедряться в частицы порошка MgH_2 , вызывая развитие дефектной структуры с формированием новых центров захвата и каналов диффузии. Тем не менее основная часть нанотрубок лишь лежит на поверхности частиц гидрида магния. Частицы композита MgH_2 –ОУНТ состоят по большей части из фазы MgH_2 (тетрагональная решетка типа рутила). Также наблюдаются области небольшого размера, соответствующие фазе Mg с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структурой (Рисунок 3.2г). Согласно представленной на рисунке 3.2г электронограмме поликристаллического вещества в композите MgH_2 –ОУНТ содержатся частицы гидрида магния в аморфном состоянии и углеродные остатки в небольших количествах, что подтверждается наличием внутреннего гало. Все основные дифракционные кольца и точки могут быть отнесены к фазе Mg и MgH_2 , в то время как фазы кристаллического углерода или ОУНТ не были обнаружены. На электронограмме также присутствует незначительное количество фазы MgO , что свидетельствует об окислении остаточной фазы ГПУ магния во время процесса подготовки образца и измельчения в шаровой планетарной мельнице. При этом синтез композита MgH_2 –ОУНТ приводит к снижению содержания данной оксидной фазы, что свидетельствует о ингибировании процессов окисления при добавлении УНТ, по всей

видимости, за счет препятствия контакта кислорода с поверхностью частиц. ПЭМ-микрофотографии композита MgH_2 -MIL-101 (Cr) демонстрируют похожую структуру (Рисунок 3.2ж). Композит состоит из частиц MgH_2 , окруженных нанокластерами хрома и оксида хрома. Кольцевая картина, представленная на рисунке 3.2з, указывает на кристаллическую природу композита. По электронограмме можно идентифицировать фазы магния и гидрида магния. Для композита MgH_2 -наноAl аналогичным образом алюминий окружает частицы гидрида магния (Рисунок 3.2и, к), что говорит о формировании структуры «ядро-оболочка». При этом сами осаждаемые наночастицы алюминия представляют собой ту же структуру, в которой роль «ядра» выполняет алюминий, а «оболочка» представляет собой однородный и равномерный слой оксида алюминия (Рисунок 3.2м). В результате композит представляет собой частицы гидрида магния, на поверхности которых присутствуют частицы оксида алюминия и металлического алюминия. На рисунке хорошо видны структуры компонентов данных частиц. Межплоскостное расстояние для оксида алюминия составило 0,220 нм, что соотносится с теоретическим значением (0,202 нм) (Рисунок 3.2л). По представленной электронограмме (Рисунок 3.2к) можно заключить, что вторичные фазы отсутствуют. ПЭМ изображение композита MgH_2 -наноNi наглядно демонстрирует наличие наноразмерных частиц никеля, распределенных на поверхности частиц гидрида магния (Рисунок 3.2н). Это говорит о том, что совместное измельчение с наноNi приводит к формированию особой структуры «ядро-оболочка», подобно композитам, описанным выше. Из представленной на рисунке 3.2о кольцевой картине можно идентифицировать фазы Mg, MgH_2 и Ni. Можно отметить наличие аморфной фазы в композите, что выражается наличием гало под углами, характерными для гидрида магния. Межплоскостные расстояния составили 0,271 нм для гидрида магния и 0,235 нм для наночастиц Ni, обнаруженных на поверхности композита (Рисунок 3.2п). В данном случае осажденные наночастицы Ni представляют собой осколки исходных сферических наночастиц Ni, полученных методом электровзрыва. Кроме того, исходные частицы порошка наноNi покрыты плотным оксидным слоем (Рисунок 3.2р).

На рисунке 3.3 приведены дифрактограммы для порошков полученных композитов в сравнении с гидридом магния. На полученных для MgH_2 дифрактограммах можно идентифицировать лишь фазы Mg и MgH_2 . Механосинтез приводит к увеличению интенсивности рефлексов, соответствующих чистому магнию с гексагональной плотноупакованной решеткой (ГПУ), за счет разрушения частиц и образования «чистой» поверхности магния. Наводороживание магния приводит к образованию гидрида магния β - MgH_2 , имеющего тетрагональную решетку типа рутила. При этом сохраняются рефлексы малой интенсивности, соответствующие ГПУ α -Mg. Образования метастабильной орторомбической фазы γ - MgH_2 не наблюдалось.



(а)



(б)

Рисунок 3.3 – Дифрактограммы гидрида магния и синтезированных композитов (а), а также дифрактограмма композита и MgH_2 -наноNi после 1 цикла сорбции/десорбции водорода (б)

Обработка порошка MgH_2 в планетарной шаровой мельнице слабо влияет на фазовый состав (Рисунок 3.3а). Содержание водорода в измельченном гидриде магния, определенное при помощи анализатора водорода RHEN602, составило $7,1 \pm 0,4$ масс.%. Данное значение приближено к теоретическому значению максимального содержания водорода в MgH_2 , равному 7,67 масс.%. Это говорит о переходе основной части фазы Mg в фазу β - MgH_2 . По дифрактограмме композита MgH_2 -ОУНТ можно идентифицировать фазы ГПУ магния и гидрида магния с тетрагональной кристаллической структурой типа рутила. На дифрактограмме разрешены рефлексы малой интенсивности, соответствующие металлическим примесям, оставшимся после

синтеза ОУНТ. Это говорит о распределении нанотрубок в порошке композита. Химическое взаимодействие между магнием и углеродом отсутствует, что выражено отсутствием углеродных фаз. Таким образом, для синтеза композита на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок были выбраны оптимальные скорость вращения барабанов и продолжительность измельчения.

Дифрактограмма композита MgH_2 -MIL-101 (Cr) также демонстрирует наличие фазы ГПУ магния и β - MgH_2 . Характерные рефлекссы для MIL-101 (Cr) наблюдаются в области относительно низких углов: 5,3, 9,41, 10,74, 17,67 и 28,1° (2θ). На дифрактограмме не обнаружено вторичных фаз, а также фаз, соответствующих металлическим примесям. Это подтверждает вклад нанотрубок и отсутствие вклада от загрязнения порошка в результате измельчения в предыдущем случае для композита MgH_2 -ОУНТ. Тем не менее, для композита MgH_2 -MIL-101 (Cr), наблюдается аморфное гало в диапазоне углов 5–20° (2θ), что связано в том числе с разрушением структуры МОКС. Рентгеновский дифракционный анализ композита MgH_2 -наноAl позволил идентифицировать фазы, соответствующие ГПУ Mg, β - MgH_2 и Al с гранцентрированной кубической решеткой. Синтез материалов привел к увеличению микродеформаций материала, что отражается в уширении дифракционных рефлекссов и является следствием метода, использованного для получения композита. Анализ фазового состава материалов не выявил присутствия других элементов.

Дифрактограмма композита MgH_2 -наноNi позволяет выявить пять фаз: ГПУ Mg, β - MgH_2 , MgO, Ni и NiO. После десорбции водорода (Рисунок 3.3б) наблюдается формирование интерметаллических соединений с твердым раствором водорода $Mg_2NiH_{0,3}$. Причем содержание данного соединения значительно. Таким образом показано, что наводороживание приводит к формированию фазы Mg_2NiH_4 , которая действует как «водородный насос» – механизм расширения-деформации-де/абсорбции, заключающийся в объемном расширении и микродеформации, вызванных обратимым превращением Mg_xNi/Mg_xNiH_y , которое влияет на соседнее ядро Mg [234]. Объемное расширение от Mg_2Ni до Mg_2NiH_4 приводит к объемному расширению присоединенной решетки Mg, что вызывает новые дефекты, улучшая водородсорбционные и десорбционные характеристики композита MgH_2 -наноNi, что будет показано далее в настоящей работе. Кроме того, важно изучить результат разрушения MIL-101 (Cr) во время процесса измельчения с точки зрения обоснования состава синтезированного композита MgH_2 -MIL-101 (Cr). Для этого был проведен анализ при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (рисунок 3.4). Анализ спектров MgH_2 и MIL-101 (Cr) выявил четкие пики, соответствующие Mg (~20%) и Cr (~4,3%). На спектре, полученного для MIL-101 (Cr), положение пика Cr $2p_{3/2}$ при 577,6 эВ подтверждает наличие Cr 3+, что соответствует литературным данным для данного МОКС [235].

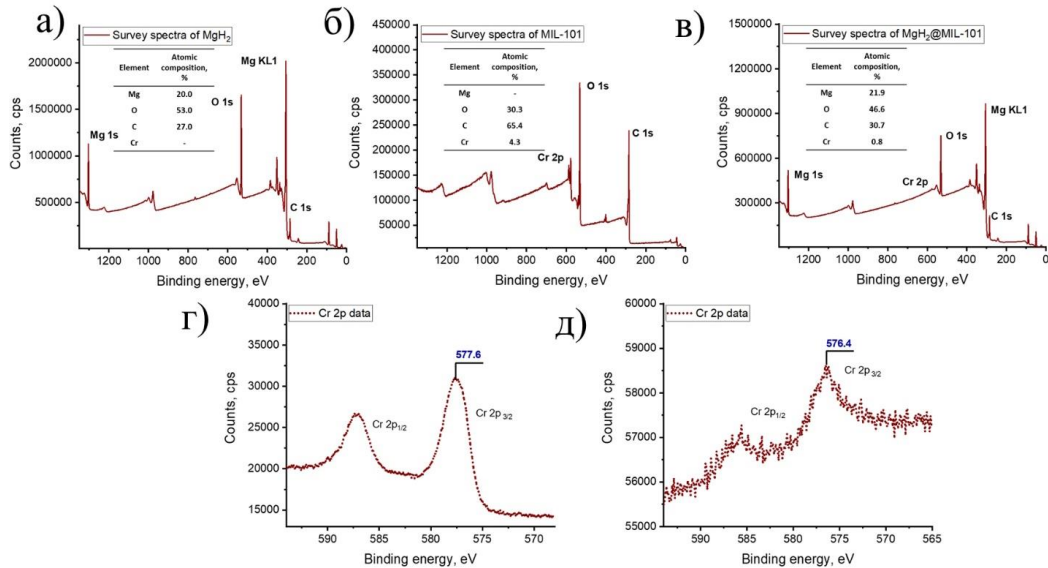


Рисунок 3.4 – РФЭС-анализ MgH₂ (а), MIL-101(Cr) (б), композита MgH₂–MIL-101(Cr) (в); рефлексы Cr-2p для MIL-101(Cr) (г) и MgH₂–MIL-101(Cr) (д)

После механической обработки в планетарной мельнице в составе композита MgH₂–MIL-101 (Cr) было зарегистрировано ~0,8% Cr. При этом наблюдается сдвиг рефлекса примерно на 1,2 эВ в сторону менее окислительного состояния Cr, что указывает на деградацию структуры MIL-101 (Cr) и частичное восстановление хрома. Это подтверждается отсутствием характерных рефлексов MIL-101 на данных рентгенофазового анализа (Рисунок 3.3а). Для исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР) были приготовлены два образца: композит MgH₂–20 мас.% MIL-101 (Cr), полученный при измельчении со скоростью 900 об/мин в течение 60 минут, и смесь, полученная путем механического смешивания в ступке. Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния представлены на Рисунке 3.5.

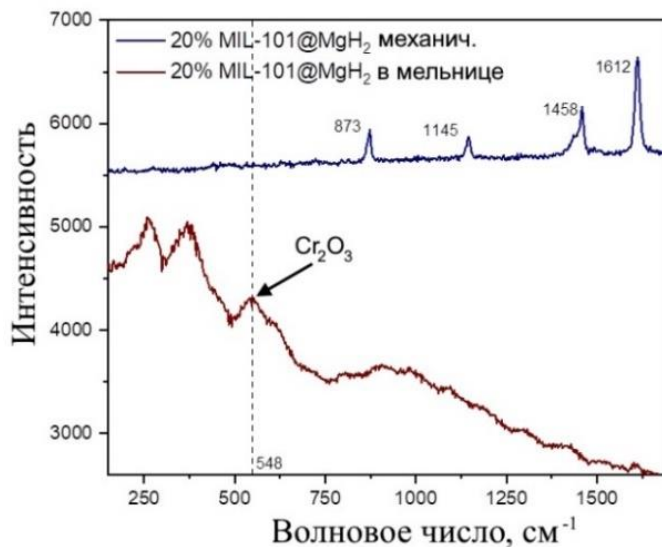


Рисунок 3.5 – Результаты СКР MIL-101(Cr) и MgH₂–20 мас.% MIL-101(Cr)

Представленные выше результаты для образца MgH_2 –20 масс.% MIL-101 (Cr), полученного путем механического смешивания, демонстрируют характерные рефлексы MIL-101 (Cr), в то время как рефлексов Cr_2O_3 не было обнаружено, что говорит о сохранении целостности МОКС MIL-101. В то же время, для композита, синтезированного путем измельчения в планетарной шаровой мельнице, можно идентифицировать рефлекс Cr_2O_3 , наблюдаемый при 548 см^{-1} . Таким образом можно заключить, что в процессе механохимического синтеза данного композита МОКС разрушается с образованием нанокластеров, состоящих из хрома и его оксидов. В связи с этим МОКС MIL-101 (Cr) является носителем наноразмерных частиц хрома, которые возникают в результате разрушения МОКС при измельчении в шаровой мельнице.

Для всех композитов и их компонентов по изотермам адсорбции-десорбции азота был проведен анализ удельной площади поверхности (БЭТ-анализ) при температуре $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Результаты БЭТ-анализа приведены в таблице 3.2. Для чистого порошка MgH_2 основная адсорбция наблюдается при высоком относительном давлении ($P/P_0 \approx 1$) и отсутствует при меньших давлениях, что свидетельствует о мезопористой структуре.

Совместное измельчение MgH_2 и ОУНТ приводит к увеличению удельной поверхности ВЕТ/ N_2 на $20 \text{ м}^2/\text{г}$. Это, по-всей видимости, указывает на сохранение целостности структуры некоторого количества нанотрубок. Это также подтверждается микрофотографиями, приведенными выше в данной главе.

Таблица 3.2 – Результаты анализа удельной площади изучаемых материалов

Образец	Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$
MgH_2	9
ОУНТ	428
MgH_2 –ОУНТ	29
MIL-101(Cr)	1739
MgH_2 –MIL-101(Cr)	247
наноAl	8
MgH_2 –наноAl	18
наноNi	7
MgH_2 –наноNi	32

Удельная площадь поверхности для композита MgH_2 –MIL-101 (Cr) увеличилась с 9 до $247 \text{ м}^2/\text{г}$ по сравнению с MgH_2 . Однако, для композита MgH_2 –MIL-101 (Cr) основная стадия адсорбции происходила при давлении ($P/P_0 \approx 0,05$). Помимо этого, как для композита MgH_2 –MIL-101 (Cr), так и для чистых МОКС MIL-101 (Cr), наблюдалась вторичная ступень адсорбции, что связано с наличием двух типов микропористых пустот. Подобная высокая удельная площадь и

пористость положительно сказывается на характеристики композита по водороду за счет увеличения доступности активных участков для химических реакций, в том числе для наводороживания.

Для композита MgH_2 -наноAl также наблюдается увеличение удельной площади поверхности относительно MgH_2 на $10 \text{ м}^2/\text{г}$. Кроме того, стадия адсорбции N_2 для композита MgH_2 -наноNi начиналась при меньшем относительном давлении ($P/P_0 \approx 0,6$) относительно MgH_2 . Площадь поверхности по БЭТ для композита в 3–5 раз больше, чем у порошков MgH_2 и наноNi. Композит также характеризуется большим средним диаметром пор и их объемом. Таким образом, совместное измельчение порошков MgH_2 и наноNi позволяет значительно увеличить площадь поверхности по БЭТ и поглощение N_2 , что является следствием процесса измельчения, а также особенностей формирования структуры «ядро-оболочка».

3.2 Изучение водородсорбционных и десорбционных свойств композитов на основе гидрида магния и каталитических добавок

Для дальнейшего изучения характеристик композитов была проведена термодесорбционная масс-спектрометрия (ТДС) в режиме линейного постоянного нагрева со скоростями 4, 6 и $8 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ (рисунок 3.6). Для систематизации полученные значения энергии активации десорбции для измельченного MgH_2 и композитов сведены в таблицу 3.3. Из приведенных спектров термостимулированной десорбции видно, что композит на основе MgH_2 и ОУНТ имеет максимум выхода водорода, наблюдаемый при температуре, равной $408 \text{ }^\circ\text{C}$ (Рисунок 3.6в). Полученные спектры также были проанализированы с помощью метода Киссинджера. Энергия активации десорбции водорода для гидрида магния составляет $189 \pm 1 \text{ кДж/моль } \text{H}_2$, в то время как для MgH_2 -ОУНТ составила $162 \pm 1 \text{ кДж/моль } \text{H}_2$ (Рисунок 3.6г). Такой положительный эффект обусловлен более интенсивным измельчением частиц MgH_2 при добавлении ОУНТ, а также модификацией поверхности частиц гидрида за счёт осаждения и внедрения нанотрубок.

Хром способен оказывать каталитический эффект, что может положительно повлиять на температуру и энергию активации десорбции водорода из MgH_2 -MIL-101 (Cr). Рассматривая приведенные термодесорбционные спектры видно, что температура выхода водорода снижается при добавлении МОКС MIL-101 (Cr) вплоть до $295 \text{ }^\circ\text{C}$ при скорости нагрева $4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, а энергия активации десорбции водорода составляет $120 \pm 2 \text{ кДж/моль}$ (Рисунок 3.6в). Таким образом структура «ядро-оболочка» и каталитическое воздействие Cr и его оксидов более эффективно, чем лишь дефектообразование и осаждение некаталитических добавок в случае ОУНТ.

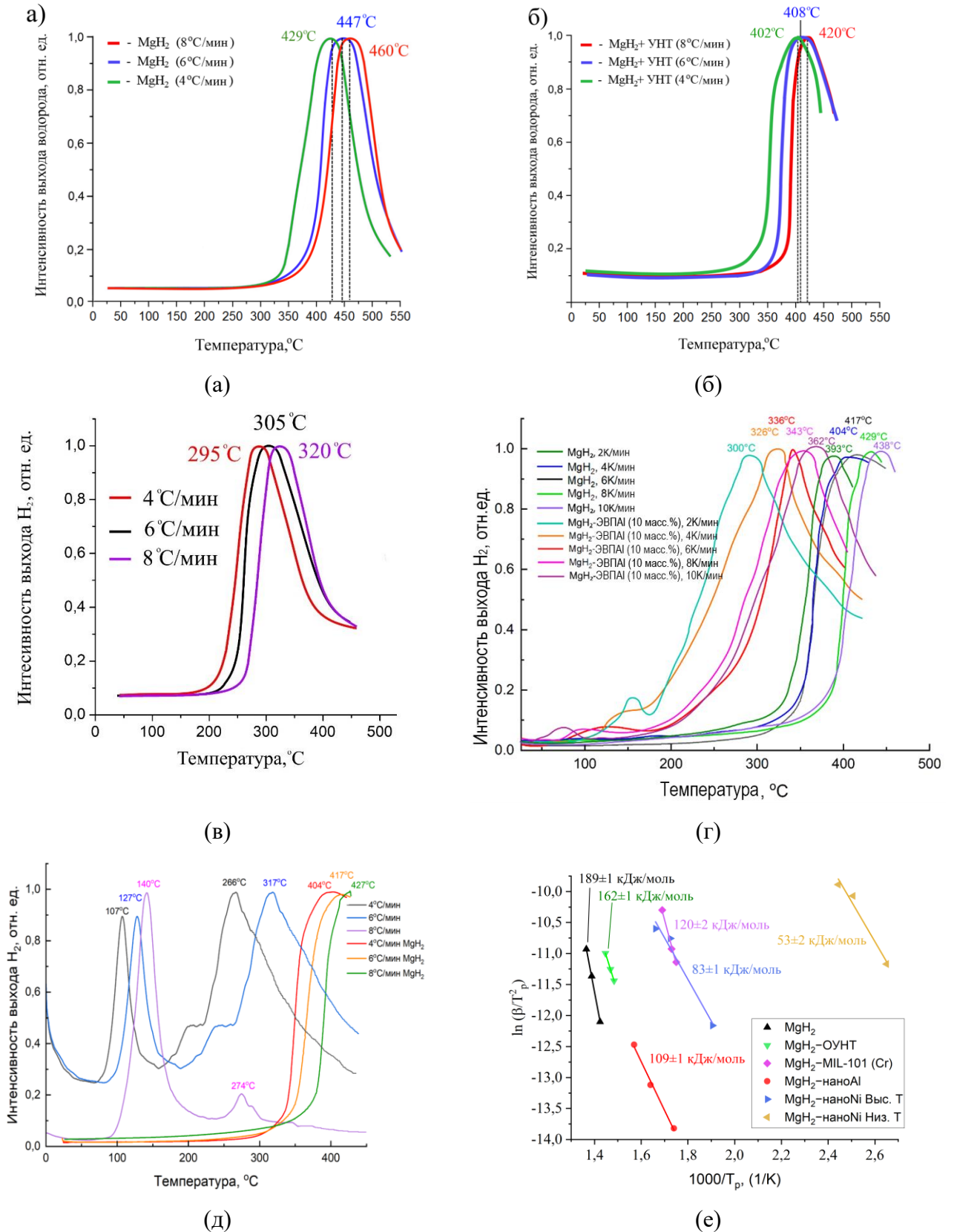


Рисунок 3.6 – Кривые термостимулированной десорбции при разной скорости нагрева для MgH₂ (а) и композитов MgH₂-ОУНТ (б), MgH₂-MIL-101(Cr) (в), MgH₂-наноAl (г), MgH₂-наноNi (д) с соответствующими графиками для определения энергии активации десорбции водорода для композитов в сравнении с MgH₂ (е)

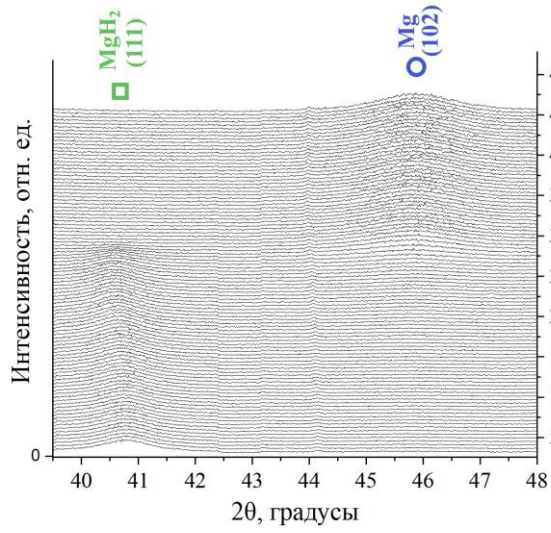
Таблица 3.3 – Энергии активации десорбции водорода для изучаемых композитов

Образец	MgH ₂	MgH ₂ -ОУНТ	MgH ₂ -MIL-101(Cr)	MgH ₂ -наноAl	MgH ₂ -наноNi
E _a , кДж/моль	189 ± 1	162 ± 1	120 ± 2	109 ± 1	53 ± 2

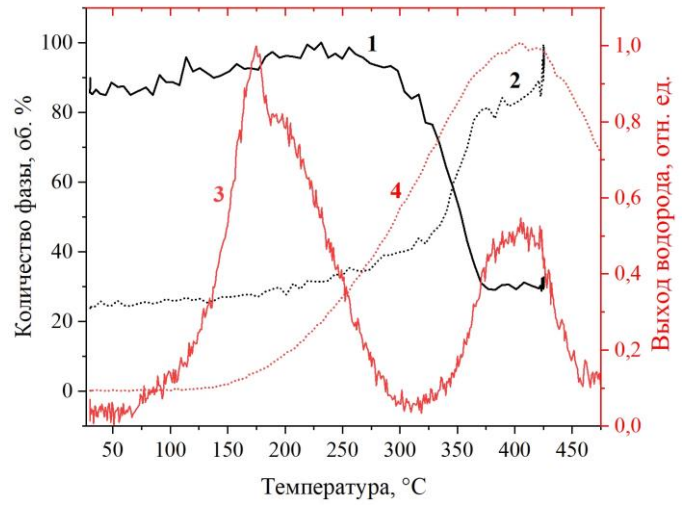
Композит с наноAl способен выделять водород при 300–343 °С (Рисунок 3.6ж), что примерно на 80 °С меньше по сравнению с MgH₂. При этом температура начала выделения водорода составила около 117 °С. Эффективное снижение температуры связано с эффектом от совместного измельчения самих материалов, что позволило уменьшить размер частиц и тем самым снизить энергию активации десорбции, а также со способностью Al дестабилизировать связи Mg-H, в результате чего энергия активации десорбции водорода для MgH₂-наноAl меньше на 80 кДж/моль (Рисунок 3.6з).

Из спектров термостимулированной десорбции для композита MgH₂-наноNi видно, что добавление наноNi к порошку MgH₂ позволяет значительно снизить температуру начала выхода водорода. Выделение водорода в композите при его нагреве характеризуется наличием двух температурных максимумов. При этом первый максимум выхода водорода наблюдается в низкотемпературном диапазоне от 107 до 140 °С, а второй – в высокотемпературном диапазоне от 266 до 317 °С (Рисунок 3.6и). Кроме того, композит MgH₂-наноNi демонстрирует значительно меньшую энергию активации десорбции водорода по сравнению с гидридом магния. Это объясняется гомогенным распределением наночастиц Ni по поверхности MgH₂ в результате совместного измельчения в шаровой мельнице (Рисунок 3.6к).

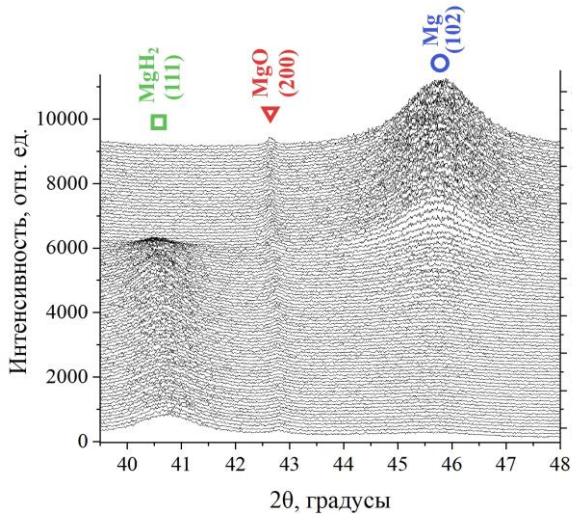
Наличие низкотемпературных пиков десорбции водорода в композитах указывает на образование нескольких центров захвата H₂, способствующих выделению газа при меньших температурах. Для проверки данного факта были выполнены *in situ* эксперименты, отслеживающие фазовые превращения в процессе термостимулированной десорбции. Анализ дифракционных данных и кинетики фазовых переходов проводился при линейном нагреве образцов до 470 °С. Результаты исследований представлены на рисунке 3.8.



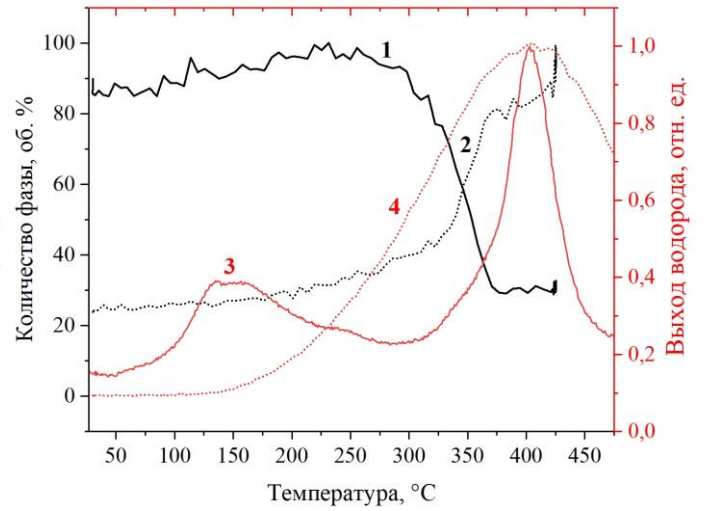
(a)



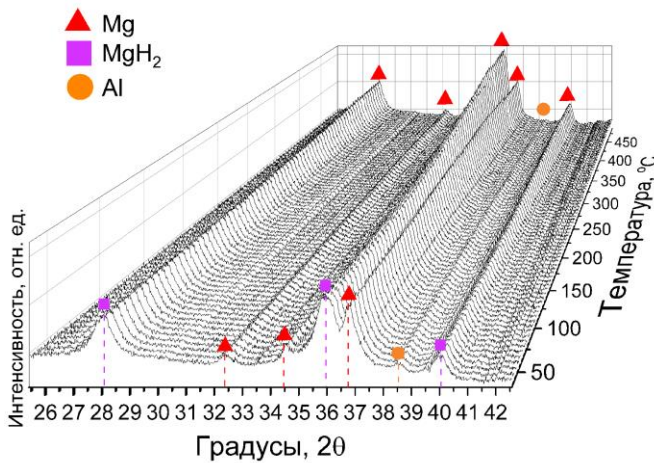
(б)



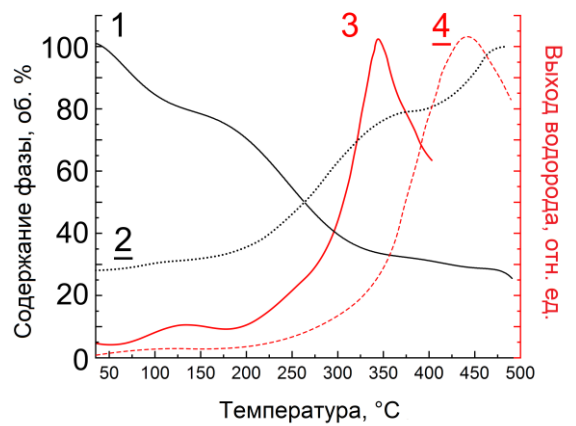
(в)



(г)



(д)



(е)

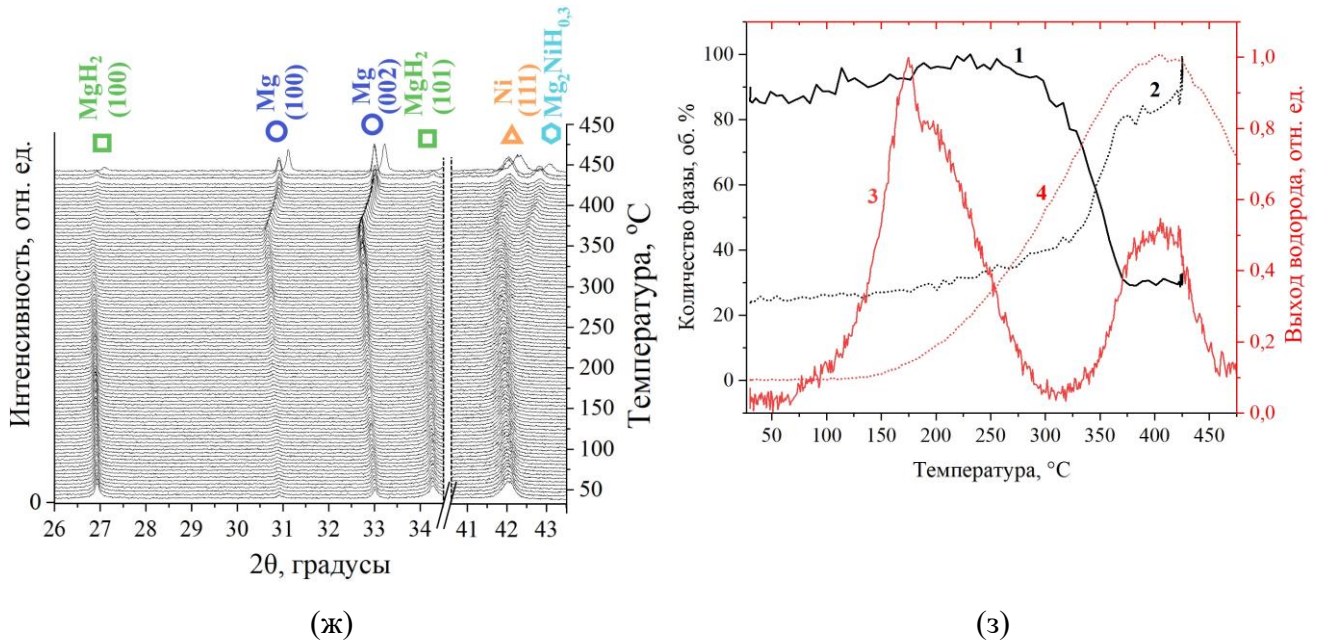


Рисунок 3.8 – Дифрактограммы, полученные *in situ* методом в процессе нагрева композитов MgH_2 –ОУНТ (а), MgH_2 –MIL-101 (Сг) (в), MgH_2 –наноAl (д), MgH_2 –наноNi (ж) с соответствующими графиками фазового перехода (черная линия) со спектрами термостимулированной десорбции, полученными в атмосфере аргона (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

Для композита MgH_2 –ОУНТ были проведены исследования при скорости нагрева $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ до максимальной температуры $470\text{ }^\circ\text{C}$. Были выбраны характерные углы 2θ ($39\text{--}48$) $^\circ$, на которых были обнаружены рефлексы Mg (102) и MgH_2 (111). По представленным данным видно, что рефлекс гидрида магния начинает уменьшаться с $270\text{--}280\text{ }^\circ\text{C}$. По достижению температуры ($370\text{--}380$) $^\circ\text{C}$ данный рефлекс уже не может быть различим, в то время как рефлекс Mg (102) возрастает, что говорит о преобразовании данной фазы в фазу магния. Полученные данные согласуются со спектрами термостимулированной десорбции водорода в среде аргона (Рисунок 3.8, б–д), а также с графиком фазового перехода (Рисунок 3.8 б–1), согласно которому содержание гидридной фазы в температурной области ($270\text{--}380$) $^\circ\text{C}$ снижается на $70\text{--}75\%$. Исследование выхода водорода также проводилось со скоростью нагрева $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ до максимальной температуры $470\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона. Для образца MgH_2 –ОУНТ зафиксированы два пика выхода водорода, один из которых находится в температурном интервале от 80 до $300\text{ }^\circ\text{C}$ (высокой интенсивности), а второй – в температурном интервале от 300 до $450\text{ }^\circ\text{C}$ (низкой интенсивности, соответствующий результатам термостимулированного выхода водорода из MgH_2), причем оба данных пика имеют ассиметричную форму, что говорит

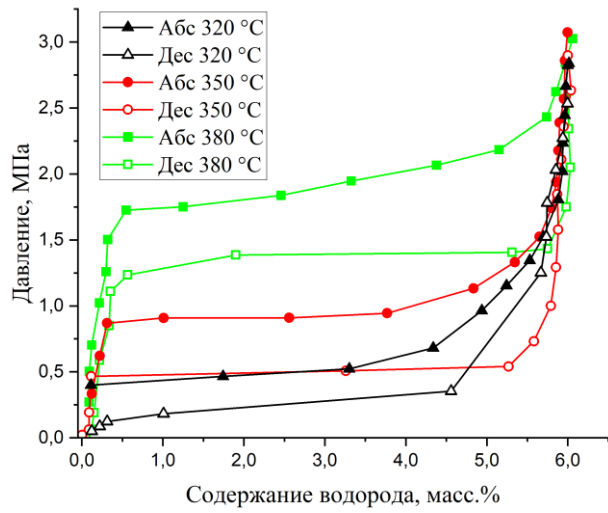
о наличии нескольких центров захвата водорода, имеющих близкие энергии активации (Рисунок 3.8 б–3 и б–4). Максимум выхода водорода, находящийся в области низких температур соответствует области, в которой наблюдается диссоциация водород-ассоциированных дефектов, а второй – в первую очередь с интенсивным разложением гидридов.

Композит $\text{MgH}_2\text{-MIL-101 (Cr)}$ способен выделять водород уже в области (70–200) °С, что обусловлено выходом водорода из дефектов структуры. При этом второй максимум выхода водорода более высокой интенсивности располагается в диапазоне температур от 270 до 450 °С (Рисунок 3.8 г–3 и г–4). По *in situ* исследованиям эволюции фазовой структуры (Рисунок 3.8в) можно увидеть рефлексы MgO с ГЦК решеткой в диапазоне углов 2θ (38,5–50)°. Снижение интенсивности рефлекса MgH_2 (111) для образца композита наблюдалось уже при температуре ~ 277 °С, а при (300–330) °С данный рефлекс уже не наблюдается. Зависимость доли Mg от температуры (Рисунок 3.8 г–2) хорошо соотносится с десорбцией водорода из MgH_2 (Рисунок 3.8 г–4).

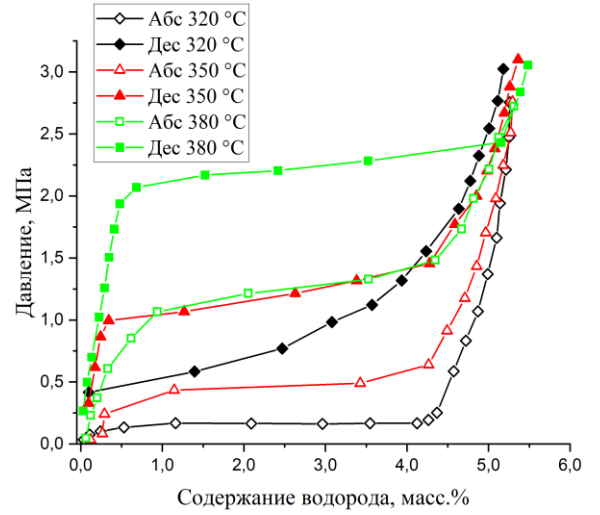
Для композита $\text{MgH}_2\text{-наноAl}$ максимум выхода водорода в низкотемпературной области (100–170) °С выражен незначительно. Основной пик выхода водорода наблюдался при температуре 336 °С, что соответствует изменению фазового состава гидрида магния в диапазоне температур от 25 до 400 °С на углах 2θ (26–42) °.

Композит на основе гидрида магния и наноNi отличался от композитов с другими добавками, рассмотренными в данной главе. Для анализа композита $\text{MgH}_2\text{-наноNi}$ был выбран диапазон углов 2θ (26–48)°. Первичное насыщение водородом композита $\text{MgH}_2\text{-наноNi}$ не привело к появлению фаз, отличных от тех, что наблюдались после синтеза композита (Рисунок 3.8ж). Однако при нагреве до температуры около 365 °С наблюдается возникновение рефлекса интерметаллического соединения $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0,3}$ с твердо-растворенным в нем водородом. Интенсивность рефлексов, соответствующих магнию, начинает увеличиваться уже с 145 °С. При этом рефлексы на углах 2θ в промежутке (26,5–27,5) и (34–35) градусов, соответствующие фазе MgH_2 , полностью исчезают при температуре около 400 °С. Рассматривая графики фазового перехода для образца MgH_2/Mg (Рисунок 3.8з) видно, что выход водорода наблюдается уже при температуре 100 °С, в то время как диссоциация гидрида магния еще не наблюдается. Начиная с температуры 200 °С также происходит интенсивный выход водорода из композита $\text{MgH}_2\text{-наноNi}$ вплоть до температуры 320 °С, сопровождающийся разложением гидридов.

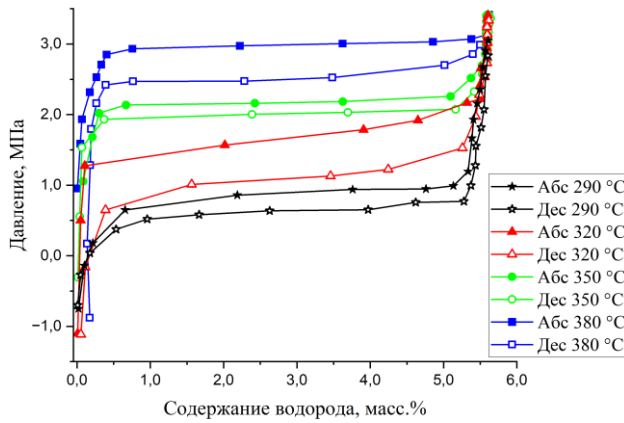
Для синтезированных композитов при различных температурах были получены кривые давление-состав-температура (pressure-concentration-temperature, PCT). Соответствующие данные приведены на рисунке 3.9.



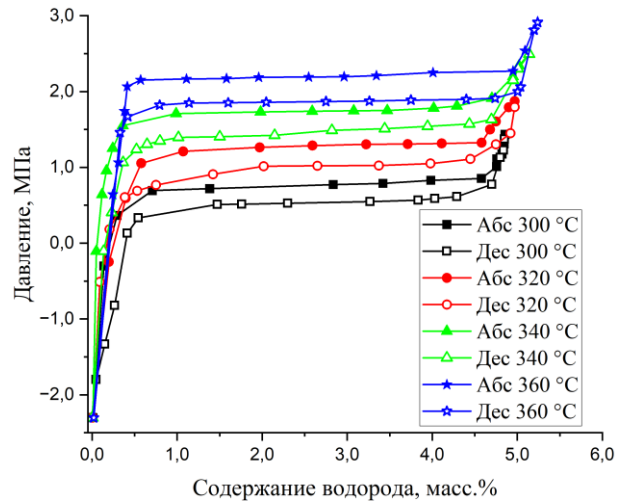
(а)



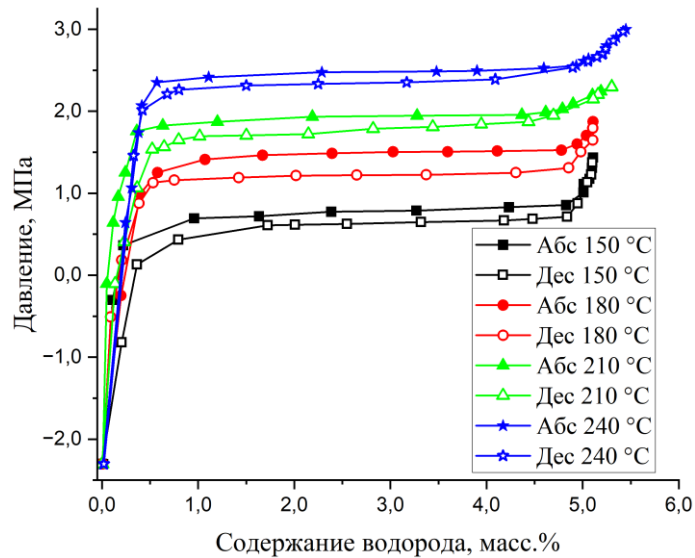
(б)



(в)



(г)



(д)

Рисунок 3.9 – Кривые РСТ, 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)

Рассматривая графики для гидрида магния, можно заключить, что при температуре 310 °С была достигнута максимальная емкость около 5,9–5,6 масс. % (Рисунок 3.9а). При этом емкость остается стабильной при изменении температуры. По данным, полученным с помощью анализатора водорода RHEN602, содержание водорода в MgH₂ составило 6,01 масс. %, что ниже теоретического максимума емкости из-за наличия фаз Mg и MgO.

Композит MgH₂–ОУНТ характеризовался емкостью около 5,1–5,2 масс. % при температуре 310 °С, что соотносится с полученными при помощи газоанализатора значениями (5,5 масс. %). В среднем максимально достигнутая концентрация водорода для образца MgH₂–ОУНТ меньше на 5–10 % по сравнению с MgH₂ за счет добавления материала, не способного абсорбировать водород (ОУНТ). Однако для композита равновесное давление плато располагается ниже, чем для гидрида магния, и находится под относительно равным с гидридом магния наклоном (Рисунок 3.9б).

Композит MgH₂–MIL-101 (Cr) также характеризуется плато, находящимся под наклоном (Рисунок 3.9в). Кроме того, гистерезис для композита более узкий по сравнению с MgH₂, однако давление плато выше, чем для гидрида магния без добавления МОКС MIL-101 (Cr). Увеличение сорбционной емкости для водорода незначительно возрастает с повышением температуры и составляет 5,60, 5,61 и 5,62 масс. % при температурах 280, 310 и 340 °С. При этом, в отличие от MgH₂, MgH₂–MIL-101 (Cr) поглощал водород при 310 °С и 280 °С.

Композит MgH₂–наноAl также способен сорбировать и десорбировать водород при 300 °С (Рисунок 3.9г). Исходя из PCT-изотерм, емкость для композита MgH₂–наноAl составила 5,2 масс.% водорода, что согласуется с экспериментально определенным в анализаторе водорода значением (5,1 масс.%). Поведение кривых сорбции-десорбции водорода для композита на основе гидрида магния и нано Al коррелирует с поведением кривых для MgH₂, однако угол наклона плато для MgH₂ более высокий.

Согласно PCT, полученным для композита MgH₂–наноNi, плато давления является более широким по сравнению с MgH₂ (Рисунок 3.9д). Максимально полученная концентрация водорода для композита MgH₂–наноNi в диапазоне температур 150–240 °С составила 5,1–5,5 масс. %, что согласуется с данными, полученными на анализаторе водорода (5,6 масс. %).

Дополнительные исследования композитов включали в себя расчет энергии активации процессов сорбции (E_a) и десорбции (E_d) водорода, полученные при помощи метода Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова (ЖМАК). Результаты представлены на рисунке 3.10. Данное уравнение базируется на механизме зародышеобразования и роста, и выглядит следующим образом (формула 3.1):

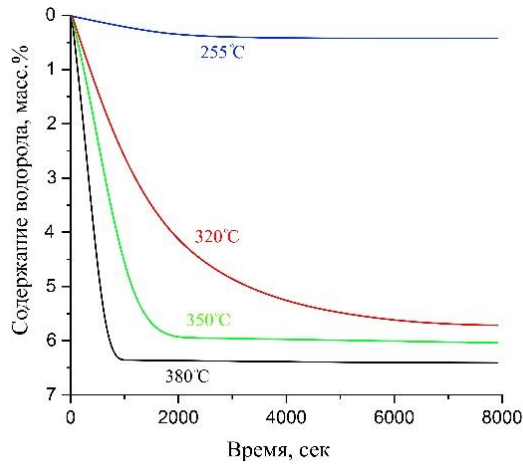
$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = n \ln k + n \ln t, \quad (3.1)$$

где k – константа скорости реакции, n – показатель степени Аврами порядка реакции, α – доля, преобразованная в момент времени t .

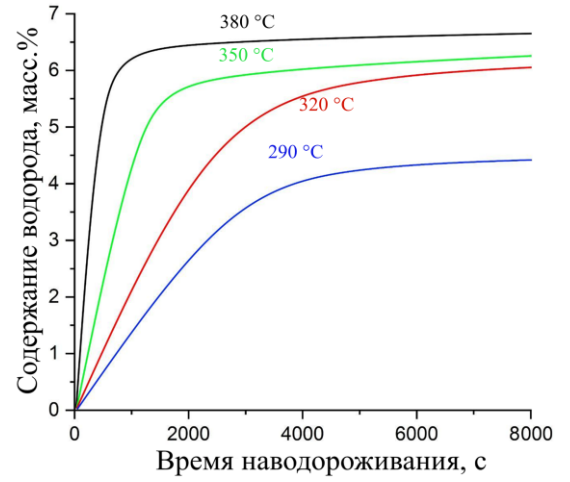
Из данного уравнения важным значением является показатель степени Аврами, на который влияет поведение зародышеобразования, размерность роста и лимитирующий процесс. Значение порядка реакции n может применяться для определения критического шага в последовательности реакций, приводящих к фазовому превращению.

Рассматривая кривые сорбции для магния, можно заключить, что скорость реакции постоянная. Это указывает на то, что лимитирующей стадией в данной области является поверхностная диссоциация/рекомбинация. Стоит отметить, что скорость сорбции водорода уменьшается со временем для магния. Таким образом, когда реакция замедляется, скорость реакции на границе раздела Mg–MgH₂ начинает выступать лимитирующей стадией. Для гидрида магния значение энергии активации десорбции, согласно расчетам по методу Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова, составило 140 кДж/моль, а значения для сорбции – около 96 кДж/моль. Скорость десорбции водорода из MgH₂ составила 0,08 масс. %/мин, а значения n для гидрида магния составили от 1,7 до 2,2. Таким образом, фазовое превращение Mg↔MgH₂ в данном случае происходит по механизму, контролируемому диффузией, нежели процессом, контролируемым реакцией на границе раздела фаз.

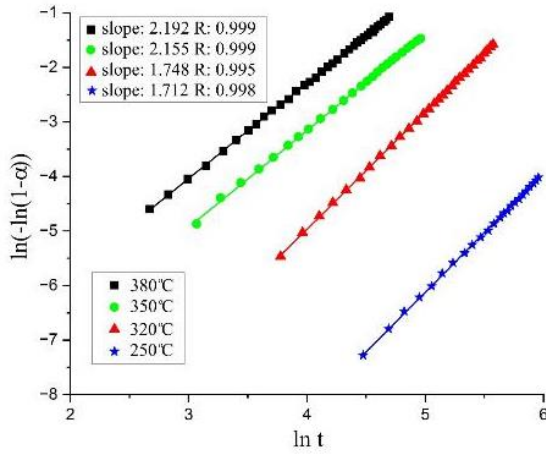
Согласно представленным данным, композит на основе MgH₂ и ОУНТ показывает меньшее содержание водорода спустя 2000 секунд процесса десорбции относительно гидрида магния. Это свидетельствует о более быстрой скорости десорбции водорода, составляющей 0,1 масс. %/мин при температуре 290 °С. Увеличение температуры приводит к еще большей разнице в скорости по сравнению с гидридом магния. Это свидетельствует о положительном вкладе ОУНТ в кинетику реакции десорбции водорода из композита при более низких температурах. Добавление ОУНТ также повлияло на энергию активации десорбции, которая, согласно расчетам по методу Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова, составила 116 кДж/моль. Значение порядка реакции n составляет от 1,4 до 1,7. Также, для композита MgH₂–ОУНТ стадия, на которой скорость реакции на границе раздела гидрид-металл выступает лимитирующей, наступает раньше. Углеродные нанотрубки создают дефекты на границе раздела MgH₂/ОУНТ и служат центрами зародышеобразования фазы магния, что ускоряет процесс сорбции.



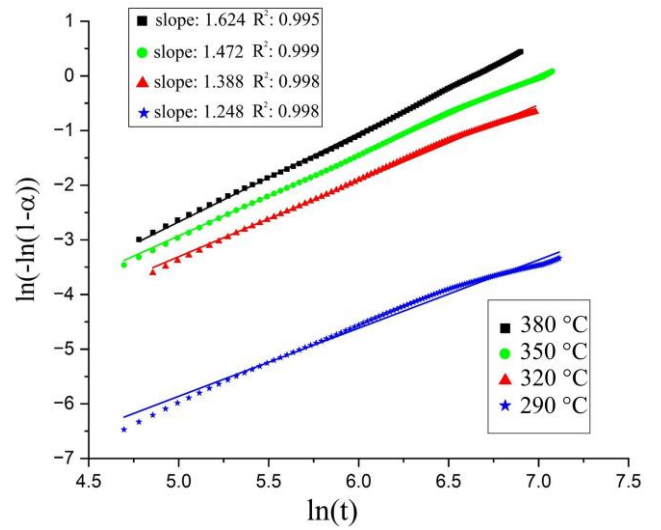
(a)



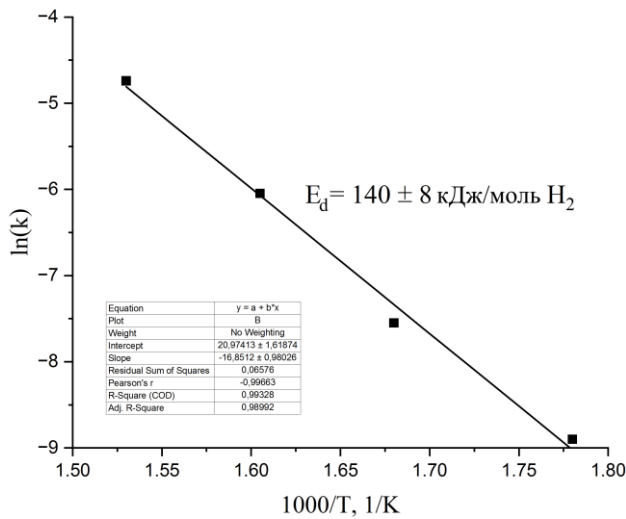
(б)



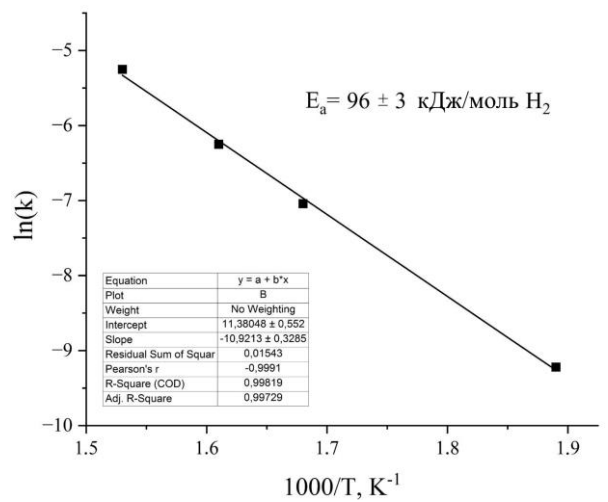
(B)



(Г)



(Д)



(e)

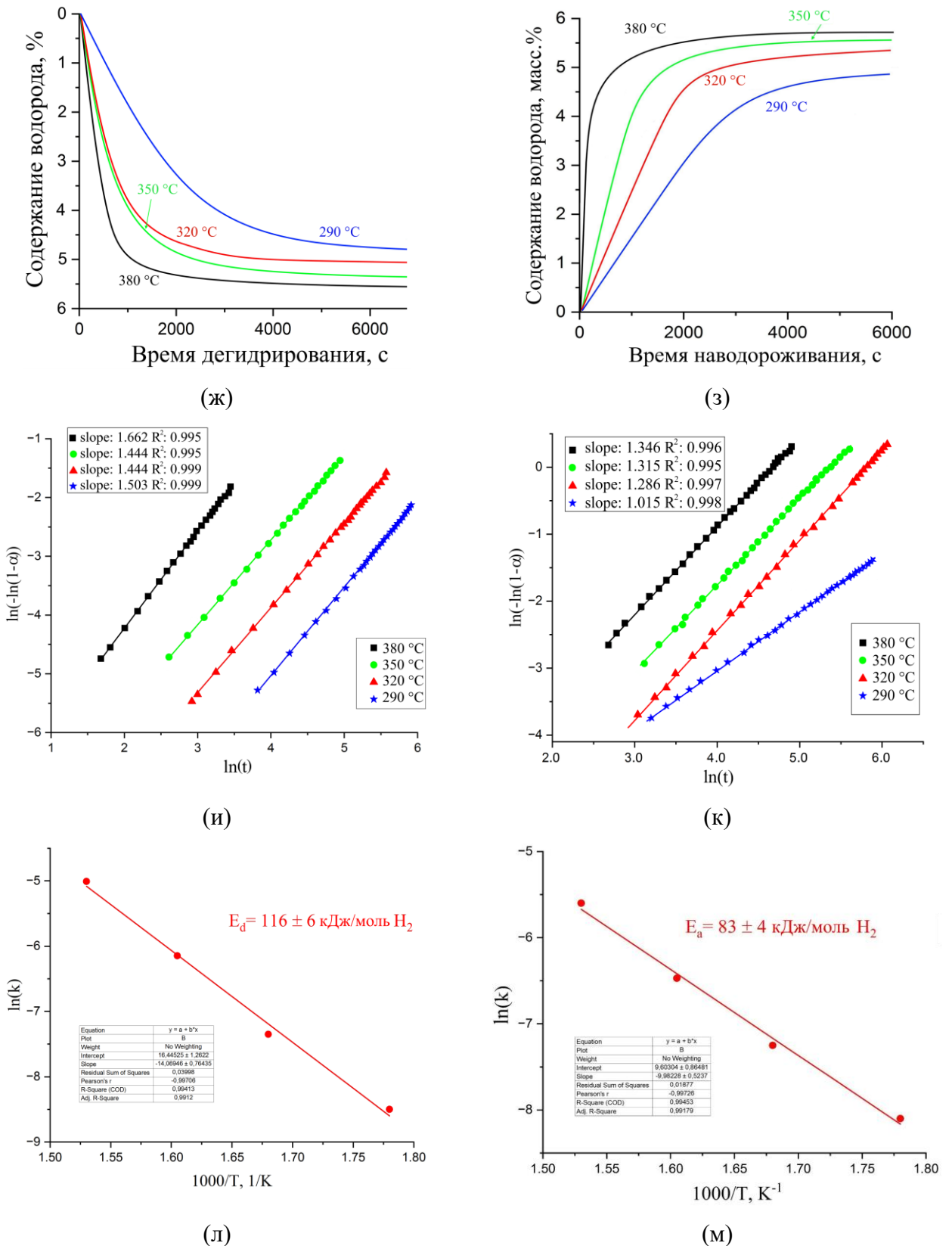
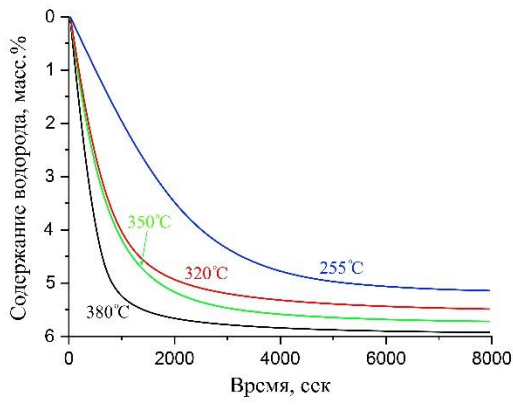


Рисунок 3.10 – Кривые десорбции и сорбции водорода для магния (а, б) и композита MgH₂–ОУНТ (ж, з) с соответствующими зависимостями по модели ЖМАК для магния (в, г) и композита MgH₂–ОУНТ (и, к), а также графики отношения $\ln(k)$ к $1000/T$ для MgH₂ (д, е) и композита MgH₂–ОУНТ (л, м)

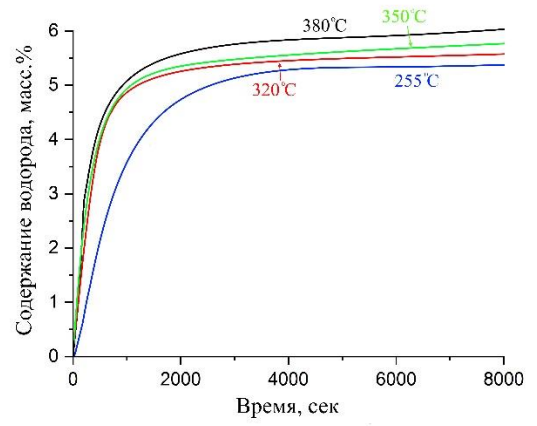
Скорость сорбции водорода композитом MgH_2 –ОУНТ составила 0,084 масс.%/мин в первые 50 минут, что на 18% выше, чем для магния (0,071 масс.%/мин). Значение энергии активации сорбции для композита MgH_2 –ОУНТ составило 83 кДж/моль, что указывает на более низкий энергетический барьер взаимодействия водорода с частицами порошка композита MgH_2 –ОУНТ. Значения n для реакции сорбции составили от 1 до 1,5 (диффузионно-контролируемый механизм). Согласно модели ЖМАК, $n=1$ означает, что лимитирующая стадия зависит от фазообразования, где одну из важных ролей играют структурные дефекты, действующие как центры зародышеобразования и быстра захватывающие водород. Кроме того, скорость зародышеобразования увеличивается за счет увеличения плотности дефектов. Это объясняет более быструю кинетику реакций для композита с ОУНТ.

Согласно полученным данным (рисунок 3.11) для композита MgH_2 –MIL-101 (Cr) энергия активации десорбции составила 98 кДж/моль. Композит MgH_2 –MIL-101 (Cr) обладает более быстрой кинетикой реакции и способен десорбировать 5,7 масс. % H_2 за 30 минут при температуре 380 °С. Более того, композит с МОКС способен десорбировать 4,5 масс. % водорода при 255 °С, тогда как гидрид магния неспособен выделять водород при данной температуре.

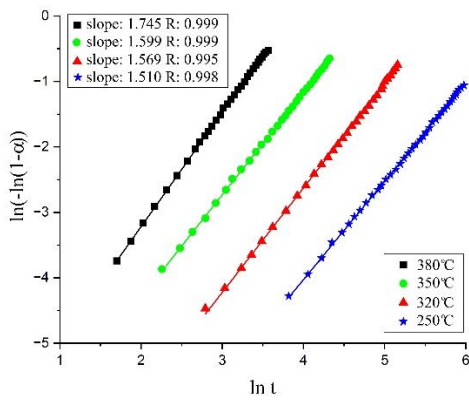
Аналогичная закономерность наблюдается и для процесса сорбции водорода. Исследования показали, что чистый гидрид магния практически не поглощает водород при 255 °С, демонстрируя емкость менее 1 масс.%. Хотя максимальная емкость при высоких температурах у чистого MgH_2 превышает показатели композита MgH_2 –MIL-101(Cr), модифицированный материал обладает существенно более высокой скоростью поглощения, особенно в низкотемпературной области. Кинетический анализ по модели ЖМАК выявил различие в механизмах сорбции для чистого и модифицированного гидрида. Расчеты, основанные на данных рисунка 3.11 (д, е) показали, что энергия активации сорбции для композита составляет 54 кДж/моль. Это значение существенно ниже, чем у чистого MgH_2 , что четко указывает на каталитическое действие MIL-101(Cr), выражающееся в снижении энергетического барьера для процесса поглощения водорода.



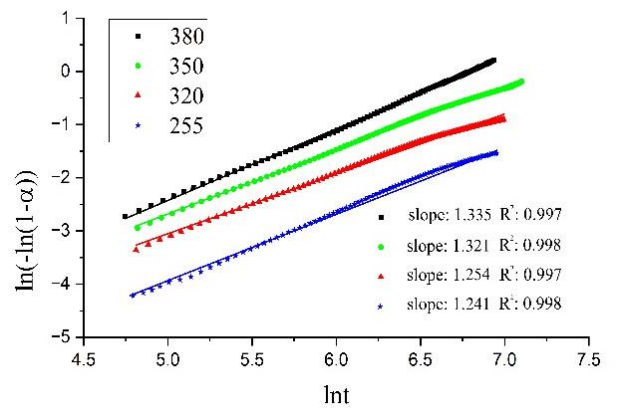
(а)



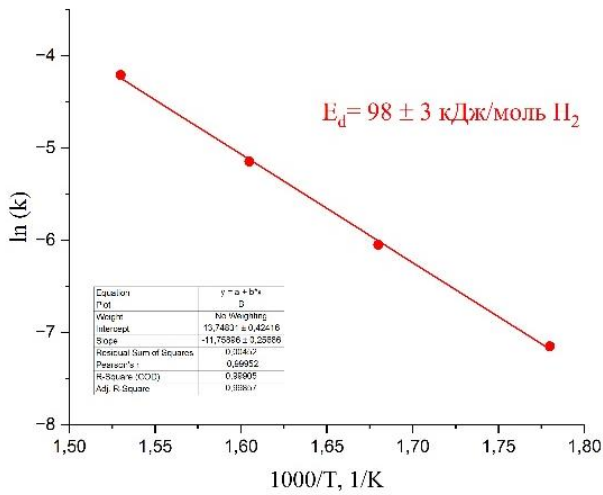
(б)



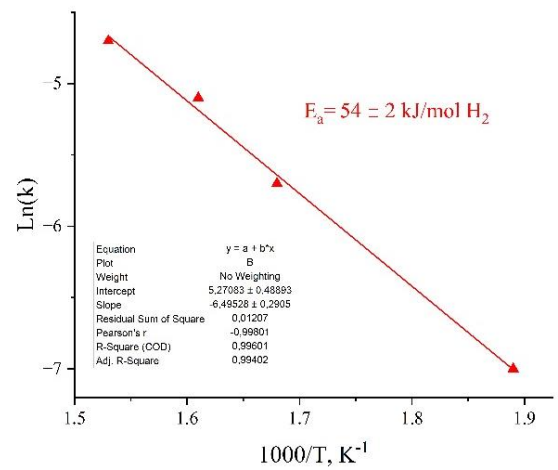
(в)



(г)



(д)



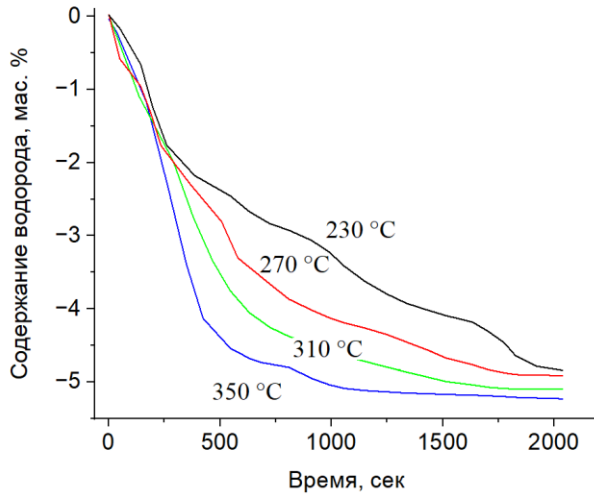
(е)

Рисунок 3.11 – Кривые десорбции и сорбции водорода для композита MgH₂–MIL-101 (Cr) (а, б) с соответствующими зависимостями по модели ЖМАК (в, г), а также графики отношения $\ln(k)$ к $1000/T$ для композита MgH₂–MIL-101 (Cr) (д, е)

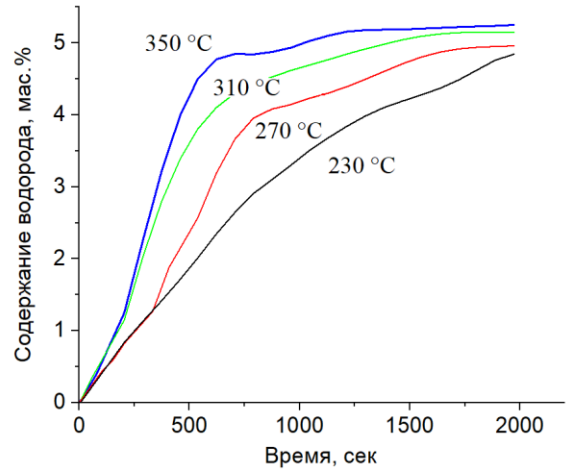
На рисунке 3.12 представлены кривые процессов сорбции и десорбции водорода для композита MgH_2 -наноAl, а также графики расчета энергии активации сорбции и десорбции на основе модели ЖМАК. Из представленных выше графиков видно, что 5 масс. % водорода было поглощено и выделено за время порядка 30 минут для композита MgH_2 -наноAl. Уже в первые 10 минут процесса сорбции при 360 °С была достигнута концентрация 4,7 масс. %. Десорбция водорода из композита MgH_2 -наноAl также наблюдалась с высокой скоростью порядка 0,5 масс.%/мин в первые 10 минут при 360 °С и 0,36 масс.%/мин в первые 10 минут при 300 °С.

Для композита MgH_2 -наноAl значение n для реакции сорбции равно 1, а для реакции десорбции варьируется от 1,2 до 1,4, что также близко к 1. Существует множество сценариев роста и зародышеобразования, соответствующих значению $n=1$, включая зародышеобразование и рост вдоль одномерных (1D) линий дислокации и утолщение цилиндров, игл и пластин. Согласно модели ЖМАК, лимитирующие скорость стадии сорбции и десорбции водорода могут совместно регулироваться диффузией водорода и зародышеобразованием на границах зерен альфа-твердого раствора и бета-гидрида. В данном случае при совместном измельчении гидрида магния с наноAl, наблюдается формирование развитой дефектной структуры. Наночастицы Al, осажденные на поверхность частиц Mg/MgH₂, а также индуцированные ими дефекты действуют как центры зарождения фаз металла при десорбции водорода и гидрида при сорбции

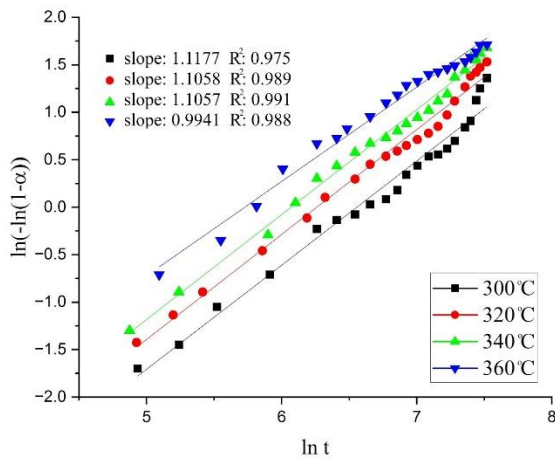
Энергии сорбции и десорбции для композита MgH_2 -наноAl отличаются более низкими значениями 53 кДж/моль и 56 кДж/моль, соответственно, что в 2,5 раза меньше в сравнении с гидридом магния. Снижение энергии активации указывает на снижение энергетического барьера, что обусловлено как каталитическим эффектом наночастиц алюминия, так и индуцированием дефектов на поверхности частиц Mg/MgH₂.



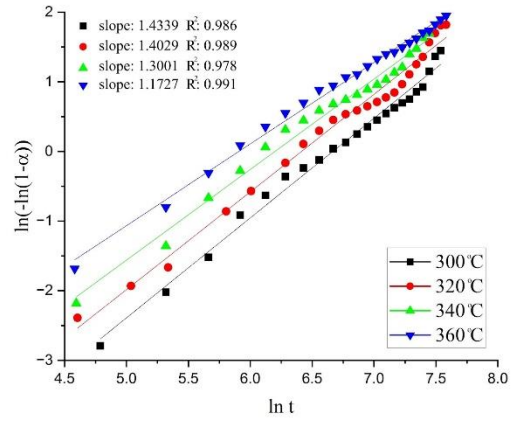
(а)



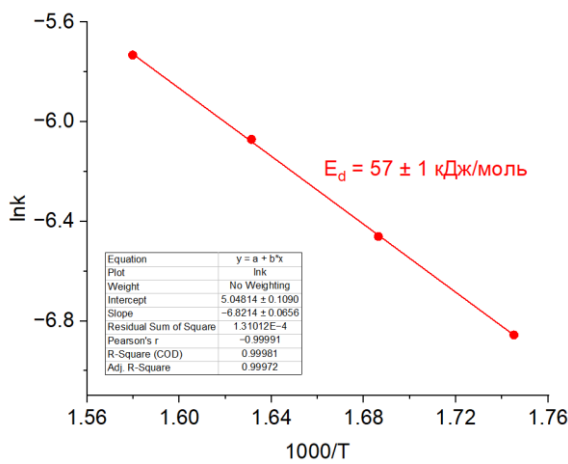
(б)



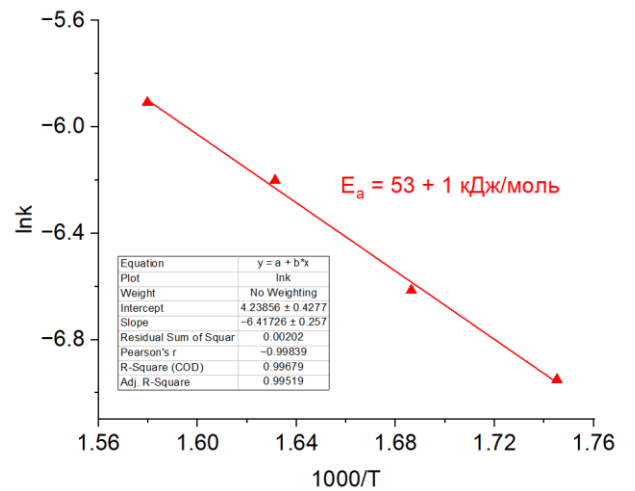
(в)



(г)



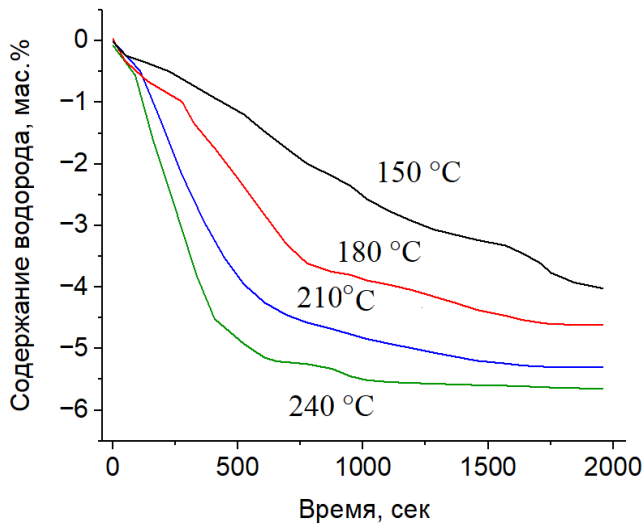
(д)



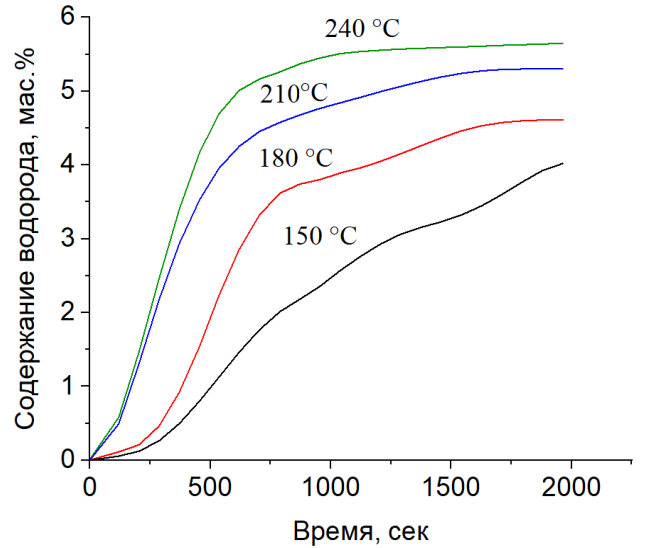
(е)

Рисунок 3.12 – Кривые десорбции и сорбции водорода для композита MgH₂–наноAl (а, б) с соответствующими зависимостями по модели ЖМАК (в, г), а также графики отношения $\ln(k)$ к $1000/T$ для композита MgH₂–наноAl (д, е)

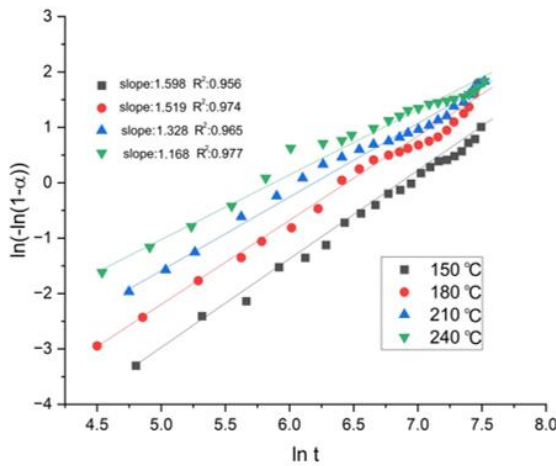
На рисунке 3.13 представлены кривые процессов сорбции и десорбции водорода для композита MgH_2 -наноNi, и зависимости по модели JMAK. Значения n для реакции сорбции при 150 и 180 °C варьировались от 1,3 до 2 и составляют около 1,3 при более высоких температурах 210–240 °C, что указывает на диффузионно-контролируемый механизм с постоянной скоростью зародышеобразования с размерностью от 2 до 3. На конечном этапе наблюдается замедление скорости сорбции и отклонение логарифмических графиков от прямой, что указывает на рост кристаллитов MgH_2 . Значения n для десорбции для композита составили от 1,2 до 1,6. В данном случае, смещение показателя Аврами n от 1 в большую сторону обусловлено каталитическим эффектом наноNi, добавляемого к MgH_2 . Известно, что фазы $\text{Mg}_2\text{Ni}/\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ служат в качестве «водородных насосов», которые обеспечивают больше каналов для диффузии водорода. Ускоренная диффузия водорода в объем частиц приводит к большему влиянию процессов роста, контролируемых интерфейсом между фазой твердого раствора и гидрида. Значение энергии активации сорбции для композита MgH_2 -наноNi составляет 31 кДж/моль, а десорбции – 33 кДж/моль. Кроме того, около 4,1 масс. % H_2 способно выделяться из композита за 30 мин при всего 150 °C.



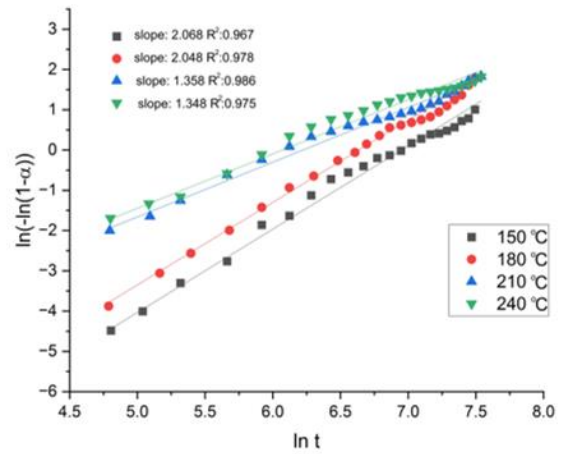
(а)



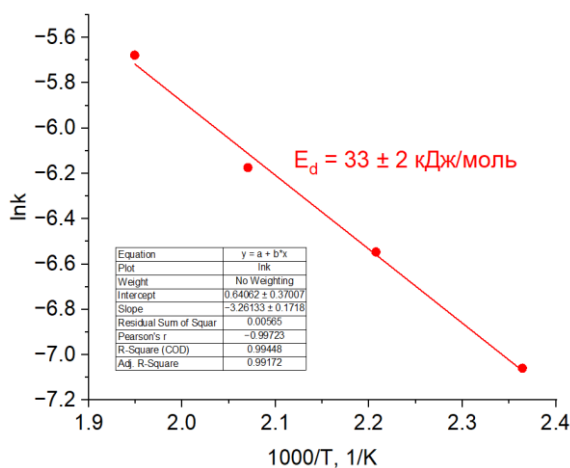
(б)



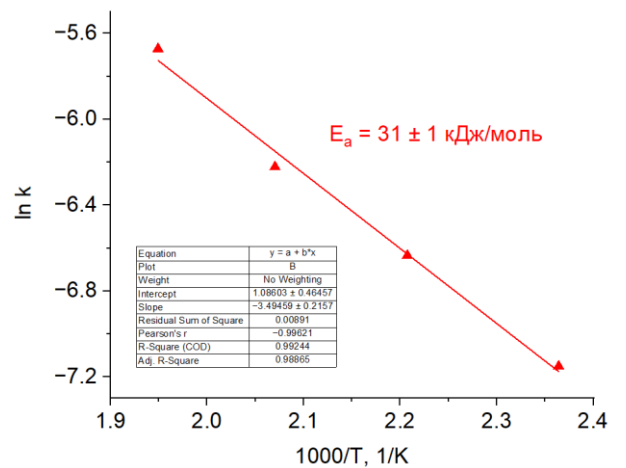
(в)



(г)



(д)



(е)

Рисунок 3.13 – Кривые десорбции и сорбции водорода для композита MgH₂–наноNi (а, б) с соответствующими зависимостями по модели JMAK (в, г), а также графики отношения $\ln(k)$ к $1000/T$ для композита MgH₂–наноNi (д, е)

3.3 Оценка влияния материалов-добавок на взаимодействие магний-водород и определение каталитических механизмов при помощи расчетов из первых принципов

Расчеты из первых принципов представляют собой мощный инструмент для изучения структуры и свойств материалов на атомарном уровне. Данные расчеты проводятся с использованием фундаментальных законов квантовой физики для получения информации о различных системах без привлечения эмпирических предположений. Результаты первопринципных расчётов позволяют провести глубокий анализ характера взаимодействия примесей в кристаллической решётке гидрида магния с целью детального рассмотрения влияния химического окружения на способность поверхности гидрида магния к десорбции водорода, что является ключевым для создания эффективных материалов-накопителей водорода. В настоящей работе используются современные методы и подходы, применяемые в расчетах из первых принципов атомной структуры и электронного строения кристаллических структур, которые многократно доказали свою эффективность и надежность в описании процессов сорбции и десорбции атомов примесей и их взаимодействия с поверхностными атомами различных материалов, в том числе магния и его гидрида.

Несмотря на наличие значительного объёма исследований [20, 89, 91], посвященных изучению взаимодействия различных примесей с гидридом магния с использованием первопринципных методов, систематические данные о взаимовлиянии примесных атомов (Cr, Ni или Al) и адсорбированного на поверхность гидрида магния кислорода на связь водород-металл в современной литературе отсутствуют. В связи с этим, в настоящей работе впервые проводится первопринципное исследование воздействия адсорбированных атомов хрома, алюминия, никеля и кислорода на структурную стабильность и десорбционные характеристики гидрида магния, что восполняет существующий пробел в знаниях.

На поверхность (001) гидрида магния атомы металлов (Cr, Ni или Al) и кислорода помещались в неэквивалентные положения с одной стороны пленки (рисунок 3.14). Мостиковые положения между атомами водорода и атомами магния на рисунке 3.14 обозначены как В(Н) и В(Mg), а положение над атомом Mg обозначено как Т. Для удобства обсуждения атомы водорода, для которых в работе рассчитывается энергия связи с поверхностью, пронумерованы.

Теоретическое исследование структуры гидрида магния осуществлялось в рамках теории функционала электронной плотности с применением программного пакета ABINIT [236] с использованием обобщенно-градиентного приближения [237] и спиновой поляризации [238]. Разложение волновой функции производилось по плосковолновому базису, описываемому методом проекционных присоединенных волн [239], с энергией обрезания плосковолнового базиса, равной 700 эВ.

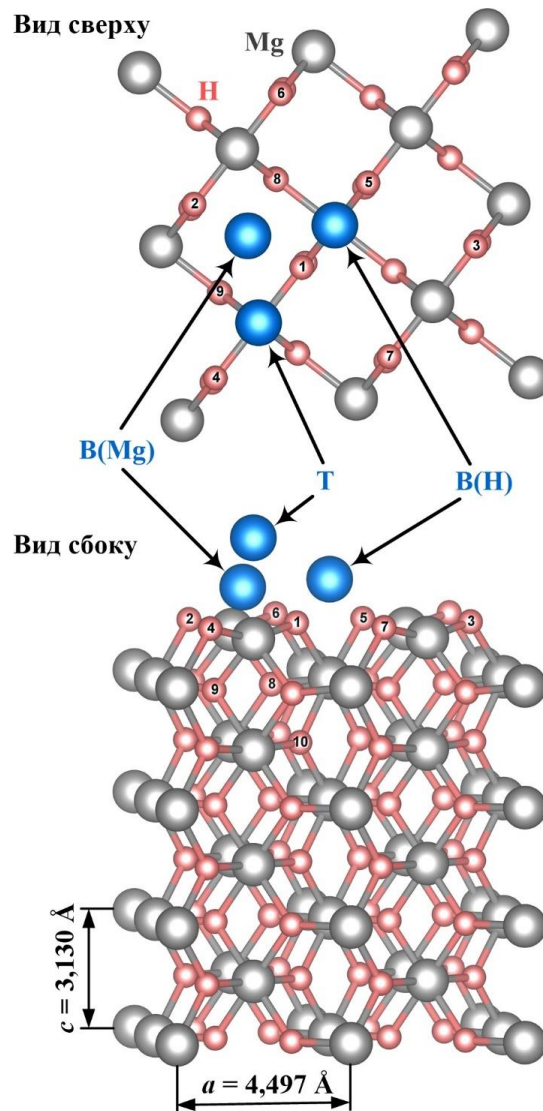


Рисунок 3.14 – Виды сверху и сбоку пленки MgH₂. Положения адсорбции атома Al, Cr, Ni или O отмечены голубым цветом. Атомы магния и водорода отмечены соответственно серым и розовым цветом

В работе производилась релаксация четырех поверхностных слоев атомов с одной стороны пленки. Процедура релаксации положений атомов выполнялась вплоть до достижения критерия сходимости по силам, составляющего не более 10 мэВ/\AA . Процедура самосогласования электронной плотности была проведена с достижением точности 10^{-5} эВ/атом . Расчет собственных значений Гамильтониана проводился на сетке k -точек $8 \times 8 \times 3$ первой зоны Бриллюэна, сгенерированной согласно схеме Монкхорста-Пака. Для анализа структурной стабильности систем Mg₃₂H₆₄-O, Mg₃₂H₆₄-Me и Mg₃₂H₆₄-MeO (где Me = Al, Cr или Ni) и десорбционной способности гидрида магния в этих системах были рассчитаны энергии связи атомов металла Me и атомов кислорода с поверхностью, энергия связи $E_{\text{Me-O}}$ комплекса Me-O на поверхности, а также энергия связи E_{H} атома H по следующим формулам:

$$E_{Me} = E_{tot}(Mg_{32}H_{64} - O_y) + x \cdot E_{tot}(Me) - E_{tot}(Mg_{32}H_{64} - Me_xO_y), \quad (2)$$

$$E_O = E_{tot}(Mg_{32}H_{64} - Me_x) + \frac{y}{2} \cdot E_{tot}(O_2) - E_{tot}(Mg_{32}H_{64} - Me_xO_y), \quad (3)$$

$$E_{Me-O} = E_{tot}(Mg_{32}H_{64}) + x \cdot E_{tot}(Me) + \frac{y}{2} \cdot E_{tot}(O_2) - E_{tot}(Mg_{32}H_{64} - Me_xO_y), \quad (4)$$

$$E_H = E_{tot}(Mg_{32}H_{64-z} - Me_xO_y) + \frac{z}{2} \cdot E_{tot}(H_2) - E_{tot}(Mg_{32}H_{64} - Me_xO_y). \quad (5)$$

Здесь $E_{tot}(Mg_{32}H_{64-z}-Me_xO_y)$, $E_{tot}(Mg_{32}H_{64}-Me_xO_y)$, $E_{tot}(Mg_{32}H_{64}-O_y)$, $E_{tot}(Mg_{32}H_{64}-Me_x)$ – полные энергии $Mg_{32}H_{64-z}$ и $Mg_{32}H_{64}$ пленок с адсорбированными на их поверхность x атомами Me и y атомами O (x и y принимали значение 1 или 0); $E_{tot}(Mg_{32}H_{64-z})$ – полная энергия чистой поверхности гидрида магния; z указывает на количество удаленных с поверхности атомов водорода (z принимает значения 1 или 0); $E_{tot}(Me)$ – полная энергия, приходящаяся на один атом решетки металла (Al, Cr или Ni); $E_{tot}(H_2)$ и $E_{tot}(O_2)$ – полные энергии молекул водорода и кислорода соответственно. Результаты расчетов энергии связи с поверхностью атомов металла Me и атомов кислорода вблизи атомов металла Me, а также энергия связи комплекса Me–O на поверхности представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Результат расчетов энергии связи атомов металла на поверхность пленки $Mg_{32}H_{64}$

Система	Положение адсорбированных атомов		E_b , эВ		
			Адсорбат Me		
			Al	Cr	Ni
$Mg_{32}H_{64}-Me$	B(H)		-2,042	-5,650	-1,114
	B(Mg)		-1,816	-5,292	0,160
	T		-3,201	-7,404	-3,442
$Mg_{32}H_{64}-MeO$	$O^{S(H)}$ и $Me^{B(Mg)}$	Me	-1,896	-3,505	0,280
		O	4,697	6,564	4,896
		Me–O	2,881	1,272	5,056
	$O^{B(Mg)}$ (над Me)	Me	-3,781	-2,893	-4,124
		O	2,811	7,177	0,493
		Me–O	0,995	1,885	0,654

Из таблицы 3.4 видно, что энергия связи практически всех металлов с поверхностью, независимо от занимаемого атомом адсорбата междоузлия, является отрицательной. Отрицательное значение энергии связи указывает на то, что данные положения адсорбции не являются стабильными. Как следствие, для их адсорбции на поверхности гидрида магния необходимо затратить энергию. Исключение составляет положение атома Ni в междоузлии В(Mg), где его энергия связи с поверхностью положительна. Исходя из данных энергии связи металлических адсорбатов с поверхностью можно сделать вывод, что наименее стабильным на поверхности гидрида магния оказывается хром, а наиболее стабильным – никель. Такой результат хорошо согласуется с тем фактом, что из изученных атомов добавок только никель образует интерметаллическое соединение с магнием. Для дальнейшего обсуждения будут использованы положения с наиболее высокой энергией связи – положение В(Mg) для всех типов адсорбатов. Помимо описанных выше данных были произведены аналогичные расчеты энергии связи атома кислорода в положения В(H), В(Mg) и Т, величины которых являются положительными и составили 1,874 эВ, 1,965 эВ и 4,777 эВ соответственно.

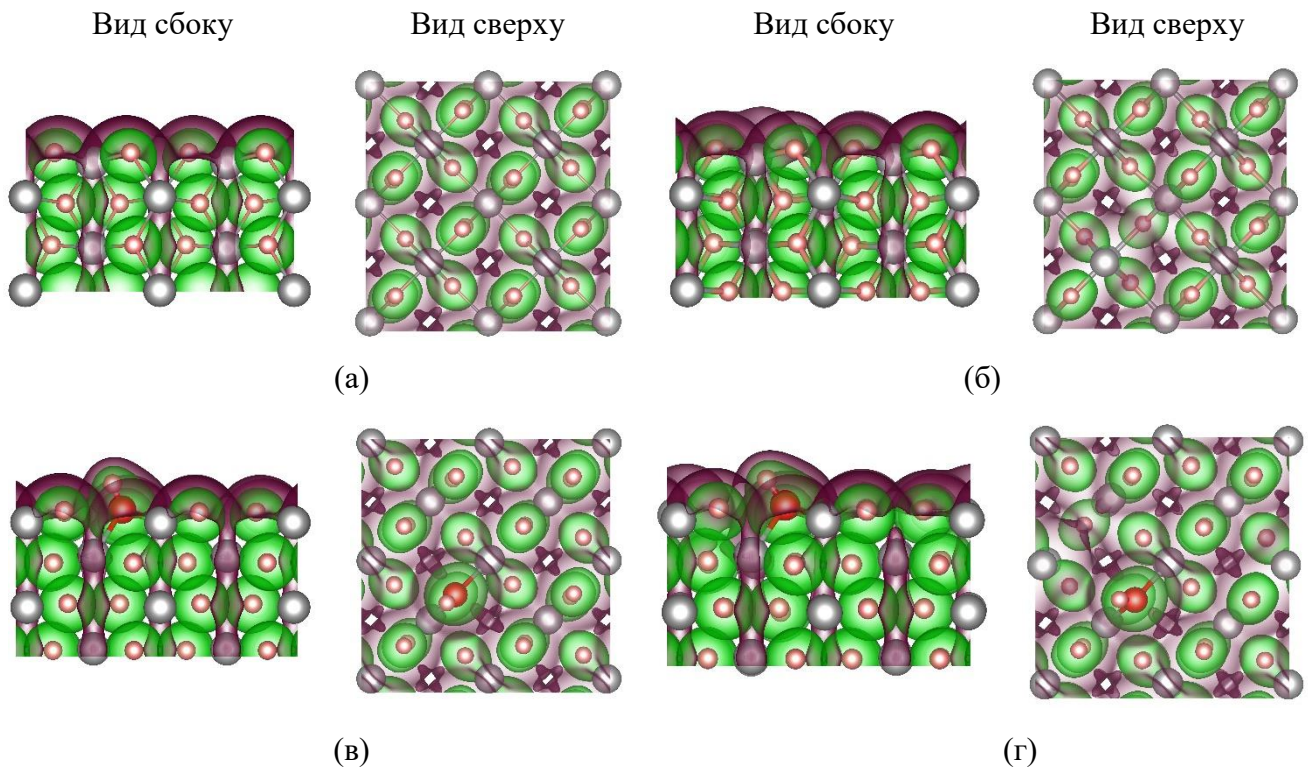


Рисунок 3.15 – Вид сбоку и сверху на распределение валентной электронной плотности систем Mg₃₂H₆₄ (а, б), Mg₃₂H₆₄-О (в, г). На рисунках (а, в) параметр z равен 0, а на рисунках (б, г) – равен 1. Красная и зеленая изоповерхности соответствуют плотности заряда 0,005 и 0,02 электрона/Å³ соответственно. Цветным изоповерхностям соответствуют плотности заряда: 0,005 электрона/Å³ (красный) и 0,02 электрона/Å³ (зеленый). Цветовая палитра обозначения атомов: Mg (серый), H (розовый), Cr (фиолетовый), Ni (голубой), Al (сиреневый), O (красный)

На рисунках 3.15 и 3.16 представлены распределения валентной электронной плотности чистой поверхности MgH_2 (рисунок 3.15а) и поверхности с адсорбированными атомами O (рисунок 3.15в) в положение S(H) и атомами Al (рисунок 3.16а), Cr (рисунок 3.16в), Ni (рисунок 3.16д) в положение B(Mg). В ходе релаксации кислород из положения T замещает ближайший к нему атом водорода (рисунок 3.15в), перемещая последний над собой. Данное положение в дальнейшем будет обозначено как S(H). Из рисунков 3.16а, 3.16в и 3.16д, видно, что атом хрома и алюминия в результате релаксации располагаются над поверхностью на расстояниях 1,227 Å и 1,593 Å соответственно. Никель, напротив, интеркалирует в подповерхностный слой на глубину 0,573 Å относительно поверхностного слоя. Атомы хрома и алюминия, адсорбированные на поверхности, формируют локализованные химические связи преимущественно с ближайшими атомами водорода. Это взаимодействие приводит к ослаблению связи Mg–H по сравнению с чистой поверхностью MgH_2 , что подтверждается наличием непрерывной изоповерхности (зелёного цвета) между адсорбатом и атомами водорода. Атом же никеля за счет интеркалляции взаимодействует сразу с четырьмя атомами водорода, которые его окружают и формирует связь длиной $\sim 1,6$ Å (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Минимальная/максимальная длина связи между поверхностными атомами в зависимости от расположения и типа адсорбата на поверхности $MgH_2(001)$

Система	Положение адсорбированных атомов	Связь между атомами	Длина связи d , Å		
			Элемент		
			Al	Cr	Ni
$Mg_{32}H_{64}-Me$	B(H)	Mg-H	1,812 / 2,022	1,815 / 1,936	1,825 / 1,880
		Me-H	1,887	1,671	1,552
	B(Mg)	Mg-H	1,930 / 2,074	2,010 / 2,202	1,982 / 2,203
		Me-H	1,886	1,864	1,597 / 1,617
	T	Mg-H	1,875 / 1,894	1,906 / 3,666	1,839 / 1,867
		Me-H	-	1,672	1,568
$Mg_{32}H_{64}-MeO$	$O^{S(H)}$ и $Me^{B(Mg)}$	Mg-H	1,819 / 2,069	1,861 / 2,186	1,964 / 2,207
		Me-H	1,866	1,611 / 1,663	1,561 / 1,629
		O-H	0,977	2,734	0,976
	$O^{B(Mg)}$ (над Me)	Mg-H	1,804 / 2,041	1,913 / 1,984	2,014 / 2,150
		Me-H	1,716	1,683	1,597

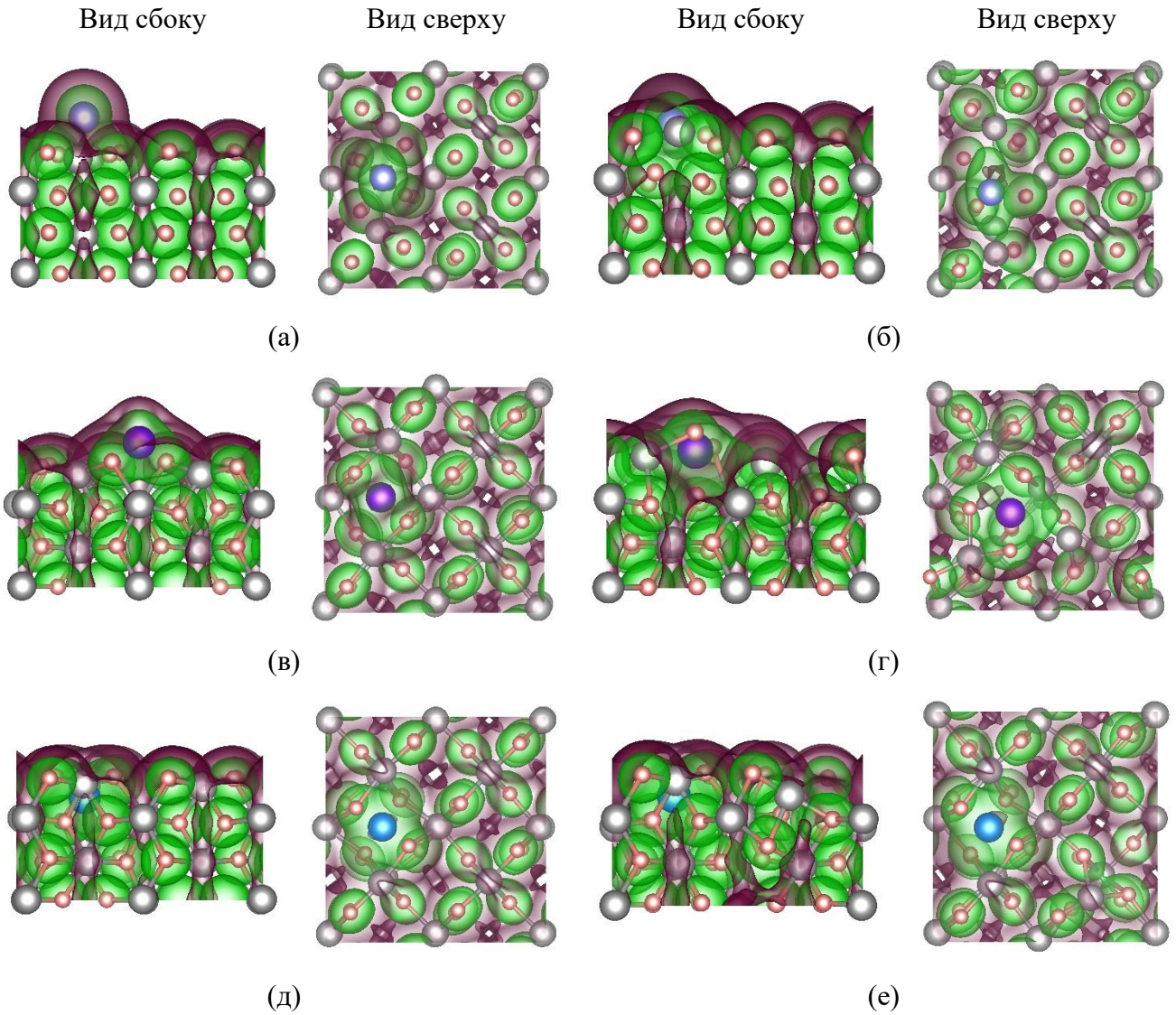


Рисунок 3.16 – Вид сбоку и сверху на распределение валентной электронной плотности систем $\text{Mg}_{32}\text{H}_{64-z}\text{-Al}$ (а, б), $\text{Mg}_{32}\text{H}_{64-z}\text{-Cr}$ (в, г), $\text{Mg}_{32}\text{H}_{64-z}\text{-Ni}$ (д, е). На рисунках (а, в, д) параметр z равен 0, а на рисунках (б, г, е) – равен 1. Цветным изоповерхностям соответствуют плотности заряда: 0,005 электрона/ \AA^3 (красный) и 0,02 электрона/ \AA^3 (зеленый). Цветовая палитра обозначения атомов: Mg (серый), H (розовый), Cr (фиолетовый), Ni (голубой), Al (сиреневый), O (красный)

В таблице 3.6 представлены результаты расчетов энергии связи водорода в зависимости от типа адсорбируемого элемента. Помимо данных, представленных в таблице 3.6, были рассчитаны энергии связи атомов водорода 1, 2 и 4 на поверхности $\text{Mg}_{32}\text{H}_{63}\text{-O}^{\text{S(H)}}$, величины которых являются положительными и составили 2,979 эВ, 1,248 эВ и 1,345 эВ соответственно. Таким образом, атом кислорода формирует прочную химическую связь длиной 0,981 \AA с ближайшему к нему атомами водорода 1 (рисунок 3.15г).

Таблица 3.6 – Результат расчетов энергии связи водорода с поверхности $Mg_{32}H_{64}(001)$ в зависимости их расположения относительно адсорбатов и от его типа

Поверхность $Mg_{32}H_{64}$	Номер удаленного атома Н	$E_H, \text{эВ}$		
		Адсорбат Me		
		Al	Cr	Ni
$Mg_{32}H_{64}-Me^{B(Mg)}$	2	-0,216	-1,695	0,967
$Mg_{32}H_{64}-Me^{B(Mg)}O^{S(H)}$	1	-1,383	0,657	0,505
$Mg_{32}H_{64}-MeO^T$	1	-2,535	0,127	-2,208

Из результатов таблицы 3.6 видно, что атом водорода 2, находящийся вблизи хрома и алюминия, обладает наименьшей отрицательной энергией связи среди рассмотренных атомов. В системе $Mg_{32}H_{63}-Al^{B(Mg)}$ (рисунок 3.16б) атом алюминия проникает в поверхностный атомный слой и формирует химические связи с двумя атомами водорода первого (водород 1) и второго (водород 9) поверхностных слоев. В результате релаксации системы $Mg_{32}H_{63}-Cr^{B(Mg)}$ (рисунок 3.16г) наблюдается значительное перераспределение валентной электронной плотности, обусловленное формированием химических связей атом хрома с атомами водорода 1, 3, 4 и 9. Касаемо системы $Mg_{32}H_{63}-Ni^{B(Mg)}$ (рисунок 3.16е), из результатов таблицы 3.6 видно, что атомы водорода обладают положительной энергией связи. Таким образом, по сравнению с чистой поверхностью MgH_2 , наибольшее влияние на энергию связи ближайшего к атому адсорбата водорода оказывает атом хрома, а наименьшее – атом никеля.

Таблица 3.7 – Минимальная/максимальная длина связи между поверхностными атомами в зависимости от расположения и типа адсорбата на поверхности $MgH_2(001)$ после удаления атома водорода

Система	Номер удаленного атома Н	Связь между атомами	Длина связи $d, \text{Å}$		
			Элемент		
			Al	Cr	Ni
$Mg_{32}H_{63}-Me$	2	Me-H	1,710 / 1,879	1,688 / 1,758	1,557 / 1,614
		Mg-H	1,791 / 2,872	1,864 / 2,096	1,903 / 2,180
$Mg_{32}H_{63}-Me^{B(Mg)}O^{S(H)}$	1	Me-H	2,160	1,666 / 1,890	1,601 / 1,708
		Mg-H	1,829 / 1,869	1,951 / 2,217	1,919 / 2,164
$Mg_{32}H_{63}-Me^{B(Mg)}O^{B(Mg)}$ (O над Me)	1	Me-H	2,209	1,824 / 1,696	1,538
		Mg-H	1,873 / 2,049	1,892 / 2,056	2,034
		O-H	2,547	-	-

Для совместного размещения атомов адсорбата и кислорода на поверхности гидрида магния были взяты положения, которым соответствуют максимальные энергии их связи с поверхностью. Таким образом, в дальнейшем будут рассматриваться атом кислорода, помещенный в положение S(H), а также атомы адсорбата (Al, Cr или Ni), помещенные в положение V(Mg). Из таблицы 3.4 видно, что энергия связи кислорода с поверхностью вблизи адсорбата Me положительна независимо от его типа. При этом энергия связи комплекса Me–O на поверхности положительна во всех рассмотренных случаях. Таким образом, присутствие кислорода на поверхности предотвращает образование крупных кластеров из атомов алюминия, хрома и никеля, что способствует более равномерному распределению атомов примесей по поверхности гидрида магния. При этом, энергия связи атомов хрома или алюминия с поверхностью в присутствии кислорода отрицательна, а никеля – положительна.

Анализ релаксации атомов на поверхности $Mg_{32}H_{64}-AlO$ (рисунок 3.17а) показал, что атом водорода 1, первоначально находившийся между атомами алюминия и кислорода, смещается от алюминия и располагается в непосредственной близости к кислороду. Как следствие, взаимодействие атом алюминия с атомом водорода 2 приводит к увеличению длины связи Mg–H. На рисунке 3.17в наблюдается общая зеленая изоповерхность между атомами хрома, кислорода, а также атомами водорода 1 и 2. При этом, водород 1 смещается из положения над кислородом в положение над хромом. Результаты релаксации атомов никеля в присутствии кислорода имеют иной характер. В результате релаксации (рисунок 3.17д) атом никеля и кислорода смещаются друг относительно друга в разные стороны. Атом никеля смещается в подповерхностный слой на расстояние 1,208 Å от поверхности, формируя при этом связь с ближайшими атомами водорода 1, 2, 8 и 9, ослабляя при этом связь Mg–H (таблица 3.5). Атом кислорода с находящимся рядом с ним атомом водорода занимает положение, близкое к положению V(Mg). Как было экспериментально установлено, формирование наноразмерных кластеров хрома, алюминия и никеля на поверхности гидрида магния способствует уменьшению энергии активации процессов сорбции и десорбции водорода. Этому способствуют два ключевых механизма. Во-первых, наличие атомов Cr, Al, Ni и O на поверхности MgH_2 приводит к уменьшению энергии связи водорода с поверхностью. Во-вторых, наличие на поверхности гидрида магния атомов кислорода приводит к предотвращению агрегации крупных металлических кластеров, обеспечивая их гомогенное распределение.

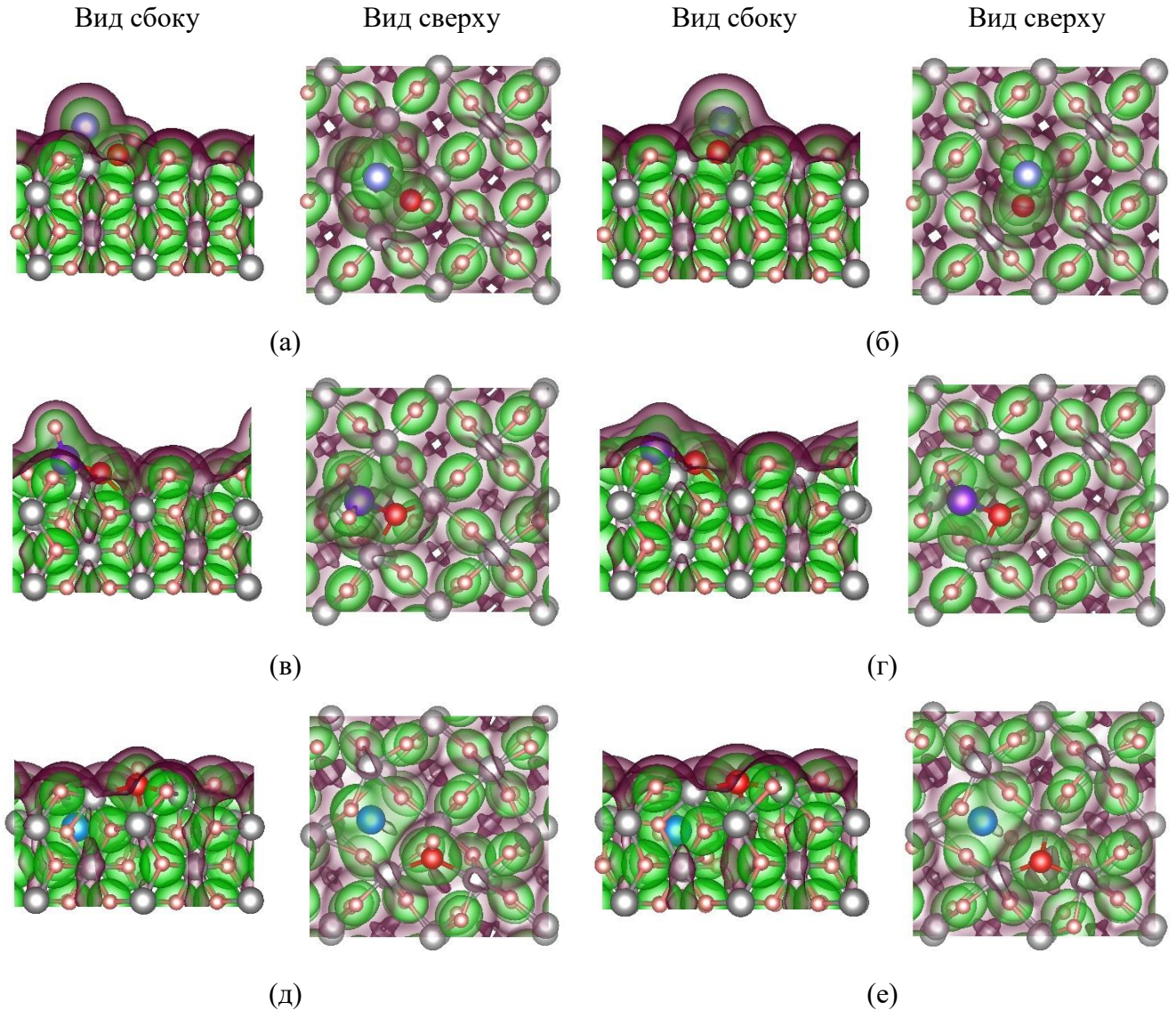


Рисунок 3.17 – Вид сбоку и сверху на распределение валентной электронной плотности систем $\text{Mg}_{32}\text{H}_{64-z}\text{-Al}^{\text{B(Mg)}}\text{O}^{\text{S(H)}}$ (а, б), $\text{Mg}_{32}\text{H}_{64-z}\text{-Cr}^{\text{B(Mg)}}\text{O}^{\text{S(H)}}$ (в, г), $\text{Mg}_{32}\text{H}_{64-z}\text{-Ni}^{\text{B(Mg)}}\text{O}^{\text{S(H)}}$ (д, е). На рисунках (а, в, д) параметр z равен 0, а на рисунках (б, г, е) – равен 1. Цветным изоповерхностям соответствуют плотности заряда: 0,005 электрона/ \AA^3 (красный) и 0,02 электрона/ \AA^3 (зеленый). Цветовая палитра обозначения атомов: Mg (серый), H (розовый), Cr (фиолетовый), Ni (голубой), Al (сиреневый), O (красный)

Из результатов таблицы 3.6 видно, что атом водорода 1, находящийся вблизи кислорода, является слабосвязанным в системе $\text{Mg}_{32}\text{H}_{63}\text{-Al}^{\text{B(Mg)}}\text{O}^{\text{S(H)}}$. Об этом свидетельствует отрицательное значение энергии связи водорода 1. В системах $\text{Mg}_{32}\text{H}_{63}\text{-Cr}^{\text{B(Mg)}}\text{O}^{\text{S(H)}}$ и $\text{Mg}_{32}\text{H}_{63}\text{-Ni}^{\text{B(Mg)}}\text{O}^{\text{S(H)}}$ энергия связи водорода положительна. При этом, стоит отметить, что присутствие вблизи атомов Al и Ni атома O приводит к уменьшению энергии связи по сравнению с системами $\text{Mg}_{32}\text{H}_{63}\text{-Me}^{\text{B(Mg)}}$ и системой $\text{Mg}_{32}\text{H}_{63}$ (таблица 3.6). Отсутствие атома водорода 1 (рисунок 3.17б)

приводит к сильной релаксации атома алюминия, в результате которой он смещается из положения В(Mg) в положение В(H), формируя при этом химические связи между атомами кислорода и атомом водорода 5 длиной $d_{Al-O} = 1,750 \text{ \AA}$ и $d_{Al-H} = 2,160 \text{ \AA}$ (таблица 3.7) соответственно. В системе $Mg_{32}H_{63}-Cr^{B(Mg)}O^{S(H)}$ присутствие атома кислорода на поверхности MgH_2 приводит к увеличению энергии связи водорода 1 на 2,35 эВ по сравнению с системой $Mg_{32}H_{63}-Cr^{B(Mg)}$ (таблица 3.6). Это обусловлено укреплением химических связей между атомом водорода 1 и поверхностными атомами (рисунок 3.17г и таблица 3.7). В системе $Mg_{32}H_{63}-Ni^{B(Mg)}O^{S(H)}$, независимо от расположения атомов водорода относительно комплекса Ni-O, их энергия связи является положительной. Тем не менее, величина энергии связи атомов водорода меньше, чем в случае присутствия на поверхности одиночного атома Ni, т.е. присутствие кислорода понижает энергию связи поверхностных атомов водорода. Отсутствие атома водорода 1 (рисунок 3.17е) приводит к сильной релаксации атома кислорода, в результате которого он смещается из положения S(H) в положение, близкое к положению В(Mg). Подытоживая вышесказанное, присутствие комплексов $Al^{B(Mg)}O^{S(H)}$ и $Ni^{B(Mg)}O^{S(H)}$ приводит к значительному уменьшению энергии связи водорода 1 вследствие перераспределения валентной электронной плотности, которая обусловлена сильной релаксацией поверхностных атомов и ослаблением связей между атомами Mg и H. Как следствие, это приводит к уменьшению энергии активации процессов сорбции и десорбции.

Дополнительно была рассмотрена конфигурация системы $Mg_{32}H_{64}-MeO^{B(Mg)}$, в которой атом кислорода размещался над атомом металла (рисунок 3.18). Данная модель позволяет рассмотреть ситуацию, при которой кислород слабо взаимодействует с поверхностью MgH_2 . Из результата таблицы 3.4 видно, что данное расположение адсорбатов не является энергетически выгодным. Из результатов расчетов энергии адсорбции в системе $Mg_{32}H_{64}-AlO^{B(Mg)}$ (Таблица 3.4) видно, что энергия связи алюминия является отрицательной, а кислорода и комплекса Al-O – положительными. Атом алюминия в этом случае находится над поверхностью на расстоянии 1,529 Å. При этом формируются более длинные связи между атомами алюминия и атомами водорода 1 и 2 по сравнению со связями Ni-H и Cr-H на величину 0,119 Å и 0,033 Å соответственно. Помимо этого, атомы Al и O охвачены общим контуром изоповерхности зеленого цвета, ограничивающей область с высокой электронной плотностью, величина связи между этими атомами составляет 1,652 Å. Таким образом, при прочих равных условиях десорбция Al и комплекса Al-O требует меньших затрат энергии, чем десорбция Cr и Cr-O. На поверхности $Mg_{32}H_{64}-CrO^{B(Mg)}$ (рисунок 3.18в) наблюдается общий контур изоповерхности зеленого цвета, ограничивающей область с высокой электронной плотностью, между атомами хрома, четырьмя атомами водорода и кислородом.

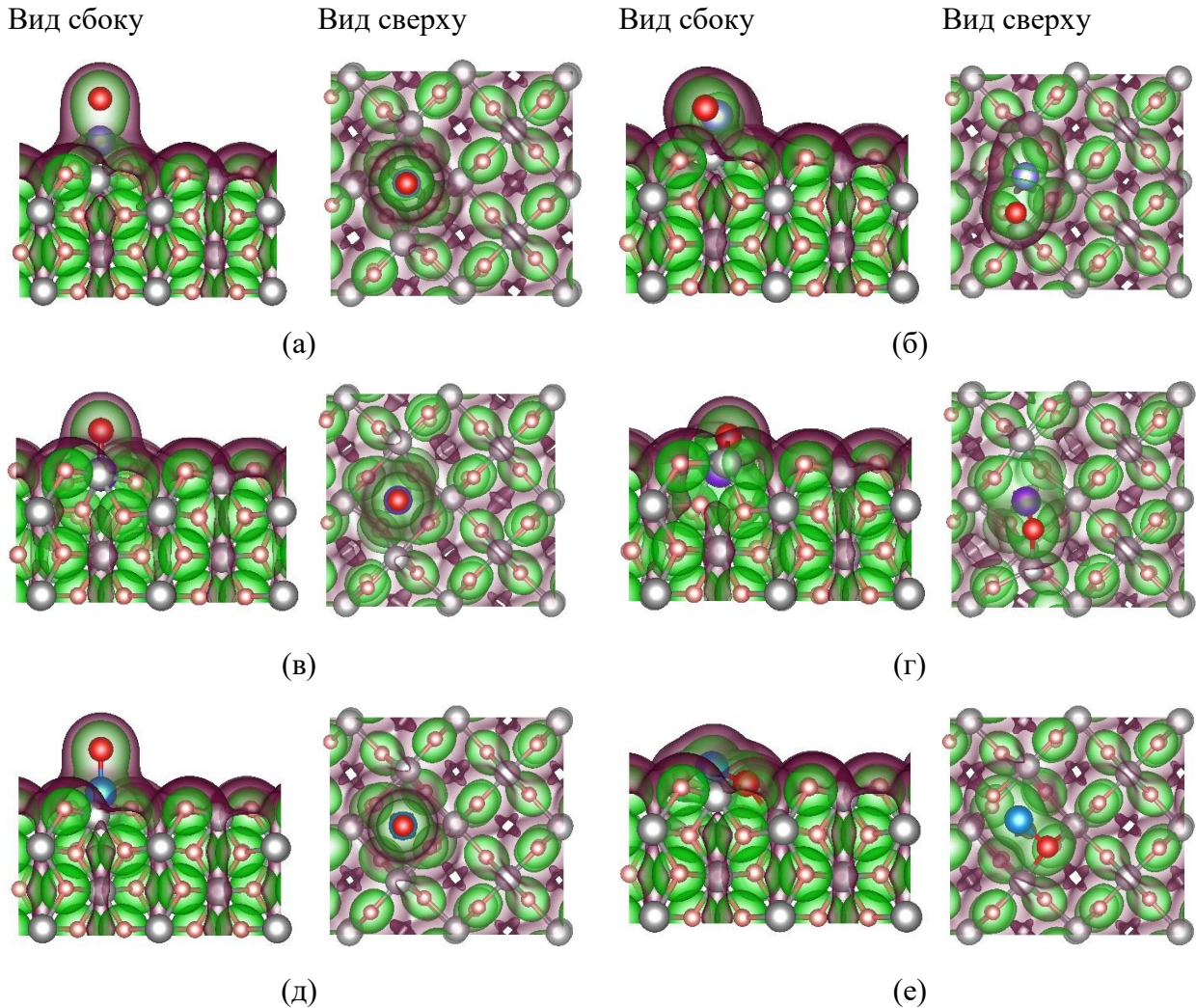


Рисунок 3.18 – Вид сбоку и сверху на распределение валентной электронной плотности систем $\text{Mg}_{32}\text{H}_{64-z}\text{-Al}^{\text{B(Mg)}}\text{O}^{\text{B(Mg)}}$ (а, б), $\text{Mg}_{32}\text{H}_{64-z}\text{-Cr}^{\text{B(Mg)}}\text{O}^{\text{B(Mg)}}$ (в, г), $\text{Mg}_{32}\text{H}_{64-z}\text{-Ni}^{\text{B(Mg)}}\text{O}^{\text{B(Mg)}}$ (д, е). На рисунках (а, в, д) параметр z равен 0, а на рисунках (б, г, е) – равен 1. Цветным изоповерхностям соответствуют плотности заряда: $0,005$ электрона/ \AA^3 (красный) и $0,02$ электрона/ \AA^3 (зеленый). Цветовая палитра обозначения атомов: Mg (серый), H (розовый), Cr (фиолетовый), Ni (голубой), Al (сиреневый), O (красный)

За счет проникновения атома хрома в первый поверхностный слой в результате релаксации наблюдается сильное смещение (приблизительно на $0,48 \text{ \AA}$) ближайших к нему атомов магния из узлов кристаллической решетки по сравнению с их расположением в чистом гидриде магния. При этом, атом хрома формирует связь с атомом кислорода длиной $1,615 \text{ \AA}$. На поверхности $\text{Mg}_{32}\text{H}_{64}\text{-NiO}^{\text{B(Mg)}}$ (таблица 3.4) как атомы кислорода и никеля по отдельности, так и комплекс Ni-O слабее связаны с поверхностью MgH_2 , чем Cr и Cr-O. Из рисунков 3.18д видно, что атом никеля не интеркалирует в поверхностные слои гидрида магния, как это было в случае $\text{Mg}_{32}\text{H}_{64}\text{-Ni}^{\text{B(Mg)}}\text{O}^{\text{S(H)}}$, а остается над поверхностью на расстоянии $0,879 \text{ \AA}$ от первого поверхностного слоя,

где взаимодействует с атомами водорода 1 и 2 и атомом кислорода, формируя общий контур изоповерхности, ограничивающей область с высокой электронной плотностью. Из результатов таблицы 3.6 видно, что в системе $\text{Mg}_{32}\text{H}_{63}\text{-CrO}^{\text{T}}$ энергия связи водорода является положительной величиной, однако меньшей на 0,53 эВ по сравнению с системой $\text{Mg}_{32}\text{H}_{63}\text{-Cr}^{\text{B(Mg)}}\text{O}^{\text{S(H)}}$. При этом, в системах $\text{Mg}_{32}\text{H}_{63}\text{-NiO}^{\text{T}}$ и $\text{Mg}_{32}\text{H}_{63}\text{-AlO}^{\text{T}}$ энергия связи всех рассматриваемых атомов водорода является отрицательной величиной. В результате релаксации (рисунок 3.18а) атом алюминия покидает положение Т и занимает положение близкое к S(H). При этом, в результате релаксации атомы как кислорода, так и алюминия располагаются над поверхностью на расстоянии 1,675 Å от нее, и формируют химические связи как друг с другом, так и с атомом водорода 2. Расположение атомов (рисунок 3.18г) по результатам релаксации напоминает положение атомов на рисунке 3.17г. В системе $\text{Mg}_{32}\text{H}_{63}\text{-NiO}^{\text{T}}$ (рисунок 3.18е) атом никеля остается над поверхностью MgH_2 и формирует химические связи с атомом кислорода, который смещается из положения Т в положение S(H), и атомом водорода 2. Таким образом, адсорбция каждого из трёх рассмотренных атомов металлов (алюминия, хрома, никеля) приводит к ослаблению связей водорода с магнием. Однако, механизм этого ослабления различается для каждого атома примеси, что объясняется различиями в распределении электронной плотности и, как следствие, в характере металл-водородных связей. Более того, в присутствии как этих адсорбированных атомов, так и кислорода на поверхности гидрида магния, наблюдаются отрицательные энергии связи водорода с поверхностью. Это указывает на высокую подвижность атомов водорода вблизи комплексов Al-O, Cr-O и Ni-O на поверхности гидрида магния.

3.3 Выводы по главе 3

Таким образом в ходе установления закономерностей влияния состояния поверхности композитов на основе гидрида магния на их взаимодействие с водородом было показано, что все разработанные композиты $\text{MgH}_2\text{-OУНТ}$, $\text{MgH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$, $\text{MgH}_2\text{-наноAl}$, $\text{MgH}_2\text{-наноNi}$ показывают лучшие водородсорбционные и десорбционные характеристики по сравнению с MgH_2 , обработанным в мельнице в тех же режимах, что и композиты. Сводные данные по характеристикам композитов представлены в таблице 3.8.

Термодесорбционная спектроскопия позволила обнаружить существенное улучшение десорбционных характеристик композита 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%. Эти результаты подтверждают эффективность использования углеродных нанотрубок в качестве модифицирующей добавки для улучшения свойств десорбции водорода из гидрида магния.

Таблица 3.8 – Сводные данные по характеристикам разработанных композитов

Материал	Энергия активации, кДж/моль		Рабочие температуры, °С
	Сорбции	Десорбции	
MgH ₂	96 ± 3	140 ± 8	350–380
MgH ₂ –ОУНТ	83 ± 3	116 ± 5	290–350
MgH ₂ –MIL-101(Cr)	54 ± 2	98 ± 3	250–290
MgH ₂ –наноAl	53 ± 2	57 ± 1	200–250
MgH ₂ –наноNi	31 ± 1	33 ± 2	150–200

При добавлении МОКС MIL-101(Cr) к MgH₂ 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 MgH₂–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 MgH₂, 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 наноAl и наноNi, является одним из ключевых факторов, ведущих к улучшению водородсорбционных и десорбционных свойств полученных композитов. По результатам эксперимента добавление наноразмерного алюминиевого порошка улучшило десорбционные характеристики MgH₂. Добавление алюминиевого порошка, полученного методом электрического взрыва проводников, позволило снизить температуру десорбции до 336 °С при скорости нагрева 6 °С/мин по сравнению с гидридом магния, температура выхода водорода которого составляла 417 °С. 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 °С. Массовое содержание водорода в композите составило 5,5 масс. %. Проведенные исследования композита MgH₂-наноNi выявили его превосходные десорбционные характеристики по сравнению с чистым гидридом магния. Максимум выхода водорода для модифицированного материала наблюдается при 127 °С, что на 290 °С ниже температуры десорбции из MgH₂. 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.

Сравнительный анализ различных модифицированных систем показывает, что MgH₂-ОУНТ характеризуется энергиями активации 83±3 и 116±5 кДж/моль в температурном диапазоне (290–350) °С. Для системы MgH₂-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 MgH₂-наноNi с энергиями активации сорбции 31±1 кДж/моль и десорбции 33±2 кДж/моль при (150–200) °С.

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 Mg₂Ni и Mg₂NiH₄, которые оказывают положительное влияние на процессы сорбции и десорбции водорода по механизму «водородного насоса» облегчая и ускоряя диффузию водорода в объем материала. Также представляет интерес сравнение достигнутых результатов с результатами других исследователей (рисунок 3.19).

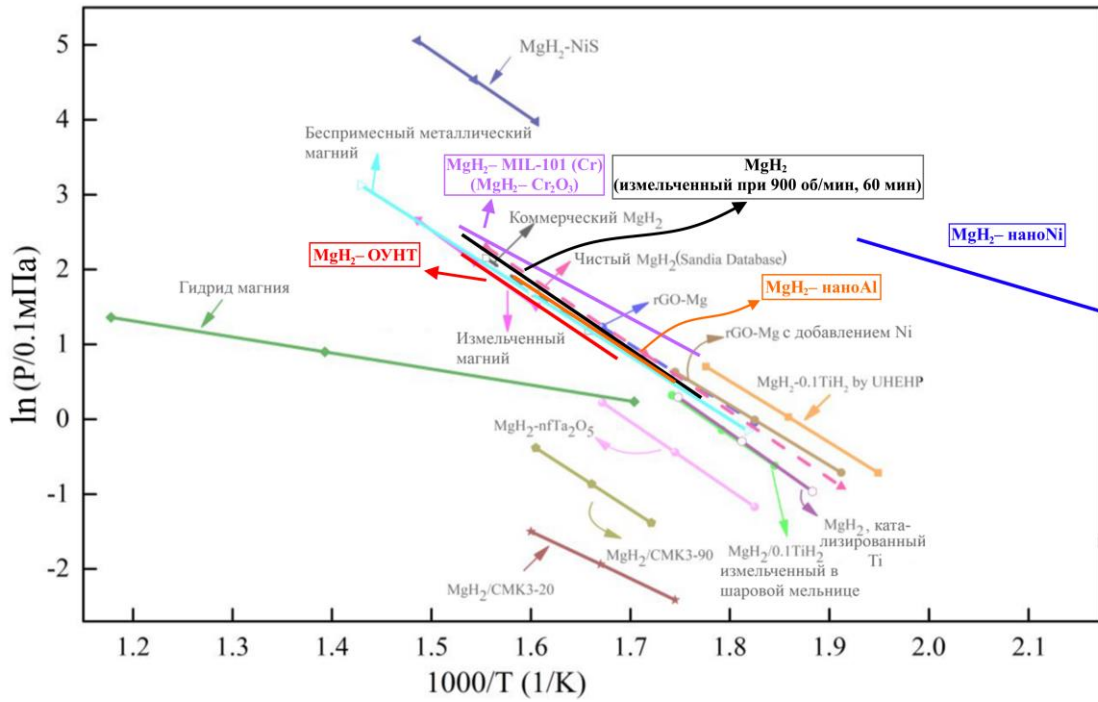


Рисунок 3.19 – Сравнение результатов для разработанных в настоящей работе композитов с результатами других исследователей [7]

Для полученных композитов наблюдается снижение энергии активации десорбции по сравнению с MgH_2 на 17% для композита $\text{MgH}_2\text{-ОУНТ}$, на 34% для $\text{MgH}_2\text{-MIL-101 (Cr)}$, на 59% для $\text{MgH}_2\text{-наноAl}$ и на 76% для $\text{MgH}_2\text{-наноNi}$. Важно отметить, что для композита $\text{MgH}_2\text{-наноNi}$ значения температур сорбции-десорбции водорода в диапазоне 100–150 °С позволяет эффективно применять разработанный композит в системах накопления энергии с использованием бросового тепла и воды как теплоносителя. Полученные данные находятся в хорошем соответствии с результатами исследований других авторов, подтверждая тенденцию улучшения десорбционных свойств гидроксида магния при модификации их поверхности различными наноразмерными добавками. При этом важно отметить, что разработанный композит $\text{MgH}_2\text{-наноNi}$ демонстрирует рекордно низкое значение энергии активации десорбции водорода среди всех композитов, разработанных другими исследователями.

Глава 4. Циклическая стабильность и эволюция фазового состава и дефектной структуры композитов на основе гидрида магния и материалов-модификаторов в процессах сорбции и десорбции водорода

Важной характеристикой металлгидридных композитов для хранения водорода является их циклическая стабильность в процессах сорбции и десорбции водорода. В первую очередь это связано с тем, что в металлгидридных материалах при их циклировании происходят процессы диспергирования и/или агломерации, накопление структурных дефектов, изменение фазового состава, возможно загрязнение в случае попадания в систему иных, кроме водорода, элементов и соединений (особенно сильное негативное влияние оказывают кислород, вода, сера, диоксид углерода). Кроме того, в случае плохо организованного тепло- и массообмена в системе хранения водорода, возможны локальные перегревы металлгидридной засыпки, что приводит к существенной деградации свойств на ранних стадиях эксплуатации такой системы. В этой связи, установление закономерностей циклических процессов сорбции и десорбции водорода для композитов, а также изучение эволюции их дефектной структуры является крайне актуальной задачей. В данной работе наряду с традиционными методами исследования был применен перспективный экспериментальный подход – позитронная аннигиляционная спектроскопия (ПАС). Позитронно-аннигиляционная спектроскопия – это широко распространённый метод исследования материалов, особенно эффективный для обнаружения дефектов низкой размерности. Данный метод занимает особое место в современном материаловедении благодаря уникальной чувствительности позитронов к атомным дефектам. Этот метод открывает новые возможности для изучения композитных материалов-накопителей водорода, позволяя получать принципиально новую информацию об эволюции их дефектной структуры в процессе поглощения и выделения водорода. Физическая сущность метода основана на тонких особенностях взаимодействия позитронов с кристаллической решеткой. При попадании в материал позитроны поразному ведут себя в бездефектных и дефектных областях кристаллической решетки – в первом случае они остаются делокализованными, во втором концентрируются в областях нарушенной структуры. Позитрон-чувствительными дефектами являются одиночные вакансии и их скопления, а также дислокации, границы раздела зерен и межфазные границы, если размер этих границ сравним с расстоянием, которое позитрон успевает пройти за время своей жизни до аннигиляции. Процесс аннигиляции позитрон-электронных пар сопровождается излучением фотонов, параметры которых (энергетический спектр, угловое распределение, временные характеристики) содержат детальную информацию об электронном окружении в месте аннигиляции. Анализ этих параметров позволяет с высокой точностью определять типы дефектов, их концентрацию и распределение в объеме материала.

4.1 Изучение циклической стабильности композитов (MgH_2 –УНТ/МОКС/наноAl/наноNi) в процессах сорбции и десорбции водорода

Циклическая стабильность композитов в процессах сорбции и десорбции водорода изучалась при температуре $350\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении водорода в реакционной камере 30 атм. На рисунке 4.1 представлены результаты циклических испытаний композитов в процессах сорбции и десорбции водорода.

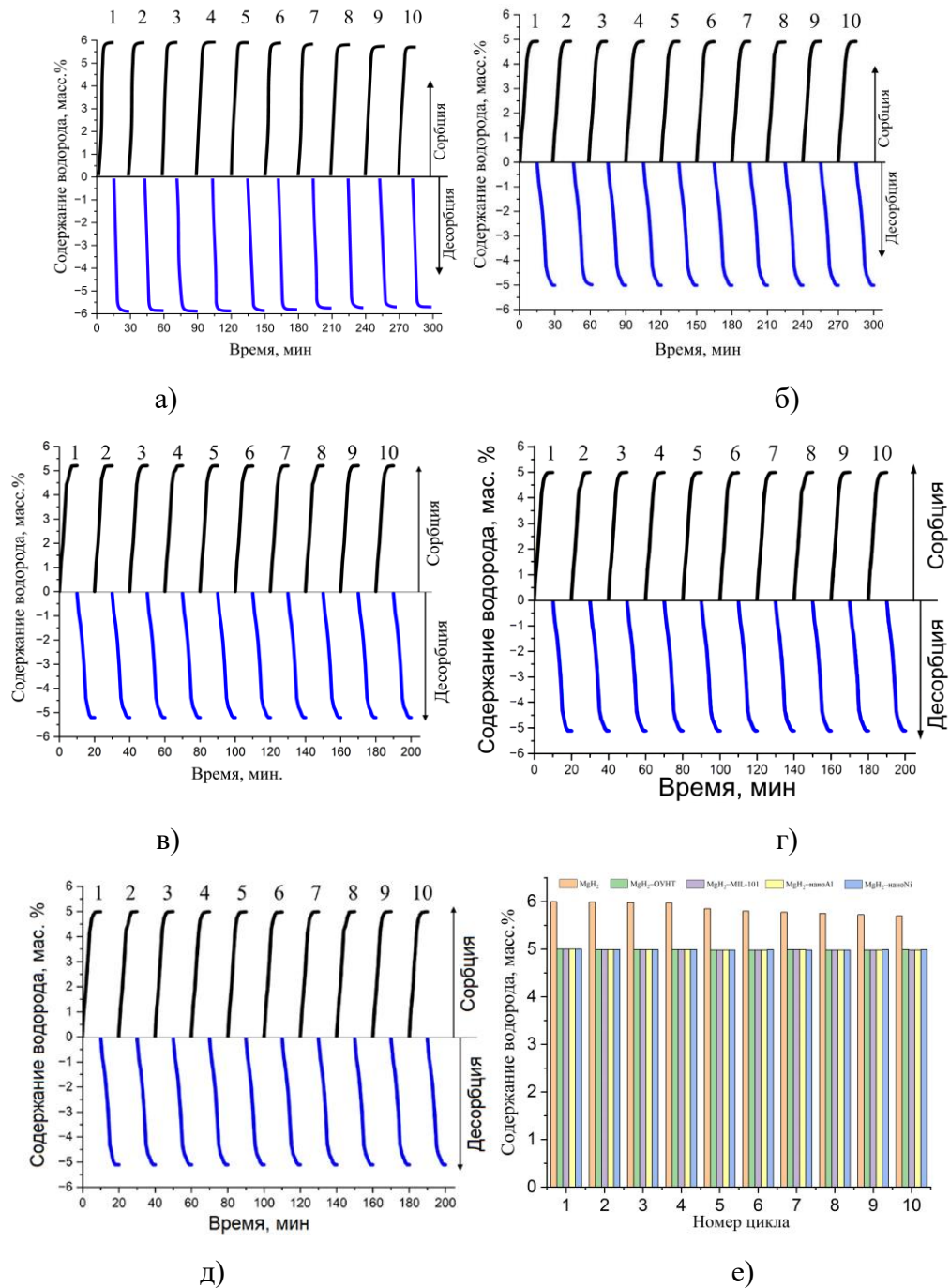


Рисунок 4.1 – Результаты циклических испытаний гидрида магния (а) и композитов MgH_2 –УНТ (б), MgH_2 –MIL-101 (в), MgH_2 –наноAl (г), MgH_2 –наноNi (д) и график зависимости максимальной емкости от количества циклов (е) в процессах сорбции и десорбции водорода

Анализ экспериментальных данных свидетельствует о принципиальном различии в циклической стабильности исследуемых материалов. В то время как чистый гидрид магния демонстрирует прогрессирующую деградацию – снижение емкости на 6% после 10 циклов сорбции-десорбции с первыми признаками ухудшения характеристик уже на 5 цикле, все изученные композитные материалы сохраняют исходную емкость по водороду. 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 4.2).

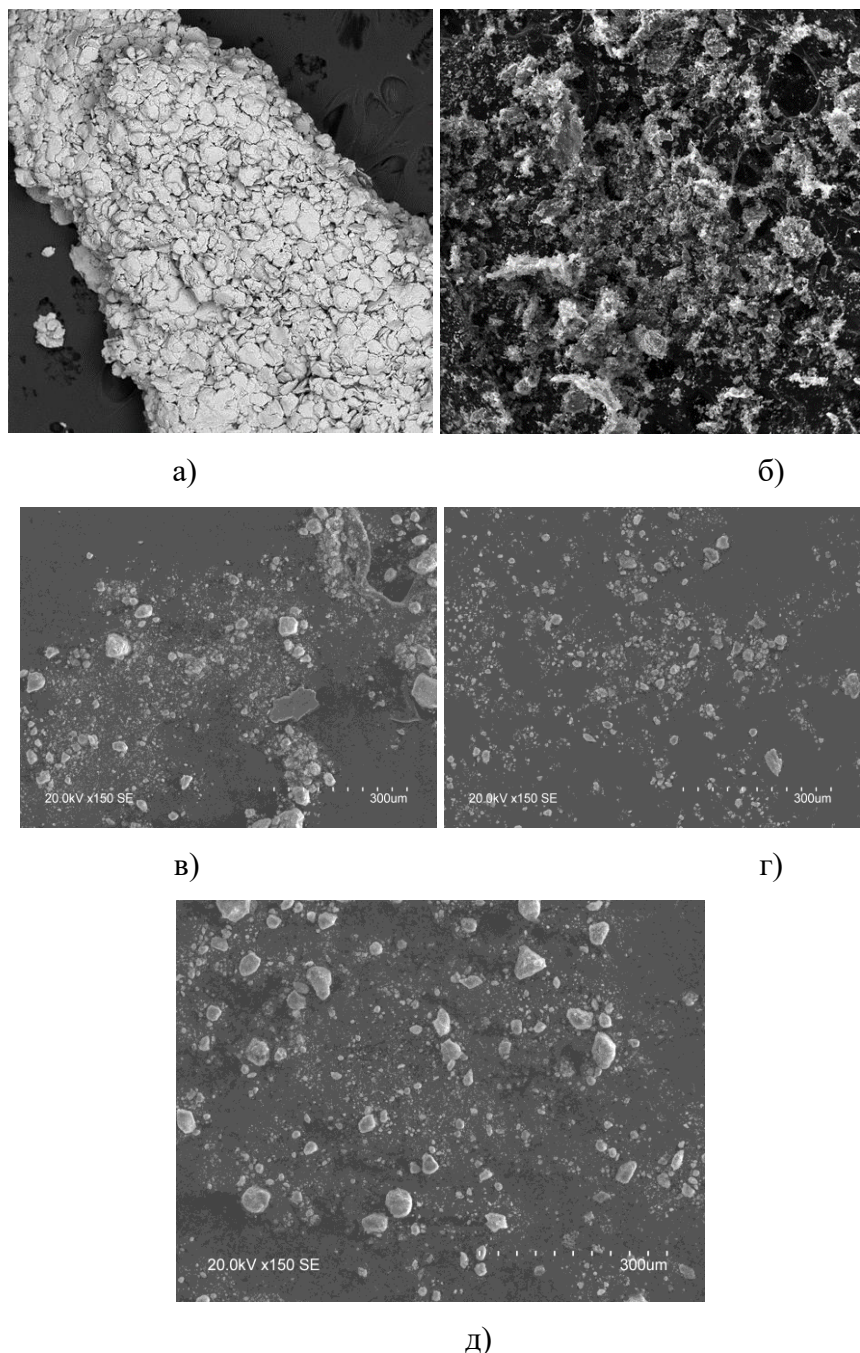


Рисунок 4.2. – Морфология гидрида магния (а) и композитов $\text{MgH}_2\text{-OУНТ}$ (б), $\text{MgH}_2\text{-MIL-101}$ (в), $\text{MgH}_2\text{-наноAl}$ (г), $\text{MgH}_2\text{-наноNi}$ (д) после 10 циклов сорбции и десорбции водорода

Исходя из анализа морфологии гидрида магния и композитов после 10 циклов процессов сорбции и десорбции водорода можно утверждать, что углеродные нанотрубки и наноразмерные кластеры атомов добавок (хром, алюминий, никель), распределённые на поверхности частиц гидрида магния и внедрённые в нее, ингибируют агломерацию частиц композитов в процессе циклических испытаний, в то время как для MgH_2 наблюдается сильная агломерация частиц. Подобный эффект ингибирования агломерации частиц гидрида магния для композитов наблюдался ранее другими исследователями [240-241]. На данном этапе исследования проведено 10 циклов сорбции и десорбции водорода для исходного гидрида магния и для каждого композита, что оказалось достаточным для выявления роли структуры типа «ядро-оболочка» в ингибировании процессов агломерации металлгидридных частиц. Это различие подчеркивает ключевое преимущество композитных систем, заключающееся в их структурной устойчивости при многократных циклах гидрирования/дегидрирования.

4.2. Эволюция дефектной структуры гидрида магния и композитов на его основе в процессах сорбции и десорбции водорода

На основе теоретических и экспериментальных исследований, анализа большого объема литературных данных, а также за счет применения методов ПАС разработано описание механизмов влияния материалов-добавок на водородные свойства гидрида магния при их совместном измельчении в шаровой планетарной мельнице. Проведение *in situ* анализа и контроль дефектной структуры материалов при термических и водородных воздействиях выполнялся с использованием специализированного комплекса ПАС, который объединяет несколько ключевых компонентов, включая управляемый газовый реактор, спектрометрические модули и реакционную камеру. Структурная схема комплекса представлена на рисунке 4.3.

Методика позитронной аннигиляционной спектроскопии основывается на точном анализе импульсного распределения аннигиляции позитронов. Ключевым параметром является измерение энергетического сдвига относительно номинальной величины 0,511 МэВ, возникающего при аннигиляции позитрон-электронных пар. Для детального исследования высокоимпульсную компоненту спектров применяется метод совпадений, существенно повышающий разрешающую способность измерений. Физической основой данного подхода является зависимость энергетического спектра аннигиляционных фотонов от импульса электронов, участвующих в процессе. В области дефектов кристаллической решетки, где локализуются позитроны, электронная плотность и распределение импульсов имеют характерные особенности. Метод совпадений позволяет выделить эти тонкие различия, что обеспечивает возможность идентификации химического окружения в местах аннигиляции, типов атомных дефектов и позволяет произвести анализ электронной структуры материала. В

частности, спектроскопия доплеровского уширения аннигиляционной линии является распространённым способом обнаружения различных дефектов в материалах, как конструкционных, так и функциональных. Его применение позволяет проводить изучение малых включений в материалах, что делает его незаменимым инструментом для анализа гидридообразующих материалов водородной и ядерной энергетики.

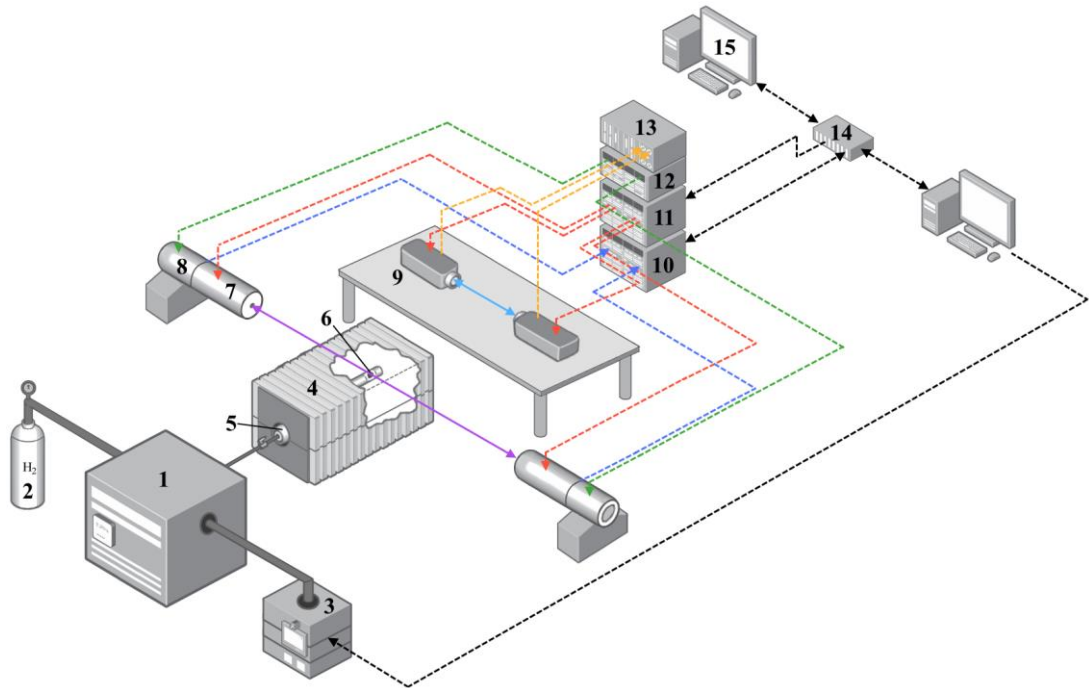


Рисунок 4.3 – Структурная схема комплекса *in situ* контроля и анализа дефектной структуры материалов методами ПАС при термических и водородных воздействиях: 1 – управляемый газовый реактор; 2 – баллон с водородом; 3 – вакуумный насос; 4 – высокотемпературная печь; 5 – камера; 6 – образец; 7 – полупроводниковый детектор (ППД); 8 – предусилитель для ППД; 9 – сцинтилляционный детектор; 10 – модуль доплеровского уширения аннигиляционных линий; 11 – модуль временного распределения аннигиляции позитронов; 12 – питание предусилителей; 13 – высоковольтный блок питания; 14 – сетевой коммутатор; 15 – персональный компьютер

Для получения источника позитронов для *in situ* анализа композитов использовалась специально подготовленная медная фольга массой $(6,0 \pm 0,5)$ мг. Подготовка образца включала последовательную обработку 50% водным раствором азотной кислоты (травление) с последующим вакуумным отжигом при $820\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов. Облучение фольги осуществлялась в исследовательском ядерном реакторе ИРТ-Т ТПУ с использованием сухого вертикального канала ВЭК-6 в течение (25 ± 5) минут. После облучения образец выдерживали вне нейтронного поля в течение (20 ± 1) часа для завершения распада короткоживущего изотопа ^{66}Cu . В результате этой процедуры активность долгоживущего изотопа ^{64}Cu достигала 60 ± 5 МБк, что оптимально для проведения последующих экспериментов по позитронной аннигиляционной

спектроскопии. Для данного оборудования и источников разработана специализированная методика, включающая последовательное проведение *in situ* анализов дефектной структуры материалов. Данная методика позволяет эффективно идентифицировать различные типы дефектов, а также исследовать их эволюцию при термических и водородных воздействиях. Каждый этап методики направлен на детализированное исследование дефектной структуры с использованием различных аналитических подходов и инструментальных средств, что обеспечивает комплексный подход к анализу.

На рисунке 4.4 представлены спектры ПАС, полученные методом доплеровского уширения аннигиляционных линий (ДУАЛ) для гидрида магния и композитов на его основе при выдержке в вакууме при комнатной температуре. Задача этого этапа заключается в установлении базовой линии изменений, обусловленных только активностью источника позитронов. Измерения выполняются с высоким энергетическим разрешением, и данные этого этапа служат референсными для всех последующих измерений, исключая влияние изменений активности источника на результаты. Это позволяет создать необходимую основу для анализа изменений, происходящих в материале под воздействием внешних факторов.

Анализ поведения аннигиляционных спектров в зависимости от времени для чистого MgH_2 и композитов на его основе позволил выявить общие закономерности. Во всех исследуемых образцах наблюдалось постепенное уменьшение количества отсчетов, обусловленное особенностями применяемого источника позитронов на основе изотопа ^{64}Si с периодом полураспада 12,7 часов. Данный эффект, подробно описанный в работах [242-244], связан с изменением активности источника в ходе эксперимента. Параллельно с уменьшением числа отсчетов отмечалось прогрессирующее сужение спектральных линий, уменьшение полуширины на полувысоте и снижение уровня фонового излучения. Эти изменения объясняются процессами стабилизации загрузки детектора по мере снижения активности источника. Важно подчеркнуть, что наблюдаемые временные изменения спектральных характеристик носят исключительно инструментальный характер и не связаны с какими-либо структурными преобразованиями в исследуемых материалах.

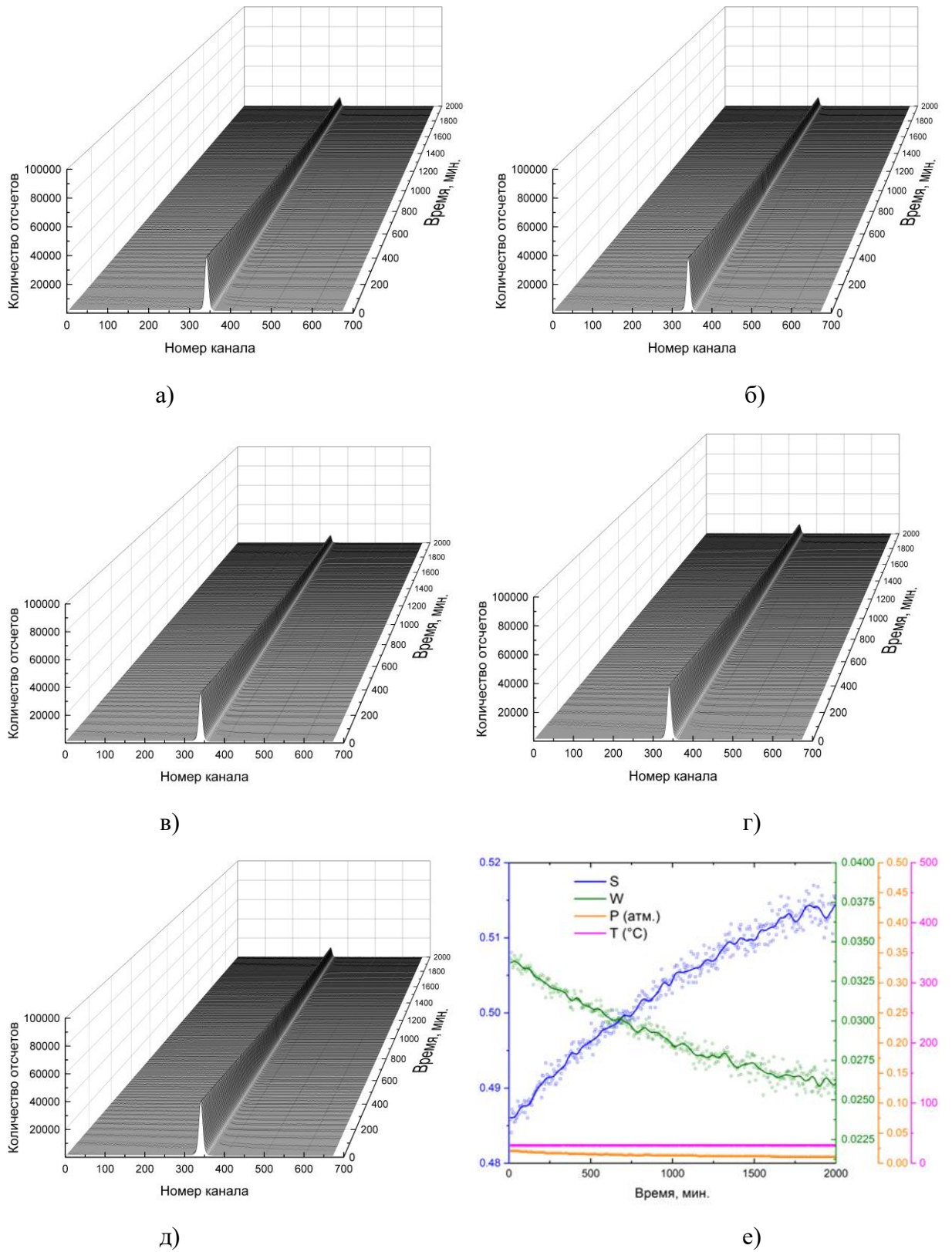


Рисунок 4.4 – Спектры *in situ* ДУАЛ гидрида магния (а) и композитов MgH_2 –ОУНТ (б), MgH_2 –MIL-101 (в), MgH_2 –наноAl (г), MgH_2 –наноNi (д) и типичная зависимость S и W параметров ПАС (е) при выдержке в вакууме при комнатной температуре

Согласно приведенной на рисунке 4.4е зависимости параметров аннигиляции, выдержка всех изучаемых материалов в вакууме при комнатной температуре сопровождается монотонным возрастанием S параметра и соответствующим снижением W параметра. Данная зависимость обусловлена стабилизацией загрузки детектора и изменением эффективности регистрации со временем. В этой связи, в дальнейшем проводилась нормировка параметров S и W на их исходные значения S_0 и W_0 , полученные в этом эксперименте, и строились зависимости S/S_0 и W/W_0 .

На рисунке 4.5 представлены спектры ДУАЛ в процессе нагрева в вакууме гидрида магния и композитов на его основе. Этот этап направлен на изучение изменений дефектной структуры, обусловленных температурными воздействиями. Измерения выполняются с параметрами, аналогичными предыдущим этапам, с достаточной статистикой для выявления термически индуцированных изменений в структуре материала, таких как образование новых дефектов или модификация существующих. Полученные данные используются для построения модели эволюции дефектной структуры при температурном воздействии. Кроме того, на этом этапе изучается изменение дефектной структуры материала с водородом, а также оценивается влияние термического воздействия на дефекты, образовавшиеся в процессах сорбции и десорбции водорода. Данный этап позволяет исследовать эволюцию дефектной структуры при повышении температуры, а также оценить взаимодействие водорода с дефектами, возникшими при термическом воздействии.

Нагрев гидрида магния в вакууме вызывает заметное уширение доплеровских линий аннигиляции (ДУАЛ), что свидетельствует об активации дефектообразующих процессов, связанных с температурным воздействием. Последующее охлаждение образца приводит к частичному восстановлению спектральных характеристик – наблюдается незначительное уменьшение полуширины на полувывоте, обусловленное процессами релаксации кристаллической решетки и отжигом термически генерированных вакансий. При исследовании композитных материалов выявлены более сложные изменения формы аннигиляционных линий. Наличие специфических областей локальных изменений связано с разложением фаз гидридов магния и перераспределением наноразмерных добавок.

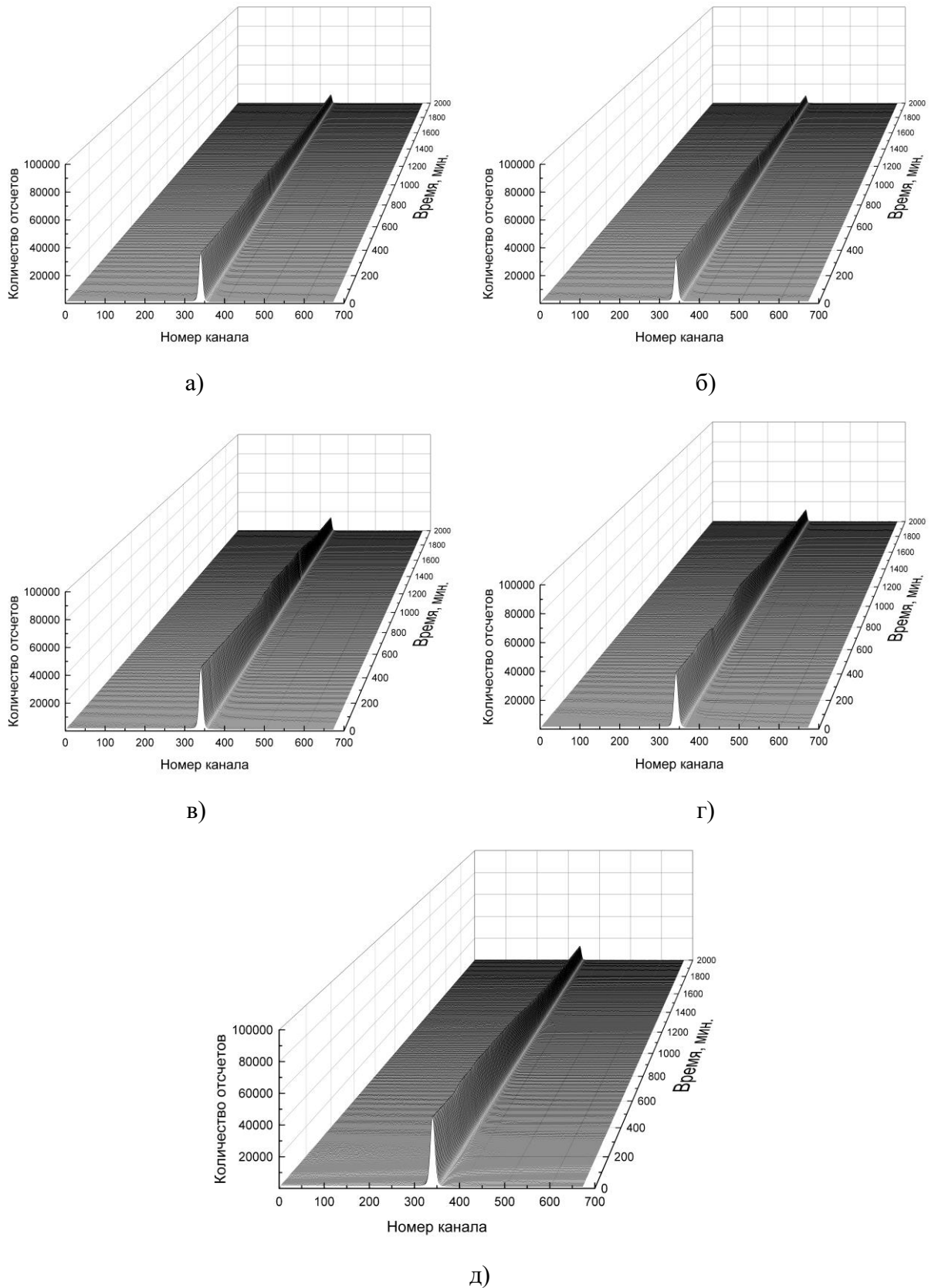


Рисунок 4.5 – Спектры *in situ* ДУАЛ гидрида магния (а) и композитов MgH₂-ОУНТ (б), MgH₂-MIL-101 (в), MgH₂-наноAl (г), MgH₂-наноNi (д) при нагреве в вакууме

На рисунке 4.6 представлены спектры ДУАЛ в процессе нагрева в среде водорода при давлении 30 атмосфер гидрида магния и композитов на его основе (после предварительного дегидрирования). Этот этап позволяет исследовать изменения дефектной структуры материала под комбинированным воздействием водорода и температуры, что позволяет выявить специфические водородные дефекты, такие как водород-вакансионные комплексы. Измерения проводятся с высоким разрешением и достаточной статистикой, что позволяет оценить влияние водорода на дефектную структуру и взаимодействие водорода с материалом при высоких температурах. Полученные результаты помогают в определении механизмов взаимодействия водорода с материалом в широком температурном диапазоне.

Спектры *in situ* ДУАЛ для магния и композитов в условиях выдержки при 30 атмосферах водорода проявляет более сложную форму по сравнению с другими паттернами и включает несколько дополнительных стадий. Анализируя их в сочетании с графиками давления для соответствующих измерений (рисунок 4.7), можно отметить, что количество отчетов увеличивается в процессе десорбции водорода и уменьшается во время сорбции. Это указывает на то, что форма аннигиляционной линии тесно связана с фазовыми превращениями в системе магний-водород и физико-химическими процессами, происходящими в процессах сорбции и десорбции водорода. Анализ спектров *in situ* ДУАЛ осуществляется путем оценки аннигиляционных параметров (S и W) для отдельного спектра во время проведения сорбции или десорбции водорода с фиксацией изменений температуры и давления. Такое представление позволяет достаточно полно характеризовать кинетику процессов и структурных особенностей для синтезированных композитов.

Описанная методика представляет собой уникальный подход к анализу дефектной структуры материалов с использованием позитронной аннигиляционной спектроскопии. Она позволяет не только полноценно идентифицировать и характеризовать различные типы дефектов, но и отслеживать их эволюцию под воздействием термических и водородных воздействий. В отличие от существующих методов, данная методика обеспечивает комплексный и последовательный анализ дефектной структуры на разных этапах воздействия, что позволяет глубже понять механизмы взаимодействия дефектов с внешними факторами, такими как температура и водородная среда. Этот подход не имеет аналогов в текущей практике и обладает значительным потенциалом для применения в анализе материалов, используемых в водородной и ядерной энергетике. В особенности методика может быть использована для новых композитов для определения механизмов их взаимодействия с водородом.

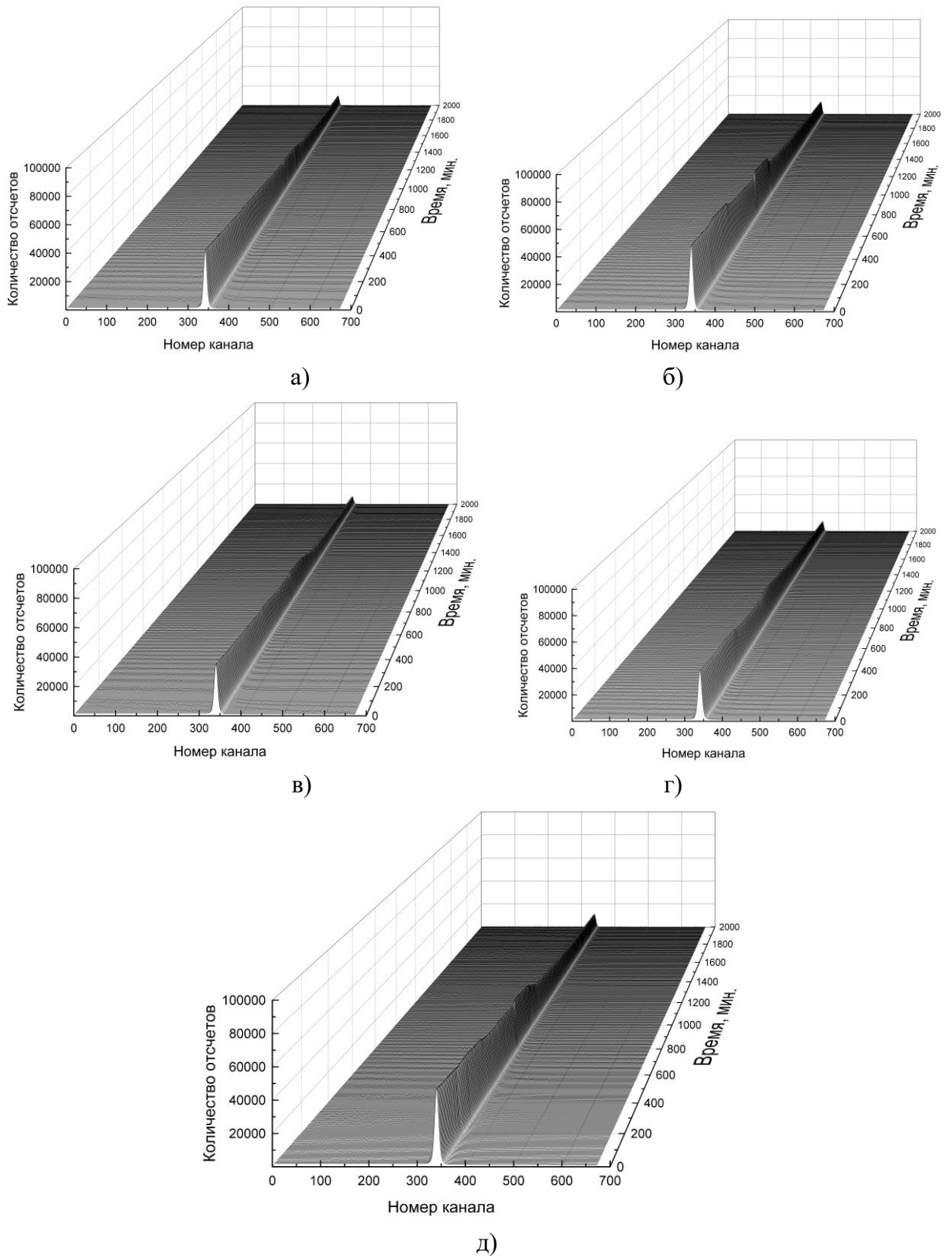


Рисунок 4.6 – Спектры *in situ* ДУАЛ гидрида магния (а) и композитов $\text{MgH}_2\text{-OyHT}$ (б), $\text{MgH}_2\text{-MIL-101}$ (в), $\text{MgH}_2\text{-наноAl}$ (г), $\text{MgH}_2\text{-наноNi}$ (д) при нагреве в среде водорода при давлении 30 атмосфер (все материалы после предварительного дегидрирования)

На рисунке 4.7 представлены нормированные графики зависимости S/S_0 и W/W_0 параметров ПАС, а также графики зависимости давления и температуры от продолжительности экспериментов по десорбции и сорбции водорода для композитов на основе гидрида магния. При изучении эволюции дефектной структуры гидрида магния и композитов на его основе в процессе десорбции водорода проводился ступенчатый нагрев образцов композитов со скоростью $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температур 230, 330, 375 и $425\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержка при указанных температурах в течение 180 минут. Затем осуществлялось плавное охлаждение образцов до комнатной температуры с непрерывной регистрацией температурных показателей, давления в камере и аннигиляционных гамма-квантов. Спектральный анализ излучения проводился с вычислением параметров S и W , которые несут взаимодополняющую информацию о состоянии материала. Параметр W , отражающий долю аннигиляций с высокоимпульсными электронами, демонстрирует выраженную зависимость от типа дефектов кристаллической решетки. Вблизи вакансий, где преобладает аннигиляция с валентными электронами, наблюдается характерное уменьшение значения параметра W и увеличение параметра S . Изменение параметра S несет информацию об аннигиляции позитронов с низкоимпульсными электронами. В металлических системах эту роль играют преимущественно электроны проводимости. Изменение данных параметров аннигиляции особенно информативны для анализа зонной структуры и характера химических связей в дефектных областях. В этой связи, анализируя изменения S и W параметров ПАС возможно определять механизмы формирования дефектов в различных процессах (нагрев, быстрое охлаждение, радиационное воздействие, коррозия, наводороживание) и их взаимодействие с примесными атомами (водород, гелий, кислород, азот). В ходе проведения эксперимента по нагреву в условиях динамического вакуума исходного гидрида магния наблюдался интенсивный рост давления водорода в камере при температурах выше $350\text{ }^\circ\text{C}$, связанный с диссоциацией фаз гидридов, диффузией водорода к поверхности и его десорбцией в вакуум. Не наблюдалось никаких других максимумов десорбции водорода и асимметрии основного максимума. 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) [245]. Нагрев в среде водорода при начальном давлении 30 атмосфер порошка магния (после дегидрирования MgH_2) по тому же профилю что и при дегидрировании сопровождается существенными изменениями термодинамических свойств и параметров ПАС.

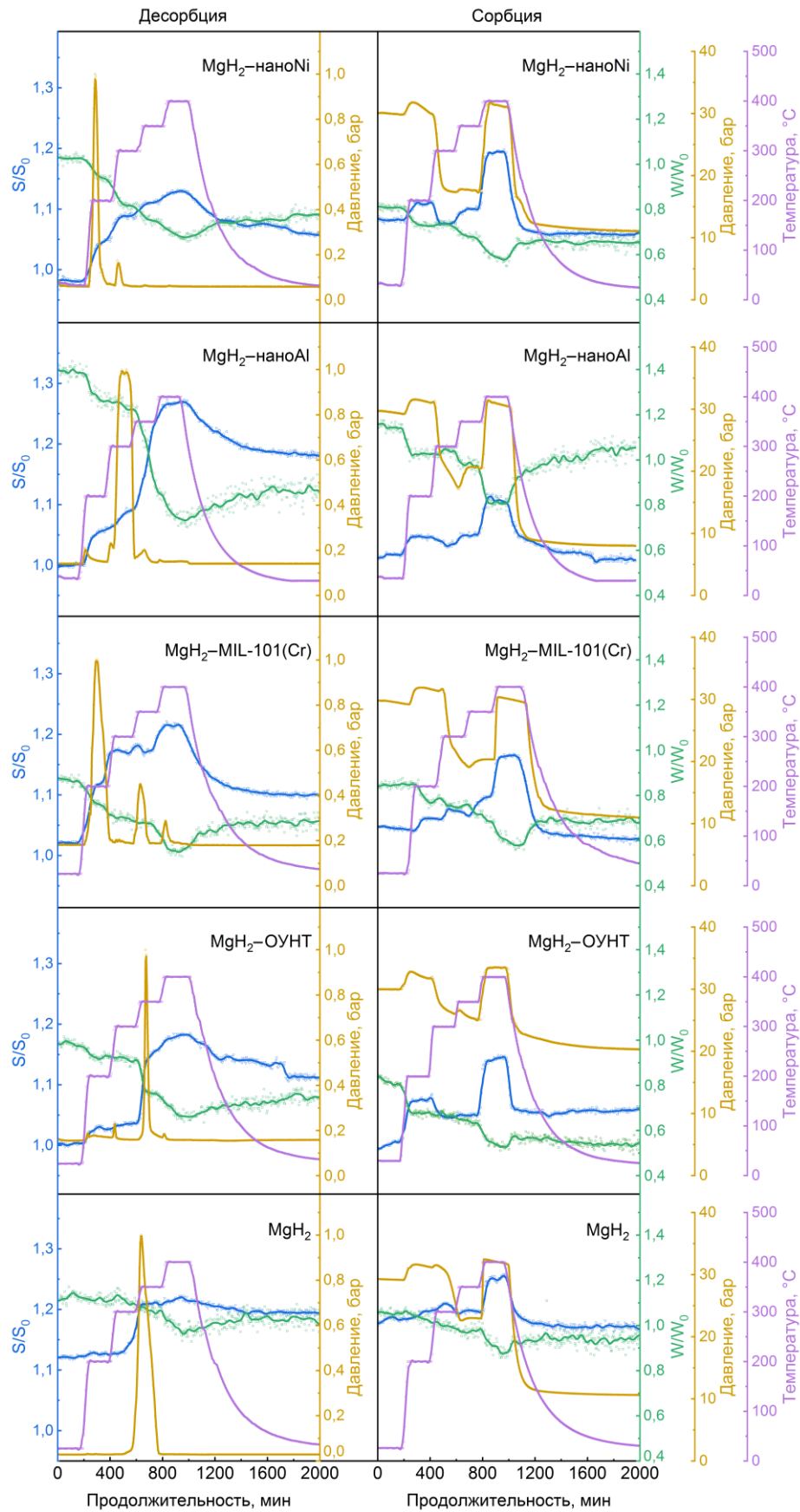


Рисунок 4.7 – Графики зависимости S/S_0 и W/W_0 параметров позитронной аннигиляции и давления с температурой от продолжительности эксперимента для композитов (MgH_2 -УНТ/МОКС/ наноAl/наноNi) в процессах сорбции и десорбции водорода

Экспериментальные данные демонстрируют сложную взаимосвязь между параметрами позитронной аннигиляции и процессами гидрирования магния. На начальном этапе при комнатной температуре и давлении водорода 30 атмосфер параметры S и W остаются неизменными, что указывает на отсутствие существенных изменений в дефектной структуре материала. При нагреве до 340 °С давление в камере повышается до 33 атмосфер и наблюдается характерное увеличение S -параметра и уменьшение W -параметра, что, при отсутствии поглощения водорода, можно объяснить образованием термических вакансий в кристаллической решетке магния. Процесс сорбции водорода при дальнейшем нагреве проявляет двухстадийный характер. На первой стадии, соответствующей растворению водорода в магнии, фиксируется рост S -параметра при одновременном снижении W -параметра, что свидетельствует о накоплении водород-индуцированных дефектов. Переход ко второй стадии, связанной с образованием гидридной фазы после превышения предела растворимости водорода, сопровождается уменьшением S -параметра при продолжающемся снижении W -параметра. Выдержка при 400 °С приводит к заметному увеличению S -параметра, отражающему процессы интенсивной диффузии водорода в объем материала и накопления дефектов при стабилизированном давлении в камере. На заключительном этапе нагрева до 450 °С наблюдается резкое изменение параметров: первоначальный скачок давления с последующим падением до 10 атмосфер сопровождается резким ростом S -параметра с последующим его снижением и увеличением W -параметра. Эти изменения соответствуют основному фазовому превращению магния в гидрид, сопровождающемуся существенной перестройкой кристаллической структуры и изменением электронных характеристик материала.

В случае композита MgH_2 -ОУНТ нагрев в вакууме сопровождается низкотемпературной десорбцией водорода при температурах ниже диссоциации гидридов. 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, выявленный механизм схематично представлен на рисунке 4.8. Дальнейший рост температуры приводит к десорбции водорода из композита MgH_2 -ОУНТ в результате диссоциации фаз гидрида магния и, соответственно, сопровождается ростом S параметра и плавным снижением W параметра. Стоит отметить, что для композита MgH_2 -ОУНТ характерно наличие еще одного высокотемпературного максимума десорбции водорода при температурах выше температуры диссоциации гидридных фаз, что свидетельствует о наличии в композите водород-ассоциированных дефектов с высокой энергией связи (нанокластеры и границы зерен [246]).

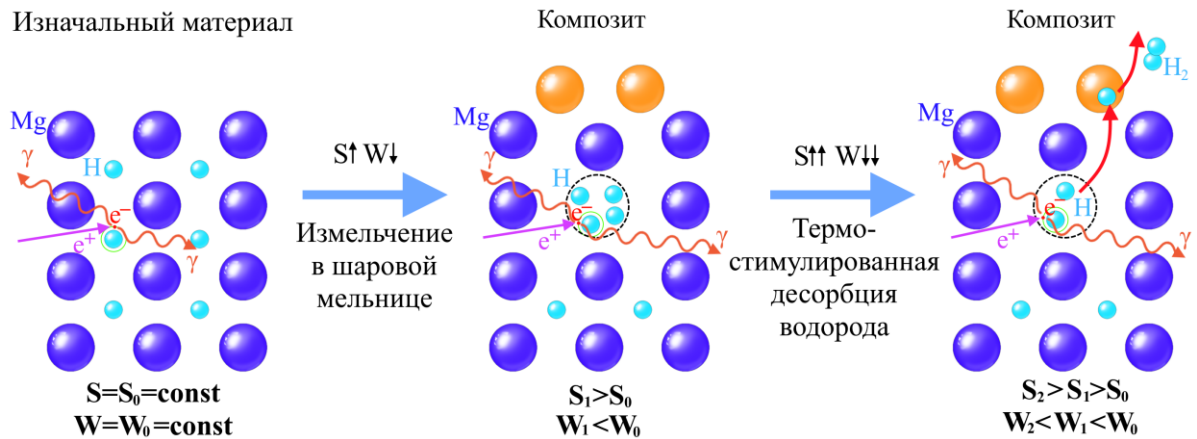


Рисунок 4.8 – Схема определения механизма низкотемпературной десорбции водорода из композитов на основе гидроксида магния с наноразмерными добавками методами позитронной аннигиляционной спектроскопии

Анализируя поведение композита $\text{MgH}_2\text{-ОУНТ}$ в процессе его газофазного наводороживания (после дегидрирования) при начальном давлении 30 атмосфер и ступенчатом нагреве выявил несколько характерных участков, отражающих различные стадии взаимодействия композитной системы с водородом. На начальном этапе напуск водорода при комнатной температуре не вызывает существенных изменений параметров аннигиляции – наблюдаемые незначительные колебания S и W параметров преимущественно связаны с естественным снижением активности позитронного источника. При нагреве до 230 °С и соответствующем повышении давления до 32 атмосфер отмечается выраженное изменение аннигиляционных характеристик: параметр S демонстрирует устойчивый рост, тогда как W -параметр последовательно снижается. Такое поведение, не сопровождающееся поглощением водорода, указывает на преобладание процессов аннигиляции в дефектах вакансионного типа. Эти структурные изменения предшествуют процессу активного поглощения водорода композитом, наблюдаемого при нагреве до 330 °С. На данном участке фиксируется рост параметра W и падение параметра S . Процесс поглощения водорода композитом $\text{MgH}_2\text{-ОУНТ}$ характеризуется более интенсивным снижением давления водорода в реакционной камере по сравнению с Mg , а также более интенсивным изменением параметров ПАС, что говорит об улучшенной кинетике процесса сорбции водорода композитом $\text{MgH}_2\text{-ОУНТ}$. На этом этапе происходит сначала растворение водорода в магнии, а затем, после превышения предела растворимости, фазовое превращение с образованием гидридов. Дальнейшая выдержка и повышение температуры до 375 °С приводит к небольшому росту давления за счет повышения температуры, при этом сорбция водорода продолжается, что отражается на изменениях аннигиляционных параметров – уменьшение параметра W и увеличение S .

Это связано с быстрой диффузией водорода в объем частиц композита и накоплением водород-индуцированных дефектов. Повышение температуры в камере до 425 °С приводит к увеличению давления водорода за счет десорбции водорода из композита. В этом временном интервале происходит как интенсивное накопление термически активированных дефектов, так и водород-индуцированных дефектов кристаллической решетки. Параллельно развивается процесс термического разложения гидридных фаз, сопровождающийся активным выделением водорода. Эти взаимосвязанные явления находят четкое отражение в резком возрастании S-параметра. Переход электронной структуры от гидрида магния, являющегося диэлектриком, к металлическому магнию также оказывает влияние на параметры аннигиляции во время повышения температуры в камере до 425 °С. Выдержка при данной температуре не оказывает влияния на параметры S и W. На последующих стадиях сорбции водорода наблюдается особенно резкое снижение параметра S, непосредственно связанное со структурно-фазовыми изменениями в материале. В процессе охлаждения системы, сопровождающегося падением давления водорода до 20 атмосфер, происходит фазовый переход магния в гидрид. Этот переход сопровождается комплексной перестройкой кристаллической решетки, изменением характера химических связей и существенной модификацией электронной структуры материала.

Глубокое понимание вклада механизма дефектной структуры в улучшение характеристик взаимодействия водорода с гидридом магния при формировании композитов MgH₂-ОУНТ, MgH₂-MIL-101, MgH₂-наноAl, MgH₂-наноNi возможно при анализе изменения R параметра ПАС в процессах сорбции и десорбции водорода. Параметр W более чувствителен к химическому окружению мест аннигиляции, чем параметр S, так как островные электроны с высоким импульсом преимущественно вносят вклад в области значительных отклонений энергии от энергии аннигиляции 511 кэВ. Оба параметра S и W чувствительны к концентрации и типу дефектов. Чтобы определить концентрацию дефектов, необходимо предположить их тип, а также их параметры S_d и W_d. Параметр R, зависящий только от типа дефекта, но не от его концентрации, определяется следующим образом: $R = |S - S_b| / |S_d - S_b| = |W - W_b| / |W_d - W_b|$, S_b и W_b – это параметры ПАС для объема материала. По этому уравнению также строится график зависимости S=f(W): $S - S_b = R(W - W_b)$, где R – наклон линии.

Такие графики изменения R параметра широко используются для идентификации дефектов, поскольку прямая линия на графике указывает на доминирующие центры аннигиляции, а отклонения от неё свидетельствуют о захвате позитронов в различных ловушках. В случае *in situ* ДУАЛ зависимости S=f(W) слишком перегружены большим количеством экспериментальных точек, что затрудняет анализ всей серии данных по аннигиляции позитронов в магнии и

композитах на его основе. Вместо этого целесообразнее провести численный расчёт по формуле выше и сравнить численные значения после нормировки.

На рисунке 4.9 представлен график зависимости R параметра ПАС от продолжительности экспериментов по десорбции и сорбции водорода для композитов на основе гидрида магния.

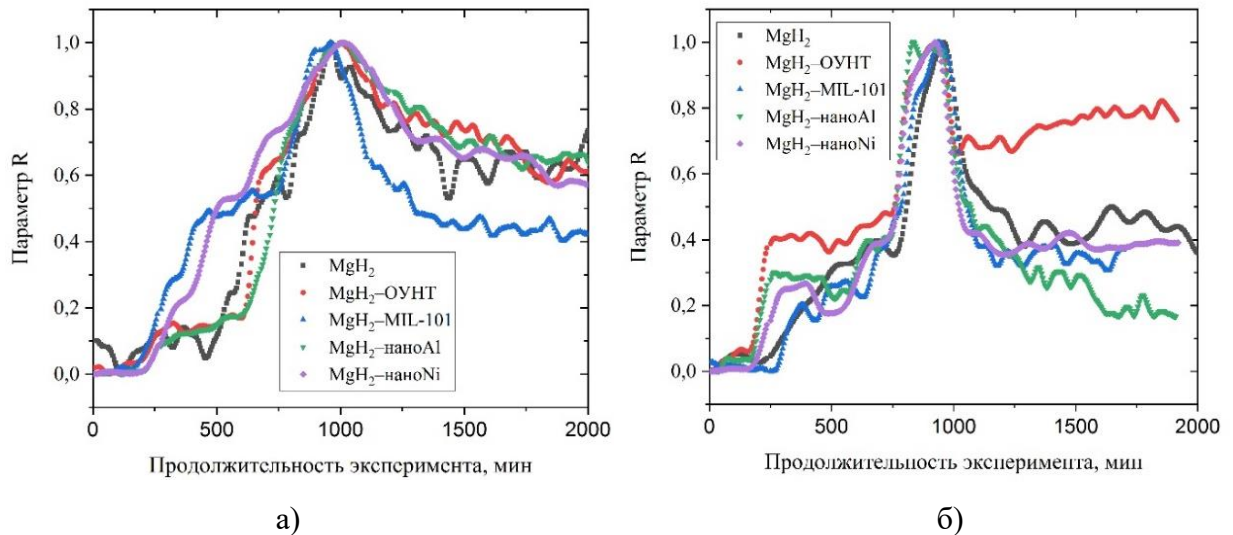


Рисунок 4.9 – График зависимости R параметра ПАС от продолжительности экспериментов по десорбции (а) и сорбции (б) водорода для гидрида магния и композитов на его основе

Анализируя изменение R параметра ПАС в процессе сорбции и десорбции водорода композитами можно сделать вывод, что при модификации поверхности частиц гидрида магния одностенными углеродными нанотрубками, главный эффект достигается за счет возникновения очагов дефектов в результате совместного измельчения MgH_2 с ОУНТ и внедрению нанотрубок в гидрид магния. Это хорошо видно на графиках изменения R параметра ПАС в процессах сорбции и десорбции водорода композитами. Для композита MgH_2 -ОУНТ изменение R параметра происходит наиболее выражено, особенно при низких температурах, при которых происходит распад связанных дефектов с водородом и его десорбция.

Дефекты, возникающие при совместном измельчении MgH_2 с углеродными нанотрубками, выполняют роль дополнительных центров нуклеации, ускоряя кинетику реакций поглощения/выделения водорода. Кроме того, как было показано выше, добавление ОУНТ способствует ингибированию процесса агломерации частиц при многократных циклах сорбции/десорбции водорода и приводит к появлению низкотемпературных максимумов выхода водорода за счет распада дефектов, связанных с водородом.

Механическое измельчение композита MgH_2 с МОКС MIL-101(Cr) вызывает разрушение кристаллической структуры каркасного материала с последующим образованием и осаждением наночастиц Cr/Cr₂O₃ на поверхности частиц гидрида магния. В результате формируется характерная структура «ядро-оболочка», где активные компоненты хромсодержащих фаз

равномерно распределены по поверхности основного материала. Эти нанокластеры $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ выполняют несколько ключевых функций в процессе гидрирования/дегидрирования, выступая в качестве центров зарождения гидридной/металлической фазы и оказывая каталитический эффект, существенно снижая энергию активации диссоциации/рекомбинации водорода на поверхности частиц композита, облегчая проникновение атомарного водорода в объем частиц магния при сорбции и способствуя эффективной диффузии атомов водорода к поверхности при десорбции. Каталитический эффект, заключающийся в перераспределении электронной плотности в гидриде магния при наличии на его поверхности частиц хрома и кислорода и ослабление связи водорода с магнием [4], в данном случае обладает более выраженным воздействием на энергию активации и температуру десорбции, по сравнению с формированием дефектной структуры за счет добавления ОУНТ. Стоит отметить, что для композита $\text{MgH}_2\text{-MIL-101 (Cr)}$ формируется наименее выраженная дефектная структура, что связано с более «мягким» осаждением частиц хрома и кислорода из МОКС как «носителя», что хорошо видно на графиках изменения R параметра ПАС в процессах сорбции и десорбции.

Кроме того, композит $\text{MgH}_2\text{-MIL-101 (Cr)}$ характеризуется наличием максимумов на кривой давления, связанных с десорбцией влаги, адсорбированной МОКС (первый максимум), и разложением остатков самого МОКС (первый и третий максимум) [242, 247-249]. В этой связи, смещение температуры десорбции водорода из композита $\text{MgH}_2\text{-MIL-101 (Cr)}$ на 130-140 °С по сравнению с MgH_2 обусловлено каталитическим эффектом присутствия хрома и кислорода на поверхности частиц MgH_2 . Газофазное наводороживание композита $\text{MgH}_2\text{-MIL-101 (Cr)}$ после дегидрирования сопровождается схожим изменением S-W-P-T кривых, что и для MgH_2 и $\text{MgH}_2\text{-ОУНТ}$, однако в данном случае наблюдается более выраженная стадийность протекающих процессов. В данном случае наблюдается несколько этапов сорбции, на первом наблюдается резкий рост параметра S , снижение давления с 30 до 18 атм. при температуре 350 °С и плавный спад в течение последующих 150 минут.

В композите $\text{MgH}_2\text{-MIL-101 (Cr)}$ наблюдается более активное образование водород-индуцированных дефектов, что проявляется в изменении параметров аннигиляции. Однако процесс образования гидридов в поверхностном и приповерхностном слое на данном этапе протекает менее интенсивно благодаря каталитическому действию наночастиц хрома и его оксидов, ускоряющих диффузию водорода в объем материала. При повышении температуры до 400 °С отмечается значительный рост S -параметра, связанный с активным дефектообразованием, при этом, в отличие от чистого магния, не наблюдается увеличения давления в камере с образцом. Дальнейший нагрев до 450 °С приводит к еще более выраженным изменениям аннигиляционных параметров, демонстрирующим повышенную амплитуду по сравнению с исходным магнием.

Фаза охлаждения с 440 до 200 °С сопровождается интенсивной сорбцией водорода при падении давления до 12 атмосфер, что вызывает резкое уменьшение S-параметра и рост W-параметра, четко указывающее на фазовый переход $Mg \rightarrow MgH_2$.

Модификация гидрида магния наноразмерными порошками алюминия приводит к формированию структуры «ядро-оболочка». Важно отметить, что наноразмерные порошки металлов, синтезированные методом электрического взрыва проводников, характеризуются наличием пассивирующей оксидной пленки толщиной 3-5 нм. Это обуславливает высокую твердость получаемых наночастиц [250-252], что в свою очередь, при синтезе с ними композитов приводит к формированию развитой дефектной структуры по аналогии с углеродными нанотрубками. В процессе термостимулированной десорбции водорода из композита MgH_2 -наноAl отмечаются значительные изменения формы аннигиляционных линий во всем временном интервале продолжительности эксперимента (рисунок 4.7). Так при начале нагрева наблюдается увеличение параметра S, что связано с распадом водород-ассоциированных дефектов и последующей десорбции высвободившегося водорода. Кроме того, для композита MgH_2 -наноAl изменение R параметра также свидетельствует о появлении новых доминирующих центров аннигиляции позитронов за счет удаления водорода из дефектов при низкотемпературной десорбции водорода. В данном случае механизм появления низкотемпературных максимумов десорбции водорода схож с механизмом для композита MgH_2 -ОУНТ (обобщенное схематичное изображение механизма представлено на рисунке 4.8). При этом дальнейшее увеличение температуры сопровождается еще более резким увеличением S параметра, что связано с диссоциацией фаз гидрида магния. Появление высокотемпературных максимумов десорбции водорода для MgH_2 -наноAl композита обусловлено, как и для композита MgH_2 -ОУНТ, распадом дефектов с высокой энергией связи.

Сорбция водорода композитом MgH_2 -наноAl по сравнению с исходным магнием, а также композитами MgH_2 -ОУНТ и MgH_2 -MIL-101 (Cr), сопровождается более резким снижением давления водорода в реакционной камере, а также более существенным изменением параметров аннигиляции позитронов. Это свидетельствует об улучшенной кинетике сорбции водорода композитом MgH_2 -наноAl по сравнению с исходным магнием и композитами MgH_2 -ОУНТ и MgH_2 -MIL-101 (Cr). Таким образом в результате осаждения на поверхности гидрида магния наноразмерных кластеров алюминия совокупный эффект от каталитического воздействия и индуцирования дефектной структуры способствует лучшим характеристикам синтезированного композита, по сравнению с ОУНТ и МОКС.

Еще более значительное снижение температуры десорбции водорода для гидрида магния наблюдается при добавлении наноразмерного порошка никеля. Положительный эффект наноNi

выделяется на фоне других материалов-добавок, представленных в данной работе. В композите MgH_2 -наноNi, помимо развитой дефектной структуры (проявление которой хорошо демонстрирует резкое изменение S, W и R параметров ПАС в экспериментах) и каталитического воздействия, в процессах гидрирования-дегидрирования формируются интерметаллические соединения Mg_2NiH_4 и Mg_2Ni , ускоряющие диффузию водорода в объем материала [253-255]. Указанные интерметаллические соединения действуют как «водородный насос», механизм работы которого заключается в объемном расширении и микродеформациях, вызванных обратимыми превращениями $Mg_xNi \leftrightarrow Mg_xNiH_y$. Кроме того, снижение температуры десорбции водорода в этом случае также обусловлено рекомбинацией атомов водорода в молекулярный водород на осажденных частицах фазы Mg_xNi/Mg_xNiH_y .

4.3 Выводы по главе 4

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 4.10), 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.

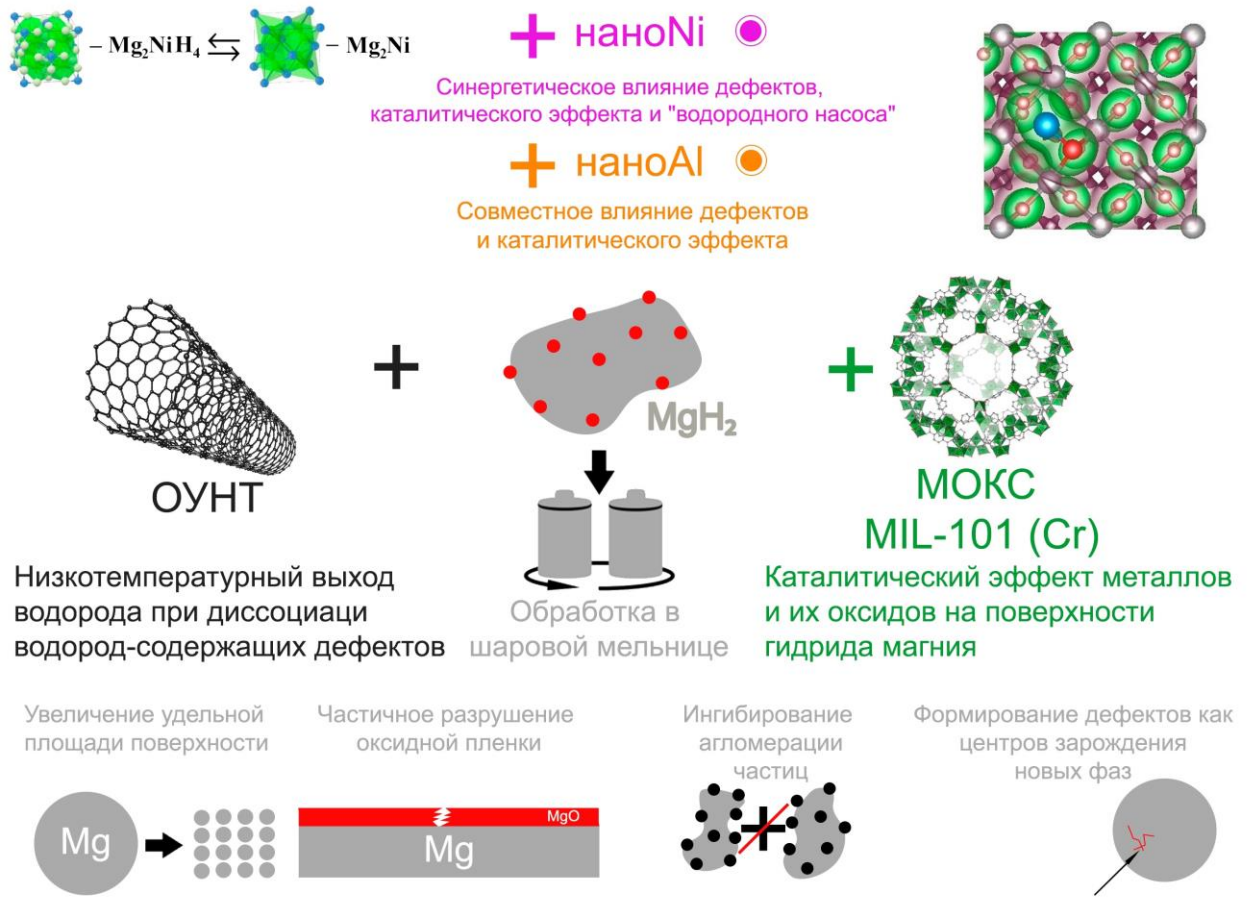


Рисунок 4.10 – Схематическое представление эффектов улучшения характеристик взаимодействия магния с водородом при синтезе композитов в шаровой планетарной мельнице с добавлением различных материалов (ОУНТ, МОКС, наноAl, наноNi)

В дополнении к эффектам от механохимической обработки в шаровой планетарной мельнице в случае композита MgH₂–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). Для композита MgH₂–MIL–101 (Cr) основным механизмом является каталитический эффект, и наблюдается более выраженный эффект (снижение энергии активации десорбции водорода на 36%). В случае формирования композита MgH₂–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 MgH₂–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 [256], оказывает положительное влияние на улучшение теплопроводности металлгидридной засыпки, что важно при разработке крупномасштабных систем металлгидридного 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 [257-260].

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 металлгидридных 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.

Результаты данного исследования имеют практическое значение для развития водородной энергетики в России. Рассмотренные подходы открывают новые возможности для создания компактных и эффективных металлгидридных накопителей водорода, что особенно актуально в контексте развития альтернативной энергетики и водородных технологий. Полученные результаты могут быть использованы для совершенствования существующих и создания новых эффективных систем хранения водорода на основе рассмотренных композитов.

В дальнейшем интерес представляет разработка и изучение тройных композитных систем, объединяющих гидрид магния в качестве основного накопителя, наноNi 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.

Глава 5. Закономерности влияния формирования защитных хромовых покрытий на поверхности циркониевого сплава Э110 на его взаимодействие с водородом

Изучение закономерностей насыщения водородом циркониевых сплавов, применяемых в качестве ключевых конструкционных материалов для тепловыделяющих сборок водо-водяных ядерных реакторов, представляет значительную научно-практическую важность. Данная проблема обусловлена тем, что в процессе эксплуатации происходит постепенное проникновение и аккумулярование водорода в элементах активной зоны, что вызывает комплекс физико-химических превращений и существенно изменяет эксплуатационные характеристики материалов. Особую значимость приобретает изучение явления водородного охрупчивания, которое является одним из основных деградационных механизмов, приводит к существенному ухудшению пластических свойств, обусловлено образованием и накоплением гидридных фаз различной морфологии и проявляется в течение всего срока службы реакторных компонентов. Цирконий, содержащий гидриды, также характеризуется наличием дефектов различной размерности, наиболее опасными из которых являются микротрещины. Данный тип дефектов образуется в результате хрупкого разрушения, вызванного многостадийными процессами гидридного охрупчивания. Циркониевый сплав Э110 (Zr1%Nb) используется в отечественной ядерной энергетике при производстве дистанционирующих решеток и направляющих трубок в тепловыделяющих сборках (ТВС). Это обусловлено тем фактом, что цирконий характеризуется малым сечением захвата тепловых нейтронов и повышенной устойчивостью к коррозии при рабочих температурах активной зоны водо-водяных энергетических реакторов. Однако в чрезвычайных ситуациях, таких как авария с потерей теплоносителя, при которой происходит разгерметизация первого контура (в установках типа ВВЭР), активная зона реактора заполняется водяным паром. При повышении температуры до 900-1200 °С происходит интенсивное окисление циркониевых оболочек, сопровождаемое активным выделением взрывоопасной смеси кислорода с водородом в результате пароциркониевой реакции.

Все вышеперечисленные процессы являются следствием протекания множества физико-химических реакций, и снижение их влияния является одной из приоритетных задач в области реакторного материаловедения, в связи с чем широкое развитие получили исследования и разработки, направленные на создание различного рода защитных покрытий. Одним из перспективных методов создания покрытий для предотвращения/снижения поглощения водорода циркониевыми сплавами является осаждение непроницаемых для водорода покрытий вакуумными ионно-плазменными методами. Среди материалов, снижающих негативное воздействие водорода на циркониевые сплавы, уникальный комплекс физико-химических и механических свойств демонстрируют покрытия на основе хрома (Cr). Хромовые покрытия

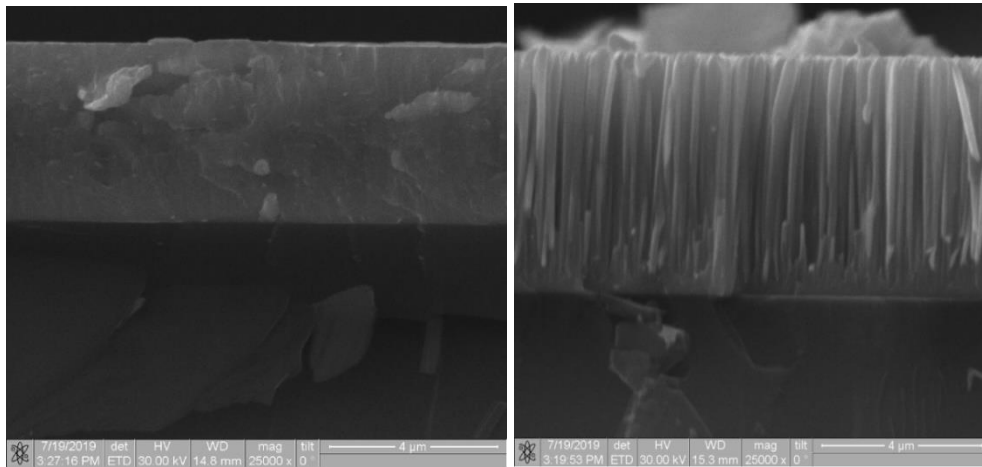
препятствуют проникновению водорода в сплав, тем самым снижая количество водород-индуцированных дефектов, при этом существенно повышая коррозионную стойкость при сохранении механических свойств. Так как получаемый в результате материал является двухкомпонентным, наличие границы раздела Zr/Cr будет оказывать значительное влияние на кинетику диффузии водорода и накопления водород-индуцированных дефектов [261-266].

В этой связи для понимания роли поверхности и объема хромового покрытия, наличия границы раздела «хром-цирконий» и дефектов вблизи нее важно проводить комплексное изучение как процессов сорбции водорода циркониевым сплавом до и после формирования на его поверхности защитного хромового покрытия, так и изучать влияние наводороживания на накопление и распределение водорода и гидридов в цирконии, структурно-фазовое состояние, механические характеристики сплава. Проведение подобных комплексных исследований позволит разработать рекомендации по применению защитных хромовых покрытий для разработки материалов ядерной энергетики с повышенной устойчивостью к воздействию водорода. С этой целью в настоящей работе выполнялась оценка водородостойкости циркониевого сплава Э110 с покрытием хрома при газофазном наводороживании в температурных условиях, соответствующих нормальным условиям эксплуатации твэлов и аварийным условиям. Осаждение хромовых покрытий выполнено на подложки из циркониевого сплава Э110 в форме пластин толщиной 2 мм и размерами 15 × 15 мм, и подложек из монокристаллического Si. Формирование хромовых покрытий выполнено методом магнетронного распыления в среде аргона (чистотой 99.999%) на специализированной ионно-плазменной установке (НОЦ П.Б. Вейнберга Томского политехнического университета [195]). Хромовые покрытия различной толщины и с разной морфологией формировались с применением двух различных конфигураций магнетронных распылительных систем (МРС). Первая – это МРС с охлаждаемой мишенью, вторая – МРС с «горячей» мишенью, которая имеет большую производительность за счет сублимации хромовой мишени при ее разогреве ионами из разряда [195, 227]. При нанесении покрытий из Cr варьировали длительность осаждения, вид МРС и плотность мощности разряда. Параметры осаждения и толщины полученных покрытий из Cr представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Параметры осаждения покрытий из хрома на циркониевый сплав Э110

Вид МРС	«Горячая» мишень		Охлаждаемая мишень	
Толщина покрытия, мкм	4,8	5,5	5,9	9,1
Длительность осаждения, мин	25		192	288
Плотность мощности, Вт/см ²	37,9	38,5	31,4	

Для определения толщины и изучения морфологии покрытий из Cr использовали растровую электронную микроскопию образцов Si в поперечном сечении (рисунок 5.1).



а)

б)

Рисунок 5.1 – Поперечные сечения хромовых покрытий на подложках из кремния, сформированные магнетронным напылением с охлаждаемой (а) и с «горячей» (б) мишенью

При использовании МРС с «горячей» мишенью формируется пористое и столбчатое покрытие. Данный вид микроструктуры формируется в случае низкой кинетической энергии частиц ($\sim 0,1$ эВ), поступающих на подложку, ввиду сублимации хромовой мишени. При использовании МРС с охлаждаемой мишенью из Cr поток осажденных частиц состоит преимущественно из распыленных частиц, их кинетическая энергия выше, поэтому такие покрытия имеют более плотную микроструктуру с меньшим количеством пустот.

Исследование водородостойкости сформированных покрытий осуществлялось на разработанном в настоящей работе комплексе GRAM50 при температурах $360 \div 900$ °С. Давление водорода поддерживалось постоянным 2 атм., время выдержки образцов в среде водорода составляло 60 минут. Зависимость давления в камере от времени и температуры автоматически фиксировалось с помощью разработанного программного обеспечения. По полученным данным построены кривые сорбции водорода. Определяемой из кривых сорбции величиной является скорость сорбции q ($\text{см}^3[\text{H}_2]/\text{с} \cdot \text{см}^2$), характеризующая интенсивность поглощения водорода.

5.1 Изучение процессов сорбции водорода циркониевым сплавом Э110 с покрытием хрома при газофазном наводороживании и установление зависимости скорости сорбции водорода от температуры ($360 \div 900$) °С

При изучении процессов сорбции водорода сплава с покрытиями при газофазном наводороживании в атмосфере водорода при давлении 2 атм. были проанализированы кривые

сорбции водорода (рисунок 5.2а) образцами циркониевого сплава 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) и построены температурные зависимости скорости сорбции водорода (рисунок 5.2б) в диапазоне температур 360 ÷ 900 °С.

Показано, что для циркониевого сплава Э110 без хромового покрытия, сплава с хромовыми покрытиями с пористой столбчатой структурой и с плотными хромовыми покрытиями кривые сорбции характеризуются зависимостью близкой к линейной концентрации водорода от продолжительности наводороживания. При этом скорость накопления водорода самая высокая для циркониевого сплава без покрытия, самая низкая – для сплава с плотными хромовыми покрытиями. Увеличение толщины каждого типа покрытия приводит к снижению скорости накопления водорода. На основании рассчитанных скоростей сорбции водорода построены температурные зависимости скорости сорбции водорода в диапазоне температур 360 ÷ 900 °С.

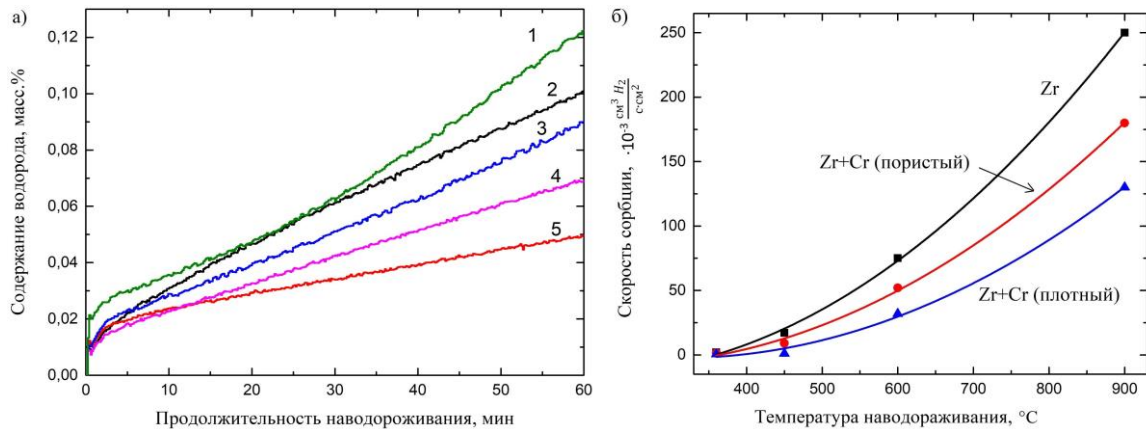


Рисунок 5.2 – Кривые сорбции водорода образцов циркониевого сплава Э110 без покрытия (1) и с хромовыми покрытиями различной микроструктуры и толщины (2 – пористое покрытие толщиной 4,8 мкм; 3 – пористое покрытие толщиной 5,5 мкм; 4 – плотное покрытие толщиной 5,9 мкм; 5 – плотное покрытие толщиной 9,1 мкм) в процессе газофазного наводороживания при температуре 360 °С (а) и температурные зависимости скорости сорбции водорода в диапазоне температур 360 ÷ 900 °С (б)

Установлено, что хромовые покрытия с пористой столбчатой структурой демонстрируют низкую стойкость к наводороживанию во всем температурном диапазоне, по сравнению с плотными покрытиями. Результаты исследований демонстрируют существенное влияние хромовых покрытий на кинетику гидрирования циркониевого сплава Э110. Установлено, что защитные покрытия снижают скорость сорбции водорода во всем исследованном температурном диапазоне. При 360 °С наблюдаются следующие значения скорости поглощения: сплав без покрытия – $2,0 \cdot 10^3 \text{ см}^3(\text{H}_2)/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$, сплав с пористым столбчатым покрытием – $1,5 \cdot 10^3$

$\text{см}^3(\text{H}_2)/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$ и сплав с плотным покрытием – $0,6 \cdot 10^3 \text{см}^3(\text{H}_2)/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$. Анализ данных показывает, что плотные хромовые покрытия обеспечивают максимальное (в 3,3 раза) снижение скорости гидрирования по сравнению с необработанным материалом, тогда как пористые структуры демонстрируют промежуточные характеристики. Увеличение температуры наводороживания до 450°C приводит к увеличению скорости сорбции водорода в 8,5 раз для циркониевого сплава без покрытия; в 6 раз для сплава с хромовыми покрытиями с пористой столбчатой структурой; в 1,7 раз для сплава с плотными хромовыми покрытиями. Дальнейшее увеличение температуры наводороживания до 600 и 900°C приводит к схожим процессам накопления водорода циркониевым сплавом Э110 без хромового покрытия, и сплавом с хромовыми покрытиями различной микроструктуры. Продемонстрировано, что рост скорости сорбции водорода сплавом с увеличением температуры для хромовых покрытий с плотной микроструктурой ниже, по сравнению с покрытиями пористой столбчатой структурой и со сплавом без покрытия.

Таким образом, на основании проведенного исследования выявлено, что циркониевый сплав Э110 с хромовыми покрытиями, имеющими пористую столбчатую структуру, демонстрирует низкую стойкость к наводороживанию в исследуемом температурном диапазоне ($360 \div 900^\circ\text{C}$), по сравнению с образцами, имеющими Сг покрытия с плотной микроструктурой. Скорость сорбции водорода увеличивается с ростом температуры наводороживания $360 \div 900^\circ\text{C}$, однако наименьшую тенденцию прироста демонстрируют образцы циркониевого сплава с плотными хромовыми покрытиями. В дальнейшем осуществлялось изучение взаимодействия водорода с циркониевым сплавом Э110 с плотными хромовыми покрытиями, сформированными в оптимальных режимах, установленных выше.

5.2 Изменение структурно-фазового состояния, механических характеристик, распределения водорода и гидридов при газофазном наводороживании циркониевого сплава Э110 до и после нанесения хромовых покрытий

Оптические изображения поперечных шлифов циркониевого сплава Э110 до (а) и после формирования на его поверхности хромового покрытия (б) представлены на рисунке 5.3.

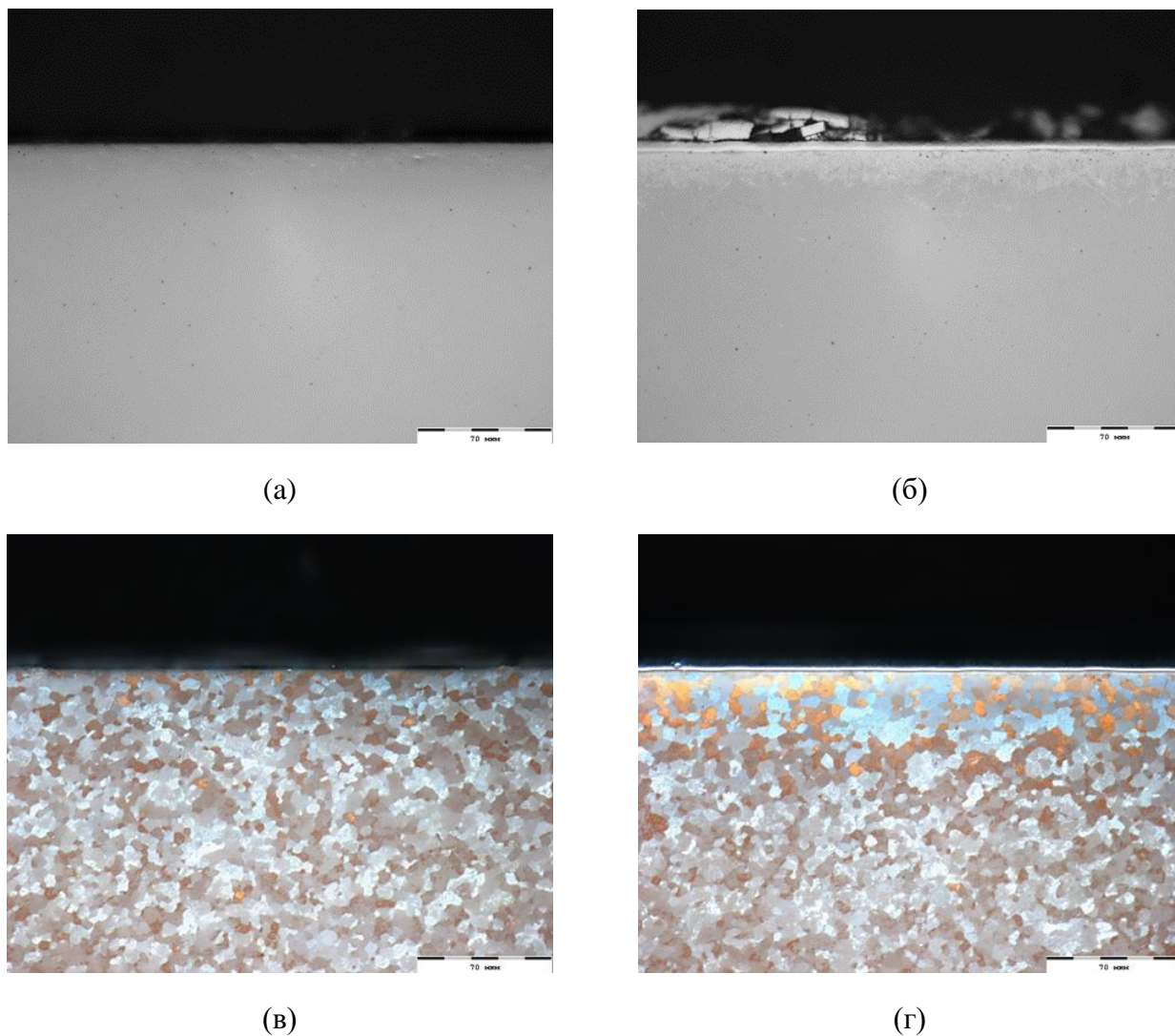


Рисунок 5.3 – Изображение металлографических шлифов образцов циркониевого сплава Э110 в светлом поле (а); с покрытием Cr в светлом поле (б); в поляризованном свете (в); с покрытием Cr в поляризованном свете (г)

В результате анализа микрофотографий было установлено, что размер зерна в основной матрице составляет 3-4 мкм. На поверхности изучаемого сплава сформировано покрытие хрома толщиной 9 мкм, отмечено, что хромовое покрытие однородно по всей изучаемой площади, не выявлены сколы и отслоения.

На рисунке 5.4 представлено распределение элементов (Zr, Cr, H, C, O, N, Nb) по глубине циркониевом сплаве Э110 в его исходном состоянии, а также с покрытием Cr, нанесенным с использованием магнетронного распыления.

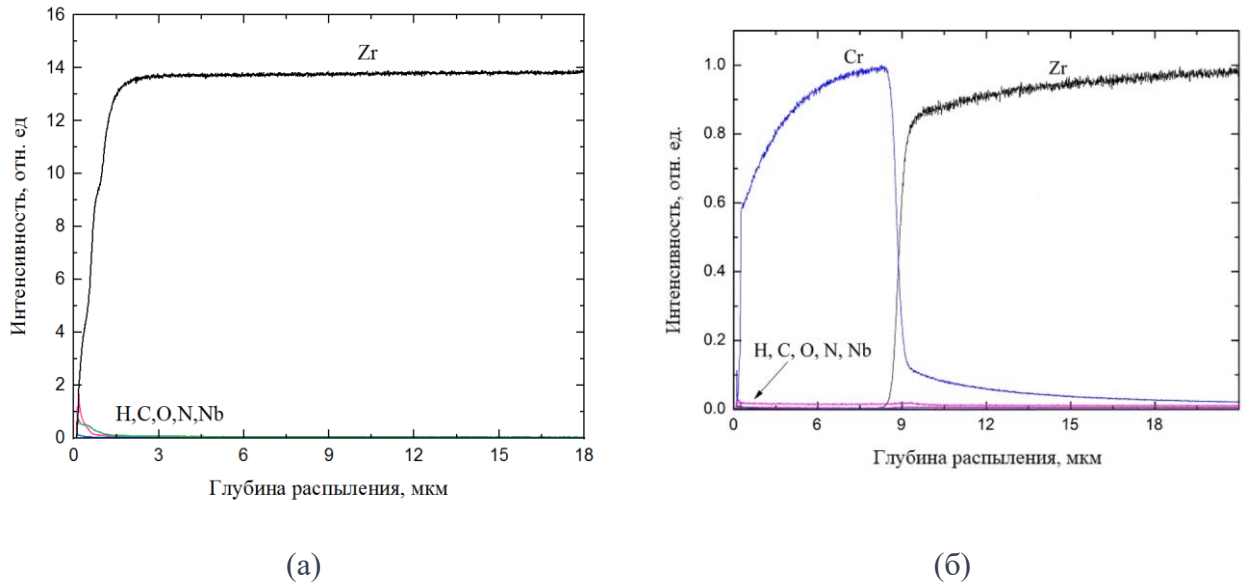


Рисунок 5.4 – Профиль распределения химических элементов по глубине в сплаве Э110 в исходном состоянии (а) и после нанесения хромового покрытия (б)

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 при 900 °С и 2 атм. до одинаковой концентрации в образцах сплава Э110 до и после нанесения хромового покрытия. В результате эксперимента были получены кривые падения давления водорода в исследовательской камере, представленные на рисунке 5.5а. Методом экстракции водорода при нагреве в потоке инертного газа-носителя были определены абсолютные содержания водорода в образцах сплава после наводороживания, результаты представлены на рисунке 5.5б.

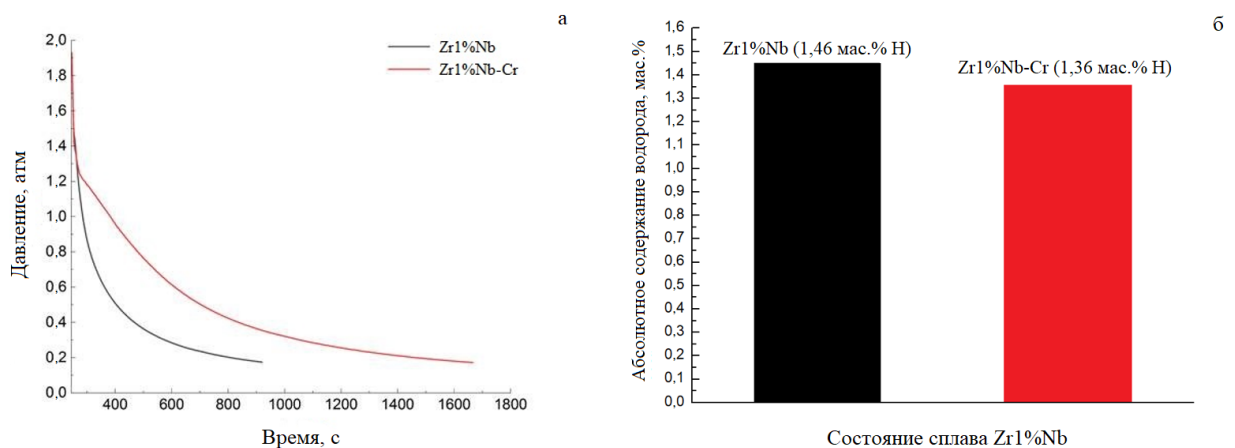


Рисунок 5.5 – График зависимости падения давления (а) при наводороживании сплава Э110 до и после нанесения хромового покрытия, гистограмма содержания водорода в образцах (б)

Результаты исследований демонстрируют гиперболический характер зависимости давления водорода от времени насыщения как для сплава с хромовым покрытием, так и без него. Такая кинетическая закономерность указывает на определяющую роль диффузионных процессов в лимитировании скорости гидрирования. Сравнительный анализ выявил более интенсивное накопление водорода в образцах без защитного покрытия и наименее интенсивное – для сплава с плотным хромовым покрытием. Из анализа зависимостей на рисунке 5.5а следует, что нанесение хромового покрытия улучшает устойчивость циркониевого сплава Э110 к поглощению водорода. Это подтверждается изменением наклона кривой падения давления для сплава с хромовым покрытием и увеличением времени до достижения одинакового давления в камере (0,17 атмосферы) в 1,8 раза по сравнению со сплавом без покрытия.

На основе измерений установлено, что среднее содержание водорода в образцах сплава без покрытия составляет 1,46 масс. %, а в образцах сплава с покрытием – 1,36 масс. %. Образцы циркониевого сплава с такой высокой концентрацией водорода характеризуются большой плотностью гидридов и хрупкими свойствами, при этом в структуре образцов присутствует большое число водород-индуцированных дефектов.

Полученные зависимости падения давления позволяют осуществить расчет скорости сорбции водорода материалами. Скорость сорбции представляет собой величину q , которая отражает интенсивность поглощения водорода. Данный параметр определяется как объем водорода в кубических сантиметрах, поглощаемый материалом в течение одной секунды через единичную площадь поверхности размером 1 квадратный сантиметр. Объем водорода определялся волюметрическим методом на автоматизированном комплексе. Расчет осуществлялся по формуле (5.1):

$$q = \frac{PV}{P_0St}, \quad (5.1)$$

где q – скорость сорбции ($\text{см}^3[\text{H}_2]/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$),

P – давление водорода в камере по окончании эксперимента (атм.),

P_0 – начальное давление водорода в камере (атм.),

V – объем камеры (см^3),

S – площадь исследуемого образца (см^2),

t – продолжительность сорбции (с).

Для образца сплава без покрытия значение $q = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3[\text{H}_2]/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$, для образца сплава с покрытием значение $q = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3[\text{H}_2]/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ (меньше в 1,8 раз), что подтверждает утверждение о положительном влиянии покрытия Cr на водород-резистивные свойства сплава Э110.

На рисунке 5.6 показан профиль распределения химических элементов по глубине образцов после наводороживания.

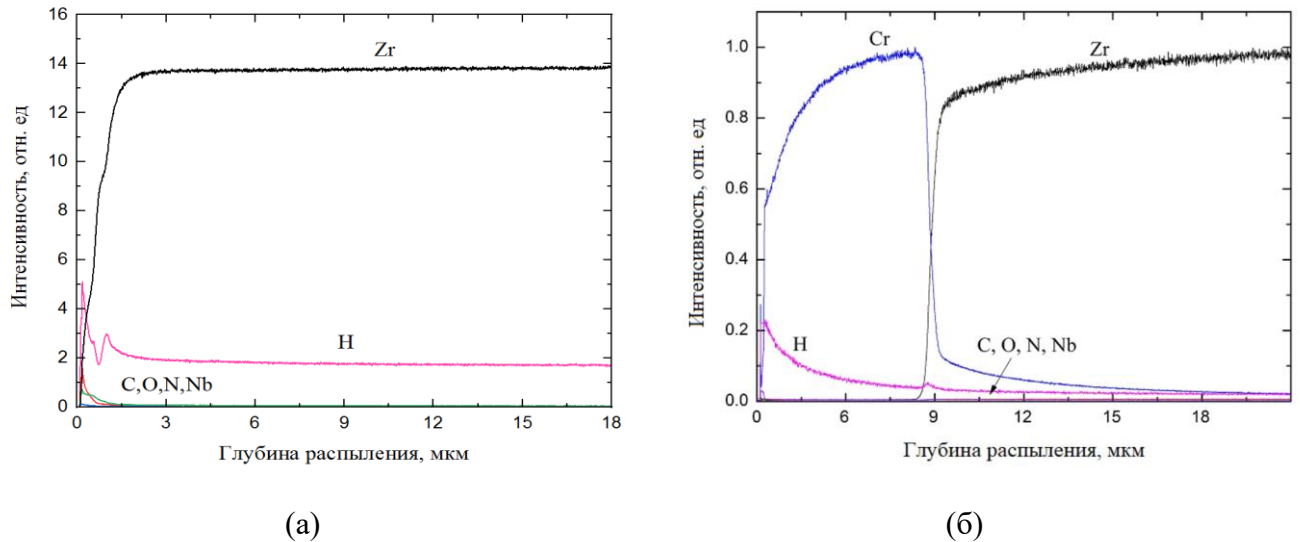


Рисунок 5.6 – Профиль распределения химических элементов по глубине в сплаве Э110 до (а) и после нанесения хромового покрытия (б) и после наводороживания

В циркониевом сплаве без покрытия после наводороживания выявляются две области накопления водорода. Анализ распределения водорода в материале выявил две характерные зоны: 1) приповерхностный слой (0-3 мкм) демонстрирует выраженный градиент концентрации водорода, что связано с краевыми эффектами процесса наводороживания; 2) внутренняя область (глубже 3 мкм) характеризуется однородным распределением водорода по всему объему материала. При этом уровень интенсивности линии водорода в данной области превышает значения, наблюдаемые в исходном циркониевом сплаве до наводороживания (рисунок 5.4а) и после наводороживания сплава с хромовым покрытием (рисунок 5.6б). Для циркониевого сплава Э110 с хромовым покрытием толщиной 9 мкм также характерно наличие двух участков распределения водорода. Профиль распределения водорода в циркониевом сплаве с хромовым покрытием после наводороживания имеет диффузионный характер, наблюдается повышение концентрации водорода на границе раздела Zr-Cr. На интерфейсе подложка-покрытие наблюдается накопление водорода, что связано с особенностями локализации водорода вблизи некогерентных границ раздела.

На рисунке 5.7 представлены результаты металлографических исследований сплава с покрытием после наводороживания при 900 °С.

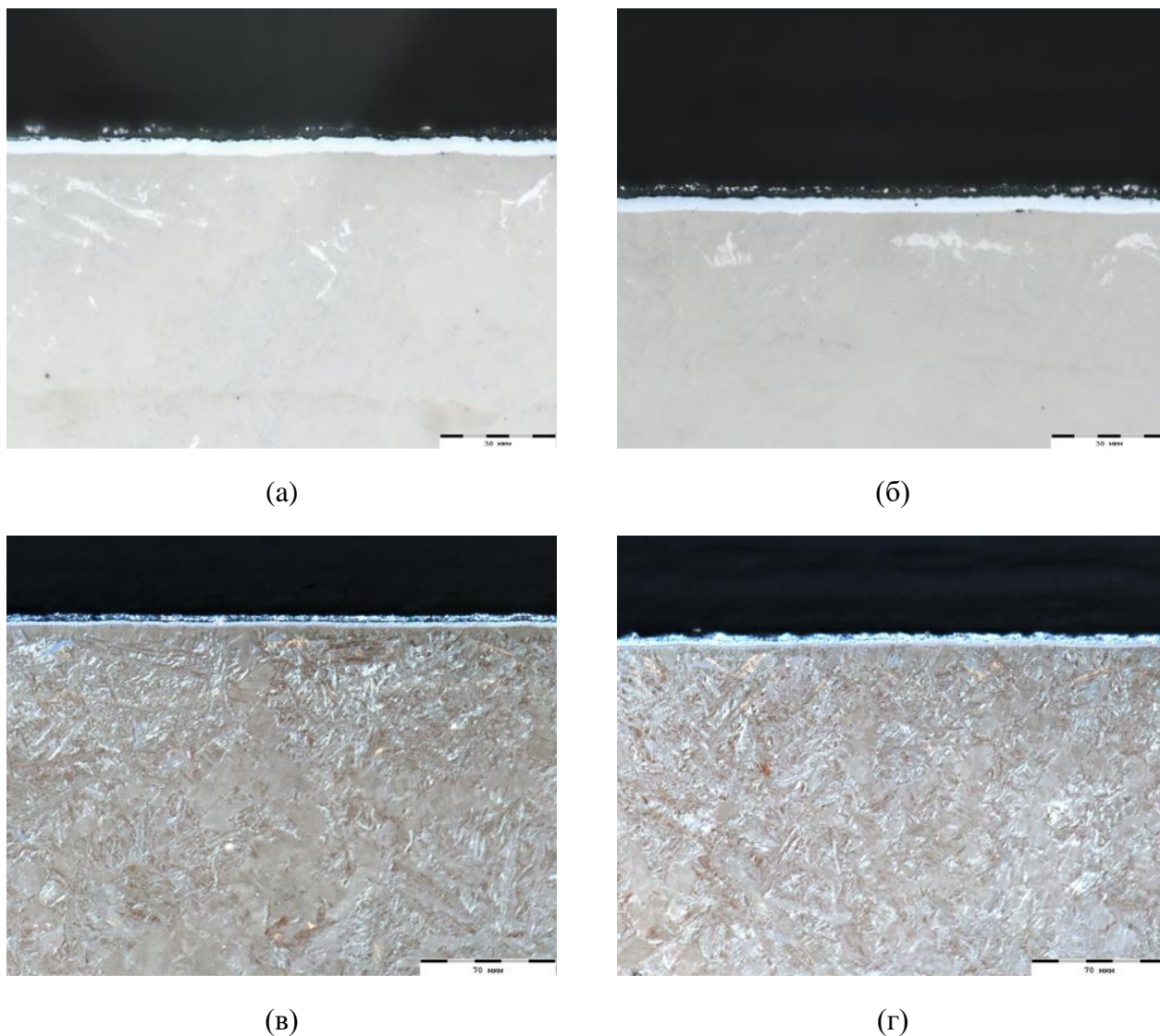
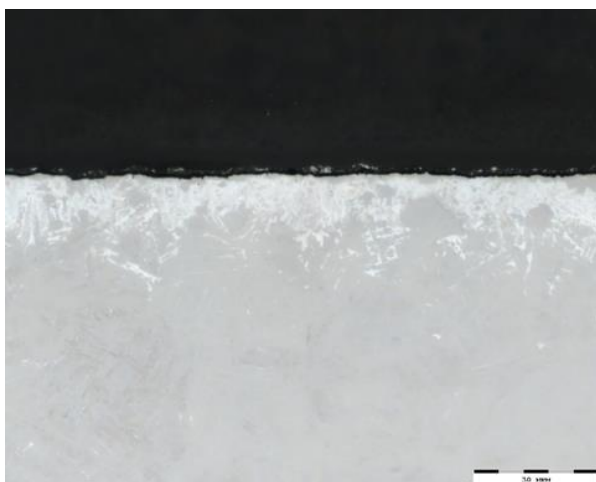


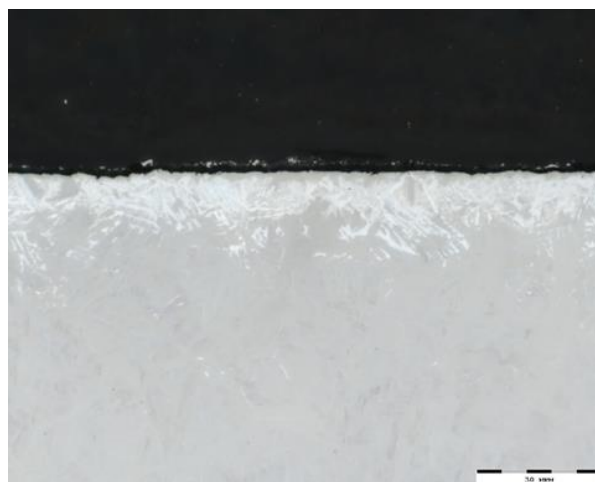
Рисунок 5.7 – Изображение металлографических шлифов образцов сплава Э110 с хромовым покрытием в светлом поле (а, б) и в поляризованном свете (в, г) после наводороживания при 900 °С и 2 атм. водорода

Металлографические исследования сплава с нанесенным покрытием Cr и подвергнутого наводороживанию при 900 °С показали, что процесс наводороживания (в условиях отсутствия кислорода) не оказал влияния на качество покрытия. Покрытие равномерно распределено по всему материалу и хорошо связано с матрицей. Толщина покрытия составляет 9-10 мкм. Матрица имеет игольчатую структуру с отсутствием четких границ зерен, что связано с высокой концентрацией водорода и большой плотностью гидридов.

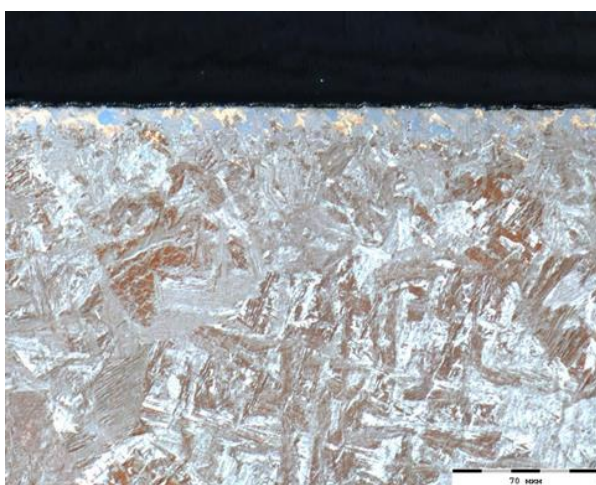
На рисунке 5.8 представлены результаты металлографических исследований сплава Э110 без покрытия после наводороживания при 900 °С.



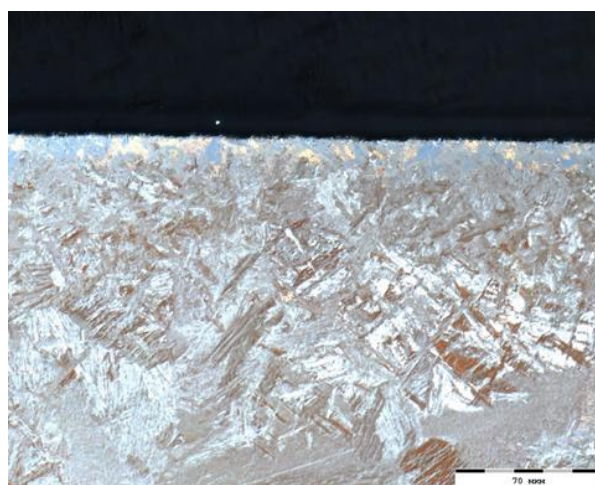
(a)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 5.8 – Изображение металлографических шлифов образцов сплава Э110 в светлом поле (а, б) и в поляризованном свете (в, г) после наводороживания при 900 °С и 2 атм. водорода

Металлографические исследования сплава Э110 без покрытия после наводороживания при 900 °С показали, что его структура, хоть и является "игольчатой", что характерно для охлаждения из β -области, отличается от образцов с хромовым покрытием, которые также были наводорожены. Это различие объясняется защитными свойствами хромового покрытия. В случае отсутствия Cr процесс поглощения водорода происходит быстрее, что, в свою очередь, приводит к образованию большего количества хрупких гидридов в приповерхностном слое сплава.

Результаты рентгеноструктурного анализа системы Zr-Cr-H представлены на рисунке 5.9 и в таблице 5.2.

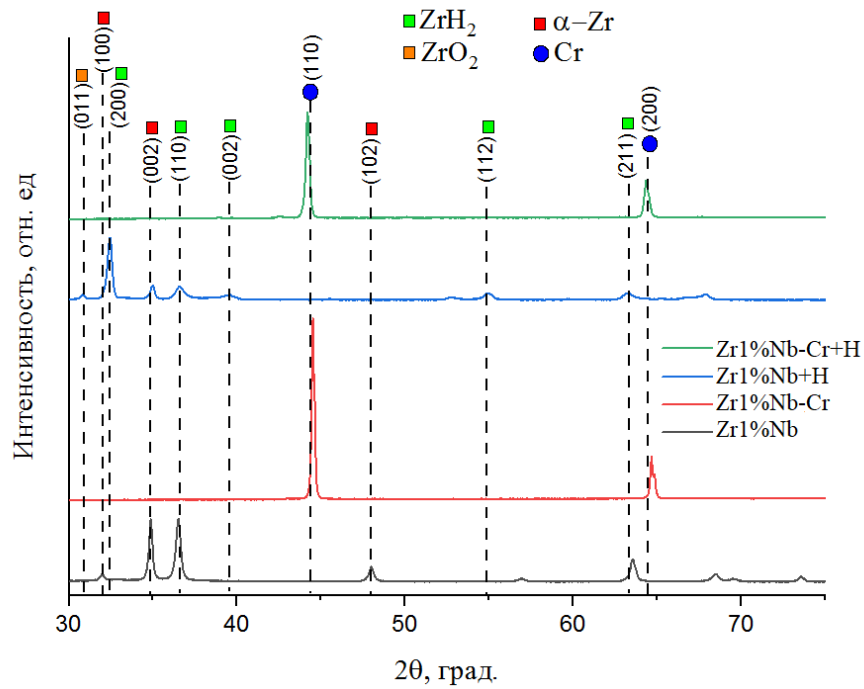


Рисунок 5.9 – Дифрактограммы исследуемых материалов системы Zr1-Cr-H

Анализ дифрактограмм образцов сплава Э110 до и после наводороживания выявил существенные изменения в фазовом составе. В исходном материале присутствуют только рефлексы α -Zr, однако после наводороживания их интенсивность значительно снижается.

Таблица 5.2 – Результаты рентгеноструктурного анализа системы Zr-Cr-H

Образец	Фаза	Содержание фазы, об. %	Параметр решетки	Размер кристаллитов по ОКР, нм	Микронапряжения, $\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
Zr1%Nb	Zr	100	a: 3,2357 c: 5,1465	42	1,9
Zr1%Nb-Cr	Cr	100	a: 2,8869	54	0,4
Zr1%Nb+H	ZrH ₂	79	a: 3,4659 c: 4,5490	40	5,1
	Zr	19	a: 3,2398 c: 5,5490	41	4,9
	ZrO ₂	2	a: 3,2398 b: 6,5361 c: 3,2612	4	8,2
Zr1%Nb-Cr+H	Cr	100	a: 2,8869	69	1,3

В результате сорбции водорода циркониевым сплавом основной фазой становится ZrH_2 , составляющая 79,4 об. %. В материале также сохраняется исходная фаза α -Zr, однако появляется небольшое количество оксидов ZrO_2 . В образцах с хромовым покрытием отсутствует различие в фазовом составе до и после наводороживания, и преобладает фаза Cr. После наводороживания наблюдается смещение рефлексов, что свидетельствует о деформации решетки под воздействием высокой температуры и водорода. На основе данных РСА также можно сделать вывод о том, что в результате термоводородного воздействия хромовое покрытие сохранило свою стабильность, а именно, сохранилась адгезия, кроме того, не наблюдается образования оксидных фаз хрома.

Результаты измерений нанотвердости и модуля упругости для образцов циркониевого сплава представлены на рисунке 5.10 и обобщены в таблице 5.3.

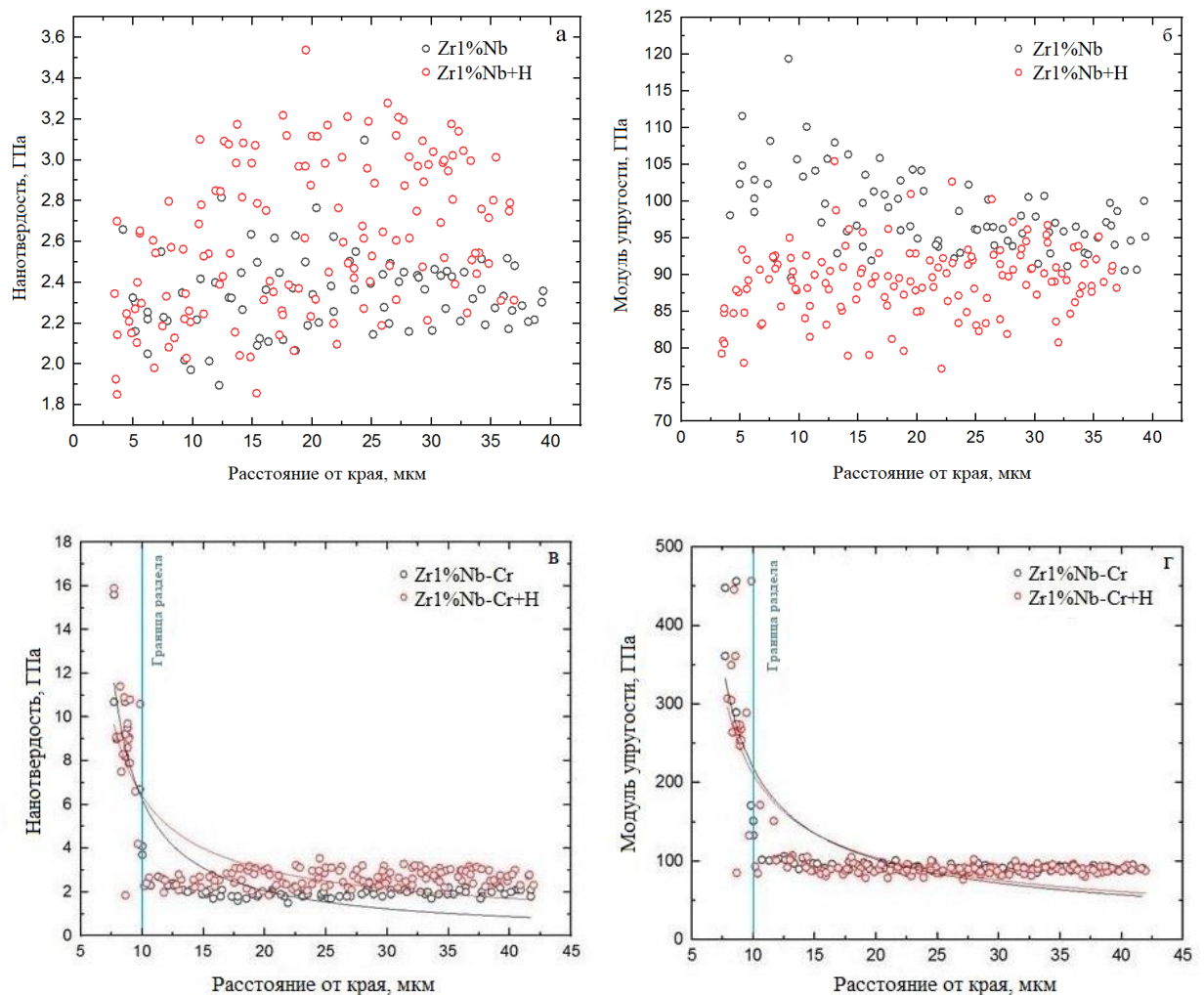


Рисунок 5.10 – Результаты измерения нанотвердости и модуля упругости в циркониевом сплаве Э110 без покрытия (а-б) и с хромовым покрытием (в-г) до и после наводороживания

Таблица 5.3 – Результаты определения нанотвердости и модуля упругости в циркониевом сплаве Э110 без покрытия (а-б) и с хромовым покрытием (в-г) до и после наводороживания

Образец	Нанотвердость, ГПа						Модуль упругости, ГПа					
	Матрица			Покрытие			Матрица			Покрытие		
	aver	min	max	aver	min	max	aver	min	max	aver	min	max
Zr1%Nb-Cr	2,3±0,2	1,5	2,7	9,6±2,0	7,5	15,6	98,2±4,5	85,6	106,6	305,5±65,9	247,2	456,5
Zr1%Nb	2,3±0,2	1,9	3,1	-	-	-	98,4±2,3	89,5	119,4	-	-	-
Zr1%Nb+H	2,6±0,4	1,9	3,5	-	-	-	89,1±4,9	77,2	105,5	-	-	-
Zr1%Nb-Cr+H	2,5±0,4	1,9	3,5	9,5±2,0	7,6	15,4	89,1±4,4	86,5	105,3	305,1±64,6	247,1	453,9

В результате проведенного анализа было установлено, что в среднем нанотвердость образца Zr1%Nb+H составляет (2,6±0,4) ГПа. Для сравнения, среднее значение нанотвердости для образца Zr1%Nb составляет (2,2±0,2) ГПа, а для образца Zr1%Nb-Cr – (2,3±0,2) ГПа. Не было обнаружено корреляции между нанотвердостью и расстоянием от края образца (коэффициент линейной регрессии меньше 0,4 для обоих образцов). Среднее значение нанотвердости для матрицы образца Zr1%Nb-Cr+H составляет (2,5 ± 0,4) ГПа, в то время как для покрытия этот показатель достигает (9,5 ± 2,0) ГПа. Также были получены данные о модуле упругости для исследуемых образцов сплава. Для образца Zr1%Nb+H среднее значение модуля упругости составляет (89,1 ± 4,9) ГПа. Для образца Zr1%Nb этот показатель равен (98,4 ± 2,3) ГПа, а для образца Zr1%Nb-Cr – (98,2 ± 4,5) ГПа. Модуль упругости покрытия в образце Zr1%Nb-Cr+H составляет (305,5 ± 65,9) ГПа, а для матрицы этого образца – (89,1 ± 4,4) ГПа.

Стоит отметить, что для образцов с покрытием Cr наблюдаются изменения значений как нанотвердости, так и модуля упругости при переходе от матрицы покрытия Cr со стороны оксидной среды к матрице Zr. Эти изменения объясняются краевыми эффектами, в частности, более жесткой оксидной средой со стороны покрытия Cr и более мягкой средой в качестве матрицы Zr.

5.3 Расчеты энергии связи водорода на поверхности хромового покрытия и на границе раздела цирконий-хром

Были выполнены расчеты энергии связи водорода на поверхности пленки Cr и на границе раздела Cr/Zr, расчёт проводился в рамках теории функционала электронной плотности методом проекционных присоединенных плоских волн (PAW) [239], реализованным в пакете программ ABINIT [236]. Расчёт проводился с применением теории псевдопотенциала, обобщённо-градиентное приближение (GGA) в форме Пердью-Бурке-Эрнцерхофа (PBE) [237] применялось для описания обменно-корреляционного взаимодействия. Проведено теоретическое исследование взаимодействия атомов водорода с границей раздела между пленкой из шести слоёв Zr(002) и пленкой из двенадцати слоёв Cr(111). Расчетная суперячейка состояла из 42 атомов Zr и 48 атомов Cr (рисунок 5.11а). Для того чтобы исключить взаимодействие атомов циркония с поверхности в соседней расчетной ячейке и атомов водорода на поверхности Cr(111), был добавлен слой вакуума, разделяющий системы пленок Cr/Zr из соседних расчетных ячеек, его толщина составила ~ 10 Å. Релаксация атомов металлов была проведена в ближайших к границе раздела трех атомных слоях Zr и Cr и в трех атомных слоях на поверхности Cr. Для расчета энергии связи водорода в объеме слоев циркония и ниобия использовались расчетные суперячейки, которые, как показано на рисунках 5.11б и 5.11в, были построены из 2×2×2 блоков элементарных ячеек ГПУ решетки Zr и из 3×3×2 блоков элементарных ячеек ОЦК решетки Cr. Таким образом, атомные концентрации водорода в этих системах составляют ~ 6 ат. % (Zr₁₆H и Cr₁₆H) и ~ 3 ат. % (Zr₃₆H и Cr₃₆H) соответственно. В рассматриваемых структурах положение атома водорода соответствовало либо тетраэдрическому (Т), или октаэдрическому (О) междуузлию. Расчёт собственных значений оператора Гамильтона проводился на сетке k-точек 5×5×1 всей зоны Бриллюэна суперячейки Zr₄₂Cr₄₈, построенной по схеме Монхорста-Пака. Условием окончания релаксации было достижение величин сил, действующих на все атомы, значения, меньшего, чем 5 мэВ/Å. Энергия обрезания в разложении волновой функции по базису плоских волн составила 410 эВ.

Энергия связи водорода в твердом растворе Zr или Cr, а также на поверхности Cr и на границе раздела Cr/Zr в системе Zr₄₂Cr₄₈ рассчитывалась по формуле (5.2):

$$E_b = E_{Me_nH} - \frac{1}{2} \cdot E_{H_2} - E_{Me_n}, \quad (5.2)$$

где E_{Me_nH} – полная энергия пленки Zr₄₂Cr₄₈H, твердого раствора Zr_nH или Cr_nH; E_{H_2} – полная энергия молекулы водорода; E_{Me_n} – полная энергии пленки Zr₄₂Cr₄₈.

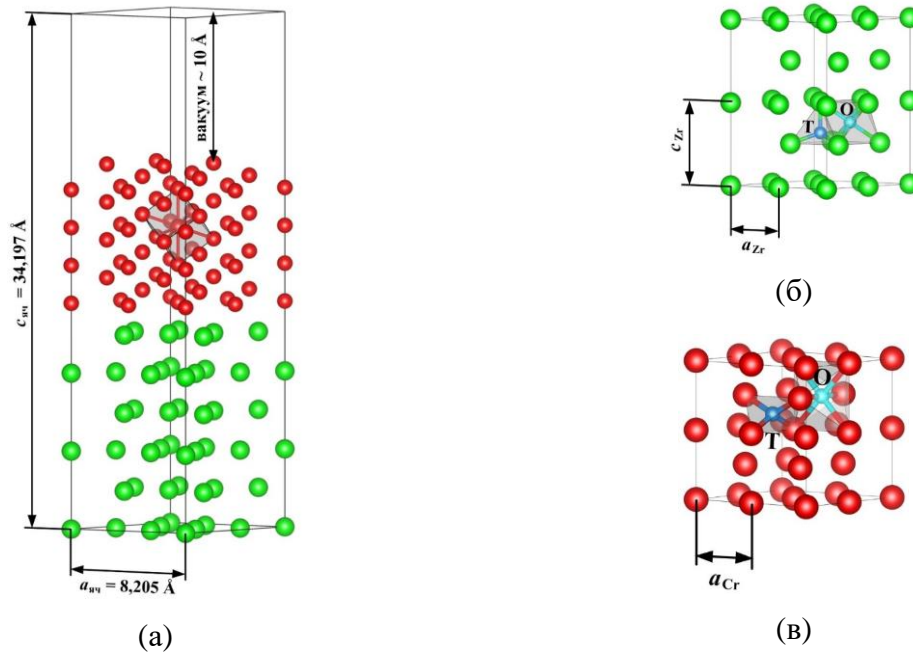


Рисунок 5.11 – Суперячейки (а) системы $Zr_{42}Cr_{48}$ и твердых растворов (б) $Zr_{16}H$ и (в) $Cr_{16}H$. Красные шарики – атомы Cr; зеленые шарики – атомы Zr; голубые и синие шарики – окта- и тетраэдрические междоузлия соответственно, в которых размещался атом H

В целях выявления роли границы раздела хром-цирконий при накоплении и распределении водорода в цирконии с хромовым покрытием проведено первопринципное моделирование в рамках теории функционала электронной плотности твердых растворов Zr_nH и Cr_nH (рисунок 5.11б и 5.11в), а также пленки $Zr_{42}Cr_{48}H$ (рисунок 5.11а) с атомом водорода, размещенном либо на поверхности Cr, либо на границе раздела Cr/Zr. Рассчитанные из первых принципов параметры решетки Zr и Cr составили $a_{zr} = 3,222 \text{ \AA}$, $c_{zr} = 5,159 \text{ \AA}$ и $a_{cr} = 2,836 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа системы Zr-Cr-H (таблица 5.2) и другими работами [261-262]. В Таблице 5.4 представлены полученные в ходе структурной оптимизации параметры решеток твердых растворов Zr_nH и Cr_nH , а также рассчитанные значения энергии связи водорода в этих системах. Образование прочных связей водород-цирконий может быть показано из положительного значения энергии связи водорода в цирконии, при этом наиболее вероятные варианты расположения для растворённого в рассматриваемом диапазоне атомных концентраций водорода в цирконии – это тетраэдрические междоузлия, для которых характерны наиболее высокие значения энергии связи из рассчитанных. Энергия связи водорода в твердом растворе Cr_nH принимает значения меньше нуля – это указывает на то, что процесс растворения водорода в ОЦК структуре хрома в рамках исследуемого диапазона концентраций требует дополнительных энергетических затрат.

Таблица 5.4 – Энергия связи водорода и параметры решетки твердых растворов водорода в цирконии и хrome

Система	Энергия связи E_b , эВ		a , Å	c , Å	Система	Энергия связи E_b , эВ		a , Å
	Текущие расчеты	Другие расчеты				Текущие расчеты	Другие расчеты	
$Zr_{16}H^O$	0,427	0,575 [144]	3,222	5,179	$Cr_{16}H^O$	-0,824	-0,927 [145]	2,830
$Zr_{16}H^T$	0,434	0,598 [144]	3,226	5,198	$Cr_{16}H^T$	-0,624	-0,718 [145]	2,852
$Zr_{36}H^O$	0,395	0,549 [144]	3,222	5,170	$Cr_{36}H^O$	-0,887	–	2,861
$Zr_{36}H^T$	0,442	0,606 [144]	3,224	5,178	$Cr_{36}H^T$	-0,631	–	2,840

При образовании твердых растворов $Cr_{16}H$ и $Cr_{36}H$ с большей вероятностью водород будет располагаться в тетраэдрических междоузлиях, для которых энергия связи водорода выше, чем для октаэдрических. Энергия, которая требуется для растворения 6 ат. % водорода в ОЦК решётке Cr значительно ниже, чем таковая для концентрации в 3 ат. %, то есть с уменьшением концентрации водорода увеличивается энергия, требуемая для образования твердого раствора Cr_nH – таким образом, наиболее вероятно растворение водорода в тех областях материала, где уже присутствует растворённый водород, откуда следует, что при растворении водорода в ОЦК решётке Cr скопление водорода принимает локальный характер. Растворение водорода в ГПУ решетке циркония и ОЦК решетке хрома до рассмотренных концентраций приводит к изменениям в параметрах решеток, эти изменения не превышают 0,8 и 0,9% соответственно – тем не менее, отношения параметров c/a ГПУ решетки увеличиваются при растворении водорода в ГПУ решетке Zr. Распределение валентной электронной плотности в структурах твёрдых растворов $Cr_{16}H^T$ и $Zr_{16}H^T$ представлено на Рисунке 5.12.

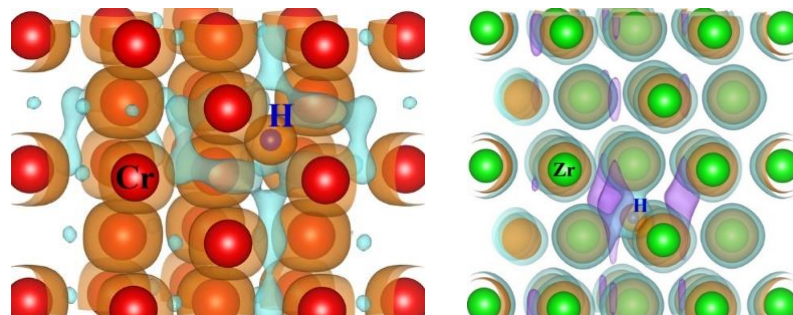


Рисунок 5.12 – Распределение валентной электронной плотности в твёрдых растворах а) $Cr_{16}H^T$ и б) $Zr_{16}H^T$. Изоповерхности, соответствующие электронной плотности $0,02 \text{ e}/\text{Å}^3$, обозначены фиолетовым цветом, $0,04 \text{ e}/\text{Å}^3$ – голубым, $0,06 \text{ e}/\text{Å}^3$ – оранжевым. Красные шарики – атомы Cr; зеленые шарики – атомы Zr; синие шарики – атомы H

Минимальное значение электронной плотности в $\text{Cr}_{16}\text{H}^{\text{T}}$ составляет $0,036 \text{ е}/\text{\AA}^3$, что выше, чем минимальное значение электронной плотности в $\text{Zr}_{16}\text{H}^{\text{T}}$, равное $0,019 \text{ е}/\text{\AA}^3$. Из рисунка 5.12 видно, что в структуре $\text{Zr}_{16}\text{H}^{\text{T}}$ изоповерхность, соответствующая значению электронной плотности $0,03 \text{ е}/\text{\AA}^3$, охватывает атомы циркония и водорода, что указывает на образование ковалентных связей. Отмечается, что в системе $\text{Cr}_{16}\text{H}^{\text{T}}$ области низкой электронной плотности, в которых электронная плотность принимает значения, не превышающие $0,04 \text{ эл.}/\text{\AA}^3$, занимают больший объём в сравнении с областями с низкой электронной плотностью (не превышающей $0,02 \text{ эл.}/\text{\AA}^3$) плотностью в $\text{Zr}_{16}\text{H}^{\text{T}}$, при этом области высокой электронной плотности охватывают атомы.

На рисунке 5.13 представлено изменение полной энергии ΔE решеток Zr и Cr при изменении их параметра решетки a . Из рисунка видно, что уменьшение параметра решетки a циркония приводит к значительно меньшему изменению ее полной энергии, чем расширение решетки хрома. Поэтому для формирования суперячейки $\text{Zr}_{42}\text{Nb}_{48}$ решетки a_{Cr} чистого хрома был увеличен с его теоретического значения до $2,901 \text{ \AA}$, а параметр решетки a_{Zr} чистого циркония был уменьшен по сравнению с его теоретическим значением таким образом, чтобы минимизировать полную энергию суперячейки. Итоговая суперячейка построена с использованием параметров решётки циркония, равных $a = 3,101 \text{ \AA}$ и $c = 5,159 \text{ \AA}$.

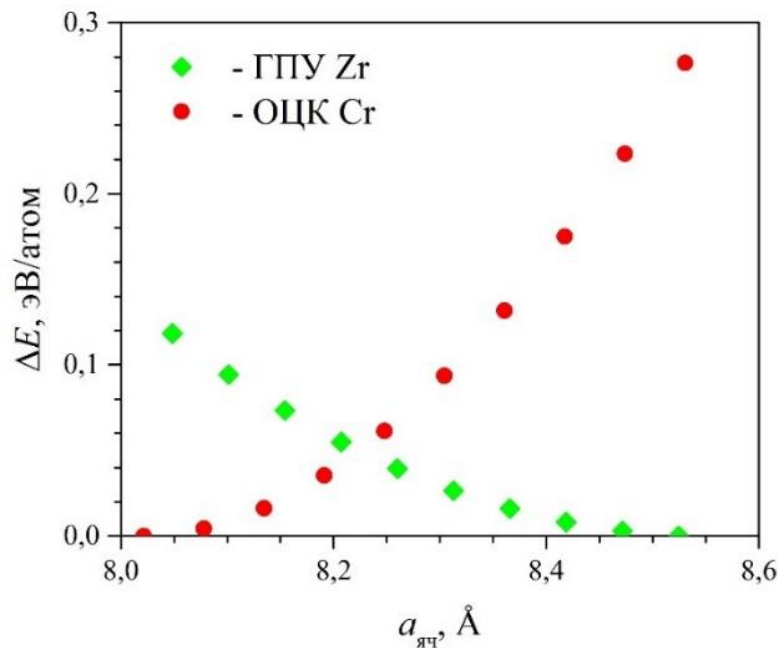


Рисунок 5.13 – Изменение полной энергии ГПУ решетки циркония и ОЦК решетки хрома при уменьшении параметра a решетки циркония и увеличении параметра решетки хрома. Вместо значений параметров решетки Zr и Cr представлено соответствующее им значение параметра суперячейки a_{cell} , равное $\sqrt{7}a_{\text{Zr}}$ или $2\sqrt{2}a_{\text{Cr}}$.

На рисунке 5.14 показана зависимость полной энергии пленки $Zr_{42}Nb_{48}$ от расстояния между атомными слоями Zr и Cr на границе раздела. Расстояние, на котором наблюдается минимум полной энергии пленки $Zr_{42}Nb_{48}$, составляет 2,05 Å, что соответствует равновесному расстоянию между атомными слоями Cr(111) и Zr(002).

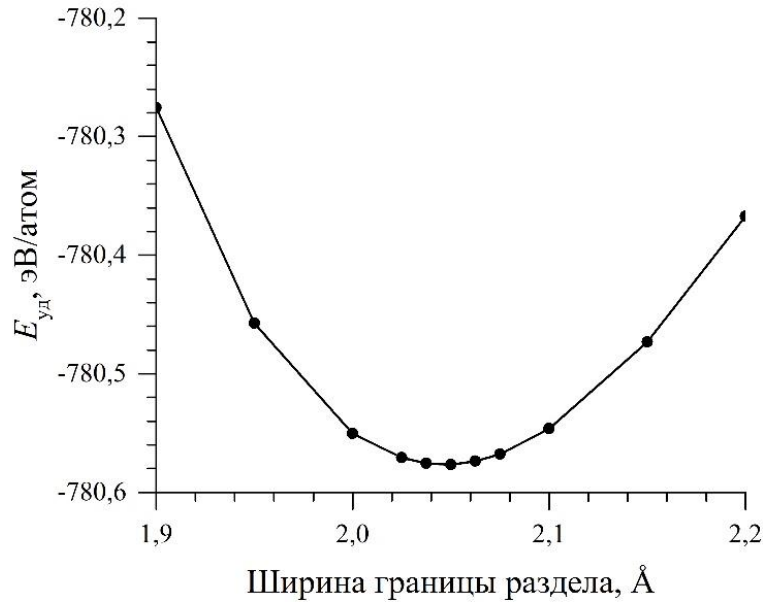


Рисунок 5.14 – Зависимость полной энергии $E_{уд}$ пленки $Zr_{42}Nb_{48}$ от расстояния между атомными слоями Zr и Cr на границе раздела

В процессе изучения взаимодействия водорода с поверхностью Cr были проанализированы четыре неэквивалентных позиции адсорбции атома водорода (см. Рисунок 5.15а). Исследовались следующие позиции: междуузлия ГПУ и ГЦК, а также позиции «Мост» (между двумя атомами хрома на поверхности) и «Над» (непосредственно над поверхностным атомом хрома). Для каждой из этих позиций была определена энергия связи водорода с поверхностью, результаты представлены в таблице 5.4.

Также было выполнено исследование взаимодействия водорода с металлической границей раздела Cr/Zr. В рамках этого анализа были изучены шесть различных позиций размещения атома водорода на указанной границе, каждая из которых соответствовала либо тетраэдрическому (Т), либо октаэдрическому (О) междуузлию в решетках хрома или циркония. На рисунке 5.14б продемонстрированы все позиции водорода после процесса релаксации решетки, за исключением позиций Т2 и О3. Важно отметить, что в ходе релаксации водород из положений Т2 и О3 перемещается в ближайшие стабильные положения Т1 и Т3 соответственно, что указывает на неустойчивость исходных положений. Рассчитанные значения энергии связи водорода с металлами на границе раздела Cr/Zr для всех позиций также отражены в таблице 5.4.

Анализ результатов показал, что конфигурация, в которой водород занимает положение адсорбции «Над(Cr)», оказывается нестабильной. Это следует из того, что ходе релаксации атом водорода покидает данную позицию и переходит в более устойчивое положение «Мост». Примечательно, что во всех изученных конфигурациях, включая как границу раздела Cr/Zr, так и поверхность Cr, зафиксированы положительные значения энергии связи водорода, что является индикатором образования прочных связей водород-металл в исследуемых системах.

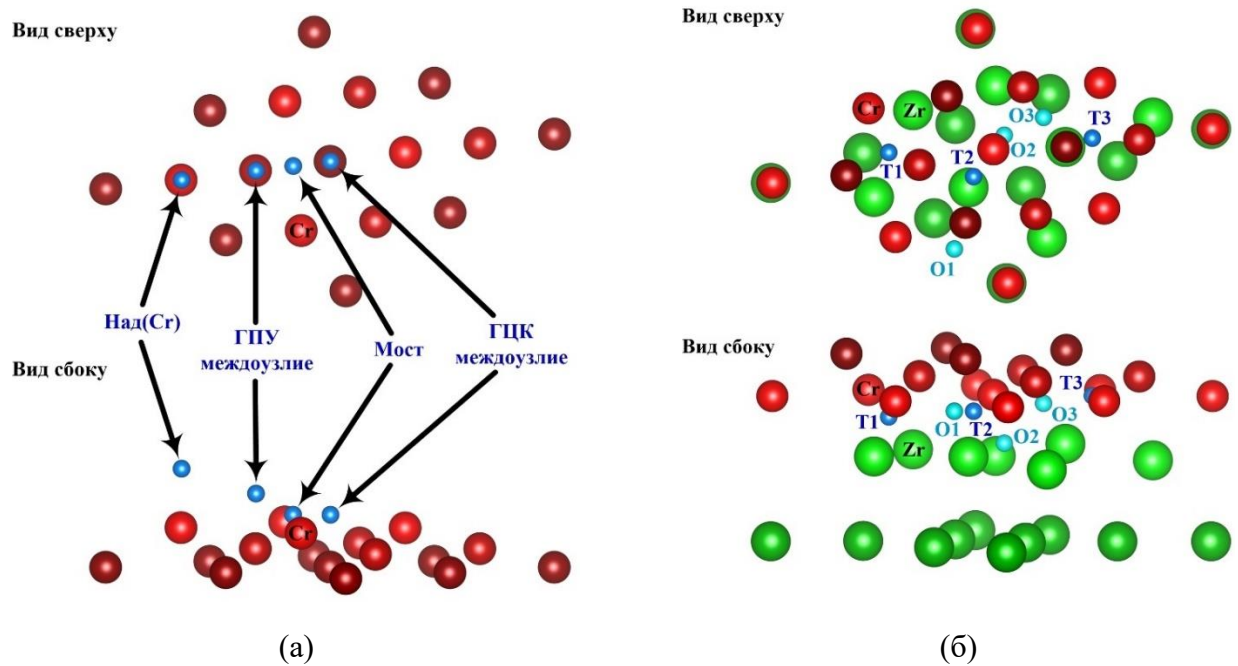


Рисунок 5.15 – (а) Неэквивалентные положения адсорбции атома водорода на поверхности Cr (вид сверху и сбоку) и (б) рассмотренные в работе неэквивалентные положения атома водорода на границе раздела Cr/Zr (вид сверху и сбоку). Красные шарики – атомы Cr; зеленые шарики – атомы Zr; голубые и синие шарики – атомы H (для наглядности атомы Cr и Zr в разных атомных слоях обозначены разными оттенками красного и зеленого цвета)

Из полученных данных видно, что величина энергии связи водорода на границе раздела Cr/Zr варьируется в интервале от 0,012 до 0,867 эВ для всех изученных положений. При сопоставлении результатов, приведенных в Таблицах 5.4 и 5.5, заметно, что энергия связи водорода в твердом растворе Zr_nH существенно ниже энергии его связи в мостиковом положении на поверхности хрома.

Также установлено, что в объеме хрома энергия связи водорода принимает отрицательные значения. Это позволяет сделать вывод о том, что с энергетической точки зрения водород с большей вероятностью будет скапливаться на поверхности хромового покрытия. При этом можно сделать вывод, что объем хрома способен выполнять роль защитного барьера, затрудняющего проникновение водорода к границе раздела Cr/Zr.

Таблица 5.5 – Энергия связи водорода с металлами на поверхности хрома и на границе раздела

Поверхность Cr		Граница раздела Cr/Zr	
Положение атома Н	Энергия связи, эВ	Положение атома Н	Энергия связи, эВ
«Мост»	0,705	T1	0,867
ГПУ междуузлие	0,417	T3	0,012
ГЦК междуузлие	0,294	O1	0,280
		O2	0,206

Анализ взаимодействия водорода с границей раздела Cr/Zr показывает следующую особенность: хотя в междуузлиях T1 на границе раздела энергия связи водорода с металлами существенно выше, чем в твердых растворах Zr_nH (см. Таблицу 5.4), в большинстве рассмотренных случаев связь водорода с металлами на границе раздела оказывается менее прочной по сравнению с твердыми растворами.

Распределение плотности валентных электронов в пленках $Zr_{42}Nb_{48}$ и $Zr_{42}Nb_{48}H$ с атомом водорода, расположенным в наиболее энергетически выгодных положениях как на поверхности Cr, так и на границе раздела Cr/Zr, представлено на Рисунке 5.16. В объеме пленки хрома, в межатомной области валентная электронная плотность не превышает $0,04 e/\text{Å}^3$, что обусловлено, по-видимому, расширением решетки металла при формировании пленки $Zr_{42}Nb_{48}$. Однако в четырех поверхностных атомных слоях Cr электронная плотность ниже $0,045 e/\text{Å}^3$ не наблюдается. Это обусловлено релаксацией решетки на поверхности и на границе раздела: межплоскостное расстояние на поверхности Cr на $\sim 16\%$ меньше, чем в объеме хрома. Такое уплотнение поверхностных атомных слоев Cr может приводить к более низкой скорости миграции дефектов через эти слои. Межплоскостное расстояние между поверхностным и подповерхностным атомными слоями циркония на границе раздела больше, чем в объеме металла. Данное обстоятельство приводит к формированию зон с пониженной электронной плотностью, значение которой не превышает $0,02 e/\text{Å}^3$. При этом на самой границе раздела Cr/Zr электронная плотность достигает минимального уровня, примерно равного $0,016 e/\text{Å}^3$. Из рисунка 5.16б можно видеть, что размещение адсорбированного водорода в мостиковой позиции на хромовой поверхности не вызывает существенного изменения распределения электронной плотности.

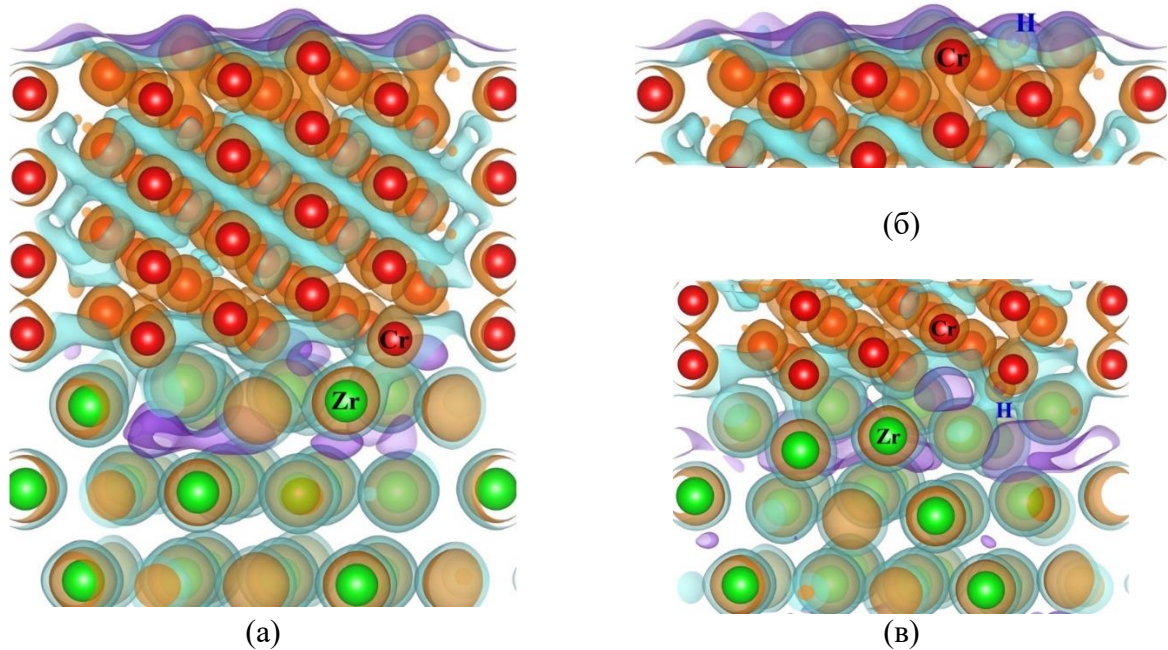


Рисунок 5.16 – Распределение валентной электронной плотности (а) в пленках $Zr_{42}Cr_{48}$ и $Zr_{42}Cr_{48}H$ с атомом водорода (б) в положении Мост на поверхности Cr и (в) в междуузлии Т1 на границе раздела Cr/Zr. Изоповерхности, соответствующие электронной плотности $0,02 e/\text{\AA}^3$, обозначены фиолетовым цветом, $0,04 e/\text{\AA}^3$ – голубым, $0,06 e/\text{\AA}^3$ – оранжевым. Красные шарики – атомы Cr; зеленые шарики – атомы Zr; синие шарики – атомы H

Электронная плотность между атомами H и Cr варьируется от $0,04 e/\text{\AA}^3$ до $0,065 e/\text{\AA}^3$, как и в рассмотренных твердых растворах Cr_nH . Из Рисунка 5.16 видно, что релаксация, вызванная размещением на границе раздела Zr/Cr атома водорода в энергетически наиболее выгодном положении Т1, приводит к смещению поверхностных атомов Zr к атомам Cr. Эти структурные изменения вызывают перераспределение электронной плотности в двух атомных слоях циркония, ближайших к границе раздела, вследствие чего в них увеличиваются количество и размер областей с низкой электронной плотностью (ниже $0,02 e/\text{\AA}^3$). Образование таких пустот приводит к ослаблению связей между атомами и может способствовать более высокой скорости миграции дефектов и примесей вдоль границы раздела. Поскольку на границе раздела энергия связи водорода в большинстве рассмотренных случаев меньше, чем в объеме циркония, то экспериментально наблюдаемое увеличение интенсивности линии водорода на интерфейсе подложка-покрытие на Рисунке 5.6б обусловлено не только захватом водорода самой границей раздела, а, по-видимому, еще и накоплением водорода в дефектах вблизи неё. Таким образом, требуется изучение эволюции дефектной структуры в циркониевом сплаве с хромовым покрытием в процессе термического воздействия и наводораживания.

5.4 Эволюция дефектной структуры в циркониевом сплаве Э110 с хромовым покрытием при термическом воздействии и газофазном наводороживании

Дефектная структура циркониевого сплава Э110 с хромовым покрытием изучалась методами позитронной аннигиляционной спектроскопии в *ex situ* и *in situ* режимах с использованием специализированного комплекса для наводороживания и регистрации спектров аннигиляции (Глава 4, Рисунок 4.3). Результаты расчета пробега позитронов в изучаемых материалах для *ex situ* и *in situ* источников представлены на Рисунке 5.17, глубина проникновения позитронов для источников ^{44}Ti : ~130 мкм, для источников ^{64}Cu : ~50 мкм, наличие хромового покрытия снижает глубину проникновения на 50%. В поверхностном слое (~10 мкм) регистрируется до 40% аннигиляций. Спектры распределения представлены на Рисунке 5.18, применена пятиэтапная методика анализа дефектов.

1. Калибровка источника

- Измерения на стандартных образцах ($Z=13-82$), 4 спектра ВРАП на образец (статистика $(7\pm 2)\cdot 10^6$ событий), обработка в LT10 по мультиэкспоненциальной модели.

- Определение временных компонент аннигиляции:

- В титановой капсуле (τ_{1i})
- В источнике (τ_{2i})
- В зазоре (τ_{3i})

- Погрешность $\leq (5\pm 1)\%$.

2. Совместные измерения

- Временное разрешение: (225 ± 5) пс.

- Статистика: $(5\pm 2)\cdot 10^6$ событий.

- СДУАЛ анализ:

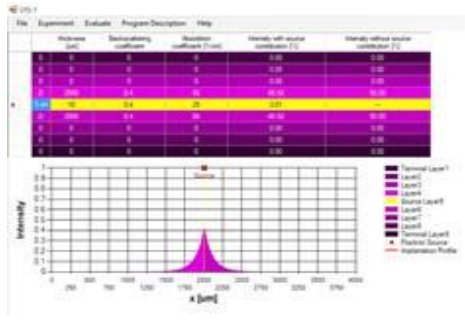
- Разрешение: $(1,20\pm 0,05)$ кэВ;
- Статистика: $\geq (9\pm 1)\cdot 10^6$ событий.

3. Анализ импульсного распределения

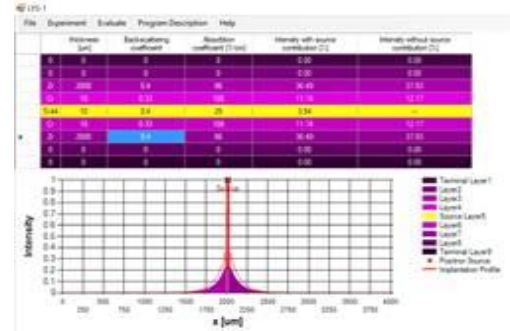
- Обработка в CDBTools.

- Расчет S и W параметров.

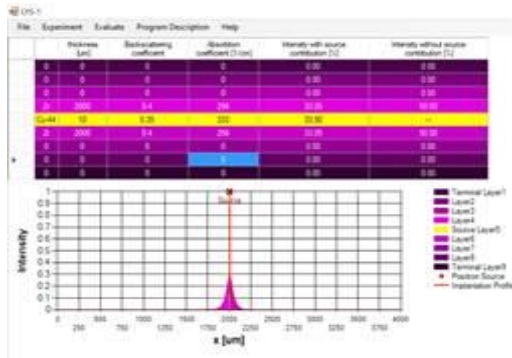
- Построение относительных кривых $R(E)=N(E)/N_0(E)$.



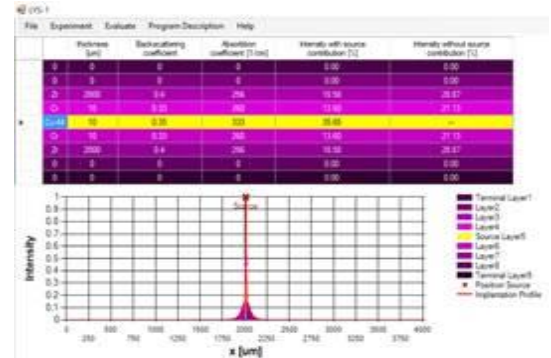
(a)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 5.17 – Расчет пробега позитронов от радиоизотопных источников: а) от источника ^{44}Tl в сплаве Э110; б) от источника ^{44}Tl в Э110 с хромовым покрытием, в) от источника ^{64}Cu в сплаве Э110, г). от источника ^{64}Cu в сплаве Э110 с хромовым покрытием

4. Анализ временного распределения

- Модель захвата позитронов ($2 < N < 4$).
- Определение параметров:
 - τ_1, τ_F ;
 - k_D ;
 - I_1, I_F ;
 - τ_{avg} .

- Индекс корреляции $\chi^2 \leq 1,1 \pm 0,2$.

5. Сравнительный анализ

- Корреляция импульсных и временных параметров.
- Идентификация дефектов:
 - Вакансионные;
 - Примесно-вакансионные;
 - Водород-вакансионные комплексы.

6. Коррекция и результаты

- Вклад источника: ~9%.
- Компоненты аннигиляции:
 - $\tau_1 = (142 \pm 1)$ пс (70,4%);
 - $\tau_2 = (382 \pm 5)$ пс (18,0%);
 - $\tau_3 = (1390 \pm 15)$ пс (11,6%).
- Для исходного циркониевого сплава Э110:
 - $\tau_1 = (163 \pm 2)$ пс.
 - Согласуется с теоретическими значениями для циркония (160-164 пс).

Данная методика позволяет эффективно идентифицировать различные типы дефектов и анализировать их эволюцию в процессе водородного воздействия.

Коррекция вклада источника позитронов (~9%) осуществлялась с использованием эмпирической функции, компоненты аннигиляции позитронов в источнике для составили $\tau_1 = (142 \pm 1)$ пс (70,4%), $\tau_2 = (382 \pm 5)$ пс (18,0%), $\tau_3 = (1390 \pm 15)$ пс (11,6%). Спектры ВРАП исходных образцов сплава Zr1%Nb содержат одну компоненту времени жизни позитронов $\tau_1 = (163 \pm 2)$ пс. Величина τ_1 приближена к экспериментальному значению свободного времени жизни позитронов в решетке циркония (164 пс) и к теоретически рассчитанному значению времени жизни делокализованных позитронов (160 пс). Спектры ВРАП циркониевого сплава Zr1%Nb-Cr содержат две временные компоненты $\tau_1 = (130 \pm 1)$ пс и $\tau_F = (161 \pm 3)$ пс с интенсивностью 6 и 94 % соответственно. Компонента τ_1 несколько выше значения характерного для аннигиляции позитронов из делокализованного состояния в решетке хрома, что вероятно обусловлено повышенной концентрацией дефектов вакансионного типа в хромовом покрытии. Значения S и W параметров для циркониевого сплава Э110 составляли 0,5942 и 0,010416 соответственно, а для сплава с хромовым покрытием – 0,5916 и 0,010702.

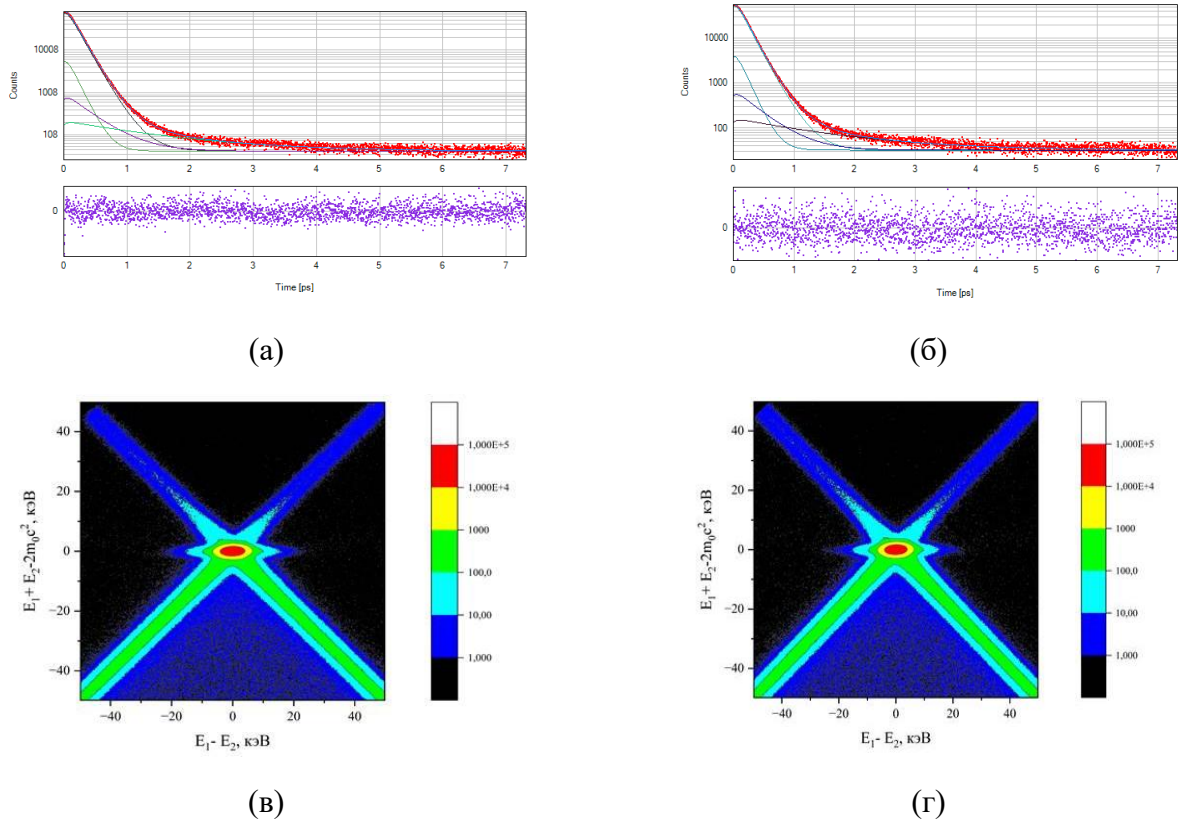
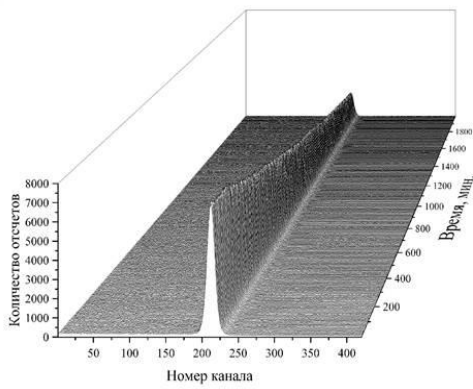


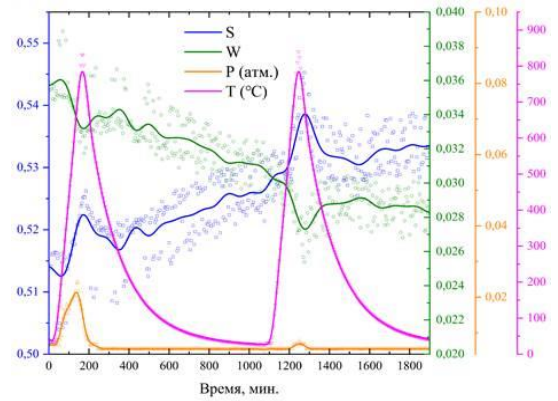
Рисунок 5.18 – Спектры временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов в циркониевом сплаве Э110: а) временный спектр для исходного сплава; б) временный спектр для сплава с покрытием; в) импульсное распределение для сплава; г) импульсное распределение для сплава с покрытием

Проведено *in situ* исследование дефектной структуры в циркониевом сплаве с хромовым покрытием при термическом воздействии. Проведено два цикла нагрева от комнатной температуры до 900 °С со скоростью 6 °С/мин. Вакуум поддерживался на уровне $2 \cdot 10^{-4}$ атм. Спектры *in situ* ДУАЛ для данного материала, а также соответствующие зависимости $S(t)$, $W(t)$, $P(t)$, $T(t)$ при нагреве в вакууме представлены на Рисунке 5.19.

По представленным спектрам *in situ* ДУАЛ видно, что паттерн изменения формы аннигиляционной линии во времени при нагреве сопровождается лишь уменьшением количества отсчетов и незначительным уменьшением полуширины на полувысоте. Из Рисунка 5.19б, видно, что увеличение температуры до 900 °С в диапазоне от 20 до 180 минут приводит к увеличению давления вследствие выхода остаточной атмосферы с поверхности экспериментальной камеры и образца циркониевого сплава Э110 с хромовым покрытием.



(а)



(б)

Рисунок 5.19 – Спектры *in situ* ДУАЛ (а) и зависимости $S(t)$, $W(t)$, $P(t)$, $T(t)$ для циркониевого сплава Э110 с хромовым покрытием при нагреве (б)

Разброс экспериментальных точек указывает на несколько центров захвата позитронов, что хорошо согласуется с результатами расчета пробегов позитронов, которые показывают, что в сплаве Э110 с нанесенным хромовым покрытие толщиной 9 мкм более 40 % позитронов аннигилируют в Cr. Характерные значения S и W параметров для Cr, отличаются на ~2 и 9 % соответственно по сравнению со значениями характерными для Zr. При нагреве в образцах Zr и Cr наблюдается значительное возрастание параметра S и снижение W , что преимущественно связано с генерацией термических вакансий. В ходе последующего охлаждения (в интервале 180-1100 минут) зафиксирован монотонный рост S и уменьшение W , главным образом обусловленные изменением активности источника излучения. Характер изменения зависимостей S , W , P , T при повторном нагреве (1100-1250) минут и охлаждении (1200-2000) минут в целом сохраняется, и существенных изменений, связанных с отжигом дефектов в циркониевом сплаве с хромовым покрытием, не наблюдается.

Спектры временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов в циркониевом сплаве Э110 без покрытия и с хромовым покрытием после термического воздействия представлены на Рисунке 5.20.

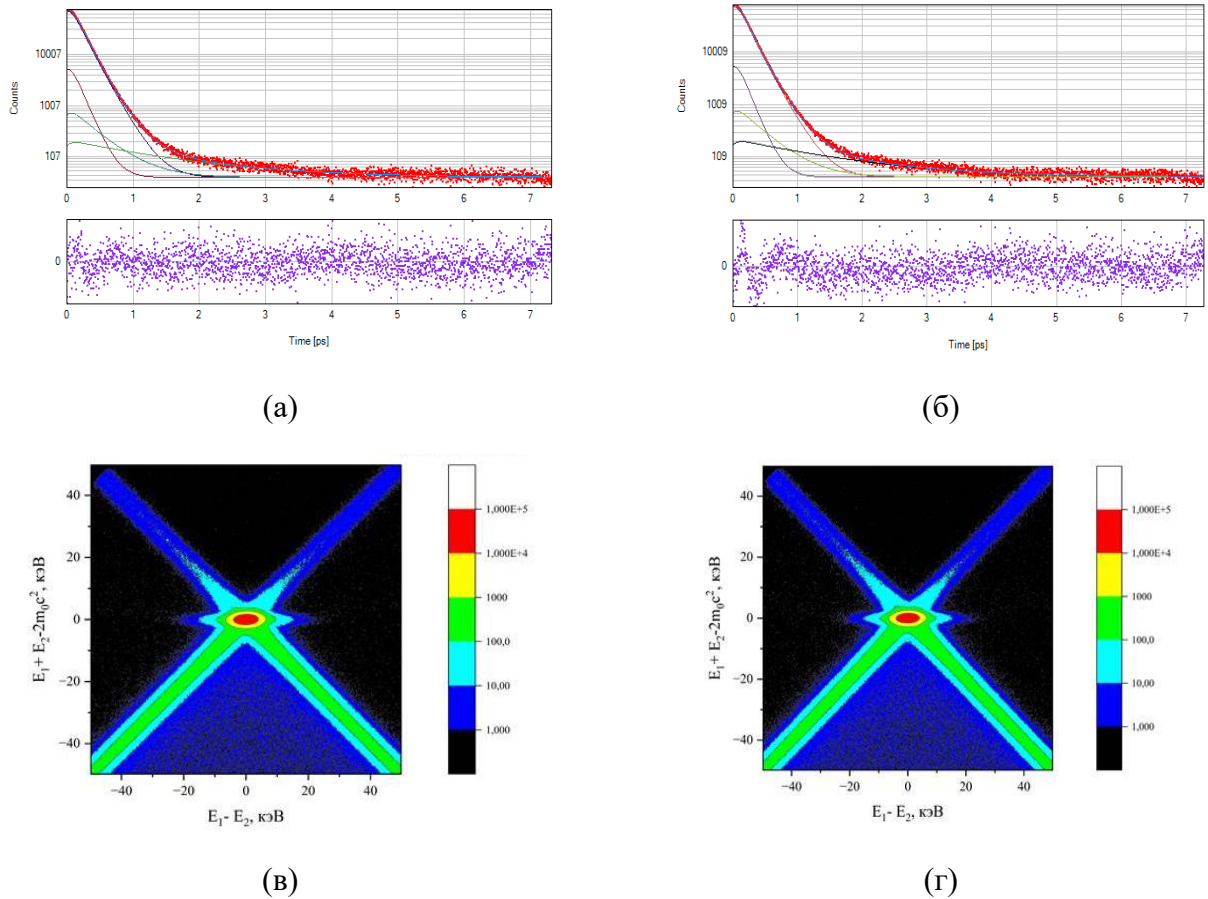


Рисунок 5.20 – Спектры временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов в циркониевом сплаве Э110 после термического воздействия: а) временный спектр для сплава без покрытия; б) временный спектр для сплава с покрытием; в) импульсное распределение для сплава без покрытия; г) импульсное распределение для сплава с покрытием

Результаты обработки спектров временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов в циркониевом сплаве Э110 без покрытия и с хромовым покрытием после термического воздействия отражены в Таблице 5.6. Из Таблицы 5.6 видно, что существенных изменений параметров временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов в сплаве без хромового покрытия не происходит. Параметры в целом сохраняются, поскольку все образцы проходили предварительную термическую обработку (отжиг при температуре 580 °С в течение 3 часов). В сплаве с покрытием наблюдается снижение величины и интенсивности временной компоненты, при соответствующем уменьшении S параметра и росте W , что в совокупности связано с отжигом дефектов вакансионного типа в хромовом покрытие, которые сформировались при его нанесении.

Таблица 5.6 – Результаты обработки спектров временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов в циркониевом сплаве Э110 после термического воздействия

Образец	τ_1 , пс	I_1 , %	k_1 , нс ⁻¹	τ_F , пс	τ_{avg} , пс	S	W
Без покрытия	-	-	-	162 ± 1	162 ± 1	0,5941	0,01041
С покрытием	126 ± 1	4,9	0,07	161 ± 1	160 ± 1	0,5912	0,01074

Спектры *in situ* ДУАЛ для циркониевого сплава Э110 с хромовым покрытием, а также соответствующие зависимости S(t), W(t), P(t), T(t) при нагреве и последующем наводороживании представлены на Рисунке 5.21. Из представленных спектров *in situ* ДУАЛ видно, что характер изменения аннигиляционной линии во времени проявляет характер схожий с нагревом в вакууме. Наблюдается уменьшение количества отсчетов со временем и колебания ширины на полувысоте аннигиляционных линий. Видно, что нагрев до температуры 900 °С в диапазоне от 20 до 180 минут не приводит к существенным изменениям. Однако отмечается увеличение S параметра и снижение W параметра, что связано с повышением концентрации термических вакансий в процессе увеличения температуры и изменением активности источника. Важно отметить, что после нескольких циклов термического воздействия (Рисунок 5.19) давление не увеличивается с ростом температуры. Охлаждение в диапазоне (150-1100) минут сопровождается уменьшением равновесной концентрации термических вакансий, при этом вклад этого процесса в изменение параметров S (\downarrow) и W (\uparrow) значительно меньше, чем изменение S ($\uparrow\downarrow$) и W (\downarrow) в результате изменения активности источника. Последующий нагрев также приводит к повышению концентрации термических вакансий, что сопровождается увеличением S параметра в диапазоне от 1100 до 1220 минут.

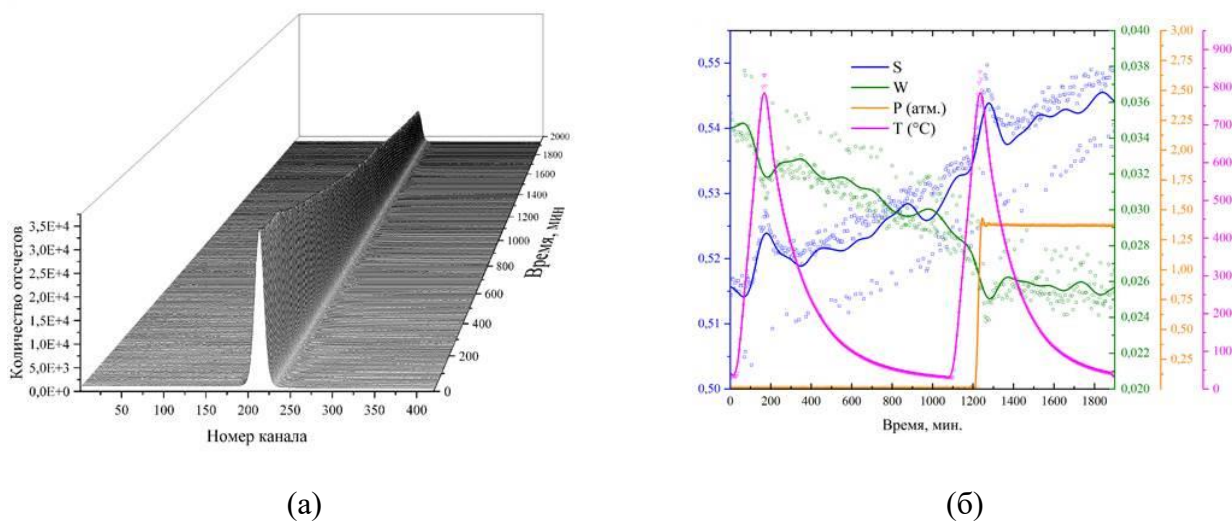


Рисунок 5.21 – Спектры *in situ* ДУАЛ (а) и зависимости S(t), W(t), P(t), T(t) для циркониевого сплава Э110 с хромовым покрытием при нагреве и последующем наводороживании (б)

После достижения температуры 900 °С производится напуск 1,5 атмосфер водорода в камеру. При этом давление водорода сначала несколько увеличивается, а потом снижается до 1,37 атмосфер и остается практически постоянным. Это свидетельствует о процессе сорбции водорода материалом. Охлаждение в среде водорода (1200-1400) минут сопровождается уменьшением S параметра и повышением W , однако в этом случае это может быть вызвано не только уменьшением концентрации термических вакансий, но и образованием водород-вакансионных комплексов различной структуры. Следует отметить, что параметры S и W для сплава с хромовым покрытием демонстрируют существенно меньшую изменчивость в указанном временном диапазоне. Это, вероятно, обусловлено высокой скоростью диффузии атомов водорода сквозь покрытие и их последующей сегрегацией на межфазной границе и в объеме сплава. При охлаждении до 310 °С наблюдается постепенное увеличение параметра S при стабильных значениях W , что указывает на процессы формирования и структурной перестройки водород-вакансионных комплексов.

Спектры временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов в циркониевом сплаве Э110 до и после нанесения хромового покрытия после термического и водородного воздействия представлены на Рисунке 5.22. Результаты обработки спектров временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов отражены в Таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Результаты обработки спектров временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов в циркониевом сплаве Э110 до и после нанесения хромового покрытия после термического и водородного воздействия

Образец	τ_1 , пс	I_1 , %	k_1 , нс ⁻¹	τ_F , пс	τ_{avg} , пс	S	W
Без покрытия	218 ± 1	40,3	1,1	161 ± 1	169 ± 1	0,5953	0,01024
С покрытием	243 ± 3	13,6	0,33	163 ± 1	166 ± 1	0,5943	0,01021

Из Таблицы 5.7 видно, что после наводороживания сплава Э110 без покрытия наблюдается интенсивная (40,3 %) временная компонента с временем жизни (218 ± 1) пс, что соответствует времени жизни позитронов, захваченных дислокациями в цирконии [230]. Характер изменения временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов указывает на накопление дефектов дислокационного типа в результате формирования большого количества гидридов.

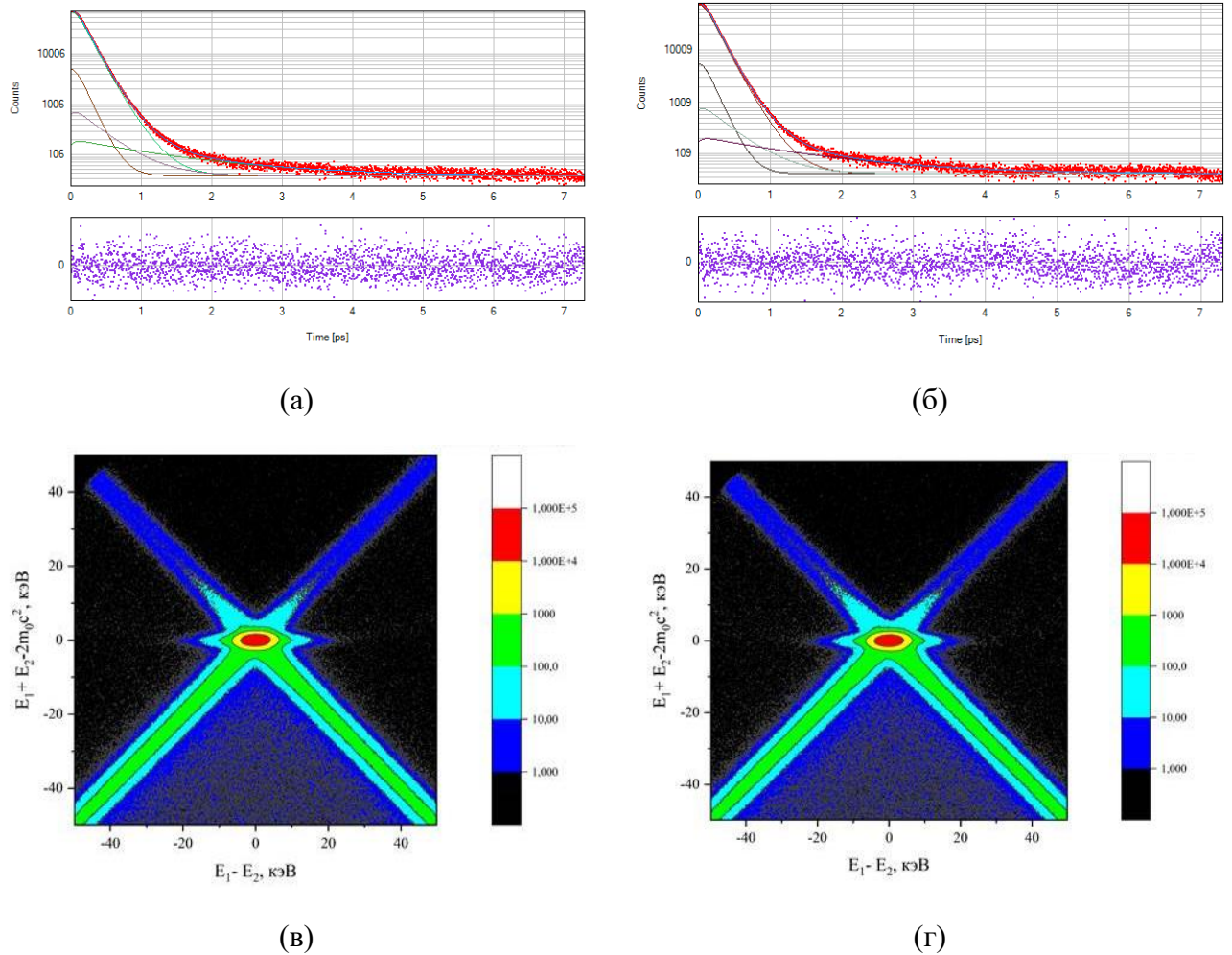


Рисунок 5.22 – Спектры временного и импульсного распределения аннигиляции в циркониевом сплаве Э110 без покрытия после термического воздействия и наводороживания: а) временный спектр для сплава без покрытия; б) временный спектр для сплава с покрытием; в) импульсное распределение для сплава без покрытия; г) импульсное распределение для сплава с покрытием

При этом спектры ВРАП для сплава с покрытием после термического и водородного воздействий также содержат две временные компоненты. Однако значение временной компоненты τ_1 значительно выше (243 ± 3) пс, а ее интенсивность значительно ниже ($I_1 = 13,6$ %), что связано с формированием водород-вакансионных комплексов со сложной структурой $nV-mH$ (n и m обозначают число вакансий и атомов водорода в комплексе, соответственно).

Для оценки влияния химического окружения в зоне аннигиляции проведен сравнительный анализ относительных кривых импульсного распределения аннигиляции позитронов в следующих материалах: циркониевый сплав Э110 (до и после нанесения хромового покрытия); технически чистый цирконий; ниобий и хром после рекристаллизационного отжига. В качестве эталонного использован спектр отожженного ниобия. Результаты в виде относительных кривых СДУАЛ для всех исследованных образцов представлены на Рисунке 5.23.

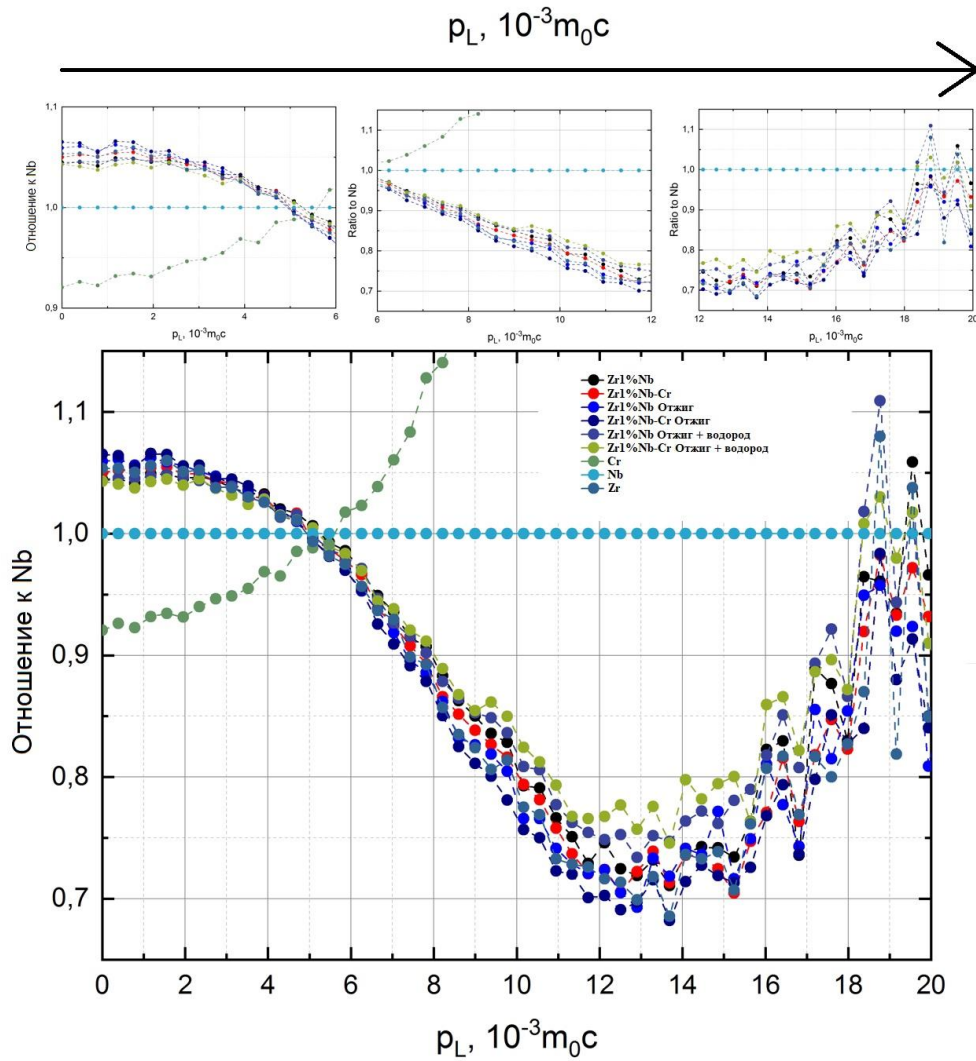


Рисунок 5.23 – Относительные кривые импульсного распределения аннигиляции позитронов к Nb в Zr, Cr, а также в циркониевом сплаве Э110 до и после нанесения хромового покрытия в исходном состоянии, после термического, а также водородного воздействий

Относительные кривые импульсного распределения аннигиляции позитронов в циркониевом сплаве Э110 до и после нанесения хромового покрытия при термических и водородных воздействиях значительно смещены к линии чистого циркония. Это свидетельствует о том, что позитроны преимущественно аннигилируют в окрестности атомов циркония. Кроме того, эти результаты согласуются с данными временного распределения, которые указывают на то, что накопление водород-индуцированных дефектов происходит именно в цирконии.

На основании проведенных исследований на Рисунке 5.24 схематично представлен механизм повышения водородостойкости циркониевого сплава Э110 с хромовым покрытием.

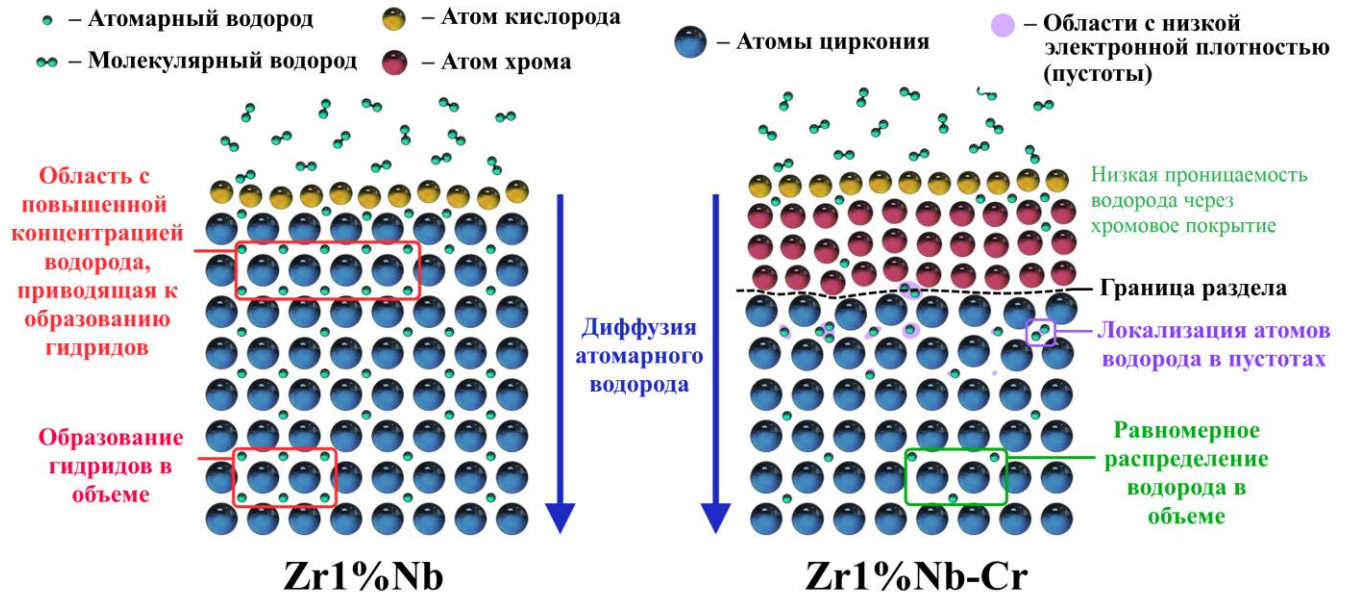


Рисунок 5.24 – Схематическое представление механизма повышения водородостойкости циркониевого сплава Э110 с защитным хромовым покрытием

Таким образом, защитные свойства хромового покрытия на циркониевом сплаве Э110 обеспечиваются не только структурой и характеристиками самого покрытия, но и наличием некогерентной границы раздела ОЦК/ГПУ, на которой сначала происходит накопление водорода (барьерный слой), а затем проникновение водорода в циркониевую матрицу. При этом в циркониевом сплаве накопление водорода и формирование гидридов происходит более равномерно, чем в сплаве без покрытия, что в свою очередь, также оказывает положительное влияние на повышение устойчивости к водородному охрупчиванию циркониевых элементов активной зоны водо-водяных энергетических ядерных реакторов.

5.6 Выводы по главе 5

Изучение поведения циркониевого сплава Э110, используемого в качестве материала твэлов в Российской Федерации, является необходимой основой для планомерного выбора направлений совершенствования циркониевых материалов. Особое внимание уделяется исследованию взаимодействия циркониевых сплавов с водородом, который является одной из главных причин охрупчивания данных материалов. Помимо образования дефектов в объеме циркониевых материалов, водород, выделяемый в результате активной парациркониевой реакции, может образовывать взрывоопасную смесь с кислородом и приводить к аварийным ситуациям с необратимыми последствиями.

Для защиты циркониевых оболочек используются различные покрытия, предотвращающие окисление и проникновение водорода в объем материала. Нанесение хромовых покрытий является одним из наиболее эффективных способов, позволяющих снизить негативное

воздействие водорода на циркониевые сплавы. В рамках данной работы были исследованы особенности структурно-фазовых превращений и эволюции дефектной структуры в циркониевом сплаве Э110 с хромовым покрытием и без него. Были проведены *ex situ* и *in situ* исследования в процессах термического и водородного воздействий.

Установлено, что нанесение хромовых покрытий с плотной микроструктурой методом магнетронного распыления с охлаждаемой мишенью на поверхность циркониевого сплава Э110 приводит к значительному снижению скорости накопления водорода, которая в 1,5-2 раза ниже в диапазоне температур от 360 до 900 °С по сравнению со сплавом без защитного покрытия. Это обусловлено барьерными свойствами хромового 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.

Глава 6. Закономерности влияния защитных хромовых покрытий на характеристики взаимодействия с водородом сварных соединений циркониевого сплава Э110, сформированных методами лазерной и контактно-стыковой сварки

Циркониевые сплавы нашли широкое применение в производстве компонентов тепловыделяющих сборок для водо-водяных реакторов тепловых нейтронов. Современные научные изыскания сосредоточены на разработке защитных покрытий для циркониевых оболочек, которые должны одновременно: повышать устойчивость к окислению в штатных и аварийных условиях (включая сценарии с потерей теплоносителя), минимизировать влияние на параметры обогащения топлива, нейтронно-физические характеристики реактора и геометрическую стабильность твэлов. Особую актуальность приобретает вопрос соответствия проектным критериям по фреттинг-износу [267], которые исключают повреждение оболочки, способное нарушить работоспособность твэла. Однако экспериментального подтверждения выполнения этих требований при контакте разнородных материалов оболочки и дистанционирующей решетки (ДР) в настоящее время не существует. В качестве решения данной проблемы рассматривается возможность нанесения защитных покрытий непосредственно на элементы ДР [268, 269], что позволит предотвратить фреттинг-износ компонентов активной зоны. Особый научный и практический интерес представляет изучение влияния хромовых покрытий на сварные соединения сплава Э110, выполненные методом лазерной сварки, с точки зрения их устойчивости к процессам наводороживания. Такие исследования имеют как фундаментальное значение для понимания механизмов взаимодействия покрытий с циркониевой основой, так и важное прикладное значение для совершенствования конструкций твэлов. Особую сложность представляет технология нанесения хромовых покрытий на сварные швы циркониевых оболочек, соединяющих их с герметизирующими заглушками. Согласно действующим техническим регламентам, крепление заглушек к корпусу твэла осуществляется методом контактно-стыковой сварки, однако влияние хромовых защитных слоев на процессы водородного охрупчивания в зоне сварного соединения остается неисследованным. Данный факт подчеркивает научную и практическую значимость проведения комплексных исследований, включающих анализ кинетики наводороживания, изучение особенностей распределения водорода и гидридных фаз, а также оценку механических характеристик циркониевого сплава Э110 и его сварных соединений с хромовым покрытием. Полученные результаты позволят заполнить существующий пробел в знаниях о поведении защищенных покрытиями сварных соединений в условиях эксплуатации.

С этой целью произведена сварка концевых заглушек к оболочкам (диаметром 9,1 мм, толщина стенки 0,65 мм) из циркониевого сплава Э110 методом контактно-стыковой сварки с

использованием промышленной технологии ПАО «Новосибирский завод химконцентратов» – ПАО НЗХК (ГК Росатом), применяемой для приварки заглушек твэлов при производстве топливных сборок. Сформированы сварные соединения тонких (0,5 мм) листов циркониевого сплава Э110 методом лазерной сварки с использованием промышленной технологии ПАО НЗХК, применяемой для сварки дистанционирующих решеток ТВС. Выполнено нанесение хромовых покрытий на сварные соединения циркониевого сплава Э110, сформированных методами контактно-стыковой и лазерной сварки. Режимы осаждения Cr покрытий были выбраны исходя из результатов испытаний пластин и оболочек из циркониевого сплава Э110 с хромовыми покрытиями, имеющими различную толщину и микроструктуру, получение и анализ защитных свойств которых выполнялось в главе 5.

В ходе экспериментальных исследований была изучена устойчивость хромовых покрытий, нанесенных на сварные соединения циркониевого сплава Э110, к процессам газофазного наводороживания. Работы проводились в температурном диапазоне от 360 до 900°C, что соответствует как штатным, так и аварийным режимам эксплуатации тепловыделяющих элементов. Особое внимание уделялось анализу температурной зависимости скорости поглощения водорода защитными покрытиями. Полученные данные позволили оценить эффективность хромовых слоев в предотвращении водородного охрупчивания сварных соединений при различных термических условиях. Для анализа изменения кристаллической структуры, фазового состава, микроструктуры и элементного состава образцов сварных соединений после воздействия среды водорода использовались методы рентгеновской дифракции, оптической и сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионный анализ. Для изучения механических свойств сварных соединений до и после воздействия атмосферы водорода была исследована твердость образцов в поперечном сечении с помощью наноиндентирования при нагрузке 100 мН (CSM, Nanohardness Tester 2).

6.1 Нанесение хромовых покрытий на сварные соединения циркониевого сплава Э110, сформированные методами лазерно-лучевой и контактной стыковой сварки

Осаждение производилось при оптимальных параметрах (установленных в главе 5) для обеспечения плотной микроструктуры и высокой адгезии Cr покрытий к циркониевому сплаву. Толщина Cr покрытий составляла 8 и 12 мкм для образцов лазерных и контактных стыковых швов, соответственно. В случае контактно-стыковых соединений, были получены образцы с частичным и полным покрытием внешней поверхности образцов (рисунок 6.1в).

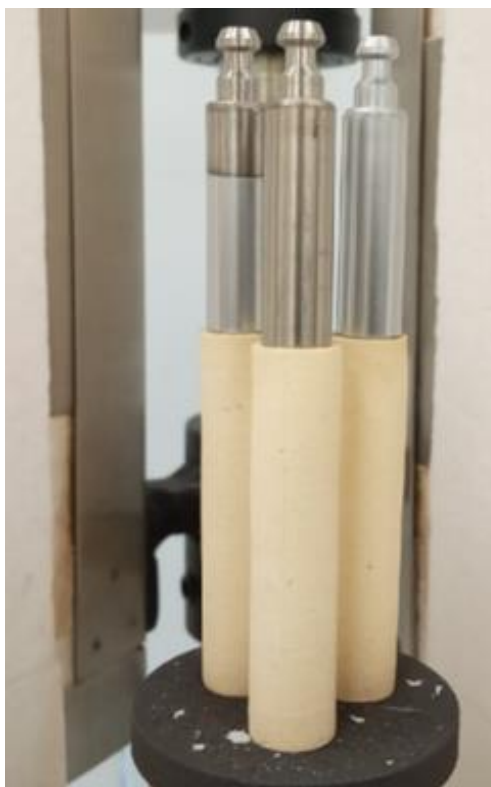


Рисунок 6.1 – Фотографии образцов контактно-стыковых соединений циркониевого сплава Э110 с полностью или частично осажденным защитным хромовым покрытием

Типичный вид исходных покрытий, осажденных на лазерно-лучевой шов (ЛЛШ), демонстрирует равномерное и однородное хромовое покрытие как в области поперечного сечения образцов, так и на поверхности в различных областях, в том числе в зоне сварного соединения (рисунок 6.2).

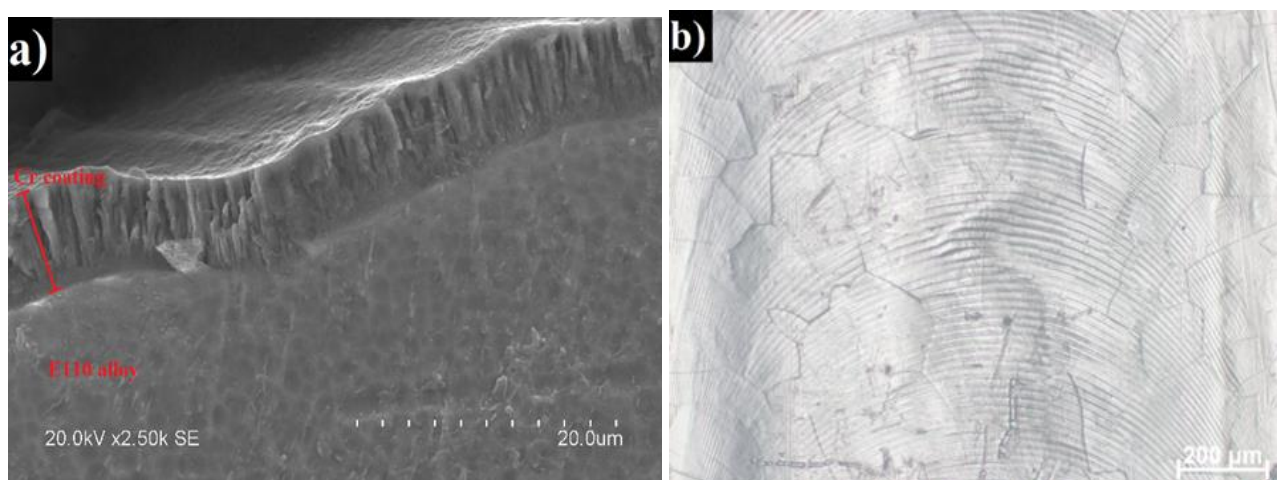


Рисунок 6.2 – Микроструктура поперечного сечения покрытия на ЛЛШ (а) и поверхность зоны сварки ЛЛШ с Cr покрытием (б)

6.2 Оценка водородостойкости сварных соединений циркониевого сплава Э110, сформированных лазерной сваркой, с покрытием хрома при газофазном наводороживании и определение температурной зависимости скорости сорбции водорода в диапазоне температур (360 ÷ 900) °С

Кривые сорбции водорода при различных температурах и постоянном давлении водорода (2 бар) для образцов сварных соединений, сформированных лазерной сваркой, до и после нанесения хромовых покрытий, представлены на рисунке 6.3.

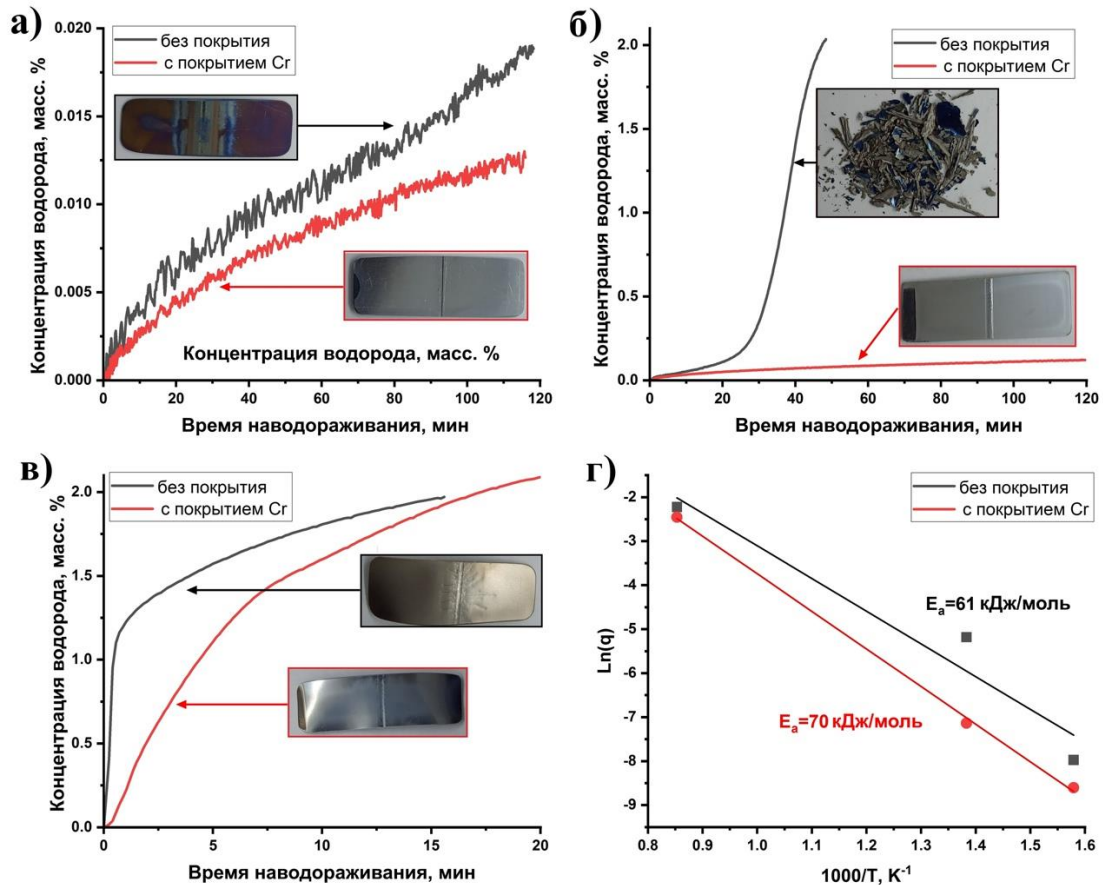


Рисунок 6.3 – Кривые сорбции водорода при температуре (а) 360, (б) 450 и (в) 900 °С для сварных соединений циркониевого сплава Э110, сформированных методом лазерной сварки, до и после нанесения хромовых покрытий и соответствующие им (г) графики Аррениуса

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.

Показано, что скорость сорбции водорода лазерно-лучевым швом циркониевого сплава Э110 в исходном состоянии составляет $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3[\text{H}_2]/\text{с} \cdot \text{см}^2$ при температуре $360 \text{ }^\circ\text{C}$, $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3[\text{H}_2]/\text{с} \cdot \text{см}^2$ при температуре $450 \text{ }^\circ\text{C}$ и $1,1 \cdot 10^{-1} \text{ см}^3[\text{H}_2]/\text{с} \cdot \text{см}^2$ при температуре $900 \text{ }^\circ\text{C}$. В то время как скорость сорбции водорода лазерно-лучевым швом с хромовыми покрытиями составляет $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3[\text{H}_2]/\text{с} \cdot \text{см}^2$ при температуре $360 \text{ }^\circ\text{C}$, $8,0 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3[\text{H}_2]/\text{с} \cdot \text{см}^2$ при температуре $450 \text{ }^\circ\text{C}$ и $8,6 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3[\text{H}_2]/\text{с} \cdot \text{см}^2$ при температуре $900 \text{ }^\circ\text{C}$. 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 $360 \text{ }^\circ\text{C}$, в 7 раз при температуре $450 \text{ }^\circ\text{C}$ и в 1,3 раза при температуре $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Кривые сорбции водорода имеют аналогичное поведение для образцов ЛЛШ с и без Cr покрытия при температуре испытаний $360 \text{ }^\circ\text{C}$. Наблюдаемая низкая скорость поглощения водорода для исходного ЛЛШ (т.е. без покрытия) связана с наличием на поверхности естественной оксидной пленки, которая препятствует (замедляет) проникновение водорода. При повышении температуры до $450 \text{ }^\circ\text{C}$ на 20-30 минуте наводороживания происходит резкий скачок кривой поглощения водорода, сопровождающийся быстрым поглощением водорода. По-видимому, такое поведение связано с восстановлением исходной поверхностной оксидной пленки водородом с последующим переходом к ускоренному гидрированию исходного образца ЛЛШ. Это приводит к охрупчиванию и разрушению этого образца. Никаких изменений в характеристиках поглощения не наблюдалось во время испытания на гидрирование образца ЛЛШ с хромовым покрытием при температуре $450 \text{ }^\circ\text{C}$, что указывает на то, что скорость поглощения водорода контролируется диффузией водорода через защитное покрытие хрома в сплав Э110.

Высокая скорость сорбции водорода при $900 \text{ }^\circ\text{C}$ характерна для всех исследуемых образцов ЛЛШ. Наблюдаемое снижение скорости процесса при концентрациях выше 1,1 масс.% коррелирует с фазовыми преобразованиями в материале, что отражается в виде излома на кинетических кривых. Согласно фазовой диаграмме Zr-H, диффузия водорода при $900 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит в фазе $\beta\text{-Zr}$, где водород имеет высокие значения диффузионной подвижности и предел растворимости. При достижении предела растворимости (примерно 1,2 масс. %) происходит формирование гидроксида $\delta\text{-ZrH}$ (рисунок 6.5). Экспериментальные данные свидетельствуют о существенном различии диффузионной подвижности водорода в структурных модификациях: $\delta\text{-ZrH}$ характеризуется значительно меньшей скоростью диффузии по сравнению с $\beta\text{-Zr}$. Данный факт объясняет замедление процесса гидрирования при высокотемпературном $\beta \rightarrow \delta$ фазовом переходе. Особый интерес представляет поведение ЛЛШ сплава Э110 с хромом, демонстрирующего более равномерную и замедленную кинетику

поглощения водорода во всем диапазоне концентраций. По внешнему виду видно, что все образцы ЛЛШ с хромовым покрытием сохраняют свою целостность после наводороживания. При этом растрескивания и отслоения хромового покрытия от образцов после испытаний не наблюдалось. Тем не менее деформация образца с хромовым покрытием была обнаружена после гидрирования при 900 °С. Последнее обусловлено внутренними напряжениями за счет роста гидридной фазы, приводящей к объемному расширению до 12,3 % при $\alpha \rightarrow \gamma$ и 17,2 % при $\alpha \rightarrow \delta$ фазовом превращении Zr. Тем не менее отслоения и сколов хромовых покрытий не обнаружено. Напротив, изменение морфологии поверхности исходных образцов ЛЛШ было обнаружено в зоне термического воздействия и в зоне шва после наводороживания при 900 °С, где отчетливо наблюдались деформация и поверхностные трещины.

Для сравнительного анализа энергии активации сорбции водорода построены графики Аррениуса. Результаты подтвердили барьерную функцию хромового покрытия: энергия активации сорбции водорода в ЛЛШ сплаве Э110 с покрытием составила 70 кДж/моль против 61 кДж/моль у необработанных образцов, что свидетельствует о его защитном эффекте.

На рисунке 6.5 представлены рентгенограммы образцов до и после гидрирования.

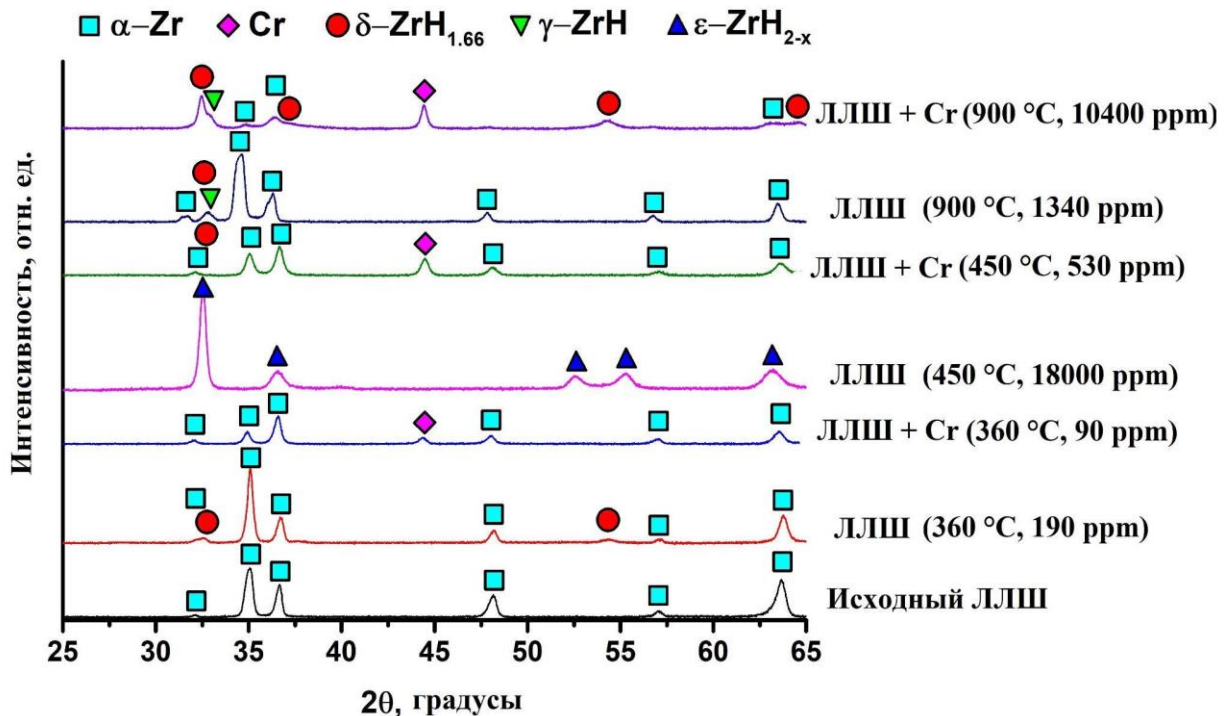


Рисунок 6.5 – Дифракционные спектры ЛЛШ образцов без и с Cr покрытием до и после гидрирования (хромовые покрытия были механически удалены с поверхности ЛЛШ образцов до экспериментов по рентгеновской дифракции)

Для ЛЛШ без покрытия наблюдалась только ГПУ фаза α -Zr, в то время как для образцов с Cr-покрытием была обнаружена только фаза α -Cr с ОЦК решеткой. Из-за недостаточной глубины проникновения рентгеновских лучей фазы циркония и/или гидрида циркония не обнаружены. В этой связи для анализа фазового состава в наводороженных образцах покрытия хром были частично удалены. В наводороженных образцах наблюдали образование фазы δ -ZrH_{1.66} с ГЦК решеткой. Гидридная фаза не была обнаружена в образце с хромовым покрытием, после гидрирования при 360 °С, из-за порога обнаружения метода XRD. В целом доля гидридной фазы увеличивается с увеличением концентрации водорода, так как на дифрактограммах увеличивается интенсивность гидридных рефлексов. Образец ЛЛШ без покрытия, гидрированный при 450 °С, состоит только из фазы ϵ -ZrH_{2-x}, что свидетельствует о полном переходе металлического α -Zr в стехиометрическую ϵ -гидридную фазу. При тех же условиях гидрирования в образце ЛЛШ с хромовым покрытием была обнаружена лишь небольшая доля δ -гидридной фазы. Так, образцы ЛЛШ с хромовым покрытием имеют меньшее содержание гидридной фазы после гидрирования при 360 и 450 °С по сравнению с образцами без покрытия. Тетрагональные гидридные фазы γ -ZrH и δ -ZrH_{1.66} образовывались как в ЛЛШ без и с хромовым покрытием гидрированных при 900 °С. При этом доля гидридных фаз меньше в ЛЛШ без покрытий, что хорошо согласуется с полученной концентрацией водорода.

На рисунке 6.6 представлены изображения оптической микроскопии (ОМ) поперечных сечений образцов лазерно-лучевого сварного соединения циркониевого сплава Э110 без покрытия и с хромовым покрытием после гидрирования при 360 °С. Гидридные фазы отображаются темным цветом. Видно, что распределения гидридов в зоне шва (WZ – welding zone), в зоне термического воздействия (HAZ – heat-affected zone) и в объемной зоне образца (bulk) без покрытия существенно различаются. В объемной зоне гидриды распределяются в продольном направлении, а в HAZ и WZ формируются и растут в поперечном направлении. Количество гидридов в образце ЛЛШ с хромовым покрытием во всех зонах ниже, чем в образце без покрытия. Подобный эффект связан с меньшим содержанием поглощённого водорода при равных параметрах гидрирования (температура, время). Также в образце с хромом в WZ и HAZ отсутствуют выраженные поперечные гидриды, при этом максимальная длина гидридов составляет ~40 мкм, в отличие от образцов без покрытий, где встречаются гидриды длиной до 120 мкм.

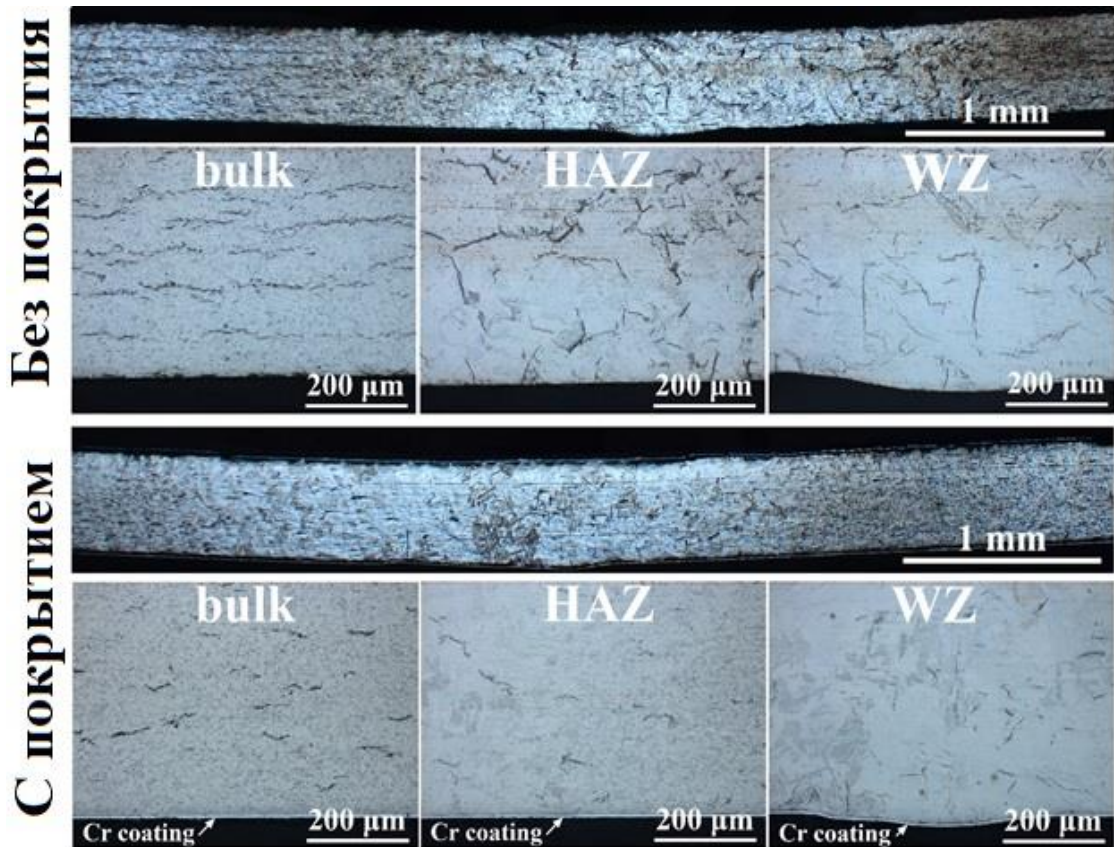


Рисунок 6.6 – Оптические изображения микроструктуры поперечного сечения образцов ЛЛШ без покрытия и с покрытием Cr после гидрирования при 360 °С в течение 120 мин

Концентрация гидридов в образце ЛЛШ с хромовым покрытием становится выше после гидрирования при 450 °С, что связано с более высокой концентрацией поглощенного водорода в ходе испытания (рисунок 6.7).

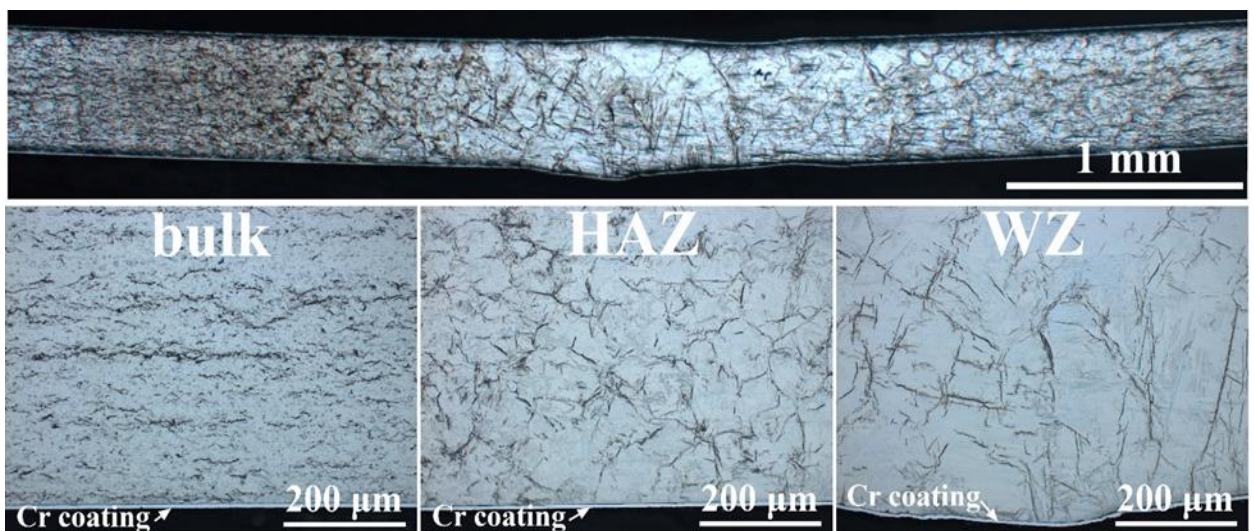


Рисунок 6.7 – Оптические изображения микроструктуры поперечного сечения образцов ЛЛШ с покрытием Cr после гидрирования при 450 °С в течение 120 мин

Из-за разрушения образца ЛЛШ без покрытия при тех же условиях гидрирования данные его оптической микроскопии не приведены. Гидриды сохраняют свою продольную ориентацию в объемной зоне, но их количество и протяженность заметно увеличиваются. Гидриды преимущественно распределяются по границам зерен исходного циркония и растут внутри зерен в HAZ. Длина гидридов варьируется от 2 до 65 мкм. В WZ гидриды преимущественно ориентированы в поперечном направлении и имеют длину до ~230 мкм. Такое распределение гидридов в WZ обусловлено исходной микроструктурой этой зоны, где при лазерной сварке формируются крупные и столбчатые первичные зерна β -Zr с пластинчатой Видманштеттовой микроструктурой.

Микроструктура поперечного сечения всех образцов существенно меняется после гидрирования при 900 °С в течение 20 мин (рисунок 6.8).

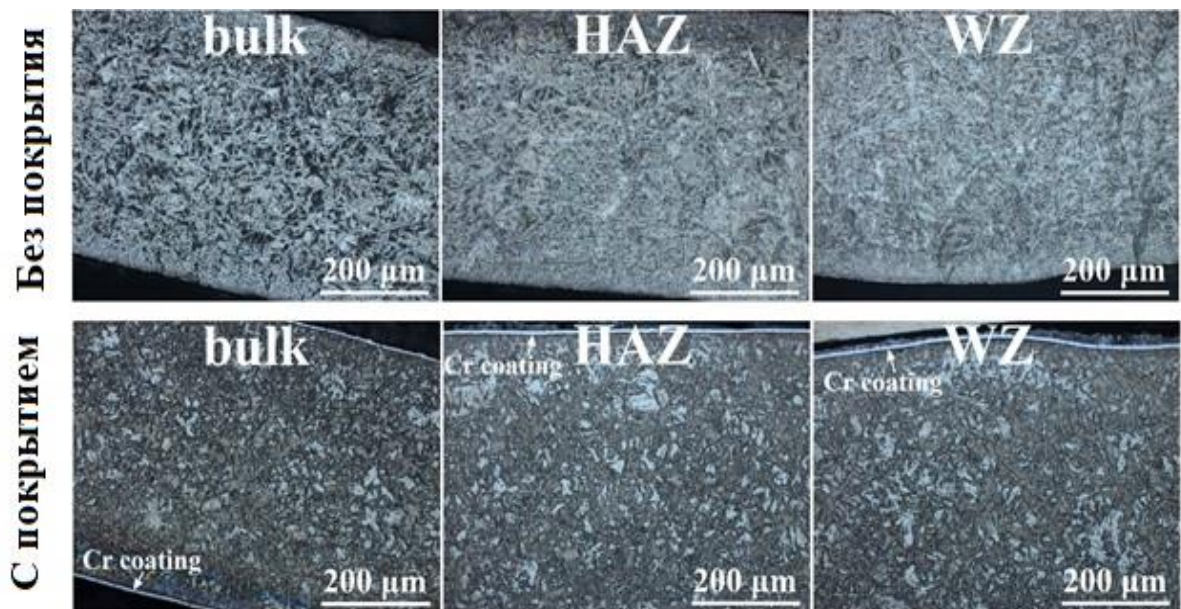


Рисунок 6.8 – Оптические изображения микроструктуры поперечного сечения образцов ЛЛШ без покрытия и с покрытием Cr после гидрирования при 900 °С

Она становится более однородной во всех зонах, что связано с зарождением и ростом гидридов по всему объему сплава (темный цвет). При этом микроструктура поперечного сечения наводороженных образцов не близка к исходному состоянию. Концентрация гидридов в образце ЛЛШ с хромовым покрытием значительно ниже, чем в ЛЛШ без покрытия, несмотря на то, что оба типа образцов сорбировали почти 2 масс. % в ходе гидрирования при 900 °С (рисунок 6.3в). Однако измеренные концентрации водорода по массе показали значительную разницу в концентрации поглощенного водорода для этих образцов. Для образцов ЛЛШ без покрытия и с покрытием Cr оно равно 0,13 и 1,04 масс. % соответственно. Это различие связано с десорбцией водорода из образцов на стадии охлаждения в вакууме. В этих условиях покрытие Cr может

действовать как диффузионный барьер, приводящий к снижению скорости десорбции водорода из образца ЛЛШ при охлаждении от высоких температур.

В ЛЛШ без покрытия образовались гидриды неравноосной и вытянутой формы, их размер уменьшался от объемной зоны к WZ. Микроструктура поперечного сечения представлена мелкими переплетенными пластинчатыми зернами α -Zr(H) и δ -ZrH_{2-x}, образующимися в матрице первичной ($\beta+\delta$)-фазы при охлаждении. В структуре ЛЛШ с хромовым покрытием преобладает гидридная фаза и микроструктура различных зон образца ЛЛШ с хромовым покрытием аналогична. Оптические изображения также показывают, что покрытие Cr сохраняет свою целостность и адгезию, несмотря на значительную деформацию образца ЛЛШ, вызванную большим объемным расширением и усадкой в результате фазовых превращений и последующего охлаждения образцов.

Результаты измерения микротвердости ЛЛШ без покрытий и с хромовыми покрытиями, а также до и после наводороживания при различных температурах хорошо коррелируют с выше установленными закономерностями. Твердость в WZ (217 HV) и HAZ (213 HV) выше, чем в объемной зоне (178 HV) для ЛЛШ без покрытия. Наводороживание образцов ЛЛШ приводит к упрочнению обоих типов образцов (без покрытия и с покрытием Cr) за счет образования твердой и хрупкой фазы δ -ZrH. Средняя твердость увеличивается с концентрацией водорода, что связано с изменением объемной доли гидридной фазы в образцах. За счет этого увеличение твердости происходит во всех зонах. Кроме того, увеличивается разброс значений твердости. Увеличение твердости составило 27% и 19% ЛЛШ без покрытий и с хромовыми покрытиями после гидрирования при 360 °С соответственно (ЛЛШ без покрытия: WZ – 284 HV; HAZ – 261 HV; объем – 220 HV; ЛЛШ с хромовым покрытием: WZ – 265 HV; HAZ – 246 HV; объем – 212 HV). Поскольку ЛЛШ без покрытия разрушился во время гидрирования при 450 °С, определить его твердость не представляется возможным. Твердость сплава ЛЛШ с хромовым покрытием, гидрированного при 450 °С (ЛЛШ с хромовым покрытием: WZ - 256 HV; ЗТВ - 240 HV; объем - 216 HV), несколько меньше, чем у образцов после гидрирования при 360 °С. Скорее всего, это связано с релаксацией внутренних напряжений в образце из-за более высокой температуры гидрирования. Наибольшая твердость наблюдается у образцов, наводороженных при 900 °С, при этом разброс твердости между зонами уменьшается (ЛЛШ без покрытия: WZ – 283 HV; HAZ – 270 HV; объем – 297 HV; ЛЛШ с хромовым покрытием: WZ – 329 HV; HAZ – 325 HV; объем – 305 HV). Это связано с потерей исходной микроструктуры ЛЛШ и формированием новой микроструктуры с однородным распределением зерен гидрида по всему сечению.

Поскольку гидрирование приводит к упрочнению образцов ЛЛШ и образованию поперечно ориентированных гидридов, на гидрированных образцах были проведены испытания на изгиб для анализа влияния гидридов на механическое поведение образцов ЛЛШ (рисунок 6.9).

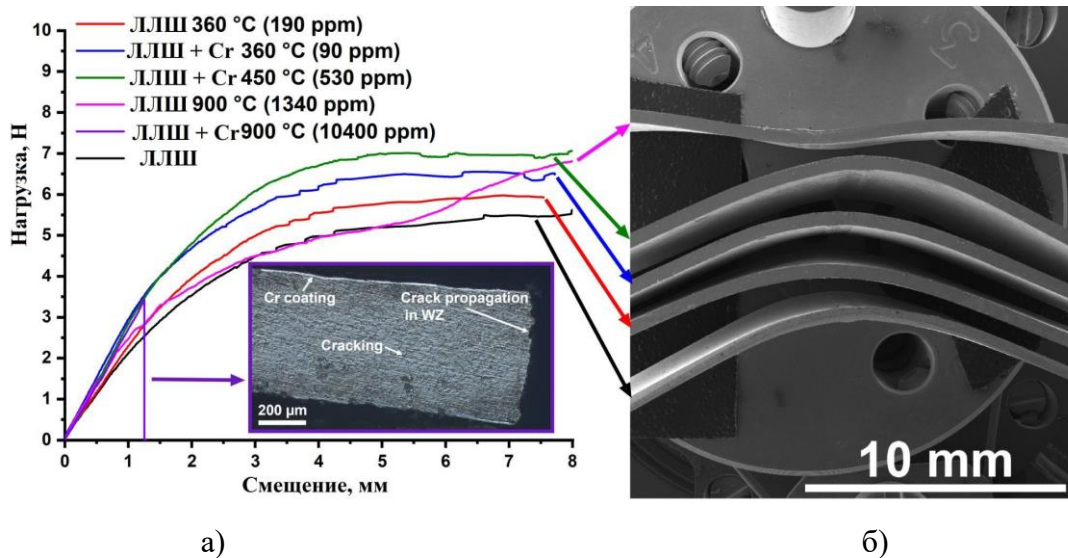


Рисунок 6.9 – Кривые нагрузка-смещение для исходных и гидрированных образцов ЛЛШ (а) и СЭМ-изображение поперечного сечения ЛЛШ после испытаний на изгиб (б)

Образец ЛЛШ без покрытия демонстрирует типичное поведение деформации для пластичных материалов. Наводороженные ЛЛШ имеют более высокую прочность и площадку пластической деформации, за исключением образца с хромовым покрытием, который гидрировали при 900 °С. Также видно, что наклон кривых на начальном этапе нагружения (упругая деформация) больше для наводороженных образцов, что свидетельствует об увеличении их модуля упругости. В целом, после гидрирования образцы демонстрируют более высокую прочность. Однако образец ЛЛШ с хромовым покрытием, наводороженный до концентрации выше 1 масс. % демонстрирует потерю прочности и полностью хрупкий механизм разрушения при испытании на изгиб. Этот образец разрушился при нагрузке 3,5 Н и смещении 1,2 мм.

6.3 Оценка водородостойкости сварных соединений циркониевого сплава Э110, сформированных контактной стыковой сваркой, с покрытием хрома при газофазном наводороживании и определение температурной зависимости скорости сорбции водорода в диапазоне температур (360 ÷ 900) °С

Кривые сорбции водорода при различных температурах и постоянном давлении водорода (2 бар) для образцов сварных соединений, сформированных контактной стыковой сваркой, до и после нанесения хромовых покрытий, представлены на рисунке 6.10.

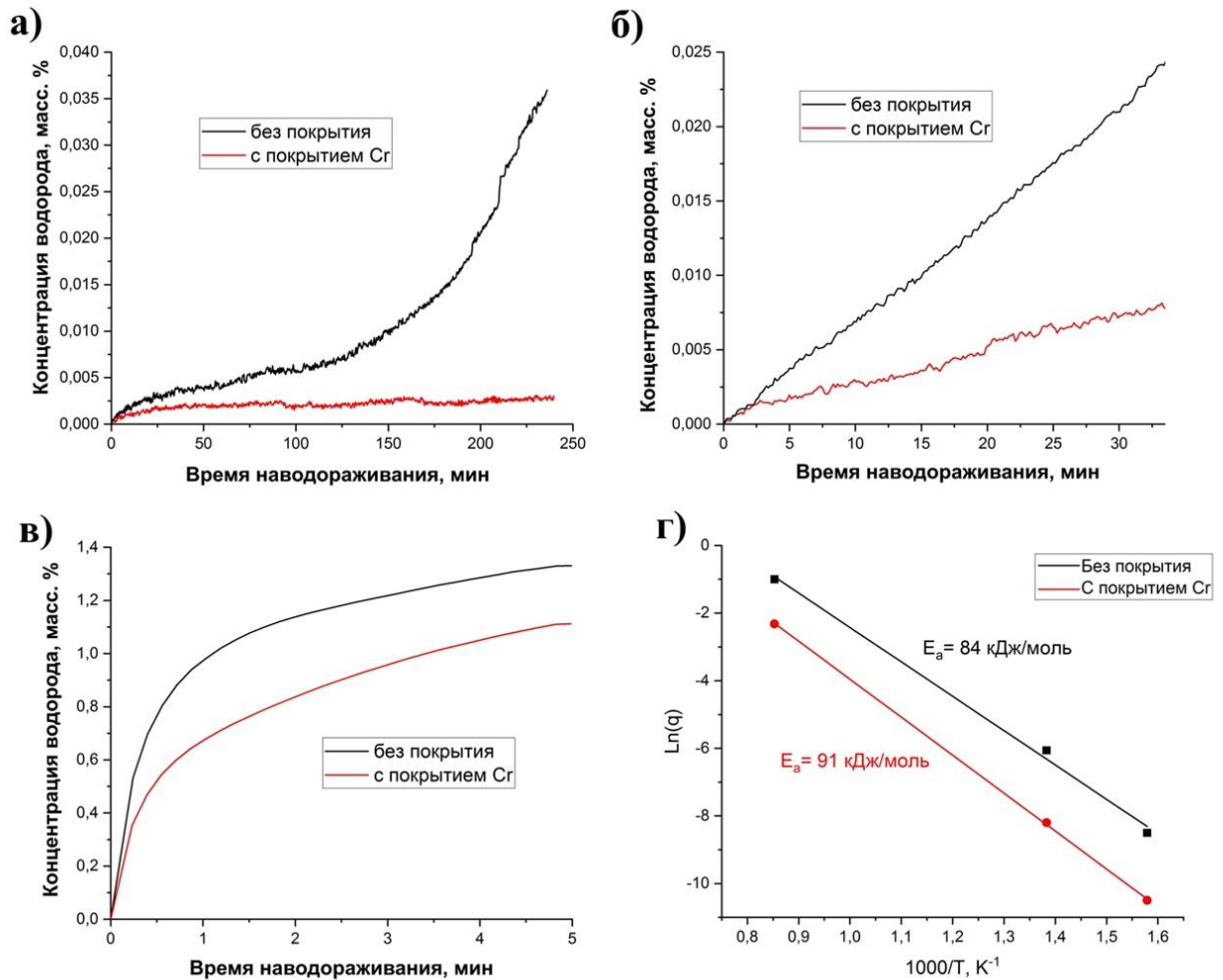


Рисунок 6.10 – Кривые сорбции водорода при температуре (а) 360, (б) 450 и (в) 900 °С для сварных соединений циркониевого сплава Э110, сформированных методом контактно-стыковой сварки, до и после нанесения хромовых покрытий и соответствующие им (г) графики Аррениуса

Показано, что скорость сорбции водорода контактно-стыковыми сварными соединениями в исходном состоянии составляет $2,1 \cdot 10^{-4}$ см³[H₂]/с·см² при температуре 360 °С, $2,3 \cdot 10^{-3}$ см³[H₂]/с·см² при температуре 450 °С и $3,7 \cdot 10^{-1}$ см³[H₂]/с·см² при температуре 900 °С. В то время как скорость сорбции водорода контактно-стыковыми сварными соединениями с хромовыми покрытиями составляет $2,8 \cdot 10^{-5}$ см³[H₂]/с·см² при температуре 360 °С, $2,7 \cdot 10^{-4}$ см³[H₂]/с·см² при температуре 450 °С и $9,8 \cdot 10^{-2}$ см³[H₂]/с·см² при температуре 900 °С. Анализ температурной зависимости скорости сорбции водорода образцами показал, что покрытие КСС хромом уменьшает скорость сорбции водорода в 7,5 раза при 360 °С, в 8,5 раза при 450 °С и в 3,8 раза при 900 °С.

При температуре 360 °С процесс сорбции водорода КСС характеризуется линейным увеличением концентрации водорода до 0,007 масс. % за 120 минут и, затем, быстрым ростом скорости сорбции водорода, что связано с восстановлением исходной поверхностной оксидной пленки водородом. Увеличение температуры гидрирования до 450 °С приводит к росту скорости сорбции водорода КСС. При этом, как при температуре 360 °С, так и при температуре 450 °С хромовое покрытие на КСС существенно снижает скорость сорбции водорода. При температуре 900 °С наблюдаются схожие закономерности процесса сорбции водорода КСС без покрытия и с хромовым покрытием, отличием является более низкая скорость сорбции у КСС с хромовым покрытием. Для сравнительного анализа энергии активации сорбции водорода КСС без покрытия и с хромовым покрытием построены графики Аррениуса. Полученные значения также подтвердили барьерные свойства хромового покрытия по отношению к гидрированию КСС циркониевого сплава Э110: энергия активации сорбции водорода выше у образцов с хромовым покрытием (91 кДж/моль) по сравнению с исходными образцами ЛЛШ (84 кДж/моль).

На рисунке 6.11 представлены изображения оптической микроскопии (ОМ) поперечных сечений образцов КСС циркониевого сплава Э110 без покрытия и с хромовым покрытием после гидрирования при 360 °С.

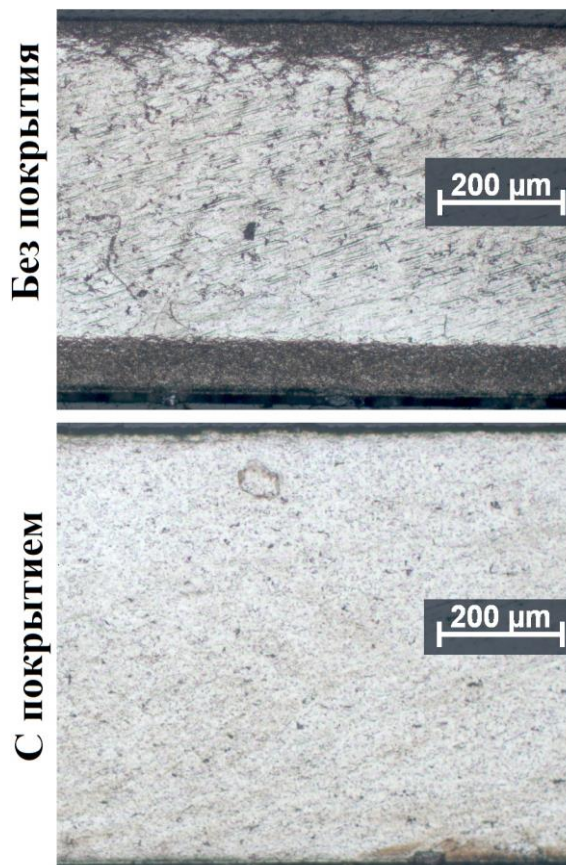


Рисунок 6.11 – Оптические изображения микроструктуры поперечного сечения образцов КСС без покрытия и с покрытием Cr после гидрирования при 360 °С

Гидрирование КСС без покрытия привело к формированию толщиной в несколько десятков микрон гидридного обода (ГО), в зарубежной литературе – hydride rim, на внешней и внутренней сторонах оболочки. Формирование подобного ГО негативно влияет на поведение циркониевых оболочек ТВЭЛов и ведет к нарушению их целостности. Изучение закономерностей формирования ГО в цирконии при газофазном наводороживании было выполнено автором настоящей диссертации ранее [270-271]. При этом нанесение хромового покрытия позволяет избежать формирования ГО в процессе гидрирования при температуре 360 °С. Увеличение температуры наводороживания до 450 °С привело к снижению толщины ГО для КСС без покрытия (рисунок 6.12).

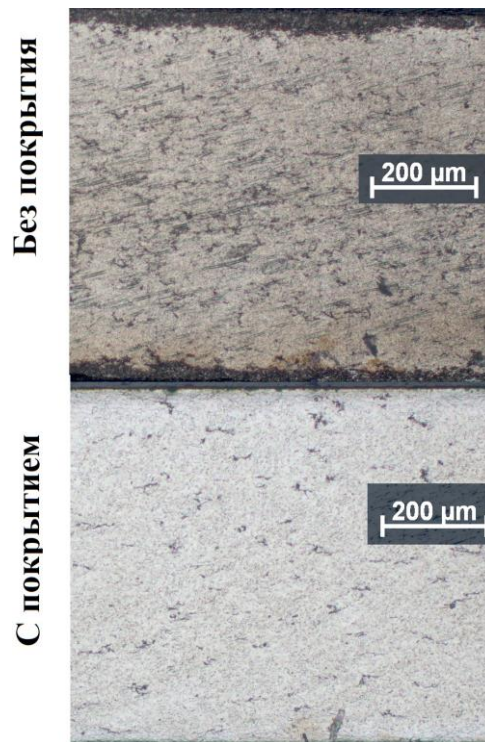


Рисунок 6.12 – Оптические изображения микроструктуры поперечного сечения образцов КСС без покрытия и с покрытием Cr после гидрирования при 450 °С

Это связано с повышением предела растворимости водорода в цирконии с ростом температуры и, как следствие, меньшим формированием гидридов непосредственно в процессе наводороживания. Для КСС с хромовым покрытием ГО не наблюдается и после гидрирования при температуре 450 °С. После гидрирования КСС без покрытия и с хромовым покрытием при 900 °С (рисунок 6.13) происходит образование гидридов по всему объему оболочек с явно выраженным градиентом от стенок (большая концентрация водорода – большая плотность гидридов) к объему.

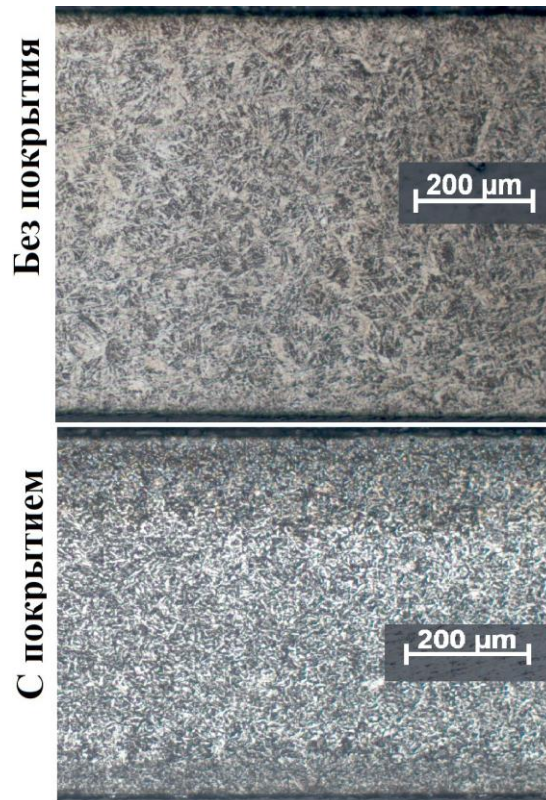


Рисунок 6.13 – Оптические изображения микроструктуры поперечного сечения образцов КСС без покрытия и с покрытием Cr после гидрирования при 900 °С

При этом в процессе охлаждения КСС без покрытия произошла частичная десорбция водорода, в этой связи, КСС с хромовым покрытием содержит больше гидридов, чем КСС без покрытия. Твердость исходного КСС имеет равномерное распределение и сопоставима с твердостью циркониевого сплава Э110 (180 ГПа). Наводороживание образцов КСС приводит к упрочнению обоих типов образцов (без покрытия и с покрытием Cr) за счет образования твердой и хрупкой фазы δ -ZrH. После гидрирования при температуре 360 °С твердость в зоне шва КСС без покрытия составила 255 ГПа, а в зоне шва КСС с хромовым покрытием – 220 ГПа. Это связано с накоплением за одно и то же время гидрирования меньшего количества водорода в КСС с хромовым покрытием, по сравнению с КСС без покрытия, и как следствие меньшим формированием хрупких и твердых гидридов. При температуре гидрирования 450 °С твердость в зоне шва КСС без покрытия составила 229 ГПа, а в зоне шва КСС с хромовым покрытием – 212 ГПа. Как и для ЛЛШ снижение твердости при температуре 450 °С при гидрировании вызвано релаксацией напряжений внутри образца по причине повышения температуры. При этом твердость КСС без покрытия также больше по сравнению с твердостью КСС с хромовым покрытием. После гидрирования при температуре 900 °С твердость КСС без покрытия (255 ГПа) ниже, чем для КСС с хромовым покрытием (270 ГПа), что, как и для образцов ЛЛШ, связано с десорбцией водорода из образцов без покрытия в процессе охлаждения.

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.

6.4 Выводы по главе 6

Выполнено изучение закономерностей кинетических процессов газофазного наводороживания сварных соединений циркониевого сплава Э110, сформированных методами лазерной и контактно-стыковой сварки, с хромовым покрытием:

- выполнена сварка концевых заглушек к оболочкам (диаметром 9,1 мм, толщина стенки 0,65 мм) из сплава Э110 методом контактно-стыковой сварки с использованием промышленной технологии ПАО «Новосибирский завод химконцентратов» (Росатом), применяемой для приварки заглушек твэлов при производстве топливных сборок;
- сформированы сварные соединения тонких (0,5 мм) листов циркониевого сплава Э110 методом лазерной сварки с использованием промышленной технологии ПАО «Новосибирский завод химконцентратов» (Росатом), применяемой для сварки дистанцирующих решеток ТВС;
- выполнено нанесение хромовых покрытий на сварные соединения циркониевого сплава Э110, сформированных методами контактно-стыковой и лазерной сварки;
- установлены закономерности кинетических процессов наводороживания сварных соединений циркониевого сплава Э110 с хромовым покрытием при газофазном наводороживании; определена температурная зависимость скорости сорбции водорода в диапазоне температур 360 ÷ 900 °С.

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, 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 реакторов.

На основании сравнения результатов настоящей работы с результатами других авторов и анализе проведенных исследований влияния хромовых покрытий на коррозионную стойкость на воздухе, в воде, в потоке водяного пара, а также на радиационную стойкость циркониевого сплава Э110 и его сварных соединений [192-195, 272-274] можно утверждать, что научным коллективом, включая автора настоящей диссертации, достигнуты хорошие результаты в области разработки и исследования водородо- и коррозионностойких покрытий для оболочек тепловыделяющих элементов. Показана возможность формирования покрытий на сварных соединениях циркониевых сплавов.

Заключение

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 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. 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.

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.

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.

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. На основании этого 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.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному консультанту д.т.н., профессору Лидеру А.М. за многолетнюю поддержку, помощь в подготовке диссертационной работы и за участие в обсуждении полученных результатов.

Особая благодарность за помощь в проведении ряда исследований, консультации и плодотворное обсуждение результатов автор выражает д.т.н. Лаптеву Р.С., д.ф.-м.н. Кашкарову Е.Б., к.ф.-м.н. Пушилиной Н.С., к.ф.-м.н. Святкину Л.А., к.т.н. Сиделёву Д.В., к.т.н. Сыртанову М.С., к.т.н. Гаранину Г.В., к.ф.-м.н. Мурашкиной Т.Л., к.т.н. Степановой Е.Н., к.х.н. Семенову О.В., к.ф.-м.н. Бордулёву Ю.С., к.ф.-м.н. Эльману Р.Р., к.ф.-м.н. Курдюмову Н.Е., Круглякову М.А., Ломыгину А.Д., Толкачёву О.С., Терентьевой Д.В., Саквину И.С., Копцеву М., Кенжиеву А., Врублевскому Д.В., Гусеву К.С.

Автор высоко ценит поддержку и ценные замечания следующих коллег: д.ф.-м.н. Чернов И.П., д.ф.-м.н. Тюрин Ю.И., д.п.н. Ларионов В.В., к.п.н. Склярова Е.А., д.ф.-м.н. Углов В.В., д.ф.-м.н. Панин А.В., д.т.н. Мостовщиков А.В., к.ф.-м.н. Седанова Е.П.

Отдельную благодарность автор выражает сотрудникам УНЦ "Исследовательский ядерный реактор" Томского политехнического университета Терещенко А.В. и Ушакову И.А. за облучение медной фольги для изготовления радиоизотопного источника позитронов, а также сотрудникам Института катализа СО РАН Шмакову А.Н., Винокурову З.С. и Мищенко Д.Д. за помощь в проведении экспериментов с применением синхротронного излучения.

За неоценимую помощь в подготовке и опубликовании литературных обзоров по тематике диссертационного исследования автор выражает благодарность к.ф.-м.н. Люй Цзиньчжэ, а также Ph.D., профессору Верпоорту Ф.В.К. и DSc., профессору Травицкому Н.

Список использованных источников и литературы

1. Srinivasan S.S., Demirocak D.E. Metal hydrides used for hydrogen storage // Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2017. – P. 225-255.
2. Han J. S. et al. A Study of the Pressure-Composition-Temperature Curve of Mg (BH₄)₂ by Sieverts Type Apparatus // – 2015. – Т. 53. – №. 11. – С. 815-819.
3. Sato T. et al. Hydrogen absorption reactions of hydrogen storage alloy LaNi₅ under high pressure //Molecules. – 2023. – Т. 28. – №. 3. – С. 1256.
4. Senoh H. et al. Hydrogenation properties of RNi₅ (R: rare earth) intermetallic compounds with multi pressure plateaux //Materials Transactions. – 2003. – Т. 44. – №. 9. – С. 1663-1666.
5. Kilner J. A. et al. (ed.). Functional materials for sustainable energy applications. – Elsevier, 2012.
6. Boysen R. I. et al. Observations on the origin of the non-linear van't Hoff behaviour of polypeptides in hydrophobic environments //Biophysical chemistry. – 1999. – Т. 77. – №. 2-3. – С. 79-97.
7. Li J. et al. Catalysis and downsizing in Mg-based hydrogen storage materials //Catalysts. – 2018. – Т. 8. – №. 2. – С. 89.
8. Avrami M. Kinetics of phase change. I General theory //The Journal of chemical physics. – 1939. – Т. 7. – №. 12. – С. 1103-1112.
9. Voskuilen T., Zheng Y., Pourpoint T. Development of a Sievert apparatus for characterization of high pressure hydrogen sorption materials // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – Т. 35. – №. 19. – С. 10387-10395
10. Cheng H.H., Deng X.X., Li S.L. Design of PC based high pressure hydrogen absorption/desorption apparatus // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – Т. 32. – №. 14. – С. 3046-3053
11. Broom D.P., Moretto P. Accuracy in hydrogen sorption measurements // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – Т. 446. – С. 687-691
12. Zhu M., Lu Y., Ouyang L., Wang H. Thermodynamic tuning of Mg-based hydrogen storage alloys: a review // Materials. – 2013. – Vol. 6, No. 10. – P. 4654-4674
13. Chen Y., Wu C.Z., Wang P., Cheng H.M. Structure and hydrogen storage property of ball-milled LiNH₂/MgH₂ mixture // International Journal of Hydrogen Energy. – 2006. – Vol. 31, is. 9. – P. 1236-1240.

14. Anik M., Özdemir G., Küçükdeveci N., Baksan B. Effect of Al, B, Ti and Zr additive elements on the electrochemical hydrogen storage performance of MgNi alloy // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – Vol. 36, is. 2. – P. 1568-1577.
15. Ouyang L., Liu F., Wang H., Liu J., Yang X.S., et al. Magnesium-based hydrogen storage compounds: A review // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – P. 154865.
16. Cui J. et al. Mg–TM (TM: Ti, Nb, V, Co, Mo or Ni) core–shell like nanostructures: synthesis, hydrogen storage performance and catalytic mechanism // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – Vol. 2, N. 25. – P. 9645–9655.
17. Varin R. A. et al. Catalytic effects of various forms of nickel on the synthesis rate and hydrogen desorption properties of nanocrystalline magnesium hydride (MgH₂) synthesized by controlled reactive mechanical milling (CRMM) // *Journal of alloys and compounds*. – 2007. – Vol. 432, N. 1–2. – P. 217–231.
18. Doppiu S., Schultz L., Gutfleisch O. In situ pressure and temperature monitoring during the conversion of Mg into MgH₂ by high-pressure reactive ball milling // *Journal of alloys and compounds*. – 2007. – Vol. 427, N. 1–2. – P. 204–208.
19. Liang G. et al. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH₂–Tm (Tm= Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1999. – Vol. 292, N. 1–2. – P. 247–252.
20. Shang C. X. et al. Mechanical alloying and electronic simulations of (MgH₂+ M) systems (M= Al, Ti, Fe, Ni, Cu and Nb) for hydrogen storage // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2004. – Vol. 29, N. 1. – P. 73–80.
21. Pacanowski S., Wachowiak M., Jabłoński B., Szymański B., Smardz L. Interface mixing and hydrogen absorption in Pd/Mg and Pd/Al/Mg thin films // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2021. – Vol. 46. – № 1. – P. 806–813.
22. Xin G., Yang J., Zhang G., Zheng J., Li X. Promising hydrogen storage properties and potential applications of Mg–Al–Pd trilayer films under mild conditions // *Dalton Transactions* – 2012. – Vol. 41. – № 38. – P. 11555–11558.
23. Lyu J., Elman R.R., Svyatkin L.A., Kudiiarov V.N. Theoretical and Experimental Research of Hydrogen Solid Solution in Mg and Mg-Al System // *Materials* – 2022. – Vol. 15. – № 5. – Article number 1667.
24. Lyu J., Kudiiarov V., Lider A. Experimentally Observed Nucleation and Growth Behavior of Mg/MgH₂ during De/Hydrogenation of MgH₂/Mg: A Review // *Materials* – 2022. – Vol. 15. – № 22. – Article number 8004.

25. Liu H., Wang X., Liu Y., Dong Z., Cao G., Li S., Yan M. Improved hydrogen storage properties of MgH₂ by ball milling with AlH₃: preparations, de/rehydriding properties, and reaction mechanisms // *Journal of Materials Chemistry A* – 2013. – Vol. 1. – № 40. – P. 12527–12535.
26. Zhong H.C., Wang H., Ouyang L.Z. Improving the hydrogen storage properties of MgH₂ by reversibly forming Mg–Al solid solution alloys // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2014. – Vol. 39. – № 7. – P. 3320–3326.
27. Lu W.C., Ou S.F., Lin M.H., Wong M.F. Hydrogen absorption/desorption performance of Mg–Al alloys synthesized by reactive mechanical milling and hydrogen pulverization // *Journal of Alloys and Compounds* – 2016. – Vol. 682. – №. – P. 318–325.
28. Alsabawi K., Gray E.M., Webb C.J. The effect of ball-milling gas environment on the sorption kinetics of MgH₂ with/without additives for hydrogen storage // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44. – P. 2976-2980.
29. Ranjbar A., Ismail M., Guo Z.P., Yu X.B., Liu H.K. Effects of CNTs on the hydrogen storage properties of MgH₂ and MgH₂-BCC composite // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – Vol. 35, is. 15. – P. 7821-7826.
30. Tian M., Shang C. Mg-based composites for enhanced hydrogen storage performance // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44. – P. 338-344.
31. Rud A.D., Lakhnik A.M. Effect of carbon allotropes on the structure and hydrogen sorption during reactive ball-milling of Mg–C powder mixtures // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – Vol. 37. – P. 4179-4187.
32. Ruse E. et al. Tuning Mg hydriding kinetics with nanocarbons // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 725. – P. 616–622.
33. Wu C. Z. et al. Effect of carbon/noncarbon addition on hydrogen storage behaviors of magnesium hydride // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – Vol. 414, N. 1–2. – P. 259–264.
34. Huang Z. G. et al. Effects of carbon black, graphite and carbon nanotube additives on hydrogen storage properties of magnesium // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – Vol. 427, N. 1–2. – P. 94–100.
35. Lillo-Ródenas M. A. et al. Effects of different carbon materials on MgH₂ decomposition // *Carbon*. – 2008. – Vol. 46, N. 1. – P. 126–137.
36. Lototskyy M. et al. Magnesium–carbon hydrogen storage hybrid materials produced by reactive ball milling in hydrogen // *Carbon*. – 2013. – Vol. 57. – P. 146–160.
37. Gygi D., Bloch E.D., Mason J.A., Hudson M.R., Gonzalez M.I., et al. Hydrogen storage in the expanded pore metal–organic frameworks M₂(dobpdc)(M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) // *Chemistry of Materials*. – 2016. – Vol. 28, No. 4. – P. 1128–1138.

38. Kadri A., Yao X. Enhanced sorption performance of MgH₂ doped with reduced metal-organic framework of Ni-Co-MOF-74 // *International Journal of Recent Technology and Engineering*. – 2019. – Vol. 8, № 1. – P. 3149–3155.
39. Ma Z. et al. Improving hydrogen sorption performances of MgH₂ through nanoconfinement in a mesoporous CoS nano-boxes scaffold // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 406. – Article number 126790.
40. Wang Y. et al. Study on catalytic effect and mechanism of MOF (MOF= ZIF-8, ZIF-67, MOF-74) on hydrogen storage properties of magnesium // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44, № 54. – P. 28863–28873.
41. Ma Z. et al. Preparation and hydrogen storage properties of MgH₂-trimesic acid-TM MOF (TM= Co, Fe) composites // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2019. – Vol. 35, №. 10. – P. 2132–2143.
42. Ma Z. et al. Nano Fe and Mg₂Ni derived from TMA-TM (TM= Fe, Ni) MOFs as synergetic catalysts for hydrogen storage in MgH₂ // *Sustainable Energy & Fuels*. – 2020. – Vol. 4, №. 5. – P. 2192–2200.
43. Ma Z. et al. Effects of trimesic acid-Ni based metal organic framework on the hydrogen sorption performances of MgH₂ // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44, №. 55. – P. 29235–29248.
44. Barkhordarian G., Klassen T., Bormann R. Kinetic investigation of the effect of milling time on the hydrogen sorption reaction of magnesium catalyzed with different Nb₂O₅ contents // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – Vol. 407, N. 1–2. – P. 249–255.
45. Kumar S., Kojima Y., Dey G. K. Morphological effects of Nb₂O₅ on Mg–MgH₂ system for thermal energy storage application // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – T. 43, N. 2. – P. 809–816.
46. Grigorova E. и др. Hydrogen sorption properties of a MgH₂-V₂O₅ composite prepared by ball milling // *Bulg. Chem. Commun.* – 2013. – Vol. 45. – P. 280–287.
47. Брилевский А. И. и др. Деформационное поведение магниевых сплавов с LPSO структурой // *Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы*. – 2018. – 84 с
48. Cermak J., Kral L., Roupcova P. Significantly decreased stability of MgH₂ in the Mg-In-C alloy system: Long-period-stacking-ordering as a new way how to improve performance of hydrogen storage alloys? // *Renewable Energy*. – 2020. – Vol. 150. – P. 204–212.
49. Zou J. и др. Preparation and hydrogen sorption properties of a nano-structured Mg based Mg–La–O composite // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – Vol. 37, N. 17. – P. 13067–13073

50. Zou J. и др. Study on the hydrogen storage properties of core-shell structured Mg-RE (RE= Nd, Gd, Er) nano-composites synthesized through arc plasma method // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – Vol. 38, N. 5. – P. 2337–2346
51. Huang X. и др. Transition metal (Co, Ni) nanoparticles wrapped with carbon and their superior catalytic activities for the reversible hydrogen storage of magnesium hydride // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – Vol. 19, N. 5. – P. 4019–4029
52. Liang, G.; Huot, J.; Schulz, R. Hydrogen storage properties of the mechanically alloyed LaNi₅-based materials. *J. Alloys Compd.* 2001, 320, 133–139
53. Emami, H.; Edalati, K.; Matsuda, J.; Akiba, E.; Horita, Z. Hydrogen storage performance of TiFe after processing by ball milling. *Acta Mater.* 2015, 88, 190–195
54. Tarasov, B. P.; Lototskii, M. V.; Yartys', V. A. Problem of hydrogen storage and prospective uses of hydrides for hydrogen accumulation. *Russ. J. Gen. Chem.* 2007, 77, 694–711
55. Tarasov, B.P.; Fursikov, P.V.; Volodin, A.A.; Bocharnikov, M.S.; Shimkus, Y.Y.; Kashin, A.M.; Yartys, V.A.; Chidziva, S.; Pasupathi, S.; Lototskyy, M.V. Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2021, 46, 13647–13657
56. Borzenko, V.I.; Blinov, D.V.; Dunikov, D.O.; Leontiev, A.I. Characteristic Features of Heat and Mass Transfer in Hydrogen Energy Storage Systems. *J. Phys. Conf. Ser.* 2018, 1128, 012126
57. Dunikov, D.O.; Borzenko, V.I.; Blinov, D.V. Heat and Mass Transfer Crisis in a Metal Hydride Reactor. *J. Phys. Conf. Ser.* 2020, 1675, 012115
58. Zaluska, A.; Zaluski, L.; Ström-Olsen, J. O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. *J. Alloys Compd.* 1999, 288, 217–225.
59. Oelerich W., Klassen T., Bormann R. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2001. – Vol. 315, N. 1–2. – P. 237–242
60. Lin H. J. et al. Symbiotic CeH_{2.73}/CeO₂ catalyst: a novel hydrogen pump // *Nano Energy*. – 2014. – Vol. 9. – P. 80–87
61. Milošević S. et al. Fast hydrogen sorption from MgH₂-VO₂ (B) composite materials // *Journal of Power Sources*. – 2016. – Vol. 307. – P. 481–488
62. Liu Y. et al. Study on hydrogen storage properties of Mg-X (X= Fe, Co, V) nano-composites co-precipitated from solution // *RSC advances*. – 2015. – Vol. 5, N. 10. – P. 7687–7696
63. Shao H. et al. Synthesis and hydrogen storage behavior of Mg-Co-H system at nanometer scale // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2004. – Vol. 177, N. 10. – P. 3626–3632.

64. Shao H. et al. Preparation and hydrogen storage properties of nanostructured Mg₂Cu alloy // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2005. – Vol. 178, N. 7. – P. 2211–2217.
65. Hanada N., Ichikawa T., Fujii H. Catalytic effect of nanoparticle 3d-transition metals on hydrogen storage properties in magnesium hydride MgH₂ prepared by mechanical milling // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – Vol. 109, N. 15. – P. 7188–7194.
66. Cho E. S. et al. Hierarchically Controlled Inside-Out Doping of Mg Nanocomposites for Moderate Temperature Hydrogen Storage // *Advanced Functional Materials*. – 2017. – Vol. 27, N. 47. – Article number 1704316. – 11 p.
67. Shao H. et al. Preparation of Mg₂Ni intermetallic compound from nanoparticles // *Scripta materialia*. – 2003. – Vol. 49, N. 6. – P. 595–599.
68. Shao H. et al. Preparation and hydrogen storage properties of nanostructured Mg–Ni BCC alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 477, N. 1–2. – P. 301–306.
69. Meena P. et al. Role of NiMn_{9.3}Al_{4.0}Co_{14.1}Fe_{3.6} alloy on dehydrogenation kinetics of MgH₂ // *Journal of Magnesium and Alloys*. – 2018. – Vol. 6, N. 3. – P. 318–325
70. Zhiqing Y. et al. Geometric Effects of La_{1+x}Mg_{2-x}Ni₉ (x=0.02~1.0) Ternary Alloys on Their Hydrogen Storage Capacities // *Journal of Materials Sciences and Technology*. – 2009. – Vol. 21, N. 2. – P. 231–233.
71. Wang Z. et al. Characterization and electrode properties of Mg-Ni-RE compounds for hydrogen storage // *Journal of Materials Science and Technology*. – 2005. – Vol. 21, N. 1. – P. 119–122
72. Park H. R. et al. Hydrogen Sorption of Pure Mg and Niobium (V) Fluoride-Added Mg Alloys Prepared by Planetary Ball Milling in Hydrogen // *Korean Journal of Metals and Materials*. – 2016. – Vol. 54, N. 12. – P. 916–924
73. Mao J. et al. Hydrogen storage and hydrolysis properties of core-shell structured Mg-MFx (M= V, Ni, La and Ce) nano-composites prepared by arc plasma method // *Journal of Power Sources*. – 2017. – Vol. 366. – P. 131–142
74. Lin H. J. et al. Enhanced hydrogen desorption property of MgH₂ with the addition of cerium fluorides // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 645. – P. S392-S396.
75. Malka I. E., Czujko T., Bystrzycki J. Catalytic effect of halide additives ball milled with magnesium hydride // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – Vol. 35, N. 4. – P. 1706–1712.
76. Davies R. Lithium amide halides for hydrogen storage. – University of Birmingham, 2016 – 219 p.

77. Révész Á., Gajdics M., Spassov T. Microstructural evolution of ball-milled Mg–Ni powder during hydrogen sorption // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – Vol. 38, N. 20. – P. 8342–8349.
78. House S. D. et al. Effect of ball-milling duration and dehydrogenation on the morphology, microstructure and catalyst dispersion in Ni-catalyzed MgH₂ hydrogen storage materials // *Acta Materialia*. – 2015. – Vol. 86. – P. 55–68.
79. de Rango P. et al. Hydrogen storage properties of Mg–Ni alloys processed by fast forging // *Energies*. – 2020. – Vol. 13, N. 13. – Article number 3509.
80. Wu J. et al. Hydrogen storage performance of MgH₂ under catalysis by highly dispersed nickel-nanoparticle-doped hollow spherical vanadium nitride // *Journal of Magnesium and Alloys*. – 2024. – 12 p.
81. Shen S. et al. In situ formed ultrafine metallic Ni from nickel (II) acetylacetonate precursor to realize an exceptional hydrogen storage performance of MgH₂Ni-EG nanocomposite // *Journal of Magnesium and Alloys*. – 2023. – Vol. 11, N. 9. – P. 3174–3185.
82. Jin S. A. et al. Improvement in hydrogen sorption kinetics of MgH₂ with Nb hydride catalyst // *Acta Materialia*. – 2007. – Vol. 55, N. 15. – P. 5073–5079
83. Xie L. et al. Superior hydrogen storage kinetics of MgH₂ nanoparticles doped with TiF₃ // *Acta Materialia*. – 2007. – Vol. 55, N. 13. – P. 4585–4591
84. Denys R. V. et al. LaMg₁₁ with a giant unit cell synthesized by hydrogen metallurgy: crystal structure and hydrogenation behavior // *Acta materialia*. – 2010. – Vol. 58, N. 7. – P. 2510–2519
85. Lin H. J. et al. Hydrogen storage properties of Mg–Ce–Ni nanocomposite induced from amorphous precursor with the highest Mg content // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – Vol. 37, N. 19. – P. 14329–14335
86. Pei L. et al. Hydrogen storage properties and phase structures of RMg₂Ni (R= La, Ce, Pr, Nd) alloys // *Materials Science and Engineering*. – 2012. – Vol. 177, N. 18. – P. 1589–1595
87. Huang L. J., Liang G. Y., Sun Z. B. Hydrogen-storage properties of amorphous Mg–Ni–Nd alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – Vol. 421, N. 1–2. – P. 279–282
88. Yuan Z. et al. A comparison study of hydrogen storage properties of as-milled Sm₅Mg₄₁ alloy catalyzed by CoS₂ and MoS₂ nano-particles // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2018. – Vol. 34, N. 10. – P. 1851–1858
89. Shelyapina M. G. Hydrogen Diffusion on, into and in Magnesium Probed by DFT: A Review // *Hydrogen*. – 2022. – T. 3. – №. 3. – C. 285-302.

90. Shelyapina, M.G. Metal hydrides for energy storage. In Handbook of Ecomaterials; Martínez, L., Kharissova, O., Kharisov, B., Eds.; Springer: Cham, Switzerland, 2019; pp. 775–810, ISBN 978-331968255-6
91. Barkhordarian G., Klassen T., Bormann R. Catalytic mechanism of transition-metal compounds on Mg hydrogen sorption reaction //The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Т. 110. – №. 22. – С. 11020-11024
92. Jensen T. R. et al. Dehydrogenation kinetics of pure and nickel-doped magnesium hydride investigated by in situ time-resolved powder X-ray diffraction //International Journal of Hydrogen Energy. – 2006. – Т. 31. – №. 14. – С. 2052-2062
93. Friedlmeier G., Groll M. Experimental analysis and modelling of the hydriding kinetics of Ni-doped and pure Mg //Journal of Alloys and compounds. – 1997. – Т. 253. – С. 550-555
94. Delchev P. et al. Direct hydriding of Mg₈₇Al₇Ni₃Mn₃ by reactive mechanical milling in hydrogen atmosphere and influence of particle size on the dehydriding reaction //Journal of alloys and compounds. – 2005. – Т. 388. – №. 1. – С. 98-103
95. Rahmalina D. et al. Experimental Evaluation for the Catalytic Effect of Nickel in Micron Size on Magnesium Hydride //WSEAS Transactions on Applied and Theoretical Mechanics. – 2021. – Т. 16. – С. 293-302
96. Huot J., Akiba E., Takada T. Mechanical alloying of MgNi compounds under hydrogen and inert atmosphere //Journal of Alloys and Compounds. – 1995. – Т. 231. – №. 1-2. – С. 815-819
97. Doppiu S. et al. Thermodynamic properties and absorption–desorption kinetics of Mg₈₇Ni₁₀Al₃ alloy synthesised by reactive ball milling under H₂ atmosphere //Journal of Alloys and Compounds. – 2005. – Т. 404. – С. 27-30
98. Ma Z. et al. Air-stable magnesium nickel hydride with autocatalytic and self-protective effect for reversible hydrogen storage //Nano Research. – 2022. – С. 1-8
99. Spassov T. et al. Mg–Ni–RE nanocrystalline alloys for hydrogen storage // Materials Science and Engineering: A. – 2004. – Vol. 375. – P. 794–799
100. Liu H. et al. Recent advances in hydrogen storage of MgH₂ doped by Ni // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – IOP Publishing, 2019. – Vol. 267. – N. 2
101. Займовский А.С. Циркониевые сплавы в атомной энергетике / А.С. Займовский, А.В. Никулина, Н.Г. Решетников. – М.: Энергоатомиздат, 1981. – 232 с.
102. Маркелов В.А., Новиков В.В., Никулина А.В., Шишов В.Н., Перегуд М.М., Коньков В.Ф., Целищев А.В., Шиков А.К., Кабанов А.А., Бочаров О.В., Аржакова В.М., Ахтонов С.Г., Лосицкий А.Ф., Черемных Г.С., Штуца М.Г., Агапитов В.А., Заводский С.Ю., Молчанов В.Л., Пименов Ю.В., Долгов А.Б. Состояние разработки и освоения циркониевых сплавов для

ТВЭЛОВ И ТВС АКТИВНЫХ ЗОН ЯДЕРНЫХ ВОДООХЛАЖДАЕМЫХ РЕАКТОРОВ В ОБЕСПЕЧЕНИИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЦИКЛОВ И КОНКУРЕНТОСПОСОБНОСТИ НА МИРОВОМ РЫНКЕ // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы. – 2006. № 2 (67). – С. 63 – 72.

103. Azevedo C.R.F. Selection of fuel cladding material for nuclear fission reactors // Engineering Failure Analysis. – 2011. – V. 18. – P. 1943 – 1962.

104. Власов Н.М., Федик И.И. Водородное охрупчивание сплавов циркония // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2003. № 8. – С. 48 – 51.

105. Иванова С.В., Шиков А.К., Бочаров О.В. Наводороживание циркониевых изделий в процессе изготовления и эксплуатации – фактор, ограничивающий ресурс их работы в реакторах ВВЭР и РБМК // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2003. № 8. – С. 40 – 45.

106. Черняева Т.П., Остапов А.В. Водород в цирконии. Часть 1 // Вопросы атомной науки и техники. – 2013. Т. 87. – №5. – С. 16 – 32.

107. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов / Б.А. Колачев. – М. : Металлургия, 1985. – 217 с.

108. Kearns J.J. Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha – phase of zirconium. Zircaloy-2 and Zircaloy-4 // Journal of Nuclear Materials. – 1967. V. 22. – P. 292.

109. Nagase F. Hydride behavior in Zircaloy cladding tube during high-temperature transients // Journal of Nuclear Materials. – 2011. V. 415. – P. 117 – 122.

110. Daum R.S. The influence of a hydrided layer on the fracture of Zircaloy-4 cladding tubes. Charter in Book: Hydrogen effects on material behavior and corrosion deformation interactions. – P. 249 – 259 / Ed. by N.R. Moody, A.W. Thompson, G.S. Was and R.H. Jones. – TMS (The Minerals and Materials Society). – 2003. – 1064 p.

111. Motta A.T., Chen L.Q. Hydride formation in zirconium alloys // The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. – 2012. V. 64. – P. 1403 – 1408.

112. Nagase F., Fuketa T. Investigation of hydride rim effect on failure of Zircaloy-4 cladding with tube burst test // Journal of Nuclear Science and Technology. – 2005. – Т. 42. – №. 1. – С. 58-65.

113. Калинин Б.А., Шмаков А.А. Поведение водорода в реакторных сплавах циркония. Материалы Второго международного семинара «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами», г. Саров, апрель 2004 г.

114. Шмаков А.А. Абсорбция водорода оболочками ТВЭЛОВ ЛЕГКОВОДНЫХ РЕАКТОРОВ // Научная сессия МИФИ. – 1999. Т. 13. – С. 129 – 131.

115. Никулина А.В. Нодулярная коррозия циркониевых изделий // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2012. – №. 1. – С. 79-89.

116. Волкова И.Н., Новоселов А.Е., Кобылянский Г.П., Костюченко А.Н. Коррозия сплава Э635 в условиях реакторов ВВЭР-1000 // Вопросы атомной науки и техники. – 2012.
117. Cheng T., Keiser J.R., Brady M.P., Terrani K.A., Pint B.A. Oxidation of fuel cladding candidate materials in steam environments at high temperature and pressure // *Journal of Nuclear Materials*. – 2012. – Т. 427. – №. 1-3. – С. 396-400.
118. Zielinski A., Sobieszczyk S. Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36. – P. 8619 – 8629.
119. Garde A. M. Enhancement of aqueous corrosion of zircaloy-4 due to hydride precipitation at the metal-oxide interface // *Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium*. – ASTM International, 1991.
120. Kido T. A study on enhanced uniform corrosion of Zircaloy-4 cladding during high burnup operation in PWRS // *Proceedings of the sixth international symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems-water reactors*. – 1993.
121. Blat M., Noel D. Detrimental role of hydrogen on the corrosion rate of zirconium alloys // *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium*. – ASTM International, 1996.
122. Blat M. et al. Contribution to a better understanding of the detrimental role of hydrogen on the corrosion rate of zircaloy-4 cladding materials // *Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium*. – ASTM International, 2000.
123. Dali Y. et al. Corrosion kinetics under high pressure of steam of pure zirconium and zirconium alloys followed by in situ thermogravimetry // *Journal of Nuclear Materials*. – 2012. – Т. 426. – №. 1. – С. 148-159.
124. Couet A., Motta A. T., Comstock R. J. Hydrogen pickup measurements in zirconium alloys: Relation to oxidation kinetics // *Journal of Nuclear Materials*. – 2014. – Т. 451. – №. 1. – С. 1-13.
125. Bryner J. S. The cyclic nature of corrosion of Zircaloy-4 in 633 K water // *Journal of nuclear materials*. – 1979. – Т. 82. – №. 1. – С. 84-101.
126. Hallstadius L., Johnson S. Lahoda E. Cladding for performance fuel // *Progress in Nuclear Energy*. – 2012. – V. 57. – P. 71 – 76.
127. Дуглас Д.Л. Металловедение циркония: пер. с англ. / Д.Л. Дуглас; Под ред. А.С. Займовского. – М. : Энергоатомиздат. – 1975. – 360 с.
128. Hanson B., Shimskey R., Lavender C., MacFarlan P., Eslinger P. Hydride rim formation in unirradiated Zircaloy: [Электронный ресурс]. Режим доступа к ст.: <http://www.energy.gov/sites/prod/files/2013/08/f2/HydrideRimFormationZircaloy.pdf>.

129. Shimskey R., Hanson B., MacFarlan P. Optimization of hydride rim formation in unirradiated Zr-4 cladding: [Электронный ресурс]. Режим доступа к ст.: http://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-22835.pdf.
130. Тюрин Ю. И. Аккумулирующие свойства водорода в твердом теле / Ю. И. Тюрин, И. П. Чернов. – М.: Энергоатомиздат, 2000. – 285 с.
131. Водород в металлах: В 2-х т.: Пер. с англ. / Под ред. Г. Алефельда, И. Фёлькиля. – М.: Мир, 1981. – Т. 2. Прикладные аспекты. – 1981. – 430 с.
132. Кидо Тосия, Сугано Мицутеру. Разработка метода изменения содержания водорода в сплавах циркония // Журнал Японской ассоциации атомной энергетики, выпуск на японском языке. – 2002. Т. 1. – №4. – С. 469 – 471.
133. Глазунов Г.П., Ажажа В.М., Андреев А.А., Барон Д.И., Бондаренко М.Н., Китаевский К.М., Конопский А.Л., Неклюдов И.М., Свиначенко А.П., Столбовой В.А. Кинетика поглощения водорода в твэльных оболочках из сплава Zr-1%Nb // Вопросы атомной науки и техники. – 2009 Т. 93. – №2. – С. 90 – 94.
134. Steinbruck M. Hydrogen absorption by zirconium alloys at high temperatures // Journal of Nuclear Materials. – 2004. – 334. – P. 58 – 64.
135. Huang J.-H., Yeh M.-S. Gaseous hydrogen embrittlement of a hydrided zirconium alloy // Metallurgical and materials transaction A. – 1998. – V. 29. – P. 1047 – 1056.
136. Terrani K.A., Balooch M., Wongsawaeng D., Jaiyen S., Olander D.R. The kinetics of hydrogen desorption from and adsorption on zirconium hydride // Journal of Nuclear Materials. – 2010. – Vol. 397. – №1-3. – P. 61 – 68.
137. Khoda-Bakhsh R., Ross D.K. Determination of the hydrogen site occupation in the α phase of zirconium hydride and in the α and β phases of titanium hydride by inelastic neutron scattering // Journal of Physics F: Metal Physics. – 1982. – Vol. 12. – №1. – P. 15 – 24.
138. Sawatzky A. Hydrogen in Zircaloy-2: Its distribution and heat of transport. Journal of Nuclear Materials, 2 (4), 321-328.
139. Choi Y., Lee J.W., Lee Y.W., Hong S.I. Hydride formation by high temperature cathodic hydrogen charging method and its effect on the corrosion behavior of Zircaloy-4 tubes in acid solution // Journal of Nuclear Materials. – 1998. – Т. 256. – №. 2. – С. 124-130.
140. Kim J.H., Lee M.H., Jeong Y.H., Lim J.G. Behavior of zirconium fuel cladding under fast pressurization rates // Nuclear Engineering and Design. – 2008. – Т. 238. – №. 6. – С. 1441-1447.
141. Kim J.H., Lee M.H., Choi B.K., Jeong Y.H. Effect of the hydrogen contents on the circumferential mechanical properties of zirconium alloy claddings // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – Т. 431. – №. 1. – С. 155-161.

142. Nagase F., Fuketa T. Investigation of hydride rim effect on failure of Zircaloy-4 cladding with tube burst test // *Journal of Nuclear Science and Technology*. – 2005. – T. 42. – №. 1. – C. 58-65.
143. Nagase F., Sugiyama T., Fuketa T. Optimized ring tensile test method and hydrogen effect on mechanical properties of zircaloy cladding in hoop direction // *Journal of Nuclear Science and Technology*. – 2009. – T. 46. – №. 6. – C. 545-552.
144. 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.
145. 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.
146. Kim Y.S., Ahn S.B., Cheong Y.M. Precipitation of crack tip hydrides in zirconium alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – T. 429. – №. 1. – C. 221-226.
147. Kim Y.S., Park S.S. Stage I and II behaviors of delayed hydride cracking velocity in zirconium alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – T. 453. – №. 1. – C. 210-214.
148. Eadie R.L., Coleman C.E. Effect of stress on hydride precipitation in zirconium-2.5% niobium and on delayed hydride cracking // *Scripta Metallurgica*. – 1989. – T. 23. – №. 11. – C. 1865-1870.
149. Kim Y.S. Crack tip stress effect on delayed hydride cracking velocity of Zr–2.5 Nb tubes // *Materials Science and Engineering: A*. – 2008. – T. 490. – №. 1. – C. 146-150.
150. Shek G.K., Graham D.B. Effects of loading and thermal maneuvers on delayed hydride cracking in Zr-2.5 Nb alloys // *Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium*. – ASTM International, 1989.
151. Zhao C., Song X., Yang Y., Zhang B. Hydrogen absorption cracking of zirconium alloy in the application of nuclear industry // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – T. 38. – №. 25. – C. 10903-10911.
152. Puls M.P. Review of the thermodynamic basis for models of delayed hydride cracking rate in zirconium alloys // *Journal of Nuclear Materials*. – 2009. – T. 393. – №. 2. – C. 350-367.
153. Dutton R., Nuttall K., Puls M.P., Simpson L.A. Mechanisms of hydrogen induced delayed cracking in hydride forming materials // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1977. – T. 8. – №. 10. – C. 1553-1562.
154. Ambler J. F. R. Effect of direction of approach to temperature on the delayed hydrogen cracking behavior of cold-worked Zr-2.5 Nb // *Zirconium in the Nuclear Industry*. – ASTM International, 1984.

155. Шмаков А.А., Калинин Б.А., Смирнов Е.А. Расчет скорости гидридного растрескивания в облученных твэлах легководных реакторов // Атомная энергия. – 2003. – Т. 95. – №. 5. – С. 363-367.
156. Шмаков А.А., Калинин Б.А., Иолтуховский А.Г. Теоретическое исследование кинетики гидридного растрескивания в сплавах циркония // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2003. – №. 8. – С. 35-40.
157. Wei J., Frankel P., Blat M., Ambard A., Comstock R.J., Hallstadius L., Lyon S., Cottis R.A., Preuss M. Autoclave study of zirconium alloys with and without hydride rim // Corrosion Engineering, Science and Technology. – 2012. – Т. 47. – №. 7. – С. 516-528.
158. Daum R.S., Majumdar S., Bates D.W., Motta A.T., Koss D.A., Billone M. C. On the embrittlement of Zircaloy-4 under RIA-relevant conditions // Zirconium in the Nuclear Industry: Thirteenth International Symposium. – ASTM International, 2002.
159. Pierron O.N., Koss D.A., Motta A.T., Chan K.S. The influence of hydride blisters on the fracture of Zircaloy-4 // Journal of Nuclear Materials. – 2003. – Т. 322. – №. 1. – С. 21-35.
160. Tomiyasu K., Sugiyama T., Fuketa T. Influence of cladding-peripheral hydride on mechanical fuel failure under reactivity-initiated accident conditions // Journal of Nuclear Science and Technology. – 2007. – Т. 44. – №. 5. – С. 733-742.
161. Aomi M., Baba T., Miyashita T., Kamimura K., Yasuda T., Shinohara Y., Takeda T. Evaluation of hydride reorientation behavior and mechanical properties for high-burnup fuel-cladding tubes in interim dry storage // Zirconium in the Nuclear Industry: 15th International Symposium. – ASTM International, 2009.
162. Baczynski J. High temperature steam oxidation of titanium-coated Zircaloy-2 and Titanium-Zirconium Alloys. – 2014.
163. Kim H. G. et al. Adhesion property and high-temperature oxidation behavior of Cr-coated Zircaloy-4 cladding tube prepared by 3D laser coating // Journal of Nuclear Materials. – 2015. – Vol. 465. – P. 531-539.
164. Brachet J. C. et al. On-going studies at CEA on chromium coated zirconium based nuclear fuel claddings for enhanced accident tolerant LWRs fuel // Proceedings of. – 2015. – P. 13-19.
165. Valeeva A.K. et al. Ni-based protective-lubricant coatings for zirconium alloys // Inorganic Materials: Applied Research. – 2012. – Vol. 3. – №. 3. – P. 226-230.
166. Zhong W. et al. Performance of iron–chromium–aluminum alloy surface coatings on Zircaloy 2 under high-temperature steam and normal BWR operating conditions // Journal of Nuclear Materials. – 2016. – Vol. 470. – P. 327-338.

167. Maier B. R. et al. Cold spray deposition of Ti₂AlC coatings for improved nuclear fuel cladding // *Journal of Nuclear Materials*. – 2015. – Vol. 466. – P. 712-717.
168. Alat E. et al. Ceramic coating for corrosion (c3) resistance of nuclear fuel cladding // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – Vol. 281. – P. 133-143.
169. Khatkhatay F. et al. Superior corrosion resistance properties of TiN-based coatings on Zircaloy tubes in supercritical water // *Journal of Nuclear Materials*. – 2014. – Vol. 451. – №. 1-3. – P. 346-351.
170. Daub K., Van Nieuwenhove R., Nordin H. Investigation of the impact of coatings on corrosion and hydrogen uptake of Zircaloy-4 // *Journal of Nuclear Materials*. – 2015. – Vol. 467. – P. 260-270.
171. Rezaee S., Rashed G. R., Golozar M. A. Electrochemical and oxidation behavior of yttria stabilized zirconia coating on zircaloy-4 synthesized via sol-gel process // *International Journal of Corrosion*. – 2013. – Vol. 2013.
172. Jin D. et al. A study of the zirconium alloy protection by Cr₃C₂-NiCr coating for nuclear reactor application // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – Vol. 287. – P. 55-60.
173. Ashcheulov P. et al. Thin polycrystalline diamond films protecting zirconium alloys surfaces: from technology to layer analysis and application in nuclear facilities // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 359. – P. 621-628.
174. Wiklund U. et al. Multilayer coatings as corrosion protection of Zircaloy // *Surface and Coatings Technology*. – 1996. – Vol. 86. – P. 530-534.
175. Kuprin A. S. et al. Vacuum-arc chromium-based coatings for protection of zirconium alloys from the high-temperature oxidation in air // *Journal of Nuclear Materials*. – 2015. – Vol. 465. – P. 400-406.
176. Khatkhatay F. et al. Superior corrosion resistance properties of TiN-based coatings on Zircaloy tubes in supercritical water // *Journal of Nuclear Materials*. – 2014. – Vol. 451. – №. 1-3. – P. 346-351.
177. Kashkarov, E.B., Nikitenkov, N.N., Sutygina, A.N., Bezmaternykh, A.O., Kudiiarov, V.N., Syrtanov, M.S., Pryamushko, T.S. Hydrogenation behavior of Ti-implanted Zr-1Nb alloy with TiN films deposited using filtered vacuum arc and magnetron sputtering, (2018) *Applied Surface Science*, 432, pp. 207-213.
178. Kashkarov, E.B., Vilkhivskaya, O.V., Zakharchenko, S.A. Thermal stability and hydrogenation behavior of Zr-1Nb alloy with TiN and Ti/TiN coatings (2016) *Journal of Physics: Conference Series*, 741 (1), № 012192.

179. Tunes M. A. et al. Energetic particle irradiation study of TiN coatings: are these films appropriate for accident tolerant fuels? //Journal of Nuclear Materials. – 2018. – T. 512. – C. 239-245.
180. Daub K., Van Nieuwenhove R., Nordin H. Investigation of the impact of coatings on corrosion and hydrogen uptake of Zircaloy-4 //Journal of Nuclear Materials. – 2015. – Vol. 467. – P. 260-270.
181. R. Van Nieuwenhove, V. Andersson, J. Balak, B. Oberlander, In-pile testing of CrN, TiAlN and AlCrN Coatings on zircaloy cladding in the halden reactor, in: 18th Int. Symp. Zircon. Nucl. Ind, 2017. STP1597, Hilton Head, SC.
182. M.W. Barsoum, The $M(N\beta_1)AX(N)$ phases: a new class of solids; thermodynamically stable nanolaminates, Prog. Solid State Chem. 28 (2000) 201-281.
183. B.R. Maier, B.L. Garcia-Diaz, B. Hauch, L.C. Olson, R.L. Sindelar, K. Sridharan, Cold spray deposition of Ti₂AlC coatings for improved nuclear fuel cladding, J. Nucl. Mater 466 (2015) 712-717.
184. H. Yeom, B. Hauch, G. Cao, B. Garcia-Diaz, M. Martinez-Rodriguez, H. ColonMercado, et al., Laser surface annealing and characterization of Ti₂AlC plasma vapor deposition coating on zirconium-alloy substrate, Thin Solid Films 615 (2016) 202-209.
185. E. Alat, A.T. Motta, R.J. Comstock, J.M. Partezana, D.E. Wolfe, Ceramic coating for corrosion (c3) resistance of nuclear fuel cladding, Surf. Coatings Technol 281 (2015) 133-143.
186. E. Alat, A.T. Motta, R.J. Comstock, J.M. Partezana, D.E. Wolfe, Multilayer (TiN, TiAlN) ceramic coatings for nuclear fuel cladding, J. Nucl. Mater 478 (2016) 236-244.
187. K. Lambrinou, M. Verwerft, J. Vleugels, A. Weisenburger, C. Lorrette, Y. de Carlan, et al., Innovative accident-tolerant fuel cladding materials: the H2020 IL TROVATORE Perspective, in: Water React. Fuel Perform. Meet., Jeju Island, Korea, 2017.
188. D.A. Roberts, Magnetron Sputtering and Corrosion of Ti-Al-c and Cr-Al-c Coatings for Zr-alloy Nuclear Fuel Cladding, University of Tennessee - Knoxville, 2016.
189. K.A. Terrani, Accident tolerant fuel cladding development: Promise, status, and challenges, Journal of Nuclear Materials 501 (2018) 13-30.
190. Zhengang Duan, Huilong Yang, Yuhki Satoh, Kenta Murakami, Sho Kano, Zishou Zhao, Jingjie Shen, Hiroaki Abe, Current status of materials development of nuclear fuel cladding tubes for light water reactors, Nuclear Engineering and Design 316 (2017) 131–150.
191. P.J. Doyle, S.S. Raiman, R. Rebak, K.A. Terrani, Characterization of the hydrothermal corrosion behavior of ceramics for accident tolerant fuel cladding, in: Proc. 18th Int. Conf. Environ. Degrad. Mater. Nucl. Power Syst. React., Springer, 2018, pp. 269-280.

192. Kashkarov EB, Gusev KS, Ashikhmin DA, Abdulmenova AV, Sidelev DV. Oxidation and Mechanical Behavior of Cr-Coated Laser Beam Welds Made from E110 Zirconium Alloy. *Coatings*. 2022; 12(11):1623
193. Sidelev D, Ruchkin S, Kashkarov E. High-Temperature Oxidation of Cr-Coated Resistance Upset Welds Made from E110 Alloy. *Coatings*. 2021; 11(5):577.
194. Syrtanov M, Kashkarov E, Abdulmenova A, Gusev K, Sidelev D. High-Temperature Steam Oxidation of Accident-Tolerant Cr/Mo-Coated Zr Alloy at 1200–1400 °C. *Coatings*. 2023; 13(1):191
195. E.B. Kashkarov, D.V. Sidelev, M. Rombaeva, M.S. Syrtanov, G.A. Bleykher. Chromium coatings deposited by cooled and hot target magnetron sputtering for accident tolerant nuclear fuel claddings. *Surface and Coatings Technology*, Volume 389, 2020, 125618
196. Nikolay Petkov, Totka Bakalova, Aleksei Obrosof, Egor Kashkarov, Martin Kormunda, Pavel Kejzlar, Hristo Bahchedzhiev, Karel Dadourek, Sabine Weiß. Structural, mechanical, and tribological properties of CrCN coatings obtained by cathodic arc physical vapour deposition technology at different CH₄/N₂ gas ratio. *Thin Solid Films*, Volume 766, 2023, 139669
197. Ribis J, Wu A, Guillou R, Brachet JC, Baumier C, Gentils A, Loyer-Prost M. Radiation-Induced Sharpening in Cr-Coated Zirconium Alloy. *Materials (Basel)*. 2022 Mar 21;15(6):2322
198. Duc Vinh Nguyen, Matthieu Le Saux, Lionel Gélébart, Jean-Christophe Brachet, Jean-Philippe Bonthonneau, Arnaud Courcelle, Raphaëlle Guillou, Elodie Rouesne, Stephane Urvoy. Mechanical behavior of a chromium coating on a zirconium alloy substrate at room temperature. *Journal of Nuclear Materials*, Volume 558, 2022, 153332
199. J.C. Brachet, S. Urvoy, E. Rouesne, G. Nony, M. Dumerval, M. Le Saux, F. Ott, A. Michau, F. Schuster, F. Maury. DLI-MOCVD CrxCy coating to prevent Zr-based cladding from inner oxidation and secondary hydriding upon LOCA conditions. *Journal of Nuclear Materials*, Volume 550, 2021, 152953
200. Matthieu Le Saux, Jean-Christophe Brachet, Valérie Vandenberghe, Antoine Ambard, Raphaël Chosson. Breakaway oxidation of zirconium alloys exposed to steam around 1000 °C. *Corrosion Science*, Volume 176, 2020, 108936
201. Jiang W. et al. Influence of element substitution on structural stability and hydrogen storage performance: A theoretical and experimental study on TiCr₂-xMnx alloy // *Renewable Energy*. – 2022. – T. 197. – C. 564-573.
202. Zhang Y. et al. Research progress of TiFe-based hydrogen storage alloys // *Journal of Iron and Steel Research International*. – 2022. – T. 29. – №. 4. – C. 537-551

203. Dematteis E. M. et al. Substitutional effects in TiFe for hydrogen storage: a comprehensive review //Materials Advances. – 2021. – T. 2. – №. 8. – C. 2524-2560
204. Liu H. An overview of TiFe alloys for hydrogen storage: Structure, processes, properties, and applications. Journal of Energy Storage. – 2023. – Vol. 68. – P. 107772.
205. Sujan G. K. An overview on TiFe intermetallic for solid-state hydrogen storage: microstructure, hydrogenation and fabrication processes. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2020. – Vol. 45. – No. 5. – P. 410-427.
206. N. Endo, H. Saitoh, A. Machida, and Y. Katayama, Formation of BCC TiFe hydride under high hydrogen pressure, Int. J. Hydrogen Energy. 38(16), 6726–6729 (2013)
207. A. V. Bakulin, S. S. Kulkov, S. E. Kulkova, S. Hocker, and S. Schmauder, Influence of substitutional impurities on hydrogen diffusion in B2-TiFe alloy. // Int. J. Hydrogen Energy. – 2014. – Vol. 39, N. 23. – P. 12213–12220
208. Dinesh Dashbabu, E. Anil Kumar, I.P. Jain. Thermodynamic analysis of a metal hydride hydrogen compressor with aluminium substituted LaNi₅ hydrides. International Journal of Hydrogen Energy, Volume 48, Issue 96, 2023, Pages 37886-37897.
209. Dematteis E. M. Substitutional effects in TiFe for hydrogen storage: a comprehensive review. Materials Advances. 2021. Vol. 2. No 8. P. 2524–2560
210. Li Y., Shang H., Zhang Y., Li P., Qi Y., Zhao D. Investigations on gaseous hydrogen storage performances and reactivation ability of as-cast TiFe_{1-x}Ni_x (x^{1/4}0, 0.1, 0.2 and 0.4) alloys. International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44. – P. 4240–4252
211. Ma, X., Wei, X., Dong, H., & Liu, Y. (2010). The relationship between discharge capacity of LaNi₅ type hydrogen storage alloys and formation enthalpy. Journal of alloys and compounds, 490(1-2), 548-551.
212. Hai-Wen Li, Xi Wang, Liqing He, Jing Huang, Yongtao Li, Wanggang Fang, Tengfei Cheng, Xiao Li, Xinghai Ren, Xiaoliang Liu, Defu Nie, Huai-Jun Lin. Activation of long-time placed TiMn-based AB₂-type alloy by co-doping of LaNi₅ and V for hydrogen storage, Materials Chemistry and Physics, Volume 315, 2024, 129030
213. Park K. B. et al. Effect of Fe substitution on first hydrogenation kinetics of TiFe-based hydrogen storage alloys after air exposure //International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – T. 46. – №. 60. – P. 30780-30789
214. J.O. Fadonougbo, K.B. Park, T.-W. Na, C.-S. Park, H.-K. Park, W.-S. Ko, An integrated computational and experimental method for predicting hydrogen plateau pressures of TiFe_{1-x}M_x-based room temperature hydrides, Int. J. Hydrog. Energy 47 (40) (2022) 17673–17682

215. Pandey S. K., Singh R. K., Srivastava O. N. Investigations on hydrogenation behaviour of CNT admixed Mg₂Ni // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – Vol. 34, N. 23. – P. 9379–9384
216. Baraban A. P., Dmitriev V. A., Gabis I. E., Voyt A. P., Klyamkin S. N., Shikin I. V. Direct synthesis of Mg₂NiH₄ from MgH₂ and Ni. Physics of Complex Systems, 2023 4 (3), 94–102
217. Dong C.F., Liu Z.Y., Li X.G., Cheng Y.F. Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking // International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 9879-9884
218. Madina V., Azkarate I. Compatibility of materials with hydrogen. Particular case: hydrogen embrittlement of titanium alloys // International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 5976-5980
219. Присевок А. Ф. Механизм водородного изнашивания металлов и сплавов // НАУКА и ТЕХНИКА. – 2018. – №. 3. – С. 23-35
220. Rivera P. C., Ramunni V. P., Bruzzoni P. Hydrogen trapping in an API 5L X60 steel // Corrosion Science. – 2012. – Т. 54. – С. 106-118
221. Haq A. J. et al. Effect of microstructure and composition on hydrogen permeation in X70 pipeline steels // International journal of hydrogen energy. – 2013. – Т. 38. – №. 5. – С. 2544-2556
222. Drexler E. S. et al. Fatigue crack growth rates of API X70 pipeline steel in a pressurized hydrogen gas environment // Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures. – 2014. – Т. 37. – №. 5. – С. 517-525
223. E.G. Astafurova, E.V. Melnikov, G.G. Maier, M.S. Tukeeva. The effect of hydrogenation on structure and strength properties of austenitic stainless steel Fe-18Cr-9Ni-Ti / AIP Conf. Proc. – 2014. – Vol. 1623. – P. 23.
224. Криштал М.М., Виноградов А.Ю., Мерсон Е.Д., Еремичев А.А., Мерсон Д.Л. Исследование стадийности процесса разрушения высокоуглеродистой стали, охрупченной водородом, с применением метода акустической эмиссии // Деформация и разрушение материалов. 2012. №9. С. 41-48
225. Hongru Zhang, Nikitenkov, N.N., Sypchenko, V.S., Tyurin Yu.I. Modeling the Thermally Stimulated Evolution of Hydrogen from Ti, Zr, Pd, and Ni. Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 86, 536–541 (2022)
226. V.A. Grudin, G.A. Bleykher, D.V. Sidelev, Yu.N. Yuriev, A.D. Lomygin. Magnetron deposition of chromium nitride coatings using a hot chromium target: Influence of magnetron power on the deposition rate and elemental composition. Surface and Coatings Technology, Volume 433, 2022, 128120

227. V.A. Grudin, G.A. Bleykher, V.P. Krivobokov, O.V. Semyonov, A. Obroso, S. Weiß, D.V. Sidelev. Hot target magnetron sputtering enhanced by RF-ICP source: Microstructure and functional properties of CrN_x coatings. *Vacuum*, Volume 200, 2022, 111020.
228. Q. Chen, Y. Xiang, Z. Li, H. He, Y. Zhong, C. Zhu, N. Liu, Y. Yang, J. Liao, H. Chang, Microstructure evolution and adhesion properties of thick Cr coatings under different thermal shock temperatures, *Surf. Coat. Technol.* 417 (2021) 127224
229. J. Yang, M. Steinbrück, C. Tang, M. Große, J. Liu, J. Zhang, S. Wang, Review on chromium coated zirconium alloy accident tolerant fuel cladding, *J. Alloys Compd.* 895 (2022) 162450
230. 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.
231. A.A. Mikhaylov, T.S. Priamushko, M.N. Babikhina, V.N. Kudiyarov, R. Heller, R.S. Laptev, A.M. Lider, Hydrogen calibration of GD-spectrometer using Zr-1Nb alloy, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, 432, 85-89
232. R. Laptev, A. Lider, Yu. Bordulev, V. Kudiyarov, G. Garanin. Hydrogenation-induced microstructure changes in titanium. *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 645, Supplement 1, 2015, Pages S193-S195
233. Kudiyarov V, Sakvin I, Syrtanov M, Slesarenko I, Lider A. Hydride Rim Formation in E110 Zirconium Alloy during Gas-Phase Hydrogenation. *Metals*. 2020; 10(2):247
234. Lyu J., Kudiyarov V., Svyatkin L., Lider A., Dai K. (2023). On the catalytic mechanism of 3 d and 4 d transition-metal-based materials on the hydrogen sorption properties of Mg/MgH₂. *Catalysts*, 13(3), 519.
235. F. Abbasi, J. Karimi-Sabet, Improved method for increasing accessible pores of MIL-101 (Cr) by encapsulation and removal of Phosphotungstic acid (PTA): Pd/PTA-MIL-101 (Cr) as an effective catalyst for CO oxidation, *J. Clean. Prod.* 347 (2022) 131–168
236. X. Gonze, B. Amadon, G. Antonius, F. Arnardi, L. Baguet, The ABINIT project: Impact, environment and recent developments, *Comp. Phys. Comm.* 248 (2020) 106-131. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2019.107042>
237. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
238. M-T Huebsch, T. Nomoto, M-T. Suzuki, R. Arita, Benchmark for ab initio prediction of magnetic structures based on cluster-multipole theory, *Phys. Rev. X.* 11 (2021) 011031. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.11.011031>
239. P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B.* 50 (1994) 17953. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.1795>

240. Sun Z, Lu X, Nyahuma FM, Yan N, Xiao J, Su S, et al. Enhancing Hydrogen Storage Properties of MgH₂ by Transition Metals and Carbon Materials: A Brief Review. *Frontiers in Chemistry* 2020;8. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00552>
241. Lu X, Zhang L, Yu H, Lu Z, He J, Zheng J, et al. Achieving superior hydrogen storage properties of MgH₂ by the effect of TiFe and carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal* 2021;422:130101. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130101>
242. 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. doi: 10.1016/j.jallcom.2023.171534
243. 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. doi: 10.1016/j.jallcom.2023.170138
244. 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. doi: 10.3390/met15010072
245. Eijt S.W.H. et al. Positron depth profiling of the structural and electronic structure transformations of hydrogenated Mg-based thin films // *Journal of Applied Physics*. AIP Publishing, 2009. Vol. 105, № 4. Article number 043514.
246. Fukai Y. *The Metal-Hydrogen System* // Springer Series in Materials Science. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005. P. 55-90.
247. S.W.H. Eijt, R. Kind, S. Singh, H. Schut, W.J. Legerstee, R.W.A. Hendrikx, V.L. Svetchnikov, R.J. Wexlerwall, B. Dam, Positron depth profiling of the structural and electronic structure transformations of hydrogenated Mg-based thin films, *J. Appl. Phys.* 105 (4) (2023), e043514, <https://doi.org/10.1063/1.3075762>.
248. Z. Dehouche, T. Klassen, W. Oelerich, J. Goyette, T.K. Bose, R. Schulz, Cycling and thermal stability of nanostructured MgH₂–Cr₂O₃ composite for hydrogen storage, *J. Alloy. Compd.* 347 (1–2) (2002) 319–323, [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00784-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00784-3).
249. R. Vijay, R. Sundaresan, M.P. Maiya, S.S. Murthy, Hydrogen storage properties of Mg–Cr₂O₃ nanocomposites: The role of catalyst distribution and grain size, *J. Alloy. Compd.* 424 (1–2) (2006) 289–293, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.11.090>.

250. Iljin A. P. , Mostovshchikov A. V. , Nazarenko O. B. , Zmanovsky S. V. Heat release in chemical reaction between micron aluminum powders and water // International Int. J. Hydrog. Energy. – 2019. – T. 44. – №. 52. – C. 28096-28103.
251. Mostovshchikov A. V., Goldenberg B. G., Nazarenko O. B. Effect of synchrotron radiation on thermochemical properties of aluminum micro-and nanopowders //Materials Science and Engineering: B. – 2022. – T. 285. – C. 115961.
252. Mostovshchikov, A., Gubarev, F., Nazarenko, O., & Pestryakov, A. Influence of short-pulse microwave radiation on thermochemical properties aluminum micropowder //Materials. – 2023. – T. 16. – №. 3. – C. 951.
253. Kudiiarov V. N., Kenzhiyev A., Kurdyumov N., Elman R. R., Svyatkin L. A., Terenteva D. V. (2025). 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, 109, 436-452.
254. Li, R., Hu, F., Wu, R., Xu, J., Xu, J., Hou, Z., ... & Zhang, Y. (2025). Effect of Ni doping on hydrogen storage kinetics and thermodynamic properties of ball-milled Nd-Mg alloy. Journal of Alloys and Compounds, 1012, 178490
255. Fokin, V. N., Fursikov, P. V., Fokina, E. E., & Tarasov, B. P. (2022). Hydriding of Magnesium in the Presence of the Mg₂Ni Intermetallic Compound. Inorganic Materials, 58(11), 1123-1129
256. Elman R., Kudiiarov V., Sayadyan A., Pushilina N., Leng H. (2024). 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, 92, 1375-1388.
257. Bezdudny A. V., Blinov D. V., Dunikov D. O. (2023). Single-stage metal hydride-based heat storage system. Journal of Energy Storage, 68, 107590
258. Zhu J., Lin X., Lv L., Li M., Luo Q., Kudiiarov V. N., Ma Z. (2024). The relationship between thermal management methods and hydrogen storage performance of the metal hydride tank. Journal of Materials Science & Technology, 203, 66-77.
259. Briki C., Dunikov D., Almoneef M. M., Romanov I., Kazakov A., Mbarek M., Abdelmajid, J. (2023). Experimental and theoretical studies of hydrogen storage in LaNi₄. 4Al₀. 3Fe₀. 3 hydride bed. Materials, 16(15), 5425.
260. Dunikov D. O., Blinov D. V., Bozieva A. M., Kazakov A. N., Krapivina A. A., Romanov I. A., Allakhverdiev S. I. (2024). Permeability of a deformable metal hydride bed during hydrogen absorption. International Journal of Hydrogen Energy, 51, 375-387.

261. Efficacy of surface error corrections to density functional theory calculations of vacancy formation energy in transition metals / P. K. Nandi, M. C. Valsakumar, S. Chandra [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2010. – Vol. 22. – № 34. – P. 345501.
262. First principles study of the ZrX_2 ($X = H, D$ and T) compounds / D. Chattaraj, S. C. Parida, S. Dash, C. Majumder // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – Vol. 39. – № 18. – P. 9681-9689.
263. Ham B., Zhang X. High strength Mg/Nb nanolayer composites // *Materials Science and Engineering: A*. – 2011. – Vol. 528. – №. 4-5. – P. 2028-2033.
264. Yang G. H., Zhao B., Gao Y., Pan F. Investigation of nanoindentation on Co/Mo multilayers by the continuous stiffness measurement technique // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 191. – №. 1. – P. 127-133.
265. Lu Y. Y., Kotoka R., Ligda J. P., Cao B. B., Yarmolenko S. N., Schuster B. E., Wei Q. The microstructure and mechanical behavior of Mg/Ti multilayers as a function of individual layer thickness // *Acta Materialia*. – 2014. – Vol. 63. – P. 216-231.
266. Zhang J. Y., Lei S., Liu Y., Niu J. J., Chen Y., Liu G., Zhang X., Sun, J. Length scale-dependent deformation behavior of nanolayered Cu/Zr micropillars // *Acta Materialia*. – 2012. – Vol. 60. – №. 4. – P. 1610-1622.
267. Материаловедческие аспекты основ проектирования и конструирования тепловыделяющих элементов энергетических ядерных реакторов: учебное пособие / В. И. Солонин, А. С. Сотников. - Москва : Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2015. — 221 с.
268. Kim H. G. et al. Adhesion property and high-temperature oxidation behavior of Cr-coated Zircaloy-4 cladding tube prepared by 3D laser coating // *Journal of Nuclear Materials*. – 2015. – Т. 465. – С. 531-539.
269. Lee Y. H. et al. Fretting Wear Behavior of ATF Cladding against Surface-Treated Spacer Grids. – 2016.
270. Кудияров В. Н. Закономерности формирования гидридного обода в оболочечных трубах из циркониевого сплава Э110 при газофазном наводороживании: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 01.04. 07 : дис. – 2017.
271. Kudiiarov V., Sakvin I., Syrtanov M., Slesarenko I., Lider A. (2020). Hydride rim formation in E110 zirconium alloy during gas-phase hydrogenation. *Metals*, 10(2), 247.
272. Kashkarov E. B., Sidelev D. V., Pushilina N. S., Yang J., Tang C., Steinbrueck M. (2022). Influence of coating parameters on oxidation behavior of Cr-coated zirconium alloy for accident tolerant fuel claddings. *Corrosion Science*, 203, 110359.

273. Kashkarov E. B., Sidelev D. V., Syrtanov M. S., Tang C., Steinbrück M. (2020). Oxidation kinetics of Cr-coated zirconium alloy: Effect of coating thickness and microstructure. *Corrosion Science*, 175, 108883.
274. Kruglyakov M. A., Kudiiarov V. N., Laptev R. S., Vrublevskii D. B., Svyatkin L. A., Uglov V. V., Koloberdin M. V. (2025). Influence of Chromium Coating on Microstructure Changes in Zirconium Alloy E110 Under High-Temperature Hydrogenation and Kr Ion Irradiation. *Coatings*, 15(2), 133.

Приложение А. Акт внедрения в ОЭФ ИЯТШ ТПУ



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

УТВЕРЖДАЮ

Директор Инженерной школы ядерных технологий

О. Ю. Долматов

11.05 2025 г.

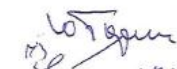



Акт
 внедрения результатов диссертационной работы
 Кудиярова Виктора Николаевича

Комиссия в составе:

Председатель: профессор ОЭФ ИЯТШ ТПУ, д.ф.-м.н., профессор Тюрин Ю.И.,
 члены комиссии: профессор-консультант ОЭФ ИЯТШ ТПУ, д.ф.-м.н., профессор,
 заслуженный деятель науки РФ Чернов И.П.; доцент ОЭФ ИЯТШ ТПУ, д.т.н.
 Лаптев Р.С.; доцент ОЭФ ИЯТШ ТПУ, к.п.н., доцент Складорова Е.А. составили
 настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Кудиярова
 Виктора Николаевича «Закономерности и характеристики газофазного
 наводороживания гидридообразующих материалов водородной и атомной
 энергетики», представленной на соискание учёной степени доктора физико-
 математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного
 состояния, используются в учебном процессе Отделения экспериментальной
 физики Инженерной школы ядерных технологий Национального
 исследовательского Томского политехнического университета в лекционных и
 методических материалах следующих дисциплин: «Приборы и методы анализа
 водородсодержащих систем», «Экспериментальные методы в исследовании
 конденсированного состояния», «Ядерно-водородные технологии», «Основы
 водородных технологий», «Материалы-накопители водорода», а также при
 выполнении курсовых проектов, при подготовке выпускных работ бакалавров,
 магистров, аспирантов и диссертаций на соискание учёной степени кандидата
 наук студентами и аспирантами отделения.

Председатель комиссии
 Члены комиссии

 Ю.И. Тюрин
 И.П. Чернов
 Р.С. Лаптев
 Е.А. Складорова

Приложение Б. Акт внедрения в УНЦ ИЯР ТПУ



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)



УТВЕРЖДАЮ

Директор Инженерной школы ядерных технологий
О. Ю. Долматов
«26» 05 2025 г.

Акт

внедрения результатов диссертационной работы
Кудиярова Виктора Николаевича

Комиссия в составе:

Председатель: заместитель директора-начальник УНЦ ИЯР ТПУ, к.ф.-м.н. Наймушин А.Г., члены комиссии: заместитель главного инженера УНЦ ИЯР ТПУ Терещенко А.В.; начальник службы ядерной безопасности УНЦ ИЯР ТПУ, к.т.н. Аникин М.Н.; инженер лаборатории №31 ядерного реактора УНЦ ИЯР ТПУ Ушаков И.А. составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Кудиярова Виктора Николаевича «Закономерности и характеристики газофазного наводороживания гидридообразующих материалов водородной и атомной энергетики», представленной на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния, используются в научном процессе Учебно-научного центра "Исследовательский ядерный реактор" Инженерной школы ядерных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета при изучении эволюции дефектной структуры конструкционных и функциональных материалов в процессах сорбции и десорбции водорода.

Председатель комиссии
Члены комиссии

А.Г. Наймушин
А.В. Терещенко
М.Н. Аникин
И.А. Ушаков

Приложение В. Акт внедрения в ООО «ЦВЭ»

Общество с ограниченной ответственностью
 «ЦЕНТР ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ»
 142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-кт Академика Семенова, д.3, пом.3
 E-mail: info@h2ru.pro тел.: 8 (495) 129-12-00
 ОГРН: 1225000011422 ИНН: 5031144435



28.05.2025 № УСХ 05/25-025

На № _____ от «__» _____ 2025

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ООО «Центр водородной энергетики»

Об использовании результатов
 диссертационной работы]



Ю.А. Добровольский

Акт

об использовании результатов диссертационной работы Кудиярова Виктора Николаевича «Закономерности и характеристики газофазного наводороживания гидридообразующих материалов водородной и атомной энергетики», представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Представленные в диссертационной работе результаты по установлению закономерностей влияния параметров обработки и составов металлгидридных композитов на характеристики их взаимодействия с водородом, а также экспериментальные методики по определению температурной зависимости скоростей сорбции/десорбции водорода, расчету энергии их активации и энтальпии используются в работе ООО «Центр водородной энергетики» при разработке металлгидридных систем хранения водорода.

Основанием для проведения работ являлось:

Договор №23-019 от 01.08.2023 г. между ООО «Центр водородной энергетики» и Национальным исследовательским Томским политехническим университетом «Синтез и исследование новых металлгидридных сплавов TiFe с частичным замещением на Mn, предназначенных для хранения водорода».

Договор № 24-033 от 02.11.2024 г. между ООО «Центр водородной энергетики» и Национальным исследовательским Томским политехническим университетом «Разработка способов повышения циклической стабильности и эффективной теплопроводности металлгидридного сплава титан-железо с частичным замещением железа на марганец».

Представленные в диссертационной работе результаты были доложены совместно с сотрудниками ООО «Центр водородной энергетики» на одиннадцатой Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», а также на 17-ом международном совещании "Фундаментальные и прикладные проблемы твердотельной ионизации". Полученные результаты были высоко оценены международным научным сообществом и специалистами в области разработки материалов и систем металлгидридного хранения водорода.

Менеджер по работе с научными проектами
 ООО «Центр водородной энергетики»

Б.В. Крупнов

Приложение Г. Акт внедрения в АО «НИИЭФА»



**Акционерное общество
«НИИЭФА им. Д.В. Ефремова»
(АО «НИИЭФА»)**

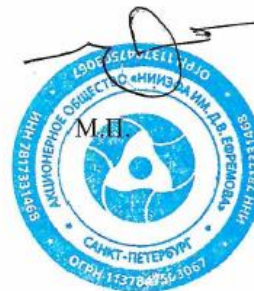
дорога на Металлострой, дом 3,
поселок Металлострой, Санкт-Петербург, 196641
Телефон (812) 464-89-63, факс (812) 464-79-79
E-mail: mail@niiefa.spb.su
ОКПО 08626377, ОГРН 1137847503067,
ИНН / КПП 7817331468 / 781701001

28.05.2025 № 222-4/7976-ВК

На № _____ от _____

Об использовании результатов
диссертационной работы

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель генерального директора по
термоядерным и магнитным технологиям –
директор НТЦ «СИНТЕЗ»



Р.Ш. Еникеев

Акт

об использовании результатов диссертационной работы Кудиярова Виктора Николаевича «Закономерности и характеристики газофазного наводороживания гидридообразующих материалов водородной и атомной энергетики», представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Представленные в диссертационной работе Кудиярова В.Н. результаты по разработке программно-аппаратного комплекса для изучения взаимодействия водорода с широким классом материалов, а также результаты исследований по определению закономерностей взаимодействия водорода с композитами на основе гидрида магния используются в работах АО «НИИЭФА им. Д.В. Ефремова» при изучении процессов сорбции и десорбции водорода металлгидридными пленками для разработки пленочного аккумулятора водорода.

Основанием для проведения работ являлось:

Договор №15861/393 от 05.10.2020 г. между АО «НИИЭФА им. Д.В. Ефремова» и Томским политехническим университетом «Разработка и изготовление опытного образца автоматизированного комплекса по наводороживанию и десорбции материалов».

Договора №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. между АО «НИИЭФА им. Д.В. Ефремова» и Томским политехническим университетом «Формирование металлгидридных плёнок и оценка их сорбционных и десорбционных характеристик по водороду».

Представленные в диссертационной работе методики были опубликованы совместно с сотрудниками АО «НИИЭФА им. Д.В. Ефремова» в высокорейтинговом издании, индексируемым международными базами данных Scopus и Web of Science (Lider A. M., Kudiyarov V.N., Kashkarov E. B., Syrtanov M. S., Murashkina T. L., Lomygin A., Sakvin I., Karpov D. A., Ivanov A. G. Hydrogen Accumulation and Distribution in Titanium Coatings at Gas-Phase Hydrogenation // Metals. - 2020 - Vol. 10 - №. 7, Article number 880. - p. 1-13. <https://doi.org/10.3390/met10070880>), а также представлены на ряде международных и всероссийских конференций. Полученные результаты были высоко оценены международным научным сообществом и специалистами в области взаимодействия водорода с материалами.

Начальник отделения «Плазменно-
пучковые технологии» НТЦ «СИНТЕЗ»

Д.А. Карпов