

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Саввотин Иван Михайлович

**Высокоэнтропийные сплавы в системе Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf:
особенности взаимодействия с водородом**

1.4.15 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва 2025

Диссертация подготовлена на кафедре химической технологии и новых материалов
химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Научный руководитель

Клямкин Семен Нисонович

доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты

Тарасов Борис Петрович

кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук
руководитель комплексом лабораторий,
ведущий научный сотрудник.

Гавричев Константин Сергеевич

доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
главный научный сотрудник, заведующий лабораторией термического анализа и калориметрии

Родин Алексей Олегович

доктор физико-математических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет МИСИС», доцент кафедры физической химии

Защита диссертации состоится 28 февраля 2025 г. в 15 часов 00 минут по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, стр. 3, Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, аудитория 446.

E-mail: 79166550606@mail.ru (Савотин И.М., соискатель), ea_er@mail.ru (Ерёмина Е.А., учёный секретарь диссертационного совета МГУ.014.8). С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3269>.

Автореферат разослан «27» января 2025 г.

Учёный секретарь диссертационного совета МГУ.014.8

кандидат химических наук

Е.А. Ерёмина

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

В последние годы в России разработан и утвержден ряд национальных проектов, направленных на экономический рост страны и улучшение качества жизни населения, включающих в том числе создание эффективных систем генерации, производства и распределения энергии, энергетических систем замкнутого цикла, новых материалов и приборов.

В качестве одного из способов эффективного и экологически безопасного преобразования, хранения и использования энергии рассматривается использование водородных энергетических технологий, что обусловлено доступностью сырья для получения водорода, его высокой энергоемкостью (в 3,5 раза превосходит природный газ [1]) и экологичностью. Формулировка в 1970-х годах концепции водородной энергетики вызвала повышенный интерес к водородсодержащим соединениям - в первую очередь, к гидридам металлов. Активные исследования взаимодействия водорода с металлами, интерметаллическими соединениями и многофазными сплавами привели к разработке и внедрению металлгидридных материалов в широкую практику. Их сферами применения являются сорбционная и мембранная очистка водорода, компримирование, хранение (аккумулирование) и транспортировка водорода в связанном состоянии, катализаторы гидрирования и геттеры водорода.

Наибольшее распространение для газофазных применений получили интерметаллические соединения, такие как LaNi_5 , TiFe , ZrNi , TiMn_2 [2], водородсорбционные свойства которых можно варьировать легированием. Такое модифицирование базового соединения при замещении одного элемента на другой(ие) без изменения типа структуры позволяет получить целый ряд многокомпонентных производных и добиться характеристик, необходимых для определенной сферы применения.

В 2004 году в этом разделе науки сформировалось отдельное направление, связанное с разработкой, получением и исследованием сплавов, состоящих из нескольких основных компонентов в близком к экваторному соотношении – так называемых «высокоэнтропийных сплавов» (ВЭС) [3]. Исходно понятие ВЭС относилось к неупорядоченным твердым растворам, образованным 5 и более металлами. Применение данного термина авторы обосновали теоретическим повышением энтропии смешения, которая возрастает с увеличением числа компонентов и обеспечивает стабилизацию твердого раствора. Утверждение о существенном повышении энтропии при образовании ВЭС является небесспорным, поскольку основано на модельном представлении об идеальном (регулярном) твердом растворе. Однако, несмотря на многочисленную критику, подавляющее большинство исследователей, работающих в этой области, по-прежнему употребляют термин "ВЭС", поэтому в данной работе он используется как наиболее

распространенный. У сплавов этого типа были обнаружены необычные механические свойства, повышенная коррозионная и жаростойкость, и особое поведение при взаимодействии с водородом, чему способствует различие в размерах атомов, их электронных структурах, химических свойствах.

В ряду многокомпонентных сплавов особое внимание заслуживают ВЭС с объемно-центрированной кубической (ОЦК) структурой, благодаря присутствию в их составе металлов 5 группы (V, Nb, Ta), обладающих исключительно высокой водородопроницаемостью, значительно превышающей таковую для палладия [4]. Это делает такие сплавы потенциальной альтернативой палладиевым сплавам при использовании в качестве мембранных материалов для выделения водорода из газовых смесей.

Еще одной специализированной сферой применения гидридообразующих сплавов на основе металлов 5 группы являются газопоглотители (геттеры) водорода. Они используются для создания и поддержания глубокого вакуума в различных электровакуумных приборах. Технической проблемой использования существующих геттеров водорода на основе интерметаллических соединений титана и циркония является необходимость проведения высокотемпературной активации, что существенно усложняет их применение.

В отличие от гидридообразующих интерметаллических соединений, исследование которых активно ведётся много десятилетий, систематическое изучение взаимодействия с водородом ВЭС с ОЦК структурой началось относительно недавно. В связи с этим информация о структурных превращениях при гидридообразовании, влиянии способа синтеза на фазовый состав, морфологию и водородсорбционные свойства весьма ограничена и зачастую противоречива. Отсутствуют экспериментальные данные о термодинамических параметрах процесса гидридообразования, которые необходимы для решения задач, связанных с оценкой теплопереноса в металлгидридных системах.

Цель работы. Установление взаимосвязи между составом, способом получения и поверхностной модификацией высокоэнтропийных сплавов в системе Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf и их водородсорбционными свойствами.

Для достижения этой цели были поставлены и решались следующие задачи:

- 1) Оценка возможности формирования многокомпонентных однофазных твердых растворов в системе Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf на основе модельных термодинамических расчетов.
- 2) Установление влияния способов получения многокомпонентных сплавов в системе Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf на их фазовый состав и микроструктуру.
- 3) Детальное изучение взаимодействия в системах ВЭС - водород, определение последовательности и термодинамических параметров фазовых превращений.

4) Исследование влияния поверхностной модификации (палладирования) на водородсорбционные свойства ВЭС.

5) Оценка перспектив практического использования исследуемых ВЭС.

Объекты исследования. В качестве объектов исследования на основе проведенного термодинамического анализа были выбраны следующие многокомпонентные сплавы $Ti_{0,2}Zr_{0,2}V_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2}$, $Ti_{0,2}Zr_{0,2}V_{0,15}Nb_{0,15}Ta_{0,15}Hf_{0,15}$, $Ti_{0,25}Zr_{0,25}V_{0,15}Nb_{0,15}Ta_{0,2}$, $Ti_{0,2}Zr_{0,2}V_{0,2}Nb_{0,2}Hf_{0,2}$, $Ti_{0,25}Zr_{0,25}Hf_{0,25}Nb_{0,25}$ и $Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2}$.

Способы получения сплавов и методы их исследования. Для приготовления сплавов выбранных составов были применены методы: дуговая плавка, электронно-лучевая плавка с капельной экстракцией расплава (ЭЛП-КЭР), механохимический синтез и гидридно-кальциевый синтез. Строение и морфологию полученных сплавов, а также продуктов их взаимодействия с водородом изучали методом рентгеновской дифракции на порошкообразных образцах, сканирующей (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Исследование тонкослойных палладиевых покрытий проводили с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX-картирование), а также с использованием метода ионного травления с последующим масс-спектрометрическим анализом (TOF-SIMS). Механические свойства сплавов изучали посредством проведения испытаний на сжатие и растяжение. Теплофизические характеристики сплавов исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и методом измерения температуропроводности. Водородсорбционные свойства сплавов и термохимические особенности их взаимодействия с водородом изучали волюметрическим методом с параллельной фиксацией тепловыделения при помощи микрокалориметра Тиана-Кальве.

Достоверность полученных результатов обеспечена воспроизводимостью и согласованностью экспериментальных данных, полученных с использованием вышеперечисленных современных методов исследования.

Личный вклад автора. В основе работы лежат научные исследования, проведенные лично автором и при его непосредственном участии в 2020-2024 годах, включающие получение сплавов, исследование их структуры и водородсорбционных свойств. Ряд инструментальных исследований выполнены совместно с операторами соответствующих приборов и установок. Автором были осуществлены обработка всех полученных экспериментальных данных и систематизация результатов исследования.

Научная новизна.

1) Впервые для системы Ti-Zr-V-Hf-Nb-Ta. На основе модели Миедемы рассчитаны парные энтальпии смешения и оценена энтальпия образования 4-6 компонентных сплавов.

2) Впервые методом электронно-лучевой плавки с капельной экстракцией расплава (ЭЛП-КЭР) получены стабильные однофазные сплавы следующих составов: $Ti_{0,2}Zr_{0,2}V_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2}$, $Ti_{0,2}Zr_{0,2}V_{0,15}Nb_{0,15}Ta_{0,15}Hf_{0,15}$, $Ti_{0,25}Zr_{0,25}V_{0,15}Nb_{0,15}Ta_{0,2}$, $Ti_{0,2}Zr_{0,2}V_{0,2}Nb_{0,2}Hf_{0,2}$. Установлено, что метод ЭЛП-КЭР позволяет получать ОЦК твердые растворы, способные поглощать водород до 2 Н/М без образования побочных кристаллических или аморфных фаз в процессе гидрирования-дегидрирования.

2) Впервые показано, что поверхностное модифицирование ВЭС палладием позволяет исключить стадию высокотемпературной активирующей обработки и обеспечить полное гидрирование при комнатной температуре с достижением максимальной водородсорбционной емкости.

3) Впервые проведено прямое определение термодинамических параметров фазовых превращений, протекающих при взаимодействии с водородом ВЭС с ОЦК структурой при использовании калориметрии Тиана–Кальве

4) Впервые методом гидридно-кальциевого синтеза из оксидного сырья получены сплавы $Ti_{0,25}Zr_{0,25}Hf_{0,25}Nb_{0,25}$ и $Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2}$, изучены их морфология и фазовый состав. Определены их водородсорбционные свойства в широком интервале температур и давлений. Показана стабильность водородсодержащих фаз при температуре до 430 °С и остаточном давлении $<5 \cdot 10^{-5}$ торр, что позволяет рассматривать их в качестве перспективного геттера водорода.

Практическая значимость работы

Результаты исследования вносят значительный вклад в понимание влияния химического состава, способа получения, поверхностной модификации на фазовый состав, микроструктуру и физико-химические свойства высокоэнтропийных сплавов. Впервые показано, что нанесение тонкослойных палладиевых покрытий на ОЦК ВЭС позволяет исключить стадию предварительной высокотемпературной активации. Термодинамические данные, полученные при изучении процессов гидридообразования в ВЭС, могут быть востребованы при разработке устройств на их основе. Исследованные в работе сплавы характеризуются высокими водородсорбционной емкостью и термической стабильностью гидридов и могут рассматриваться в качестве перспективных геттеров водорода.

Положения, выносимые на защиту:

1) Применение методов дуговой плавки, капельной экстракции расплава, механохимического синтеза позволяет синтезировать однофазные твердые растворы с ОЦК структурой для составов $Ti_{0,2}Zr_{0,2}V_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2}$,

$Ti_{0,2}Zr_{0,2}V_{0,15}Nb_{0,15}Ta_{0,15}Hf_{0,15}$, $Ti_{0,25}Zr_{0,25}V_{0,15}Nb_{0,15}Ta_{0,2}$,
 $Ti_{0,2}Zr_{0,2}V_{0,2}Nb_{0,2}Hf_{0,2}$, обладающих в соответствии с модельными термодинамическими расчетами энтальпией смешения от 0,06 до 2,27 кДж/моль.

- 2) Способ поверхностной модификации ВЭС посредством нанесения тонкослойного каталитически активного палладиевого покрытия позволяет исключить стадию высокотемпературной активации и обеспечивает достижение максимальной водородсорбционной емкости.
- 3) С использованием микрокалориметрии Тиана-Кальве показано, что стадия образования твердого раствора при взаимодействии ВЭС с водородом является наиболее экзотермической с тепловым эффектом 100-145 кДж/моль H_2 . Энтальпия фазового перехода от ОЦК твердого раствора к ГЦК гидриду составляет около -70 кДж/моль H_2 и снижается по абсолютной величине до 20-30 кДж/моль H_2 при последующем растворении водорода в ГЦК-фазе.
- 4) Сплав $Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2}$, полученный методом гидридно-кальциевого синтеза, образует гидрид, стабильный в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ торр. до температуры 430 °С. Температура активации сплавов $Ti_{0,25}Zr_{0,25}Hf_{0,25}Nb_{0,25}$ и $Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2}$ на 300-400 °С ниже, чем для традиционно используемых геттеров на основе бинарных сплавов Ti-V, что делает их перспективными для применения в вакуумных микроэлектромеханических системах (МЭМС).

Связь темы диссертации с плановыми исследованиями.

Работа выполнена в рамках Государственного задания "Материалы для водородной энергетики" № 122012400186-9. Часть исследований проводилась при поддержке Российского Научного Фонда (проекты № 19-13-00207 и 24-23-00193).

Публикации. По теме работы опубликованы 5 научных статей в международных высокорейтинговых (Q1 и Q2) журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и 8 тезисов докладов, представленных на российских и международных конференциях

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на 5-м Международном симпозиуме по материалам для хранения и преобразования энергии (mESC-IS 2021, Турция), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022» (Москва), 6-м Международном симпозиуме по материалам для хранения и преобразования энергии (mESC-IS 2022, Хорватия), семнадцатой российской конференции "Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики" (Санкт-Петербург, 2022), международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» (Москва), второй молодежной школе "Водородные и металлгидридные энерготехнологии" (Иваново, 2023), 17-й Международной Школы молодых ученых

и специалистов им. А.А. Курдюмова "Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами" (Саров, 2024), третьей всероссийской школо-семинаре молодых ученых «Водородные энерготехнологии с использованием металлгидридов» (Черноголовка, 2024).

Структура и объем работы. Научная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы (132 наименования). Работа изложена на 132 страницах машинописного текста и содержит 61 рисунок и 16 таблиц.

Основное содержание работы

В обзоре литературы описаны основные типы гидридообразующих материалов и сплавов, рассмотрены теоретические основы гидридообразования. Уделено внимание связи основных термодинамических и кинетических параметров взаимодействия в системах интерметаллические соединения (ИМС) – водород с их потенциальными сферами применения. Рассмотрены систематизированные данные о способах прогнозирования образования однофазных ВЭС и методах их синтеза. Подробно рассмотрены основные типы ВЭС и особенности их структурных трансформаций при взаимодействии с водородом. Выделены сплавы на основе металлов V группы – стабилизаторов ОЦК структуры с высокими водородопроницаемостью и водородсорбционной емкостью. Рассмотрены процессы, происходящие при активации сплавов, причины кинетических затруднений при взаимодействии с водородом и способы их решения. Сформулированы основные проблемы в рассматриваемой области и поставлены задачи исследования.

В экспериментальной части перечислены используемые в экспериментах металлы и газы, способы получения сплавов и методики проведения исследований. Наряду с традиционными широко используемыми способами получения, такими как дуговая плавка и механохимический синтез в планетарной шаровой мельнице, в данной работе высокоэнтропийные сплавы впервые были получены с помощью электронно-лучевой плавки с капельной экстракцией расплава (ЭЛП-КЭР) и гидридно-кальциевым синтезом.

Термодинамический анализ взаимодействий в системе Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf

Теоретические расчеты и определение энтальпии смешения компонентов сплава системы Ti-V-Zr-Nb-Ta-Hf были выполнены с использованием модели Миедемы [5], учитывающей электроотрицательность, размер атомов и электронную плотность металлов.

Полученные значения для соответствующих бинарных подсистем приведены на Рисунке 1 и в Таблице 1. Учитывая значительный вклад энтропийного фактора для рассматриваемых многокомпонентных сплавов, рассчитанные значения ΔH_{mix} можно оценить как благоприятные для образования стабильных однофазных твердых растворов.

Таблица 1. Состав сплавов, их условное обозначение и расчетные термодинамические характеристики.

Состав сплава	ΔH_{mix} , кДж/моль	δ^* , %	δ_x ,%	VEC	Условное обозначение
$\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{V}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}$	0,06	6,2	6,93	4,6	ВЭС 1
$\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{V}_{0,15}\text{Nb}_{0,15}\text{Hf}_{0,15}\text{Ta}_{0,15}$	0,51	6,44	8,47	4,45	ВЭС 2
$\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{V}_{0,15}\text{Nb}_{0,15}\text{Ta}_{0,2}$	0,16	6,28	8,23	4,43	ВЭС 3
$\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{V}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}$	0,15	6,96	9,33	4,4	ВЭС 4
$\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}$	2,26	4,97	8,13	4,4	ВЭС 5
$\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{Nb}_{0,25}$	2,27	4,85	9,87	4,25	ВЭС 6

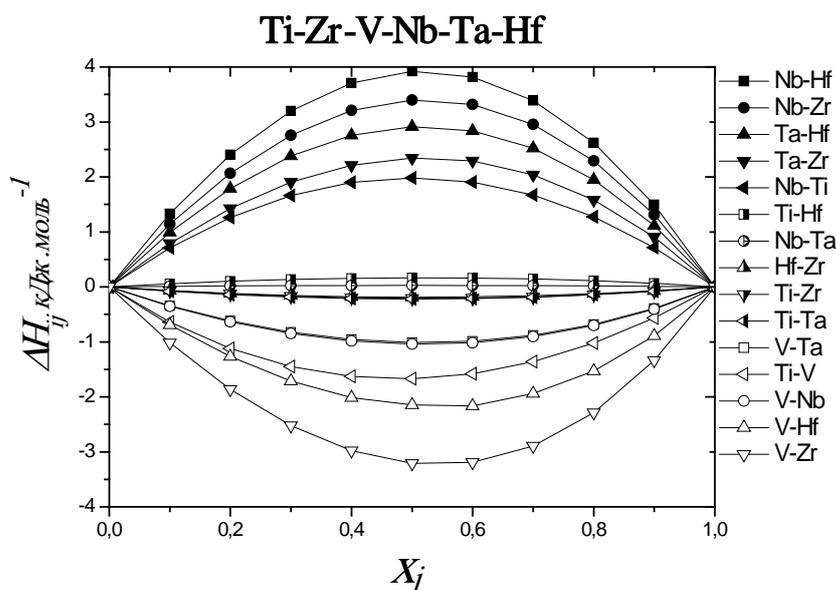
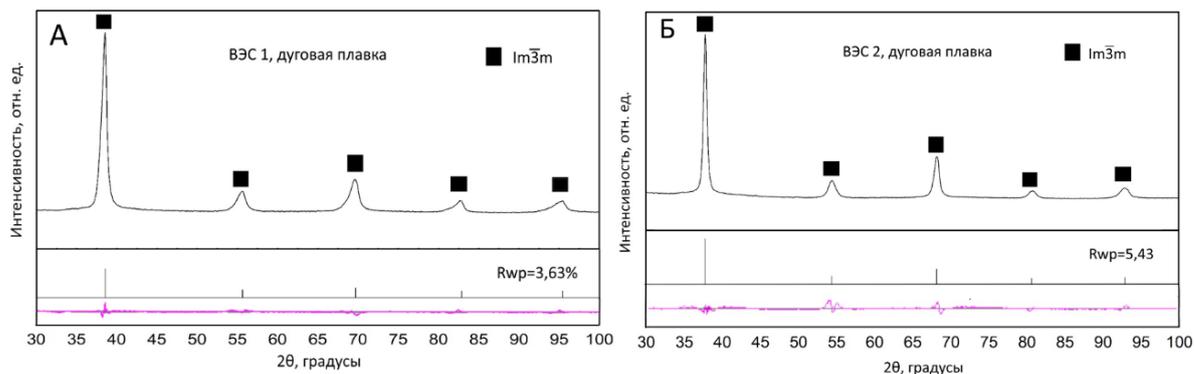


Рисунок 1. Парные энтальпии смешения в системе Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf

Сплавы, полученные методом дуговой плавки

Высокоэнтропийные сплавы были получены методом дуговой плавки с основной ОЦК-структурой $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ (Рисунок 2). Все сплавы характеризуются выраженной дендритной ликвацией (размер дендритов 10-30 мкм), что подтверждается данными СЭМ и EDX-картирования (Рисунок 3).



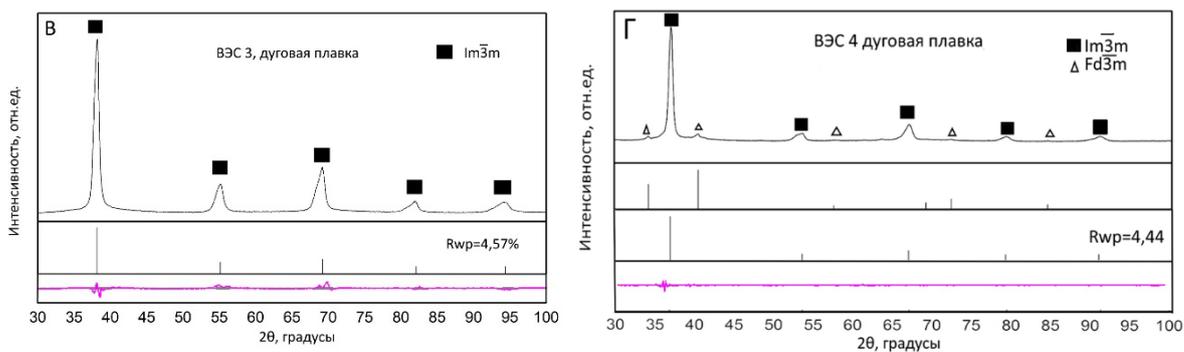


Рисунок 2 Рентгенограммы сплавов, полученных методом дуговой плавки: ВЭС 1 (а); ВЭС 2 (б); ВЭС 3 (в); ВЭС 4 (г).

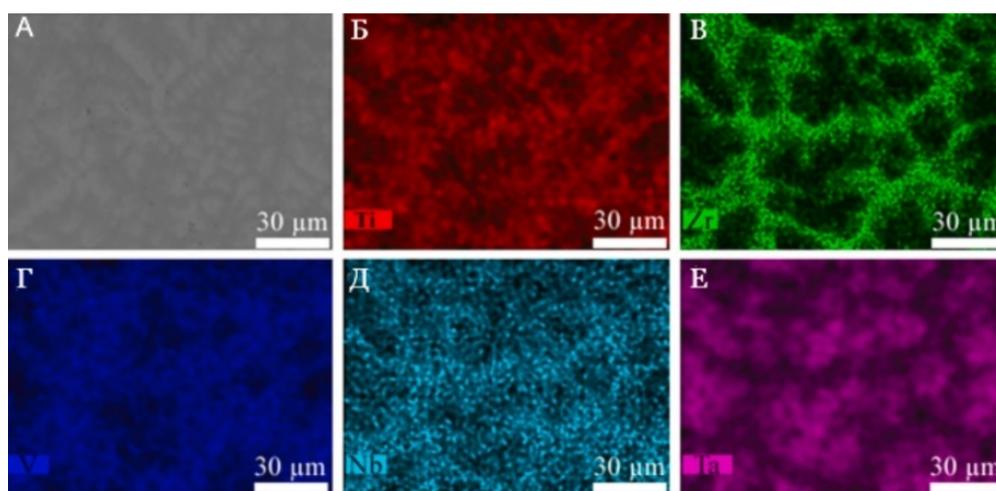


Рисунок 3. СЭМ-изображение (а) и EDX-картирование элементов сплава ВЭС 1 $Ti_{0,2}Zr_{0,2}V_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2}$, полученного методом дуговой плавки: Ti (б), Zr (в), V (г), Nb (д) и Ta (е).

Параметры элементарной ячейки исследованных сплавов согласуются с размерами атомов металлов: повышение концентрации наиболее объемных атомов (Hf и Ta) приводит к увеличению размера элементарной ячейки в ряду сплавов ВЭС 4 – ВЭС 2 – ВЭС 3 – ВЭС 1.

Сплавы, полученные методом электронно-лучевой плавки с капельной экстракцией расплава (ЭЛП-КЭР)

При использовании метода электронно-лучевой плавки с капельной экстракцией расплава получали металлические волокна диаметром 100-300 мкм и длиной несколько сантиметров (Рисунок 4). Метод ЭЛП-КЭР позволяет получать полностью однофазные сплавы. За счет высокой скорости охлаждения (до 10^6 К/сек) размер дендритов уменьшается до 1-3 мкм.

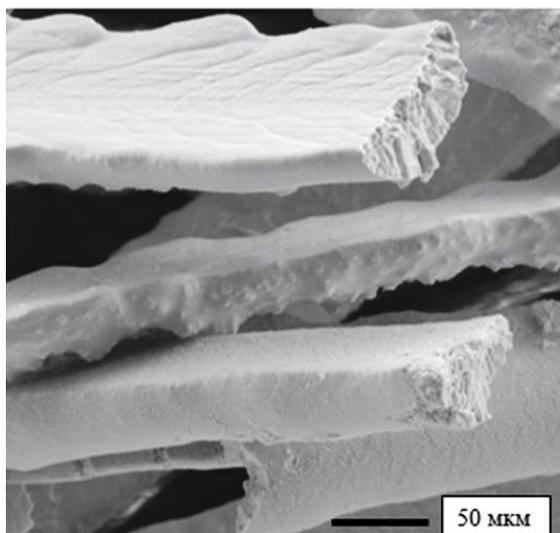


Рисунок 4. СЭМ-изображение сплава ВЭС 1, полученного методом ЭЛП-КЭР.

Механохимический синтез ВЭС

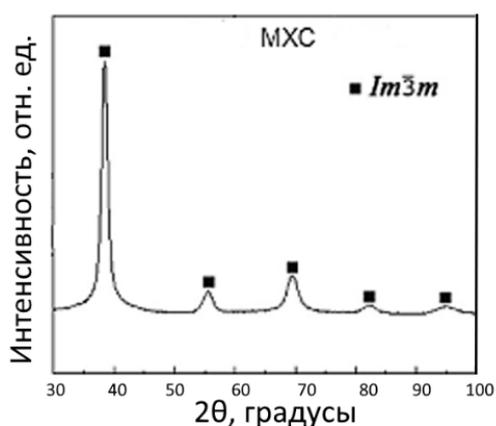


Рисунок 5. Рентгенограмма механосинтезированного (МХС) сплава $Ti_{0,2}Zr_{0,2}V_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2}$ (ВЭС 1)

Сплав ВЭС-1 был дополнительно получен методом механохимического синтеза в виде порошка с частицами размером 1-10 мкм. По данным РФА, сплав формирует однофазную ОЦК-структуру (Рисунок 5). Особенностью механохимического синтеза является получение нанокристаллического сплава, о чем свидетельствуют данные рентгеновского дифракционного анализа и ПЭМ-изображения (Рисунок 6): средний размер кристаллитов составляет $6 \pm 0,5$ нм, вследствие высокоэнергетического воздействия наблюдается высокая среднеквадратичная величина микронапряжений: 0,3%.

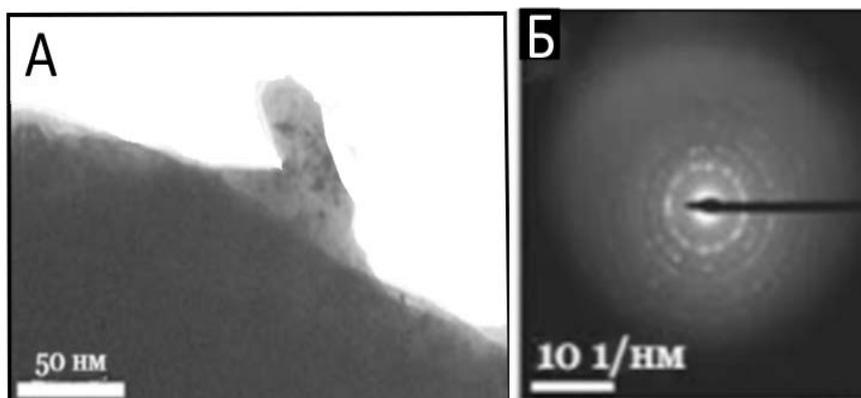


Рисунок 6. ПЭМ-изображение в светлом поле (А) и электронная дифракция (Б) для сплава ВЭС 1, полученного методом МХС

Взаимодействие сплавов с водородом

Активация сплавов

Сплавы, полученные методами дуговой плавки, капельной экстракцией расплава, а также механохимическим синтезом не взаимодействуют с водородом при комнатной температуре и нуждаются в специальной активирующей обработке перед гидрированием, позволяющей разрушить устойчивый оксидный слой на поверхности сплавов. Температура активации сплавов ВЭС 1-4, полученных дуговой плавкой и капельной экстракцией расплава, приведена в таблице 2. Для механосинтезированного сплава ВЭС 1 температура активации составляет 473К, максимальное содержание водорода 0,9 Н/М.

Таблица 2. Температура активации и максимальное содержание водорода в сплавах, полученных дуговой плавкой и капельной экстракцией расплава.

Сплав	Способ получения			
	Дуговая плавка		Капельная экстракция расплава	
	Н/М	Т _{акт} , К	Н/М	Т _{акт} , К
ВЭС 1	1,5	493	1,8	673
ВЭС 2	1,5	673	1,5	673
ВЭС 3	1,7	473	2,0	633
ВЭС 4	1,5	503	1,9	613

Водородсорбционные свойства сплавов ВЭС 1-4

При полном гидрировании всех изученных ВЭС основной образующейся фазой является гранцентрированный кубический (ГЦК, $Fm\bar{3}m$) гидрид, называемый в литературе дигидридной фазой. В случае ВЭС 1, ВЭС 3 и ВЭС 4 (Рисунок 7 а,в,г) присутствует примесь ромбической фазы ($Ccsm$), которую можно отнести к моногидридной.

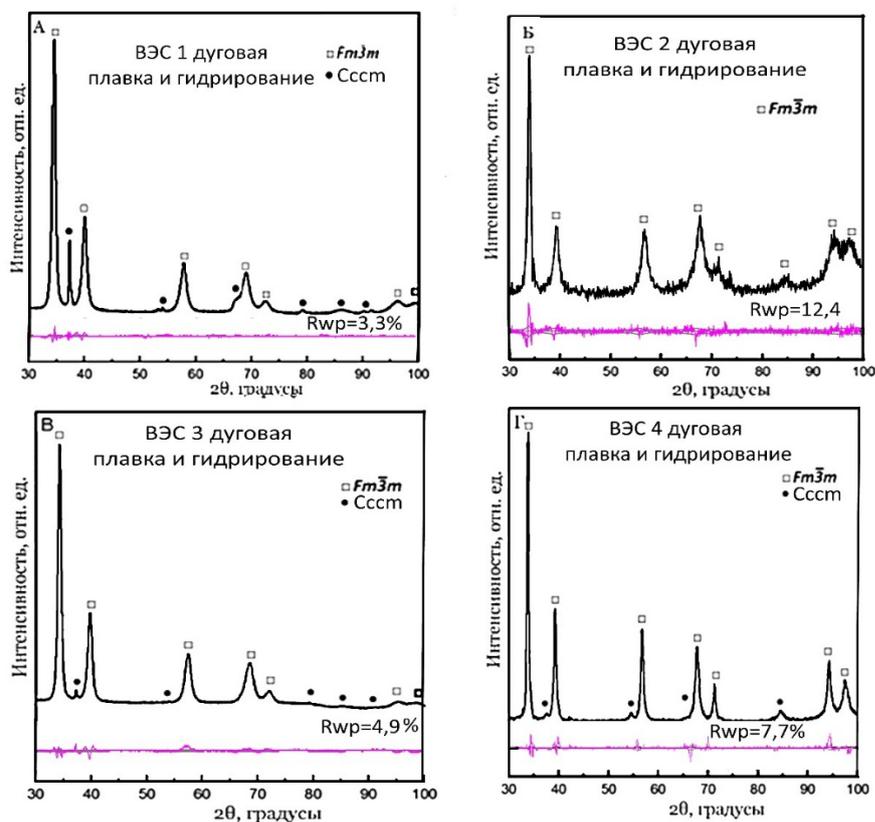


Рисунок 7. Рентгенограммы продуктов полного гидрирования сплавов, полученных методом дуговой плавки ВЭС 1-4 (а-г).

Для сплавов ВЭС 1- 4, полученных методом капельной экстракции расплава, при гидрировании происходит полное преобразование исходной ОЦК-структуры в ГЦК (Рисунок 8). Объемное расширение при гидридообразовании для ВЭС 1- 4 составляет от 26 до 30%.

Более сложно протекает процесс взаимодействия механосинтезированного сплава ВЭС 1 с водородом. После гидрирование образуется ГЦК-дигидридная, ромбическая моногидридная и аморфная фазы (Рисунок 9). Причиной аморфизации при гидрировании являются дефекты, накопившиеся при неравновесных превращениях в ходе механохимического синтеза.

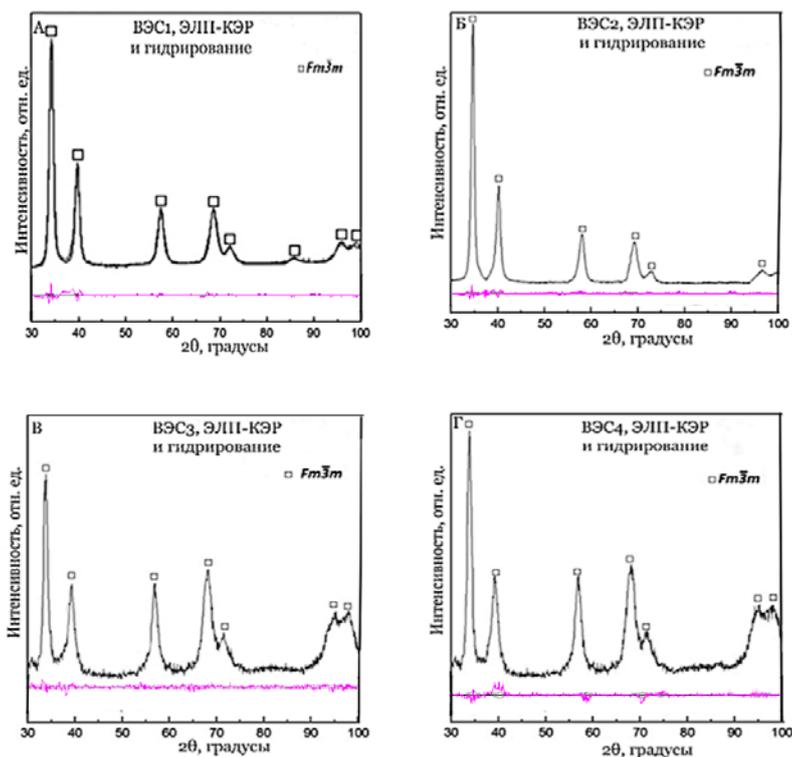


Рисунок 8 Рентгенограммы гидрированных сплавов, полученных методом ЭЛП-КЭР: ВЭС 1-4 (а-г).

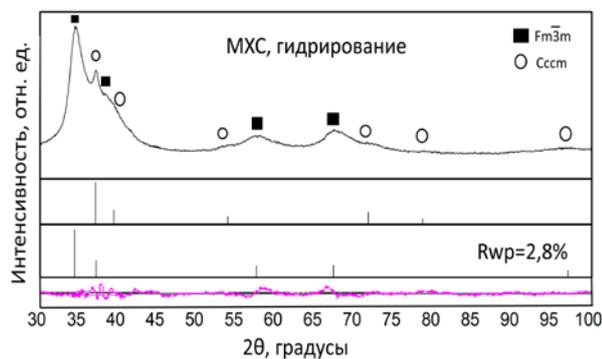


Рисунок 9. Рентгенограмма сплава $Ti_{0,2}Zr_{0,2}V_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2}$ (ВЭС 1) после гидрирования.

Поверхностно модифицированные ВЭС

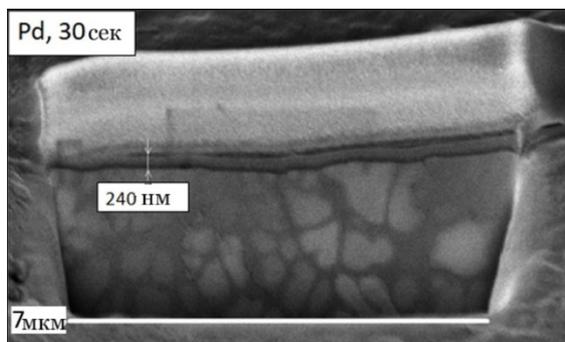


Рисунок 10. СЭМ-изображение волокна на срезе, полученном методом FIB-SEM.

Поверхностную модификацию ВЭС осуществляли методом магнетронного напыления палладия. Изображение поперечного среза, полученном методом FIB-SEM, представлено на Рисунке 10. Проанализировать однородность покрытия удалось методом времяпролетной масс-спектрометрии вторично отраженный ионов (TOF-SIMS). Полученное распределение

ионов палладия показано на Рисунке 11. Было подтверждено, что покрытие Pd достаточно однородно и имеет одинаковую толщину ~240 нм. Массовая доля Pd составляет менее 1%,

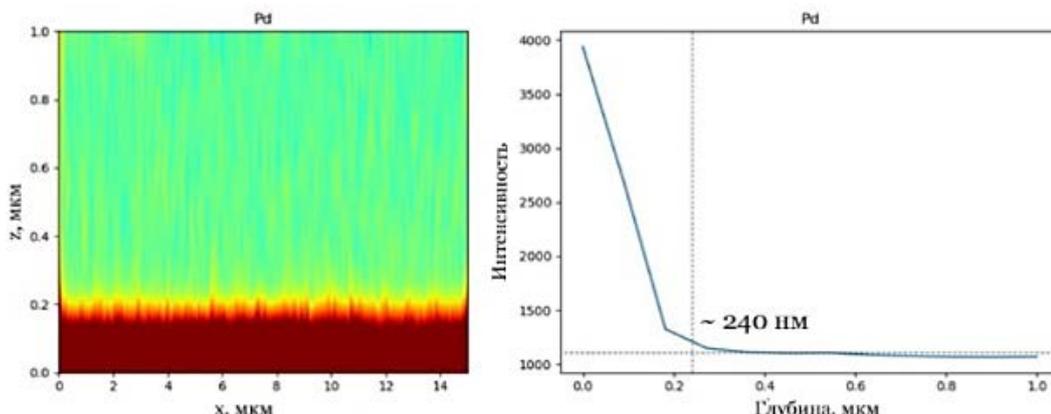


Рисунок 11. Распределение Pd по толщине (красный) и зависимость интенсивности сигнала от глубины травления.

Термохимический анализ взаимодействия сплава ВЭС с водородом

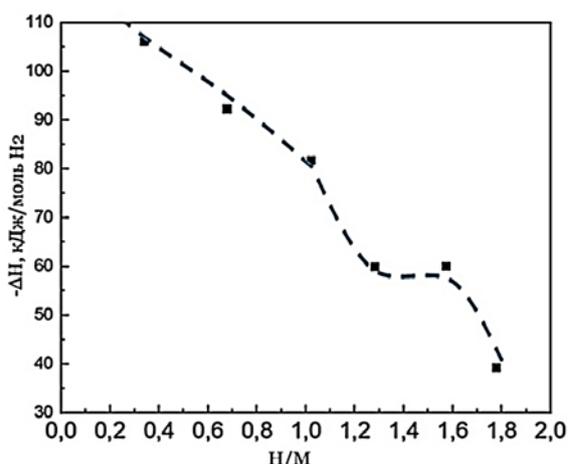


Рисунок 12. Концентрационная зависимость энтальпии поглощения водорода волокнами поверхностно-модифицированного сплава ВЭС 1 при 308 К.

Палладиевое покрытие позволяет полностью исключить процесс высокотемпературной активации, осуществить первое гидрирование при комнатной температуре и провести прецизионное калориметрическое исследование данного процесса. На начальном этапе реакции гидрирования наблюдается максимальное тепловыделение, превышающее 100 кДж/моль H_2 (Рисунок 12). По мере протекания реакции в диапазоне концентраций до 1 Н/М тепловыделение постепенно уменьшается до 80 кДж/моль H_2 . В диапазоне концентраций водорода от 1 до 1,5 Н/М энтальпии реакции сохраняется

постоянной на уровне около 60 кДж/моль H_2 , что соответствует фазовому превращению твердого раствора в дигидридную фазу. При завершении фазового перехода тепловой эффект реакции резко снижается до 40 кДж/моль H_2 . Этот процесс отвечает растворению водорода в β гидридной фазе.

Аналогично сплаву ВЭС-1, поверхностно-модифицированный сплав ВЭС 3 реагирует с водородом при комнатной температуре без заметного индукционного периода. Кривая тепловыделения, описывающая процесс полного гидрирования, приведена на Рисунке 13. Суммарная энтальпия процесса составляет -110 кДж/моль

H_2 , что значительно превышает значения, оцененные ранее в литературе для аналогичных ОЦК-ВЭС на основе уравнения Вант-Гоффа.

Кривая тепловыделения имеет два перекрывающихся, но легко различимых пика, которые, очевидно, относятся к двум стадиям реакции. Пики были деконволюционированы с использованием программы Originlab® по методу BigGaussian. Рассчитанное соотношение $S_1/S_2 \approx 70/30$ указывает на больший вклад первого процесса в общий тепловой эффект.

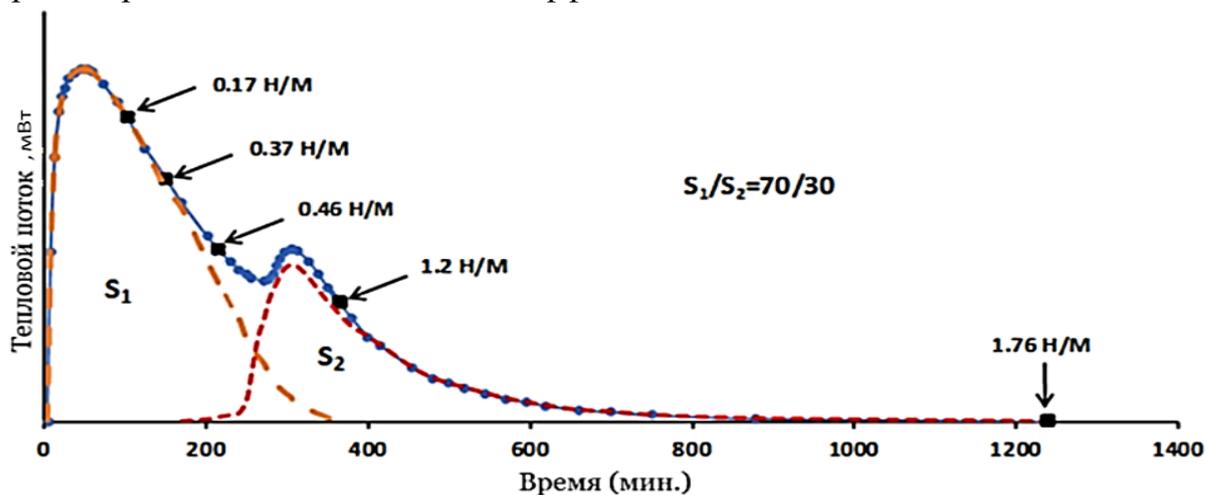


Рисунок 23. Кривая тепловыделения при первом гидрировании волокон поверхностно-модифицированного сплава ВЭС 3.

Стрелками на Рисунке 13 указаны образцы на промежуточной стадии гидрирования, подвергнутые рентгеновскому дифракционному анализу (Рисунок 14, Таблица 3). На начальной стадии образуется твердый раствор с ОЦК структурой и постепенно увеличивающимся параметром элементарной ячейки. При достижении общего содержания поглощенного водорода 0,46 Н/М на рентгенограммах появляются дополнительные пики, относящиеся к ГЦК-фазе. В соответствии с параметрами элементарной ячейки и относительным увеличением объема 20,8 %, ГЦК-фаза может относиться к дигидриду как типичному продукту гидрирования ОЦК-ВЭС. Дальнейшее гидрирование приводит к постепенному увеличению соотношения ГЦК/ОЦК. Стоит отметить, что параллельно с фазовым переходом происходит увеличение параметров кристаллической решетки как твердого раствора, так и дигидридной фазы. Такое поведение указывает на неполное равновесие протекающего процесса, что характерно для большинства металлогидридных систем при первом гидрировании. По завершении гидрирования ОЦК-фаза исчезает, а параметр ГЦК-фазы достигает 0,4558 нм, что соответствует объемному расширению 28,5 %. На основании результатов РФА частично гидрированных образцов было установлено, что первый сильно экзотермический пик на Рисунке 13 может быть отнесен к образованию твердого раствора водорода. Второй пик со значительно меньшим тепловым эффектом относится к образованию ГЦК-гидридной фазы. Таким образом, среднюю энтальпию растворения водорода в

ОЦК-фазе можно оценить как -145 кДж/моль H_2 , а энтальпия фазового перехода ОЦК в ГЦК близка к -70 кДж/моль H_2 .

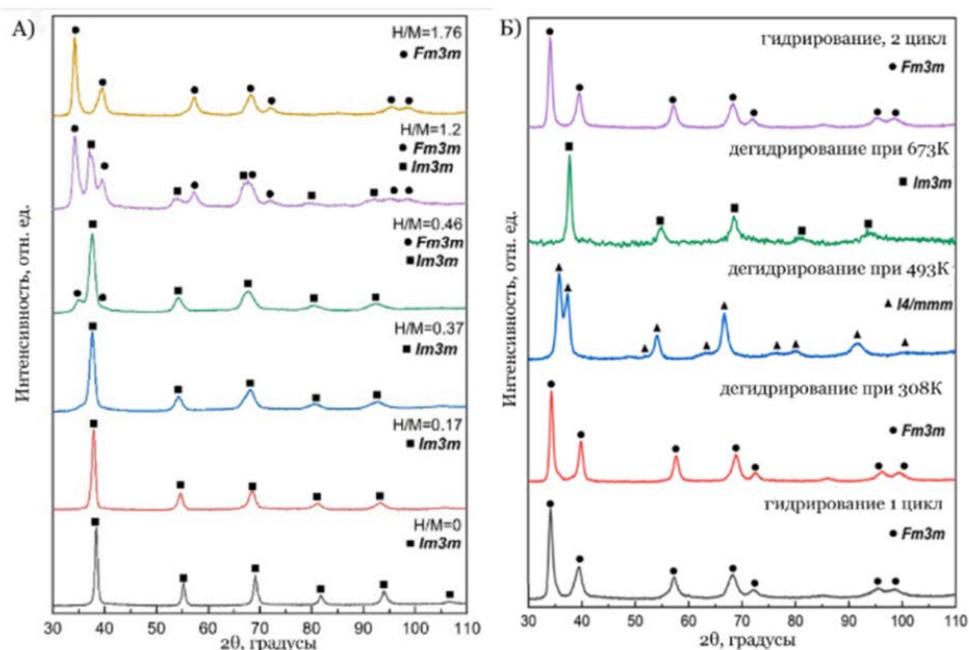


Рисунок 14. Рентгенограммы поверхностно-модифицированного сплава ВЭС 3: различные стадии гидрирования (а); дегидрирование при различных температурах и второе гидрирование (б).

Таблица 3. Фазовый состав и параметры структуры поверхностно-модифицированного сплава ВЭС 3 и продуктов его гидрирования.

Содержание водорода Н/М	Содержание фазы, %	Параметр ячейки a , нм	Пространственная группа	$\Delta V/V_0$, %
0	100	0,3328(1)	$Im\bar{3}m$	-
0,17	100	0,3353(1)	$Im\bar{3}m$	2,2
0,37	100	0,3366(1)	$Im\bar{3}m$	3,5
0,46	90	0,3379(1)	$Im\bar{3}m$	4,7
	10	0,4465(1)	$Fm\bar{3}m$	20,8
1,2	45	0,3421(1)	$Im\bar{3}m$	8,6
	55	0,4560(1)	$Fm\bar{3}m$	28,6
1,76	100	0,4558(1)	$Fm\bar{3}m$	28,5
Дегидрирование, 308 К	100	0,4519(1)	$Fm\bar{3}m$	25,1
Дегидрирование, 493 К	100	$a=0,3374(1)$ $c=0,3713(1)$	$I4/mmm$	14,5
Дегидрирование, 673 К	100	0,3341(1)	$Im\bar{3}m$	1,1
Гидрирование, 2 ^й цикл	100	0,4551(1)	$Fm\bar{3}m$	27,7

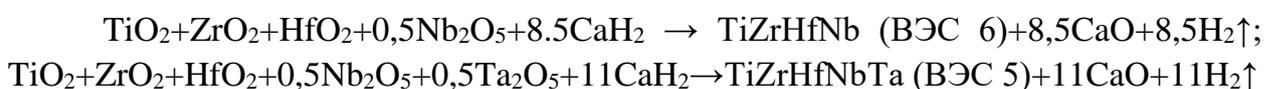
Фазовое состояние и остаточное содержание водорода при дегидрировании определяются температурой процесса. Десорбция в вакууме при 308 К приводит лишь к удалению водорода, растворенного в ГЦК-дигидриде, при этом параметр элементарной ячейки уменьшается с $a=0.4558(1)$ до $0.4519(1)$ нм. Наиболее неожиданный результат связан с дегидрированием при температуре 493 К. Вопреки ожиданиям, вместо ОЦК-раствора мы обнаружили появление промежуточной тетрагональной фазы $I4/mmm$ с содержанием водорода 0,9 Н/М. Тепловой эффект перехода ОЦТ \rightarrow ГЦК составляет -77 кДж/моль H_2 , что близко к параметрам перехода ОЦК твердого раствора в ГЦК гидрид, зафиксированного при первом гидрировании

Десорбция водорода при 673 К приводит к восстановлению структуры ОЦК. Параметр кристаллической решетки немного увеличен по сравнению с исходным сплавом ($\Delta V/V_0=1,1\%$), что указывает на некоторое остаточное количество водорода, оцениваемое как 0,1 Н/М. Исключительно высокая термическая стабильность твердого раствора водорода в области низких концентраций затрудняет его полное удаление.

Получение и характеристика сплавов, полученных методом гидридно-кальциевого синтеза

Морфология и химический состав продуктов синтеза

Сплавы ВЭС 5 и ВЭС 6 были получены методом гидридно-кальциевого синтеза согласно следующим схемам:



Смесь высших оксидов металлов и гидрида кальция перемешивали, синтез проводили при температуре $1200^\circ C$ в течение 6 часов. Полученные продукты содержали CaO, который удаляли с помощью HCl с последующей промывкой водой. После синтеза порошки подвергали отжигу в вакуумной печи при температуре $800^\circ C$ в течение 30 мин.

С помощью EDX-анализа тонкого среза частиц порошка ВЭС-5 был оценен химический состав двух типов частиц с разным содержанием элементов: $Ti_{0,21}Zr_{0,22}Hf_{0,24}Nb_{0,24}Ta_{0,09}$ и $Ti_{0,16}Zr_{0,07}Hf_{0,07}Nb_{0,08}Ta_{0,62}$.

Взаимодействие между переходными металлами в твердой фазе при восстановлении кальцием происходит по диффузионному механизму. Следовательно, элемент с наименьшим коэффициентом диффузии среди других – тантал - может ограничивать образование однофазной структуры, что и наблюдается при образовании ВЭС 5, состоящего из двух ОЦК фаз (Таблица 4).

Таблица 4. Фазовый состав сплавов ВЭС 6 и ВЭС 5

Стадия	Пространственная группа	Параметр ячейки, нм	Содержание фазы, %
ВЭС 6	$Im \bar{3} m$ (ОЦК I)	$a=0,3421(4)$	100
ВЭС 5	$Im \bar{3} m$ (ОЦК-I)	$a=0,3419(4)$	70
	$Im \bar{3} m$ (ОЦК-II)	$a=0,3328(4)$	30

Чтобы связать состав фаз с соответствующими данными РФА (Таблица 4), были получены электронно-дифракционные картины (Рисунок 15) с изолированных частиц, соответствующих каждому составу. Исходя из меньшего радиуса атома тантала, чем у других металлов в сплаве, $Ti_{0,21}Zr_{0,22}Hf_{0,24}Nb_{0,24}Ta_{0,09}$ относится к фазе ОЦК-I, а фаза ОЦК-II имеет состав $Ti_{0,16}Zr_{0,07}Hf_{0,07}Nb_{0,08}Ta_{0,62}$.

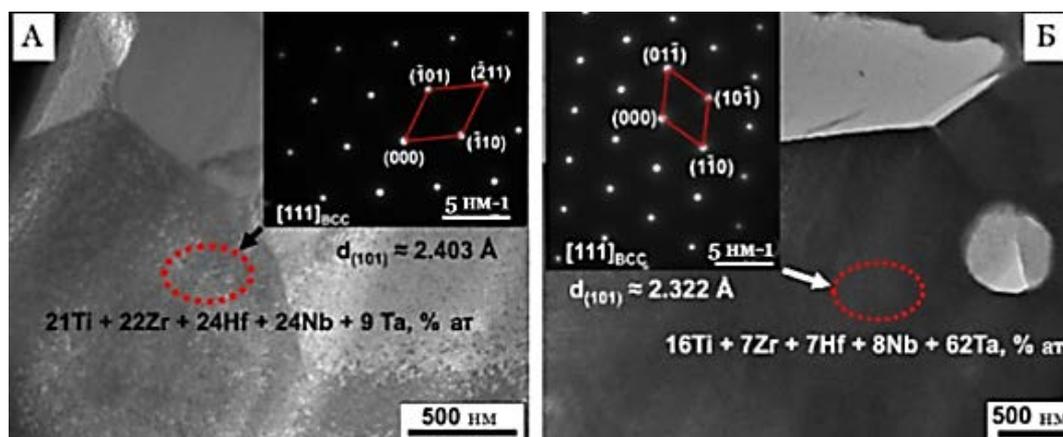


Рисунок 15. Электронно-дифракционные изображения, полученные из областей с различным содержанием Та в двухфазном сплаве ВЭС 5.

Четырехкомпонентный сплав ВЭС 6 имеет единственную ОЦК-фазу с параметром решетки 0,3421 нм (Рисунок 15 А), что близко к значению, найденному для фазы ОЦК-I в сплаве ВЭС 5.

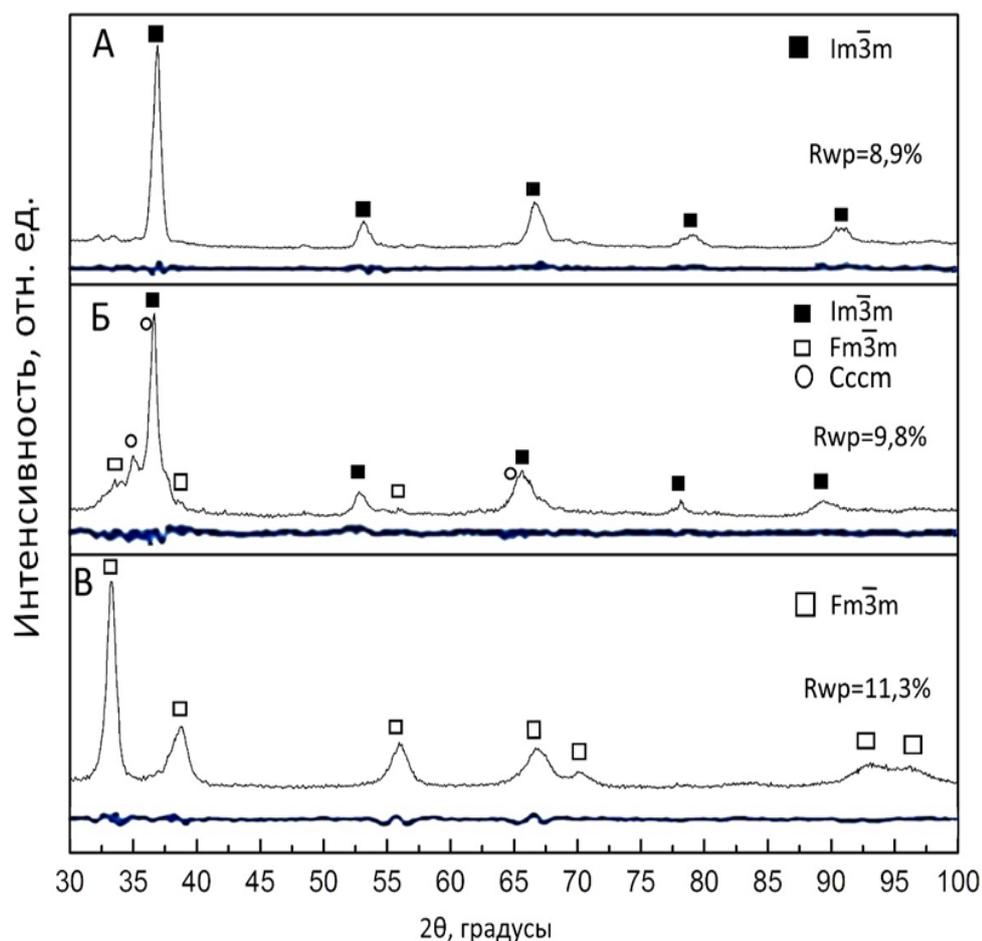


Рисунок 163. Рентгенограммы и результаты уточнения по методу Ритвельда для ВЭС 6: после синтеза (А), после частичного гидрирования (Б); после полного гидрирования (В)

Водородсорбционные свойства сплавов, полученных методом гидридно-кальциевого синтеза

В результате полного гидрирования сплава ВЭС 5 сорбционная емкость составила 1,4 масс. %. Рентгеновский дифракционный анализ продуктов реакции (Рисунок 17) позволяет выявить наличие двух фаз: дигидридной фазы ГЦК и моногидридной фазы ОЦТ.

Четырехкомпонентный сплав ВЭС 6 при полном гидрировании поглощает 1,93 масс. % водорода. Отсутствие в его составе тантала, обладающего низкой диффузионной подвижностью, позволяет получить однофазный сплав и гидрид на его основе с ГЦК структурой.

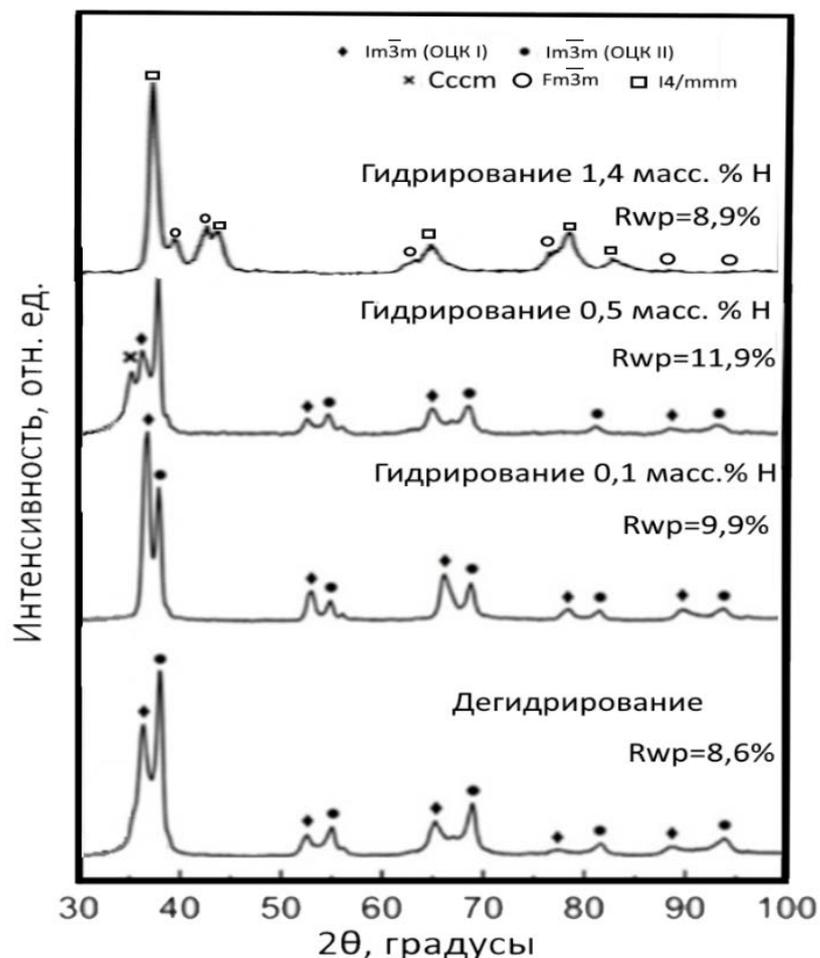


Рисунок 17. Рентгенограммы порошка сплава ВЭС 5 на различных стадиях гидрирования и после дегидрирования.

Геттерные свойства ВЭС

Для оценки применимости ВЭС в качестве водородных геттеров особое внимание было уделено их поведению при низких давлениях. На Рисунке 18 представлены кривые абсорбции водорода при непрерывном нагреве со скоростью 2 °С/мин. Начальные давления водорода для ВЭС 5 и ВЭС 6 составляли 210 и 170 Торр, соответственно. Выбранный режим тестирования имитирует условия эксплуатации геттеров. В Таблице 5 обобщены результаты рентгеновского дифракционного анализа образцов, полученных при разных условиях.

Температура начала поглощения водорода совпадает для ВЭС 5 и ВЭС 6 (190 °С). Термокинетические кривые для двух сплавов качественно различаются: для ВЭС 6 процесс гидрирования проходит одностадийно, в то время как для ВЭС 5 можно выделить участок интенсивного поглощения водорода и стадию замедленной абсорбции. Двухстадийное гидрирование можно объяснить двухфазной природой ВЭС 5: скорость, длительность и температуры поглощения водорода фазами ОЦК I и ОЦК II различаются.

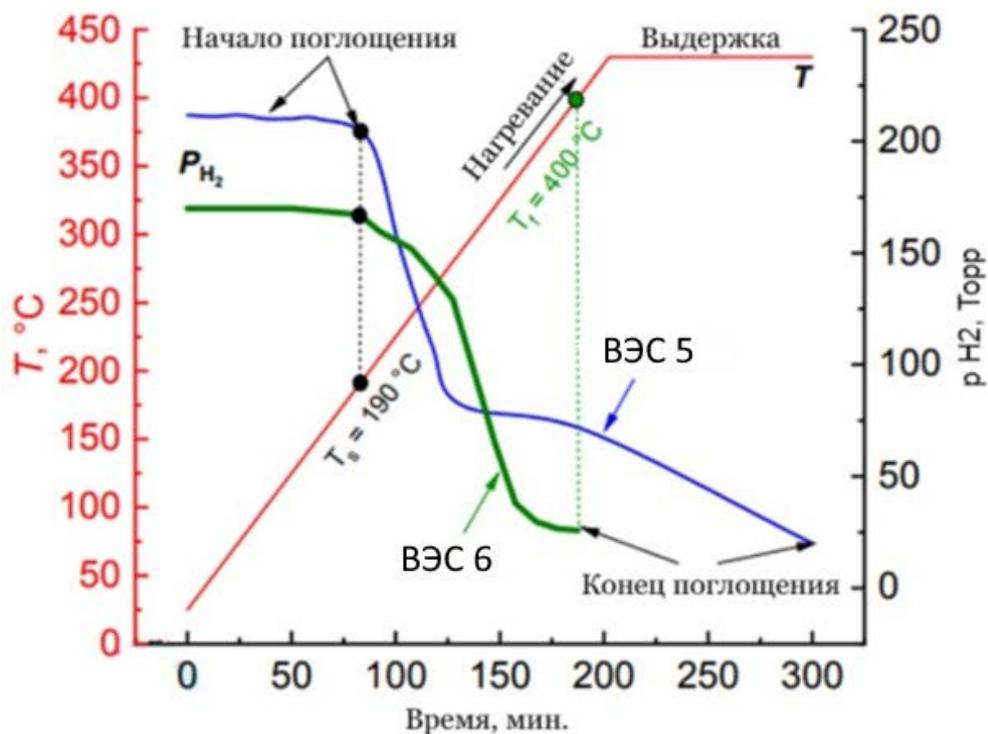


Рисунок 18. Термокинетические кривые поглощения водорода сплавами ВЭС 5 и ВЭС 6

Рентгеновский дифракционный анализ (Рисунок 17) показывает, что по окончании абсорбции водорода при низком давлении сплавом ВЭС 5 в дополнении к двум исходным ОЦК фазам появляется третья, идентифицированная как ромбический гидрид. Предполагается, что причиной наблюдаемых изменений является превращение твердого раствора ОЦК-1 в ромбический моногидрид. Относительное увеличение объема решетки (12,7 %) хорошо коррелирует с результатами экспериментов по однофазным ВЭС, описанным выше.

Количество моногидридной фазы уменьшается до следового уровня после вакуумной десорбции, а соотношение ОЦК I к ОЦК II возвращается к исходному состоянию. Параметр решетки ОЦК I после десорбции не изменяется, т. е. заметного выделения водорода из этой фазы не происходит. Между тем водород из фазы ОЦК II десорбируется полностью, ее параметр ячейки соответствует отожженному состоянию (Таблица 5).

ВЭС 6 по окончании абсорбции водорода при низком давлении наряду с исходной фазой, представляющей ОЦК твердый раствор с низкой концентрацией водорода образует ГЦК фазу, которую можно отнести к дигидриду ($\Delta V/V_0 = 22,9\%$) и ромбическую фазу, которую можно отнести к моногидридной ($\Delta V/V_0 = 12,1\%$).

Таблица 5. Фазовый состав продуктов взаимодействия ВЭС 5 и ВЭС 6 с водородом

Стадия (конечное содержание водорода)	Пространственная группа	Параметры ячейки, нм	$\Delta V/V_0$		Содержание фазы, %
			ОЦК I	ОЦК II	
ВЭС 5					
Гидрирование (0,1 масс.% Н)	$Im\bar{3}m$ (ОЦК I)	a=0,3441(4)	1,9		70
	$Im\bar{3}m$ (ОЦК II)	a=0,3335(4)		0,6	30
Гидрирование (0,5 масс.% Н)	$Im\bar{3}m$ (ОЦК I)	a=0,3474(4)	4,9	-	60
	Ссст (ромб.)	a=0,3743(4) b=0,4924(4) c=0,4887(4)	12,7	-	10
	$Im\bar{3}m$ (ОЦК II)	a=0,3345(4)	-	1,6	30
Гидрирование (1,4 масс.% Н)	$Fm\bar{3}m$	a=0,4640(4)	25	-	65
	I4/mmm	a=0,3375(4) c=0,3915(4)	-	21	35
Дегидрирование (0,18 масс.% Н)	$Im\bar{3}m$ (ОЦК-I)	a=0,3470(4)	4,3	-	65
	$Im\bar{3}m$ (ОЦК-2)	a=0,3331(4)	-	0,3	35
ВЭС 6					
Гидрирование (0,5 масс % Н)	$Im\bar{3}m$ (ОЦК)	a=0,3459(4)		3,4	48
	$Fm\bar{3}m$ (ГЦК)	a=0,4617(4)		22,9	18
	Ссст (ромб.)	a=0,3796(4) b=0,4834(4) c=0,4892(4)		12,1	34
Гидрирование (1,93 масс.% Н)	$Fm\bar{3}m$ (ГЦК)	a=0,4620(4)		23,2	100

Таким образом, установлено, что двухфазный сплав ВЭС 5, полученный методом гидридно-кальциевого синтеза, способен поглощать водород при низком давлении в течение нескольких минут. Образующаяся при этом фаза твердого раствора способна удерживать водород в высоком вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ Торр при температуре до 430 °С. Такие особенности позволяют рассматривать исследуемый сплав и предлагаемый способ его синтеза как перспективные для получения эффективных геттеров водорода.

Заключение

Подводя итоги работы, можно заключить, что микроструктура, степень гомогенности и, как следствие, особенности поведения при гидрировании высокоэнтропийных сплавов системы Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf в значительной степени определяются способом их синтеза. Материалы, полученные методом дуговой плавки, представляют собой практически однофазные (количество примесных фаз не превышает 5%) твердые растворы с ОЦК структурой, что согласуется с результатами проведенного моделирования термодинамических параметров образования ВЭС. Формирование крупных дендритов с выраженной ликвацией компонентов обусловлено большим различием в их температурах плавления (от 1670 у Ti до 3020 °C у Ta). При использовании метода электронно-лучевой плавки с капельной экстракцией расплава дендритная структура сохраняется, но из-за высокой скорости охлаждения (до 10^6 К/сек) размер дендритов, а также степень ликвации компонентов уменьшается. В отличие от жидкофазных методов механохимический синтез, основанный на твердофазном взаимодействии компонентов, приводит к формированию менее упорядоченной фазы. В результате взаимодействия материалов с водородом происходит образование нескольких кристаллических фаз и водород-индуцированная аморфизация.

В данной работе впервые для получения ВЭС использован метод гидридно-кальциевого синтеза, основанный на высокотемпературном восстановлении смеси высших оксидов металлов гидридом кальция. Хотя такой синтез протекает при повышенной температуре за счет экзотермичности окислительно-восстановительных реакций, механизм формирования сплава также является диффузионно-лимитируемым. Установлено, что для танталсодержащего сплава температурный режим не обеспечивает достаточной диффузионной подвижности этого тугоплавкого компонента, однофазное состояние не достигается и фиксируется присутствие двух ОЦК твердых растворов, один из которых значительно обогащен танталом.

В представленной работе предложен способ преодоления проблемы высокотемпературной активации путем нанесения тонкослойного каталитически активного палладиевого покрытия. Данный метод позволяет исключить стадию активации и провести первоначальное гидрирование при комнатной температуре с достижением максимальной водородсорбционной емкости. С использованием микрокалориметрии Тиана-Кальве прямым методом получены данные об энтальпии абсорбции водорода на стадиях образования твердого раствора, $\alpha \leftrightarrow \beta$ фазового перехода и растворения водорода в β -фазе. Проведенные калориметрические исследования в сочетании с рентгеновским дифракционным анализом промежуточных продуктов гидрирования показали, что на начальной стадии абсорбции водорода (до $H/M = 0,9$) образуется твердый раствор, сохраняющий ОЦК структурный тип исходного сплава при постепенном увеличении параметра элементарной ячейки. Энтальпия этого процесса варьируется от -100 до -145

кДж/моль H_2 в зависимости от состава ВЭС. Энтальпия последующего перехода твердого раствора с ОЦК структурой в ГЦК гидридную фазу составляет $-70...-60$ кДж/моль H_2 . При дальнейшем насыщении водородом ГЦК гидроида энтальпия процесса снижается до $-20...-40$ кДж/моль H_2 . Последовательность фазовых превращений при десорбции водорода согласуется с определенными калориметрическими значениями энтальпии гидрирования в соответствующих концентрационных диапазонах. Полученная информация существенно дополняет имеющиеся в литературе данные о термодинамических параметрах систем ВЭС-водород, рассчитанные из температурной зависимости равновесных давлений и относящиеся исключительно к процессу образования дигидридной фазы.

Следует отметить особое поведение при взаимодействии с водородом сплава ВЭС 5, полученного гидридно-кальциевым методом. Двухфазная природа сплава обеспечивает высокую скорость поглощения водорода при пониженной температуре. Образующаяся при этом фаза твердого раствора способна удерживать водород в высоком вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ Торр при температуре до 430 °С. Такие особенности позволяют рассматривать исследуемый сплав и предлагаемый способ его синтеза как перспективные для получения эффективных геттеров водорода.

Результаты данной работы вносят значительный вклад в формирование представлений о структурных превращениях, происходящих при взаимодействии ВЭС с водородом, влиянии методов получения и поверхностной модификации на фазовый состав и микроструктуру сплавов. В качестве перспективы дальнейшего развития тематики гидридообразующих ВЭС можно выделить разработку составов сплавов, адаптированных для процессов мембранного выделения водорода. В рамках этого направления актуальным является определение критической температуры гидридообразования и способов поверхностной модификации, обеспечивающих устойчивость таких беспалладиевых мембранных материалов к водородному охрупчиванию и поверхностной пассивации.

Основные результаты и выводы:

1) На основе модели Миедымы оценена возможность образования многокомпонентных твердых растворов в системе Ti-Zr-V-Hf-Nb-Ta. Экспериментально установлено, что сплавы составов $Ti_{0,2}Zr_{0,2}V_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2}$, $Ti_{0,2}Zr_{0,2}V_{0,15}Nb_{0,15}Ta_{0,15}Hf_{0,15}$, $Ti_{0,25}Zr_{0,25}V_{0,15}Nb_{0,15}Ta_{0,2}$, $Ti_{0,2}Zr_{0,2}V_{0,2}Nb_{0,2}Hf_{0,2}$ и $Ti_{0,25}Zr_{0,25}V_{0,15}Nb_{0,15}Ta_{0,2}$, энтальпия смешения компонентов в которых по результатам моделирования составляет от 0,06 до 2,27 кДж/моль, при применении жидкофазных и твердофазных методов могут быть получены в стабильном однофазном состоянии с объемно-центрированной кубической структурой.

2) Использование метода капельной экстракцией расплава обеспечивает наиболее гомогенное распределение компонентов твердого раствора с минимальной дендритной ликвацией, достижение максимальной водородсорбционной емкости до

2 Н/М и обратимую структурную трансформацию ОЦК↔ГЦК без образования побочных фаз в процессе гидрирования/дегидрирования.

3) Впервые для сплавов системы Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf показано, что нанесение каталитически активного палладиевого покрытия позволяет исключить стадию высокотемпературной активирующей обработки и провести полное гидрирование при комнатной температуре.

4) С использованием калориметрии Тиана–Кальве в комбинации с волюмометрическими измерениями определены термодинамические параметры гидрирования ВЭС во широком диапазоне концентраций водорода. Энтальпия абсорбции водорода зависит от стадии процесса и составляет $\Delta H = -145 \dots -100$ кДж/моль H_2 при образовании α -твердого раствора, $\Delta H = -70$ кДж/моль H_2 для $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перехода и $\Delta H = -40 \dots -20$ кДж/моль H_2 при растворении водорода в β гидридной фазе.

5) Впервые методом гидридно-кальциевого синтеза из оксидного сырья получены высокоэнтропийные сплавы $Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2}$ (ВЭС 5) и $Ti_{0,25}Zr_{0,25}Hf_{0,25}Nb_{0,25}$ (ВЭС 6). Установлено, что ВЭС 5 благодаря специфической двухфазной структуре сочетает низкую температуру активации и высокую скорость поглощения водорода. Образующийся твердый раствор водорода сохраняет свою стабильность при остаточном давлении $< 5 \cdot 10^{-5}$ Торр и температуре 430 °С, что позволяет рассматривать данный сплав в качестве перспективного геттера водорода.

Список цитируемой литературы

- [1] S.N. Petin, Energy Efficiency of Hydrogen Production and Consumption, Vestnik MEI 2 (2019) 29–36. <https://doi.org/10.24160/1993-6982-2019-2-29-36>.
- [2] M. V. Lototsky, B.P. Tarasov, V.A. Yartys, Gas-phase applications of metal hydrides, J Energy Storage 72 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108165>.
- [3] J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang, Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes, Adv Eng Mater 6 (2004) 299–303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>.
- [4] S.P. Cardoso, I.S. Azenha, Z. Lin, I. Portugal, A.E. Rodrigues, C.M. Silva, Inorganic Membranes for Hydrogen Separation, Separation and Purification Reviews 47 (2018) 229–266. <https://doi.org/10.1080/15422119.2017.1383917>.
- [5] A.K. Nieaen, P.R. De Boer, R. Boom, P.F. De Chiitel, W.C.M. Mattene, A.R. Miedema, Model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys, Calphad 7 (1983) 51-70. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(83\)90030-5](https://doi.org/10.1016/0364-5916(83)90030-5)

Научные статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI:

1) Composition design, synthesis and hydrogen storage ability of multi-principal-component alloy TiVZrNbTa. Zadorozhnyy V.Y., Tomilin I.A., Berdonosova E.A., Gammer C., Zadorozhnyy M.Y., **Savvotin I.M.**, Shchetinin I., Zheleznyi M.V., Novikov A.V., Bazlov A.I., Serov M.M., Milovzorov G.S., Korol A.A., Kato H., Eckert J.,

Kaloshkin S.D., Klyamkin S.N. //Journal of Alloys and Compounds, 2022, 901, 163638. (JIF=5,8 (WoS) Q1 по WoS, 0,625 п.л., доля участия 25%)

2) Thermochemical analysis of hydrogenation of Pd-containing composite based on TiZrVNbTa high-entropy alloy. **Savvotin I.M.**, Berdonosova E.A., Korol A.A., Zadorozhnyy V.Y., Zadorozhnyy M.Y., Statnik E.S., Korsynsky A.M., Serov M.M., Klyamkin S.N. //Applied Sciences, 2023, 13(16), 9052 (JIF=2,5 (WoS), 0,825 п.л., доля участия 50%)

3) Production of multi-principal-component alloys by pendent-drop melt extraction. Korol A.A., Zadorozhnyy V.Y., Zadorozhnyy M.Y., Bazlov A.I., Berdonosova E.A., Novikov A.V., Kaloshkin S.D., **Savvotin I.M.**, Zhelezniy M.V., Stepashkin A.A., Serov M.M., Klyamkin S.N. //International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 54, 161-175 (JIF=8,1 (WoS), Q1 по WoS, 0,9375 п.л., доля участия 30%)

4) Hydrogenation features of TiZrHfNbTa high-entropy alloy produced by calcium-hydride synthesis. Yudin S.N., Volodko S.S., **Savvotin I.M.**, Berdonosova E.A., Klyamkin S.N., Bindyug D.V., Zaitsev A.A., Yakushko E.V., Moskovskikh D.O., Zadorozhnyy V.Y. //Journal of Alloys and Compounds, 2024, 999, 175038 (JIF=5,8 (WoS), Q1 по WoS, 0,5 п.л., доля участия 30%)

5) Evaluation of hydrogen storage performance of $Ti_{0.25}Zr_{0.25}V_{0.15}Nb_{0.15}Ta_{0.2}$ high-entropy alloy using calorimetric technique. **Savvotin I.M.**, Berdonosova E.A., Korol A.A., Zadorozhnyy V.Y., Zadorozhnyy M.Y., Bazlov A.I., Serov M.M., Krysanov N.S., Klyamkin S.N. //Journal of Alloys and Compounds, 2024, 1005, 176022 (JIF=5,8 (WoS), Q1 по WoS, 0,4375 п.л., доля участия 60%)

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю - д.х.н. Клямкину С.Н., а также глубокую признательность: к.х.н. Бердоносовой Е.А (МГУ). за помощь в проведении водородсорбционных измерений, аспиранту НИТУ «МИСИС» Королю А.А. за помощь в проведение рентгеновского дифракционного анализа, Задорожному М.Ю. и Задорожному В.Ю. (НИТУ «МИСИС») за помощь в проведении механических испытаний, Базлову А.Ю. (НИТУ «МИСИС») за помощь в проведении дуговой плавки, Серову М.М. (МАИ) за помощь в получении волокон, Юдину С.Н. (НИТУ «МИСИС») за помощь в проведении гидридно-кальциевого синтеза, Статнику Е.С. (НИТУ «МИСИС») за помощь в проведении микроскопических исследований, а также преподавателям и сотрудникам кафедры Химической технологии и новых материалов Химического факультета МГУ.