

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Химический факультет

На правах рукописи

Савотин Иван Михайлович

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

1.4.15 – Химия твердого тела

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент

Клямкин Семен Нисонович

Москва - 2025

Оглавление

1. Введение	4
2. Обзор литературы	11
2.1. Взаимодействие водорода с металлами и сплавами	11
2.1.1. Водородсорбционные свойства металлов и интерметаллических соединений	11
2.1.2. Термодинамические аспекты взаимодействия водорода с металлами	15
2.1.3. Структурные превращения в металлах и сплавах при гидридообразовании	19
2.1.4. Влияние химического состава на свойства ИМС	21
2.2. Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС).....	23
2.2.1. Общая характеристика ВЭС	23
2.2.2. Способы получения ВЭС.....	27
2.2.3. Взаимодействие высокоэнтропийных сплавов с водородом	31
2.2.4. Поведение ВЭС при циклической абсорбции-десорбции водорода..	37
2.2.5. Водородопроницаемость сплавов с ОЦК-структурой	38
2.2.6. Активация ВЭС.....	41
2.2.7. Термодинамические параметры взаимодействия ВЭС с водородом	44
2.3. Заключение по обзору литературы	46
3. Экспериментальная часть	48
3.1. Используемые реагенты.....	48
3.2. Приготовление сплавов.....	48
3.3. Поверхностная модификация сплавов.....	53
3.4. Рентгеновский дифракционный анализ	53
3.5. Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия.....	54
3.6. Просвечивающая электронная микроскопия.....	54
3.7. Анализ распределения частиц по размеру.....	55
3.8. Времяпролетная масс-спектрометрия вторичных ионов.....	55
3.9. Механические испытания.....	55
3.10. Термический анализ	56
3.11. Исследование взаимодействия ВЭС с водородом.....	56
4. Результаты и их обсуждение.....	61
4.1. Оценка возможности образования сплавов	61
4.2. Получение сплавов методом дуговой плавки	66

4.3.	Сплавы, полученные методом электроннолучевой плавки с капельной экстракцией расплава (ЭЛП-КЭР).....	71
4.4.	Получение сплавов методом механохимического синтеза.....	75
4.5.	Теплофизические свойства сплавов.....	79
4.6.	Взаимодействие сплавов с водородом.....	81
4.6.1.	Активация сплавов.....	81
4.6.2.	Водородсорбционные свойства сплавов.....	82
4.7.	Получение и характеристика сплавов, полученных методом гидридно-кальциевого синтеза.....	91
4.7.1.	Фазовый состав продуктов гидридно-кальциевого синтеза.....	94
4.7.2.	Водородсорбционные свойства сплавов ВЭС 5 и ВЭС 6, полученных методом гидридно-кальциевого синтеза.....	96
4.8.	Поверхностно-модифицированные ВЭС.....	101
4.8.1.	Взаимодействие поверхностно-модифицированных ВЭС с водородом 103	
4.8.2.	Термохимический анализ взаимодействия ВЭС с водородом.....	104
5.	Заключение.....	113
6.	Благодарности.....	117
7.	Список литературы.....	118

1. Введение

Актуальность темы. 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 (аккумуляция) 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 школе-семинаре молодых ученых «Водородные энерготехнологии с использованием металлогидридов» (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.

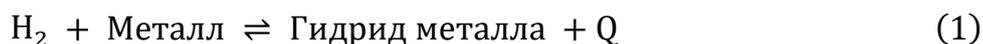
2. Обзор литературы

2.1. Взаимодействие водорода с металлами и сплавами

2.1.1. Водородсорбционные свойства металлов и интерметаллических соединений

Способность металлов обратимо поглощать водород была обнаружена в 1866 Томасом Грэмом, который изучал взаимодействие водорода с палладием [6,7]. Он установил, что палладий способен селективно абсорбировать водород, при этом объем поглощенного водорода в 600 раз превышает его собственный.

Самым простым способом получения гидридов металлов и интерметаллидов является прямая реакция с газообразным водородом, которую можно описать следующей схемой [8]:



где Q- тепловой эффект реакции

Несмотря на то, что большинство металлов могут образовывать гидриды, лишь некоторые из них обладают достаточно ограниченной возможностью использования в какой-либо сфере (Рисунок 1). Как правило, причиной этого являются несоответствующие задачам значения температуры и давления образования/разложения гидридов.

К металлогидридным материалам, имеющим практическую ценность, относят интерметаллиды, которые обычно получают путем сплавления нескольких металлов: гидридообразующих (А) и элементов, которые не образуют стабильные гидриды (В). Первое интерметаллическое соединение (ZrNi), которое обладало способностью обратимо поглощать водород, было описано в 1958 году [9]. Позднее были описаны такие соединения, как Mg₂Ni [10], TiFe и LaNi₅ [11,12].

Основными типами гидридообразующих интерметаллидов, являются соединения составов АВ₅, АВ₂, АВ и А₂В. Их основные характеристики приведены в Таблице 1.

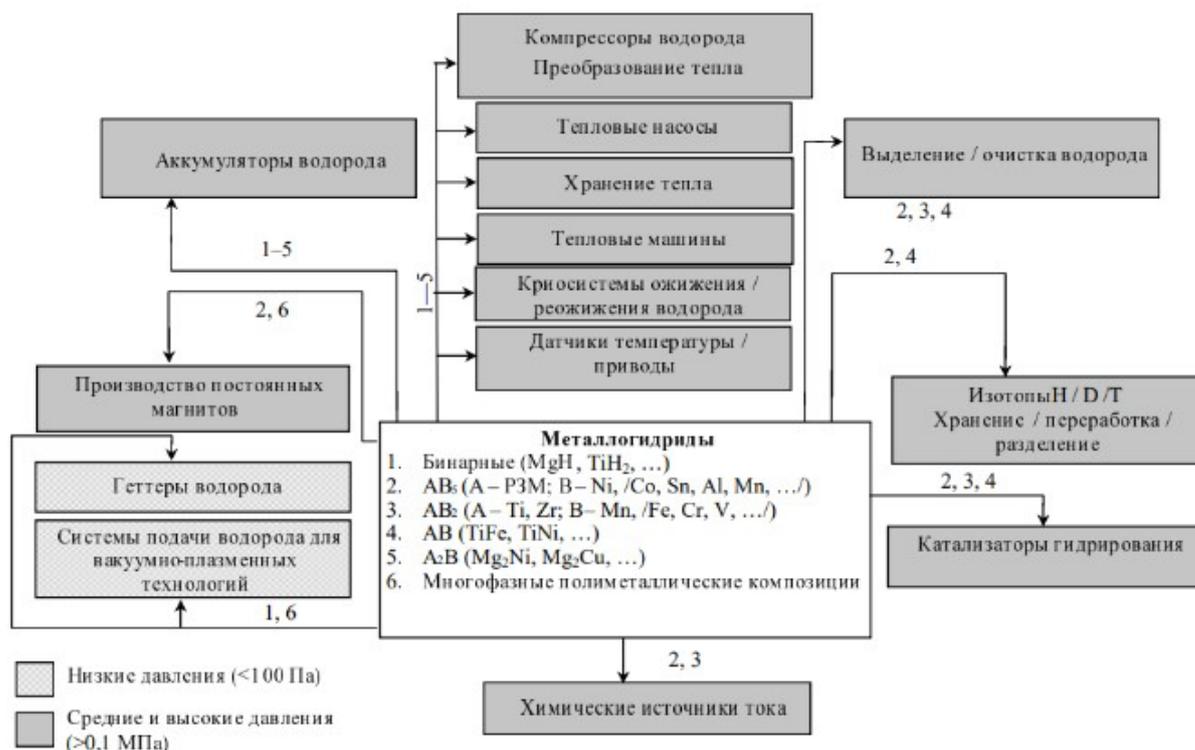


Рисунок 1. Основные сферы применения различных гидридообразующих металлов и сплавов [13]

Таблица 1. Основные характеристики металлогидридных материалов [2].

Тип	Металл А	Металл В	Интервал образования/разложения гидридов		Максимальное содержание водорода, масс. %
			Т, °С	Р, атм.	
AB_5	Редкоземельные элементы (РЗЭ)	Ni, Al, Mn, Sn	0-200	0.1 ~ 200	1,2-1,5
AB_2	Zr	Fe, V	20-300	$10^{-7} - 10^{-3}$	1,9-2,2
	Ti, Zr	Mn, Cr, Fe, V	-50-150	1-1000	1,5-1,9
AB	Zr	Co, Ni	20-250	$10^{-6} - 10^{-3}$	0,7-1,9
	Ti	Fe, Mn, V	0-150	1-100	1,7-2
A_2B	Mg	Ni, Cu	250-320	1-100	2,5-3,7

В дополнение к параметрам давления и температуры гидридообразования существуют еще несколько важных свойств, которые необходимо учитывать при разработке гидридообразующих материалов. К таким свойствам относят параметры активации, кинетику гидрирования, склонность к диспергированию, циклическую стабильность, а также устойчивость к пассивации. В зависимости от выбранной сферы применения, требования, предъявляемые к гидридообразующим материалам, могут сильно отличаться.

Таблица 2. Основные характеристики сплавов, используемых в различных сферах применения [14].

Сфера применения	Наиболее важные (критические) характеристики	Типы сплавов
Выделение водорода из газовых смесей, очистка	<ul style="list-style-type: none"> • Критическая температура фазового перехода • Проницаемость • Стойкость к пассивации 	Pd и сплавы на его основе
Геттеры водорода	<ul style="list-style-type: none"> • Давление абсорбции (низкое) • Скорость поглощения • Температура активации 	Сплавы на основе Zr (AB ₂ , AB) Ti-V
Хранение водорода	<ul style="list-style-type: none"> • Высокая гравиметрическая емкость • Давление диссоциации 1-10 атм, температура 273-373 К • Работа на низкопотенциальном тепле 	AB, AB ₂ , AB ₅ Сплавы на основе V Mg-сплавы (рабочая температура 523-623 К)
Компрессоры водорода высокого давления	<ul style="list-style-type: none"> • Термозффективность (высокий коэффициент dp/dT) • Хорошая кинетика • Циклическая стабильность 	Сплавы на основе V AB ₅ , AB ₂

Активация — это процесс, необходимый для проведения первичного гидрирования металла, позволяющий добиться проявления его максимальной водородсорбционной емкости и необходимых кинетических параметров гидрирования/дегидрирования. Параметры процесса активации зависят от наличия барьеров для доступа водорода к металлу, например оксидных, сульфидных и нитридных слоев. Например, для сплавов на основе LaNi_5 легированных Се установлено, что максимальная водородсорбционная емкость и кинетика абсорбции достигается после 4 циклов сорбции/десорбции при 50 атм и 298К с предварительным вакуумированием после синтеза в течение 2 часов [15]. TiFe имеет существенно более жесткие условия активации: сплав, полученный методом механохимического синтеза необходимо нагревать в атмосфере водорода (10 атм) при 673К [16].

Измельчение частиц (декрипитация) под действием водорода – распространенное явление, проходящее в результате циклических расширений/сжатий при образовании и разложении гидридов. Например, объемное расширение при гидридообразовании TiFe составляет 18% [17], а LaNi_5 18,9% [18]. Морфология образующихся порошков оказывает большое влияние на процессы теплопередачи, что создает необходимость использования дополнительных носителей для удержания частиц и отвода тепла в процессах гидридообразования, например путем заполнения пространства металлгидридного баллона медной губкой (пеномедью), поры которой полностью заполнены порошком водород-аккумулирующей фазы [19].

Устойчивость к примесям является важной характеристикой сплавов, влияющей на водородсорбционную емкость в процессах циклической абсорбции/десорбции, параметры активации и кинетические характеристики. Существует несколько проявлений процесса пассивации [20]:

- 1) быстрая потеря емкости без одновременного снижения кинетических параметров. Данное проявление обусловлено адсорбцией молекул примесных газов, блокирующих доступ водорода. Поскольку пассивация как правило не затрагивает глубокие слои и локализована на поверхности, отравленные образцы часто можно повторно активировать.

- 2) снижение скорости взаимодействия с водородом без потери максимальной емкости. Замедление связано с гораздо более мягким и однородным взаимодействием примесей со сплавом, чем при поверхностном отравлении.
- 3) «безвредная пассивация», при которой повреждения поверхности не происходит, но может наблюдаться снижение скорости взаимодействия, а также проблемы газовой диффузии в следствии покрытия поверхности инертными по отношению к металлам газами.

В отличие от бинарных гидридов, являющихся термодинамически стабильными, интерметаллические соединения обычно метастабильны относительно диспропорционирования – так называемой реакции "гидрогенолиза":



Такой распад на стабильный гидрид и индивидуальный металл отвечает минимуму свободной энергии. Этот процесс приводит к потере обратимой водородсорбционной емкости и может протекать при достаточно жестких, определенных для каждого интерметаллического соединения условиях.[21]

Для улучшения характеристик металлгидридных систем предложено множество способов, среди которых добавление катализаторов, легирование, уменьшение размера частиц/зерен (например, с помощью механоактивации), интенсивная пластическая деформация, отжиг [22].

2.1.2. Термодинамические аспекты взаимодействия водорода с металлами

Процесс гидридообразования можно условно разделить на 4 стадии [21]:

- 1) Физическая адсорбция молекул водорода на поверхности металла
- 2) Диссоциация молекул водорода на поверхности
- 3) Диффузия атомов водорода внутрь металла с образование неупорядоченного твердого раствора
- 4) Упорядоченное размещение атомов водорода с образованием β -гидридной фазы

Термодинамические особенности процесса гидридообразования принято представлять в форме изотерм давление - состав (Рисунок 2). На первой стадии процесса (в области низких концентраций) происходит растворение водорода в металлической решетке с образованием твердого раствора (α -фазы), при этом тип структуры

образующейся α -фазы такой же, как и у исходного металла. Условия термодинамического равновесия в таком случае можно описать следующим образом:

$$\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}(p, T) = \mu_{\text{H}}(p, T, C_{\text{H}}) \quad (2)$$

где μ_{H_2} - химический потенциал молекулярного водорода, μ_{H} — химический потенциал атомарного водорода в металле; C_{H} — концентрация водорода в металле

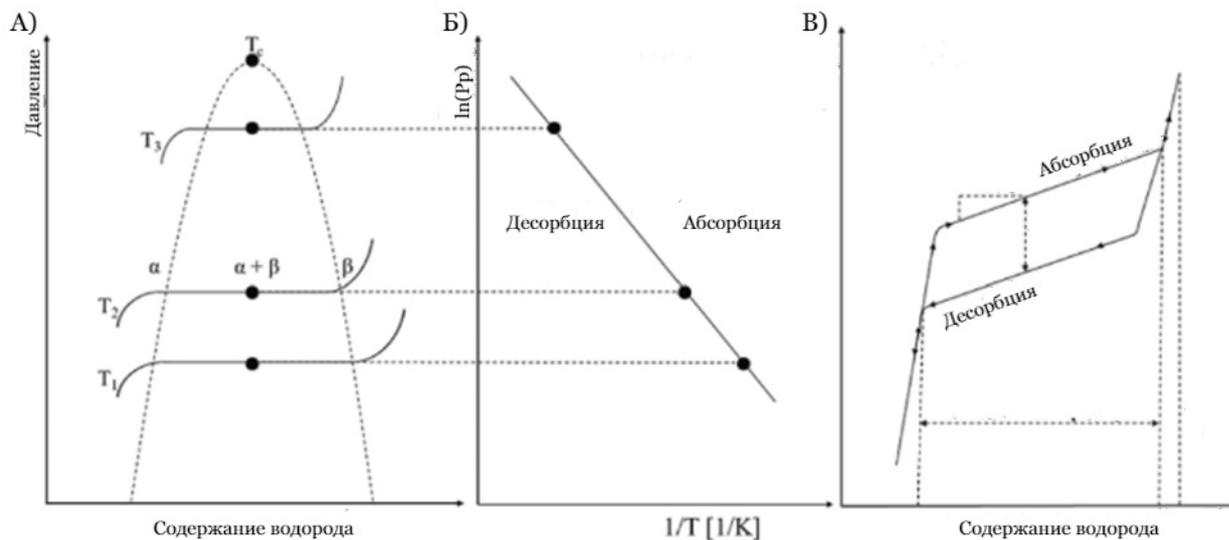


Рисунок 2. Идеальные P-C-T диаграммы при различных температурах (А); диаграмма Вант-Гоффа (Б) и реальные P-C-T диаграммы с гистерезисом и наклоном плато (В) [23].

Увеличение концентрации водорода в металлической решетке при росте давления происходит до определенной величины, при которой происходит образование фазы с более высокой концентрацией (β -фазы), т.е. $\alpha \rightarrow \beta$ фазовый переход [24]. В таком случае, согласно правилу фаз Гиббса, при равновесии двух твердых фаз общее содержание водорода повышается при постоянном давлении за счет увеличения соотношения β/α . При завершении фазового перехода система имеет две степени свободы, водород растворяется в β -фазе, и концентрация повышается с ростом давления.

С учетом неидеальности водорода при повышенном давлении его химический потенциал описывается следующим уравнением [25]:

$$\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} = \frac{1}{2} H^0_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} T S^0_{\text{H}_2} + RT \ln f^{\frac{1}{2}}_{\text{H}_2} \quad (3)$$

где $H_{H_2}^0$ – стандартная энтальпия и $S_{H_2}^0$ стандартная энтропия, $f(p,T)$ – фугитивность.

С другой стороны, химический потенциал атомарного водорода, растворенного в металле, можно описать следующим уравнением:

$$\mu_H = H_H - TS_H^{id} + RT \ln \left(\frac{c}{b-c} \right) \quad (4)$$

где H_H – энтальпия, S_H^{id} – колебательная часть энтропии водорода в твердом растворе. Третий член уравнения представляет собой конфигурационную часть энтропии (b – исходное количество междоузлий, c – количество междоузлий, занятых атомами водорода). Условие равновесия, согласно уравнению (2), можно выразить следующим образом:

$$\Delta H_H - T\Delta S_H = R \ln p^{\frac{1}{2}} + RT \ln \left(\frac{b-c}{c} \right) \quad (5)$$

$$\text{где } \Delta H_H = H_H - \frac{1}{2} H_{H_2}^0 \quad (6)$$

$$\Delta S_H = S_H - \frac{1}{2} S_{H_2}^0 \quad (7)$$

Область разбавленного твердого раствора (параметр $c \ll b$, начало изотермы на Рисунок 2а) описывается законом Сивертса [26], учитывающим диссоциацию молекулярного водорода на атомы при вхождении в решетку металла [27]:

$$p_{H_2}^{\frac{1}{2}} = K_S = e^{\frac{1}{RT}(\Delta H_H - T\Delta S_H - RT \ln b)} \quad (8)$$

В идеальном случае фазовое превращение α -фазы в β -гидрид соответствует однозначному (зависящему только от температуры) изменению свободной энергии Гиббса ($\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}$). Тогда давление плато (p_p) определяется следующим образом (уравнение Вант-Гоффа [28]):

$$\ln \frac{p_p}{p_0} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (9)$$

где $p_0 = 1$ атм – стандартное давление, ΔH и ΔS — это, соответственно, энтальпия и энтропия α - β перехода.

Изменение энтропии процесса гидридообразования определяется в основном снижением стандартной энтропии молекулярного водорода ($\Delta S_0^{298} = -130,52$ Дж/(моль $H_2 \cdot K$) при его диссоциации с дальнейшим проникновением в металлическую решетку. Следовательно, энтропийный фактор существенно не зависит от природы металла [29].

Энтальпия фазового перехода является фундаментальной мерой прочности связи М–Н. Она зависит от концентрации водорода в металле и снижается по абсолютной величине по мере насыщения твердого раствора [30]. Знание ΔH особенно важно для управления потоками тепла в различных устройствах, работа которых основана на металлогидридах.

В реальных металлогидридных системах наблюдается отклонение от идеального поведения. Об этом свидетельствует появление расширенных областей α - твердого раствора и β -гидридной фазы с непрерывно изменяющимися и зависящими от концентрации водорода термодинамическими параметрами. Изменения $\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}$ вызвано воздействием факторов напряжений (кривая 2 на Рисунок 3) и неоднородностей химического состава (кривая 3 на Рисунок 3), которые вызывают появление наклонных плато. Также эффект напряжения при $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращении вызывает гистерезис, поэтому давление плато поглощения выше, чем при десорбции. Появление наклонных плато, вызванных большим числом элементов с сильно отличающимися атомными радиусами, вызывает большую чувствительность к выбору рабочих давлений и температур для достижения оптимальных показателей обратимой емкости.

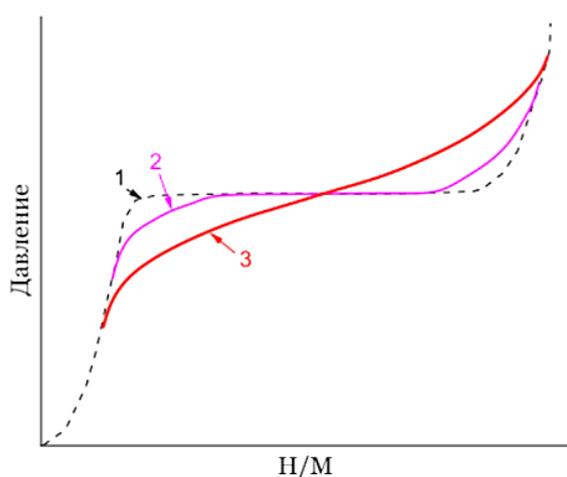


Рисунок 3. Схематическое изображение изотерм давление-состав в системах металл–водород. 1 – изотерма с идеально плоским плато; 2 – эффект напряжения; 3 – эффект неоднородностей состава [31].

2.1.3. Структурные превращения в металлах и сплавах при гидридообразовании

Основными типами структур, в которых кристаллизуются металлы, являются объемно-центрированная кубическая (ОЦК: V, Nb, Ta, Mo, W, Cr, Li, Na, K), гранецентрированная кубическая (ГЦК: Al, Ag, Au, Cu, Ni) и гексагональная плотноупакованная (ГПУ: Ti, Mg, Zn, Be). Водорода в металл занимает определенные пустоты, образованные металлами, находящимися в узлах кристаллической ячейки (Рисунок 4). Большинство переходных металлов с объемно-центрированной (ОЦК) структурой при гидридообразовании переходят в соединения с ГЦК-ячейкой.

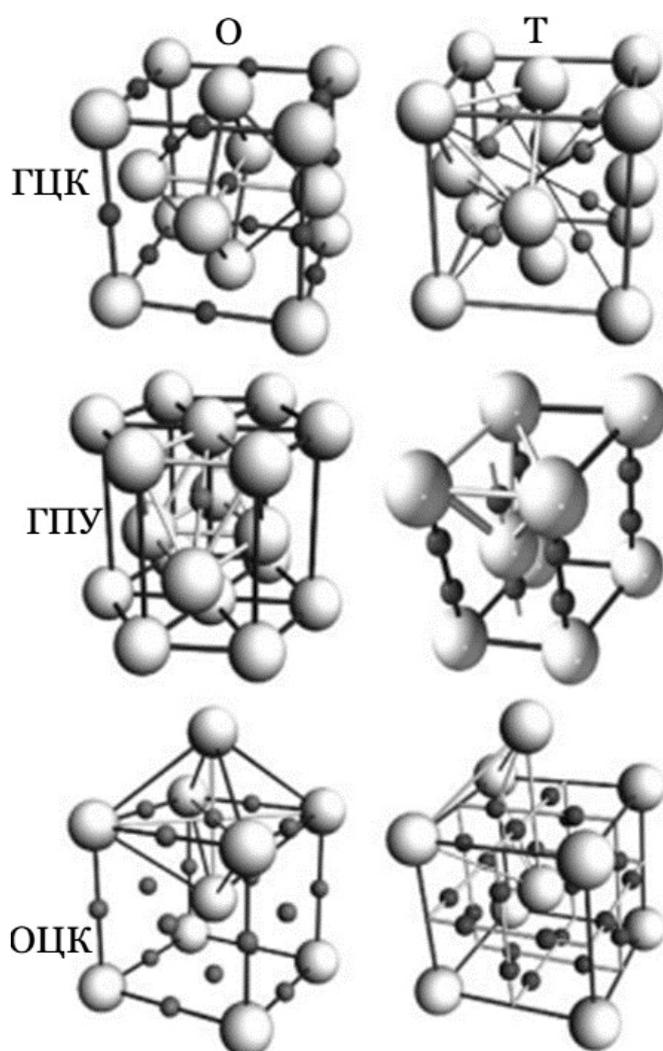


Рисунок 4. Тетраэдрические (Т) и октаэдрические (О) пустоты в ОЦК, ГПУ и ГЦК структурах [8]

При промежуточном содержании водорода во многих системах переходный металл - водород наблюдается тетрагональное искажение ОЦК фазы, приводящее к образованию объемно-центрированной тетрагональной (ОЦТ) структуры [32–34]. Этот тип искажения кристаллической решетки (Рисунок 5) наблюдается, например, при $\alpha \rightarrow \beta$ переходе в системе V-H, где удлинение в направлении «с» составляет 10-13%. Предполагается, что эффект искажения вызван тем, что в твердом растворе водород, первоначально локализованный в октаэдрических пустотах ОЦК структуры, в ходе превращением в гидридную фазу VH_2 заполняет тетраэдрические пустоты. При растяжении в ОЦК решетке происходит сильное искажение геометрии пустот, в связи с чем формируются три типа тетраэдрических и октаэдрических междоузлия. Таким образом водород может занимать три октаэдрических и шесть тетраэдрических пустот, приходящихся на каждый атом металла. Заполнение пустот происходит от низкоэнергетических к высокоэнергетическим [15].

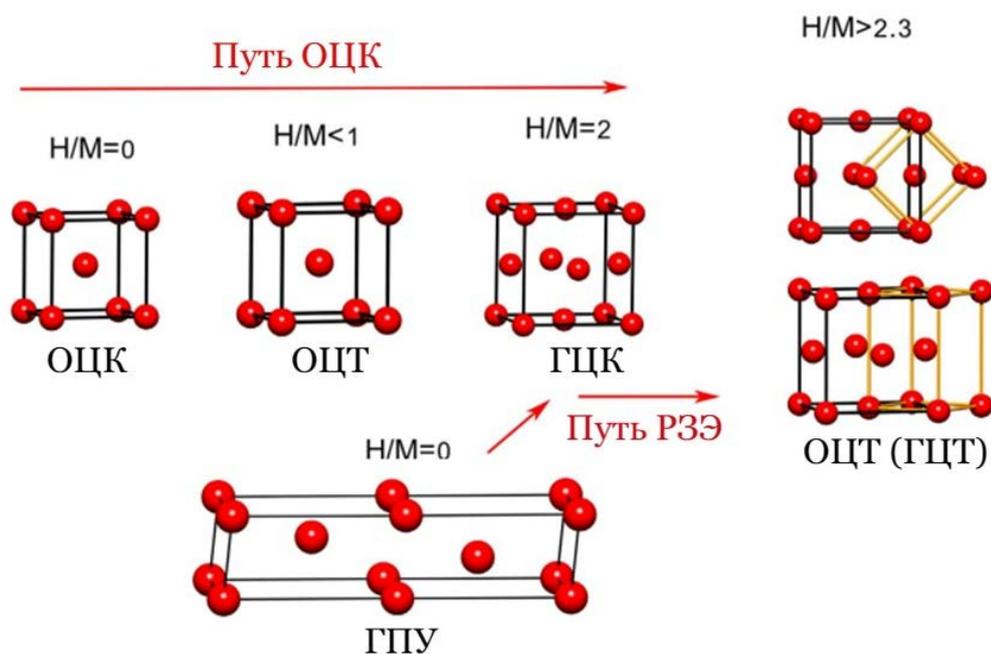


Рисунок 5. Структурные превращения ячеек различных типов при гидридообразовании [4].

В решетках ГЦК и ГПУ для каждого атома металла имеется одна октаэдрическая пустота и 2 тетраэдрических пустоты, доступных для водорода согласно размерному критерию. Анализируя размер пустот и концентрацию водорода в гидридах типа AB_2 ,

Уэстлейком было определено эмпирическое правило: минимальный размер пустот доступных для вхождения водорода составляет $0,4 \text{ \AA}^3$, тогда как минимальное расстояние между атомами водорода в соседних междуузлиях составляет $2,1 \text{ \AA}$ [35]. В отличие от ГЦК и ОЦК решеток, где пустоты являются правильными (симметричными) многогранниками, в ГПУ решетке тетраэдрические или октаэдрические позиции для внедрения водорода искажаются, поскольку отношение параметров c/a отклоняется от идеального значения в 1,63. Тетраэдрические позиции предпочтительны при низкой концентрации Н в металлах с ГПУ.

Для легких редкоземельных металлов, таких как La, Ce, Pr и Nd, которые способны образовывать гидриды с отношением Н/М >2 , наблюдается другой путь превращения (Рисунок 5). В этом случае исходный металл имеет двойную гексагональную плотноупакованную структуру (ГПУ). При гидрировании первоначально образуется ГЦК структура для Н/М $<2,3$. При более высоком содержании водорода наблюдается тетрагональное искажение и следующая схема превращений [4]:



Наиболее часто при взаимодействии интерметаллических соединений с водородом происходит расширение ячейки, приводящее к искажениям, однако сохраняется тип кристаллической структуры. Для некоторых сплавов, например TiFe, Mg₂Ni и LaNi₅, происходит изменение кристаллической структуры по мере увеличения содержания водорода.

2.1.4. Влияние химического состава на свойства ИМС

Наибольшего влияния на изменение свойств можно добиться путем варьирования химического состава сплава. Например, на основе LaNi₅ получено несколько сотен сплавов с частичным замещением компонента А – La на Pr, Ce; В – Ni на Cu, Co, Fe, Al, Sn и др. В работе [36] отмечено, что частичная замена никеля на алюминий может снизить давление гидридообразования на несколько порядков и привести к уменьшению сорбционной емкости на 30%. Столь значительные изменения водородсорбционных свойств можно объяснить изменением энтальпии абсорбции водорода при введении легирующего элемента, что, согласно уравнению Вант-Гоффа, отражается в изменении давления плато. Причиной уменьшения сорбционной емкости может служить блокировка некоторых междуузлий вследствие появления инертных по отношению к водороду

атомов (например, Al и Sn). Легирование может значительно снижать гистерезис: добавление кобальта в LaNi_5 снижает величину гистерезиса примерно в 1,5 раза [37].

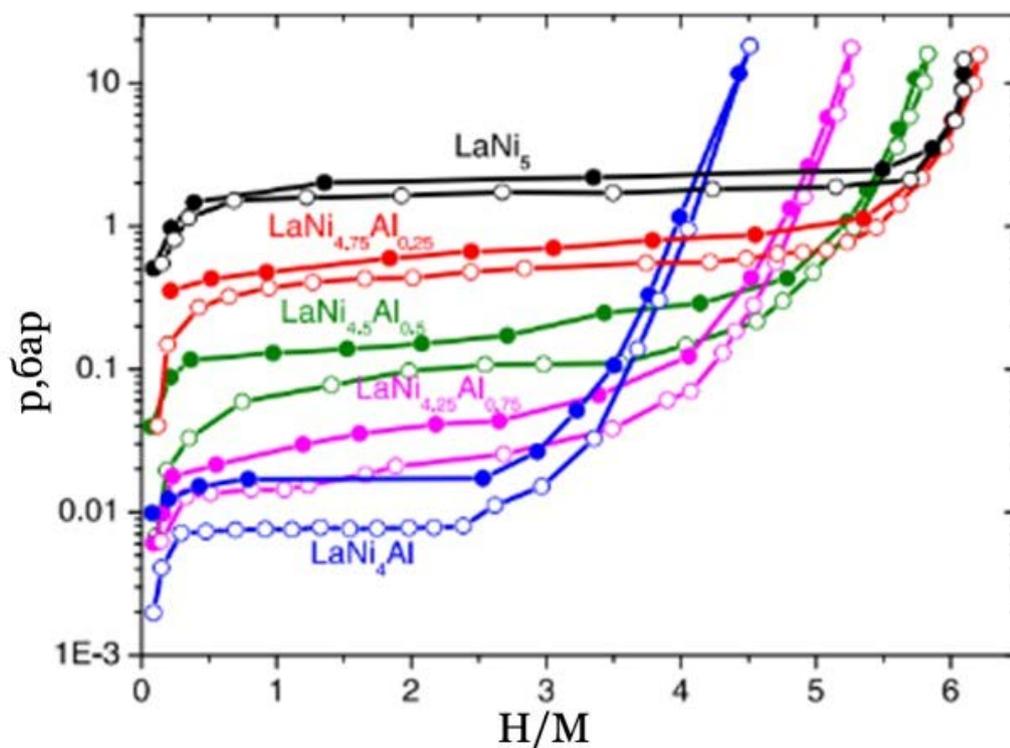


Рисунок 6. Изотермы абсорбции-десорбции водорода для сплавов $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ [36].

Концепция изменения химического состава сплавов путем образования многокомпонентных сплавов, содержащих основной компонент и несколько дополнительных элементов, развилась в направлении образования сплавов со множеством основных компонентов с близким к эквиатомному соотношению.

2.2. Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС)

2.2.1. Общая характеристика ВЭС

В начале 2000-х годов металлические сплавы, состоящие из 5 и более элементов с близким к эквипроцентному соотношением, благодаря своим особым свойствам были выделены в отдельный класс и названы «высокоэнтропийными сплавами» (ВЭС), или «сплавами с множеством основных компонентов» [38,39]. Высокая энтропия смешения обуславливает возможность образования неупорядоченных твердых растворов.

В значительной степени необычные свойства, такие как высокая прочность/твердость, выдающаяся износостойкость, жаропрочность, структурная стабильность, устойчивость к окислению и коррозии, вызваны вхождением в состав ВЭС нескольких разнородных по своим свойствам элементов. Проявление необычных свойств, отсутствующих у традиционных сплавов и интерметаллидов, делает ВЭС привлекательными материалами для потенциального применения во многих областях.

Основные критерии образования однофазных ВЭС и оценки их свойств при взаимодействии с водородом

При выборе элементов, входящих в состав ВЭС, и их концентраций, а также для оценки водородсорбционных свойств принято рассматривать такие критерии, как VEC (концентрация валентных электронов), δ (параметр, характеризующий различие в атомных размерах элементов в сплаве), δ_x (параметр, характеризующий различие в электроотрицательностях элементов в сплаве), ΔH_{mix} (энтальпия смешения), ΔS_{mix} (энтропия смешения). Значения основных термодинамических параметров для неупорядоченных твердых растворов и многокомпонентных интерметаллических соединений со структурой типа фаз Лавеса приведены в Таблице 3.

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N x_i \cdot \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \cdot 100 \quad (10);$$

$$\delta_x = \sqrt{\sum_{i=1}^N x_i \cdot \left(1 - \frac{\chi_i}{\bar{\chi}}\right)^2} \cdot 100 \quad (11);$$

$$VEC = \sum_{i=1}^N x_i \cdot VEC_i \quad (12);$$

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j} \Omega_{ij} x_i \cdot x_j \quad (13);$$

$$\Omega_{ij} = 4\Delta H_{ij}^{AB} \quad (14);$$

$$\Delta S_{mix} = R \sum_{i=1}^N x_i \cdot \ln x_i \quad (15);$$

$$T_m = \sum_{i=1}^N x_i \cdot T_{m_i} \quad (16);$$

$$\Omega = \frac{T_m \cdot \Delta H_{mix}}{|\Delta S_{mix}|} \quad (17),$$

где r_i , χ_i и VEC_i обозначают атомный радиус, электроотрицательность и концентрацию валентных электронов элемента i , соответственно;

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^N x_i \cdot r_i \quad (18)$$

среднее значение атомного радиуса;

$$\bar{\chi} = \sum_{i=1}^N x_i \cdot \chi_i \quad (19)$$

среднее значение электроотрицательности; $x_i \cdot x_j$ – атомные доли элементов i и j ; ΔH_{mix} – энтальпия смешения; ΔH_{ij}^{AB} – парная энтальпия смешения компонентов А и В при образовании бинарного сплава; ΔS_{mix} – энтропия смешения; T_{m_i} – температура плавления компонента сплава, R – универсальная газовая постоянная

Таблица 3. Значения параметров, δ , δ_x и VEC при образовании сплавов различного типа [40].

Тип ВЭС	Параметр				
	ΔH_{mix} , кДж/моль	δ , %	δ_x , % По Аллену	δ_x , % По Поллингу	VEC
Твердый раствор с ОЦК структурой	25...+5	0-9	8-38	2-30	4.5-9
Интерметаллиды со структурой типа фаз Лавеса	35...0	4-12	10-25	3-20	4-8

Наиболее значимыми факторами, определяющими возможность формирования однофазных многокомпонентных сплавов, являются термодинамические: энтропия (ΔS_{mix}) и энтальпия (ΔH_{mix}) смешения компонентов [41]. Для прогнозирования возможности формирования твердого раствора и более простой результирующей оценки термодинамических параметров был введен новый параметр Ω (уравнение 17). В работе [42] установили, что твердый раствор стабилен при $\Omega > 1$.

Энтропийный фактор связан с упорядочением атомов металла в кристаллической решетке однофазного сплава и может влиять на различные свойства сплава. К ВЭС относят сплавы с $\Delta S_{\text{mix}} > 1,5R$ [43,44], их энтропия смешения максимальна и равна $R \ln N$, когда их концентрации равны, т.е. $C_1 = C_2 = \dots = C_N = 1/N$. Авторы работы [40] отмечают, что уравнение (15) справедливо для жидкой или неупорядоченной твердой фазы со случайным распределением компонентов сплава по узлам решетки и несправедливо в случае упорядоченных интерметаллических соединений и структур типа фаз Лавеса.

Высокоэнтропийный эффект заключается в том, что более высокая энтропия смешения снижает свободную энергию фаз твердого раствора и облегчает их образование. Также наибольшее влияние энтропийного фактора проявляется в том случае, когда слагаемое $T\Delta S_{\text{mix}}$ сопоставимо с ΔH_{mix} (по абсолютному значению) и

значение энергии Гиббса ΔG при образовании сплава отрицательно, а ее абсолютное значение невелико [43]. Отрицательная энтальпия образования способствует гомогенизации твердого раствора, положительная энтальпия образования приводит к плохому смешению и образованию неоднородного материала [45]

Энтальпию образования ВЭС, представляющих собой твердые растворы, можно описать с помощью модели регулярных твердых растворов, предложенную Миедемой [46–50]. Согласно этому подходу теплоту образования сплавов можно оценить с помощью модели ячеек Вигнера-Зейтца (Рисунок 7), которые взаимно соприкасаются. В данной модели учитывается плотность электронов на границе ячеек, размеры атомов металлов, их электроотрицательность. Несмотря на то, что модель Миедемы является полуэмпирической, и она не учитывает взаимодействия более чем двух металлов, в ее основе лежит четкий физический смысл, что позволяет довольно точно предсказывать термодинамические параметры образования сплавов переходных металлов в 98% случаев. Также преимуществом является простота графического представления данных, что позволяет быстро и широко использовать данную модель для предсказания характера взаимодействия в металлических системах.

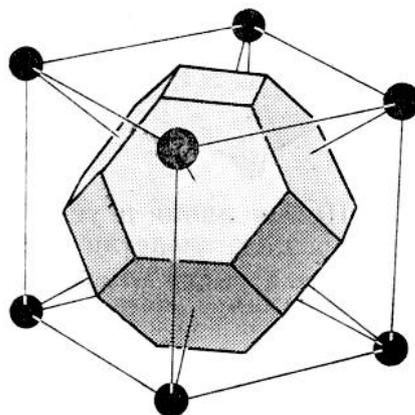


Рисунок 7. Ячейка Вигнера-Зейтца (внутри куба)

Параметр Ω_{ij} , определяющий парную энтальпию смешения, может быть оценен по данным, рассчитанным на основании полуэмпирической модели Миедемы [46,47]. В работе [51] приведены рассчитанные параметры взаимодействия различных металлов друг с другом, на основе чего был определен диапазон энтальпии смешения при образовании твердого раствора: от 5 до -10 кДж/моль.

2.2.2. Способы получения ВЭС

Все способы синтеза ВЭС можно условно разделить на три группы: получение из жидкой фазы (расплава), твердофазный синтез и осаждение из газовой фазы. Наиболее распространенными методами получения является электродуговая плавка (arc melting), механохимический синтез в шаровой мельнице (high energy ball milling – HEBM [52–54] лазерная аддитивная наплавка (laser engineered net shaping – LENS [55,56]), спиннинг расплава (melt spinning [57,58]), литье под давлением (suction casting [59,60]), а также так называемые высокопроизводительные методы синтеза (high-throughput synthesis – HTP [61,62]) [63]. К высокопроизводительным методам синтеза относятся автоматизированные методы, позволяющие в короткий срок получить и проанализировать множество комбинаций для выявления приоритетных вариантов. Например, с помощью метода аддитивного выращивания объемных образцов сплавов системы Mo-Nb-Ta-W с различной концентрацией элементов удалось установить концентрационные диапазоны существования однофазных сплавов в данной системе [64].

Выбор метода получения определяют такие параметры, как однородность материала, микроструктуру, кристаллическую структуру, образование дефектов.

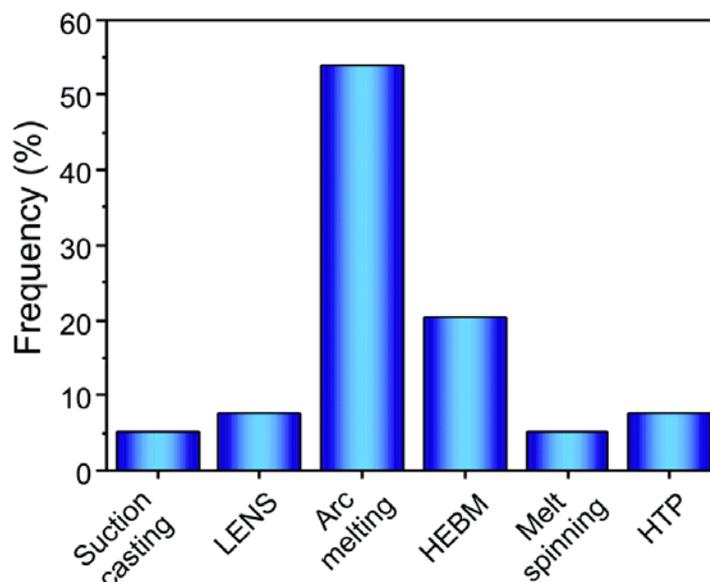


Рисунок 8. Распространенность основных методов синтеза ВЭС [65]

При дуговой плавке процесс плавления и отливки заготовок выполняется в защитной атмосфере, которая используется для предотвращения окисления в процессе

плавки. Нагрев происходит за счет тепла дуги, генерируемой разрядом между электродами. Исходные металлы подвергаются быстрому плавлению, при этом происходит смешивание компонентов, а в конце процесса - кристаллизация полученных сплавов за короткий промежуток времени [66]. Сплавы, потенциально используемые для хранения водорода, чувствительны к скорости охлаждения после плавления: медленное охлаждение приводит к образованию более крупных зерен, что потенциально снижает скорость диффузии водорода в полученном слитке. Напротив, быстрое затвердевание обычно приводит к образованию более мелких зерен, что способствует улучшению кинетики при образовании и разложении гидридов [67].

При получении сплавов методом дуговой плавки, состоящих из элементов с сильно различающейся температурой плавления, наблюдается проявление дендритной ликвации. Типичная микроструктура литого сплава изображена на Рисунок 9. Размеры зерен довольно большие (>300 мкм), границы зерен четко просматриваются. Неравномерный контраст изображения указывает на различный состав дендритных и междендритных областей: EDX-анализ показывает, что дендриты (более светлые области) обогащены более тугоплавкими элементами (Nb, V), а темные области сильно обогащены Ti и Cr. Несмотря на теоретически предсказанную методом CALPHAD возможность образования интерметаллидов в данных системах, литые сплавы состоят из одной ОЦК фазы.

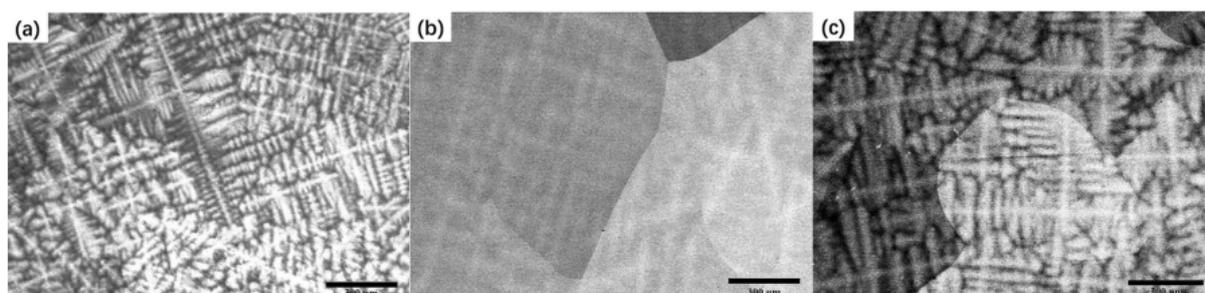


Рисунок 9. СЭМ-изображение (обратно отраженные электроны) сплавов $Ti_4V_3NbCr_2$ (a), $Ti_3V_3Nb_2Cr_2$ (b), $Ti_2V_3Nb_3Cr_2$ (c) [68].

Другими хорошо известными, но менее используемыми методами получения ВЭС из жидкой фазы являются спиннингование расплава (MS) и формирование сетки с помощью лазерной плавки (LENS). Спиннингование известно с 60-х годов прошлого века [69], данный метод включает быструю закалку расплава на вращающемся круге с

получением материалов в форме тонких лент. Благодаря высокой скорости охлаждения, достигающей 10^6 К/сек, удается получать метастабильные и аморфные фазы. Применение спиннингования для синтеза ВЭС не получило широкое распространение: немногочисленные работы как правило посвящены изучению структуры образующихся материалов и их механических свойств [70,71].

К твердофазным способам получения можно отнести механохимический синтез в планетарных шаровых мельницах (Ball milling, BM), в ходе которого образование соединения происходит за счет локального высокоэнергетического воздействия размольных тел на смесь порошков чистых металлов [72]. Механохимический синтез применяется для получения различных материалов (интерметаллидов, упорядоченных соединений, твердых растворов, нанокристаллических материалов) с малым размером зерна [73], [74], [75]. Данный метод особенно актуален для синтеза ВЭС, содержащих легкоплавкие элементы (например, магний), так как исключается стадия плавления, при которой затруднительно выдержать заданный химический состав сплава вследствие высокой летучести компонентов. Время синтеза сплава при этом составляет от нескольких часов [76,77] до суток [54,78,79], в некоторых случаях во время синтеза периодически изменяют направление вращения мельницы. Иногда для предотвращения агломерирования (слипания) частиц механохимический синтез проводят в присутствии инертных по отношению к металлам растворителей (например, толуол [78]). В процессе механохимического синтеза зачастую не все исходные металлы образуют новую фазу ВЭС, часть металлов образует включения в основную фазу, так как частицы сегрегируются в процессе синтеза. Так, при механохимическом синтезе сплава $MgTiNbCr_{0,5}Mn_{0,5}Ni_{0,5}$ с последующей термообработкой при 623К в течении 12 часов, кроме основной фазы (ОЦК структура, $Im\bar{3}m$) с параметром решетки $a = 3,2893(9)$ Å зафиксированы сегрегированные частицы металлов Mg, Cr, Mn [79]. Данное явление можно объяснить положительными энтальпиями смешения большинства пар элементов, входящих в состав сплава.

В сочетании с механохимическим синтезом в качестве второй стадии получения компактных образцов из порошков широко применяется метод искрового плазменного спекания (SPS). Подготовленные данным способом сплавы имеют почти 100% плотность (отсутствуют поры), имеют мелкую (часто нанозернистую) и относительно стабильную

микроструктуру. Недавние исследования в этой области показали, что ВЭС, полученные совместным использованием МХС и SPS, обладают привлекательными механическими свойствами (особенно прочностью и пластичностью) [73], [80], [81], [82]. При плазменном спекании из-за мощного, но короткого по времени энергетического воздействия, может не достигаться достаточная однородность в сплаве, что нежелательно при приготовлении качественных однофазных материалов.

Последней группой методов получения является синтез из газовой фазы [83], включая магнетронное напыление, импульсное лазерное напыление, атомное осаждение слоев и осаждение из паровой фазы. Обычно данными методами получают интерметаллические ВЭС, обладающие особыми механическими свойствами. Например, сплав CoCrFeMnNi , полученный путем атомного осаждения из газовой фазы демонстрирует высокую прочность (778 МПа) и пластичность благодаря наноразмерной структуре [84].

Газофазные методы получили малое распространение, так как они требуют сложного и дорогого оборудования, с их помощью можно получить небольшие количества сплавов, однако они могут быть незаменимы при производстве покрытий, например, лопаток турбин, биомедицинских имплантов и режущих инструментов [85].

2.2.3. Взаимодействие высокоэнтропийных сплавов с водородом

Изучению взаимодействия ВЭС с водородом посвящено множество исследований [4,31,55,56,61,77,86–88], направленных на увеличение гравиметрической водородсорбционной емкости, улучшение кинетических и циклических свойств, а также поиск новых составов и методов синтеза.

Важной особенностью ВЭС является сильное искажение кристаллической решетки, вследствие чего в процессе кристаллизации образуются дислокации [89,90]. Дислокации могут как повышать активность в процессах поглощения водорода, так и наоборот, наличие дислокаций и дефектов кристаллической решетки может ухудшить обратимую емкость, поскольку часть водорода может связываться с дефектами в структуре необратимо. Такое поведение часто наблюдается для чистых металлов и для интерметаллических соединений [91].

Первые исследования водородсорбционных свойств ВЭС были опубликованы в 2010 году [92], а уже в 2018 году для сплава TiVZrNbHf [4] были получены данные о максимальной водородсорбционной емкости 2,5 Н/М (2,7 % масс.), что превышает водородсорбционную емкость дигидридов (Н/М=2) любого из компонентов сплава. Столь высокое содержание водорода обусловлено большой разницей в атомных радиусах между составляющими элементами, вызывающей внутренние деформации кристаллической решетки [4]. Данные процессы могут быть движущей силой для заселения обычно недоступных междоузлий, как это наблюдалось, например, при гидрировании тонкой пленки ванадия, деформированной в двух направлениях [93]. Изотерма давление-состав для сплава TiVZrNbHf имеет одно плато на уровне 0,01 МПа (Н₂) при 573 К, что в совокупности с данными рентгеновского дифракционного анализа указывает на одностадийный процесс гидрирования от ОЦК фазы до фазы ОЦТ. Предполагается, что различие атомных радиусов элементов, образующих сплав, способствуют заполнению водородом пустот обоих типов: октаэдрических и тетраэдрических. Однако в дальнейших исследованиях этого же состава столь большая емкость не была подтверждена [4,94] и не наблюдалось никакой корреляции между параметром δ (уравнение 10) и водородсорбционной емкостью.

Таблица 4. Водородсорбционные свойства некоторых высокоэнтропийных ОЦК-сплавов

Состав сплава	Способ получения	Максимальное содержание	Структура гидридов	Температура	Ссылка
TiVZrNbHf	Дуговая плавка	2.5	ГЦК	473-673	[94]
TiZrNbHf	Дуговая плавка	~1.95	ОЦТ	573-673	[45,94]
Ti _{0,5} VZrNbHf	Дуговая плавка	~2.0	ГЦК	<673	[94]
TiV _{0,5} ZrNbHf	Дуговая плавка	~2.0	ГЦК	<673	[94]
Ti _{0,2} Zr _{0,2} Hf _{0,2} Mo _{0,1} Nb _{0,3}	Дуговая плавка	1,5	ГЦК	878	[95]
Ti _{0,2} Zr _{0,2} Hf _{0,2} Mo _{0,3} Nb _{0,1}	Дуговая плавка	1,4	ОЦТ	337	[96]
TiZrHfMoNb	Дуговая плавка	1,2	ГЦК	573	[96]
TiZrNbHfTa	Дуговая плавка	2.0	ОЦТ(Н/М=1) ГЦК (Н/М=2)	180-500	[88]
Ti ₄ V ₃ NbCr ₂	Дуговая плавка	~2.0	ГЦК	696	[68]
TiVCrNb	Дуговая плавка	~1.9	ГЦК	473	[45]
Al _{0,1} Ti _{0,3} V _{0,25} Zr _{0,1} Nb _{0,25}	Дуговая плавка	1.6	ОЦТ	383-559	[97]
V ₄₈ Fe ₁₂ Ti ₃₀ Cr ₁₀	Дуговая плавка	1,46	VH ₂ + фаза Лавеса	429	[98]
(V ₄₈ Fe ₁₂ Ti ₃₀ Cr ₁₀) ₉₅ La ₅	Дуговая плавка	1,2	ОЦТ+ГЦК+LaH ₃	546	[98]
Mg _{0,1} Ti _{0,3} V _{0,25} Zr _{0,1} Nb _{0,25}	МХС	1.72	ГЦК	563	[76]

$MgZrTiFe_{0.5}Co_{0.5}Ni_{0.5}$	МХС	0,7	ГЦК	500-648	[99]
$Mg_{12}Al_{11}Ti_{33}Mn_{11}Nb_{33}$	МХС	1.0	ОЦК	—	[100]
$Mg_{35}Al_{15}Ti_{25}V_{10}Zn_{15}$	МХС	1,0	ГЦК	673	[53]
$V_{30}Ti_{30}Cr_{25}Fe_{10}Nb_5$	Дуговая плавка	1,51	-	—	[101]
$V_{35}Ti_{30}Cr_{25}Fe_5Mn_5$	Дуговая плавка	1,79	-	—	[101]

При температуре 773 К и 5 МПа для дейтерированного сплава $TiVZrNbHfD_{2,5}$ было обнаружено, что дейтерий занимает как тетраэдрические, так и октаэдрические пустоты в соотношении 53:47 [102]. Такое распределение дейтерия по позициям свидетельствует об одновременном, а не последовательном заполнении сначала тетраэдрических и лишь затем октаэдрических пустот. Кроме того, содержание дейтерия значительно ниже ($D/M \sim 0,5$), чем ожидалось получить в данных условиях. Для сравнения, эксперименты *ex situ* при комнатной температуре показали, что заселение тетраэдрических пустот является предпочтительным (занятость тетраэдрических пустот 92%, октаэдрических - 5,2%).

Распределение дейтерия по тетраэдрическим и октаэдрическим междуузлиям для дейтерида $TiVZrNbHfD_{10}$ оценивали методом обратного моделирования Монте-Карло [103]. Это исследование показало, что дейтерий имеет тенденцию избегать заполнения меньших тетраэдрических пустот. Поскольку в ВЭС пустоты искажены, не все они имеют оптимальный размер для заполнения водородом/дейтерием. Для данного сплава было показано, что октаэдрические пустоты заселены полностью (на 94%), а тетраэдрические лишь частично (12%) [103].

Процессы фазовых превращений, происходящие при взаимодействии ВЭС с водородом, как правило состоят не более чем из двух стадий и различаются в зависимости от состава сплавов. Сплав $Ti_{0.3}V_{0.25}Zr_{0.1}Nb_{0.25}Ta_{0.1}$, изученный в работе [87] показывает одно плато при давлении ниже 0,1 МПа и температуре 298К. При гидридообразовании исходный ОЦК-сплав переходит в дигидридную ГЦК-фазу (2,2% масс H_2), схожую с наблюдаемой в системе V-H при полном насыщении водородом.

Для эквиатомного сплава TiZrNbHfTa на изотерме давление-состав (Рисунок 10) наблюдается два плато, первое из которых соответствует образованию моногидрида, а второе – дигидриду [88], что наблюдается при гидрировании ОЦК-сплавов [104]. Материал поглощает водород при очень низких давлениях, образуя моногидридную ОЦТ-фазу I4/mmm, при этом параметр "а" существенно не изменяется при переходе от исходного ОЦК-сплава к ОЦТ-моногидриду, в то время как вдоль оси «с» происходило заметное растяжение ($c/a = 1,18$). Полностью гидрированный сплав соответствует дигидридной ГЦК-фазе $Fm\bar{3}m$.

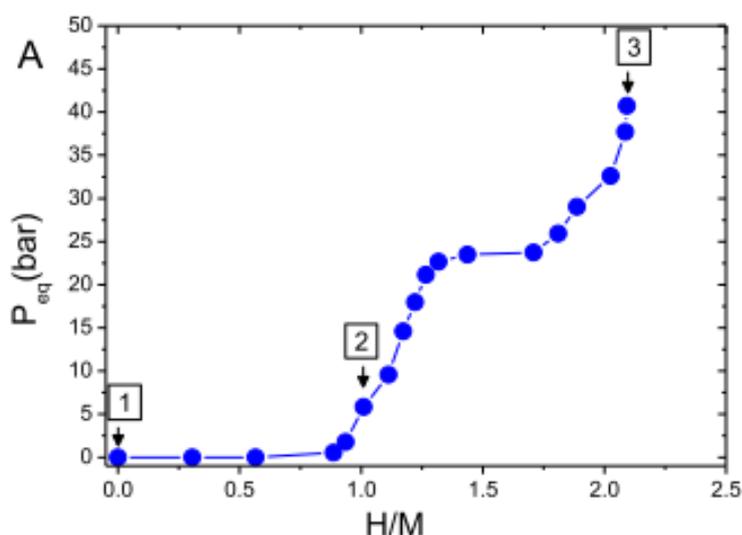


Рисунок 10. Изотерма абсорбции водорода сплавом TiZrNbHfTa при 573K [88].

Аналогичный двухстадийный процесс наблюдается для сплавов $(TiVNb)_{85}Cr_{15}$, $(TiVNb)_{95.3}Co_{4.7}$, $(TiVNb)_{96.2}Ni_{3.8}$, что подтверждено данными рентгенофазового анализа [105]. Для этих сплавов при концентрации $H/M=1$ вплоть до наблюдается образование твердого раствора водорода с ОЦК структурой, что приводит к объемному расширению до 12%. Весь же процесс можно описать как образование твердого раствора водорода с ОЦК структурой с последующим фазовым переходом в ГЦК-дигидридную фазу.

Промежуточная фаза может иметь ОЦТ-ячейку, что наблюдается, например, при частичном дейтерировании сплава TiVCrNb при температуре 373-413K. По сравнению с исходной ячейкой, промежуточный дейтерид состава $H/M \approx 0,5$ имеет растяжение вдоль оси «а» порядка 2% и существенно большее вдоль оси «с» - 5%, что соответствует объемному расширению около 9%.

Авторы предположили [4,105], что большие значения δ благоприятствуют одноступенчатому процессу при реакции с водородом, в то время как меньшие значения благоприятствуют обычному двухступенчатому фазовому переходу. Влияние VEC на процесс протекания фазовых превращений рассмотрено в работе [45], где установлено, что для ВЭС с $VEC < 4,4$ характерен одностадийный процесс поглощения водорода с фазовым превращением ОЦК \rightarrow ОЦТ (I4/mmm). С увеличением $VEC > 4,4$ полученные гидриды металлов кристаллизуются в ГЦК-фазе (Fm $\bar{3}$ m), а выше 5,2 сохраняется ОЦК-структура.

Влияние химического состава ВЭС с одинаковым VEC было исследовано на серии сплавов с существенно различным набор элементов в работе [105], где была выдвинута гипотеза о том, что водородсорбционные свойства ОЦК сплавов могут быть связаны с концентрацией валентных электронов. Сплавы (TiVNb)₈₅Cr₁₅, (TiVNb)_{95,3}Co_{4,7} и (TiVNb)_{96,2}Ni_{3,8} с $VEC = 4,87$ были получены методом дуговой плавки в однофазном состоянии. Сплавы быстро поглощают водород при комнатной температуре и образуют ГЦК-гидриды (H/M=2). Для всех сплавов наблюдалось образование промежуточного ОЦК фазы с содержанием водорода до 1H/M. Исследованные сплавы показали схожие значения энтальпии (-68 кДж/моль H₂) и энтропии фазового перехода в β -гидридную фазу, что свидетельствует о том, что первоначальная гипотеза справедлива для оценки термодинамических свойств. Также были оценены циклические характеристики гидрирования/дегидрирования сплавов, показывающие меньшую связь с VEC.

Параметры χ и VEC оказывают серьезное влияние на коэффициент объемного расширения сплава при гидридообразовании (Рисунок 11) [94].

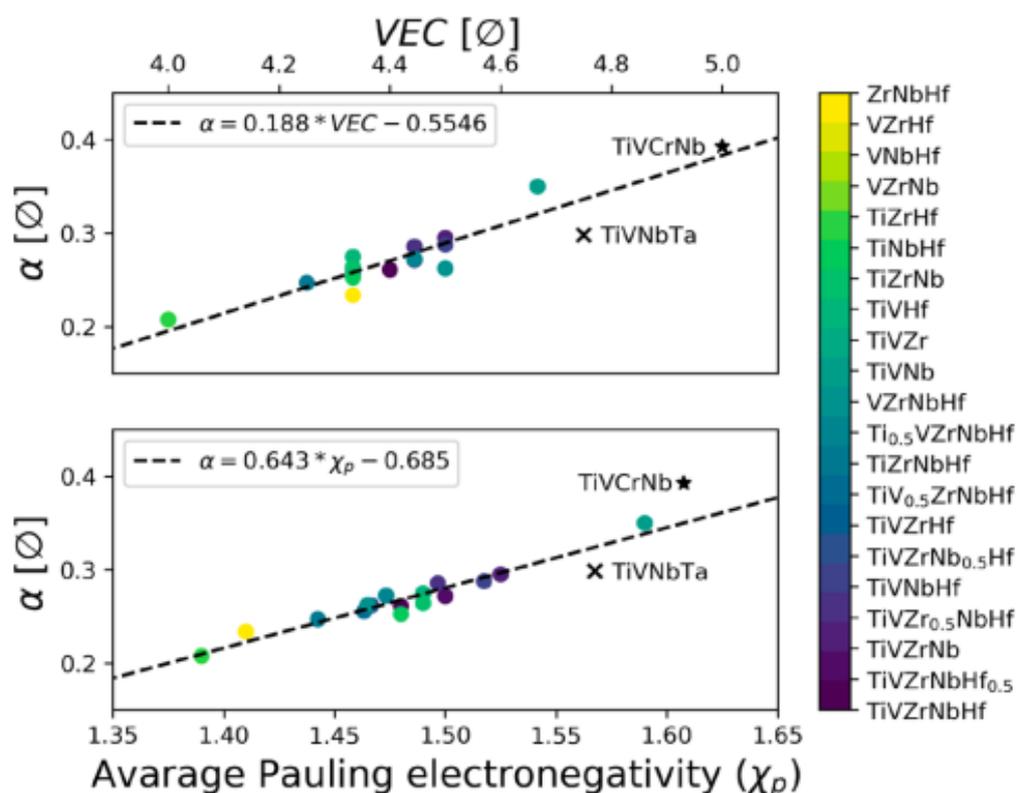


Рисунок 11. Влияние χ и VEC на коэффициент объемного расширения (α) сплава при гидридообразовании [94].

С ростом χ и VEC наблюдается линейное увеличение коэффициента объемного расширения элементарной ячейки. Стоит отметить, что эта тенденция сохраняется, даже несмотря на то, что некоторые сплавы имеют разные кристаллические структуры с разными коэффициентами упаковки, такими как 0,64 (ОЦК) и 0,74 (ГПУ). В работе [45] показано, что сплавы TiVNbTa и TiVCrNb имеют незначительные отклонения от линии тренда, что привело к меньшему и большему, чем ожидалось, коэффициенту объемного расширения, соответственно.

Процессы, происходящие при взаимодействии ВЭС с водородом на сегодняшний день малоизучены, в связи с чем существующие представления о закономерностях структурных трансформаций весьма противоречивы. Можно отметить, что последовательность превращений от исходной ОЦК структуры к ГЦК, (наблюдаемой при полном гидрировании в большинстве случаев) сопровождается увеличением объема кристаллической ячейки, зачастую происходящим неизотропно с образованием промежуточной фазы с тетрагональным искажением. Образование той или иной

структуры определяется концентрацией водорода в сплаве, зависящей от давления водорода и температуры эксперимента.

2.2.4. Поведение ВЭС при циклической абсорбции-десорбции водорода

Циклические свойства ВЭС в процессах обратимого гидрирования-дегидрирования являются важным аспектом при рассмотрении гидридообразующих ВЭС. В некоторых случаях многократное гидрирование/дегидрирование приводит к значительному снижению сорбционной емкости. Например, для сплава ScTiVCrCu [106] наблюдается снижение сорбционной емкости с 2,6 до 1,5 масс. % после проведения трех циклов, что авторы связывают с образованием стабильной гидридной фазы, а также образованием дислокации, играющих роль "ловушек" для водорода. С другой стороны, некоторые сплавы, например, $Ti_{0,325}V_{0,275}Zr_{0,125}-Nb_{0,275}$ [77], $Ti_{0,3}V_{0,25}Zr_{0,1}Nb_{0,25}Ta_{0,1}$ [87] демонстрируют небольшую потерю емкости (до 20%) после 10 циклов.

Недавно было показано [76], что добавка магния может улучшить циклические свойства сплава Ti-V-Zr-Nb: после 12 циклов наблюдалось лишь незначительное снижение содержания водорода с 2,7 до 2,4 масс. %, что может достигаться за счет повышенной химической однородности и подавления микроструктурной сегрегации.

Низкое равновесное давление разложения гидридов ОЦК ВЭС при комнатной температуре (<0,1 бар) создает трудности для изучения процессов десорбции с использованием волюметрического метода, в связи с чем для этой цели часто используют дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрию, а также комбинацию нескольких методов для лучшей идентификации эндотермических явлений, соответствующих разложению гидрида. Температуры десорбции для некоторых ВЭС представлены в Таблице 4.

Высокие температуры, необходимые для осуществления дегидрирования свидетельствуют о термической стабильности водородных соединений ВЭС. Существуют некоторые тренды, замеченные при изучении процессов разложения гидридов: авторы работы [45] обнаружили, что температура разложения ГЦК – дигидрида на ОЦК – моногидрид и водород линейно коррелирует с параметром VEC. В другом исследовании авторы [107] установили, что термическая стабильность гидридов увеличивается с ростом содержания Zr в сплавах $TiVZr_xNbTa_{1-x}$ и $TiVZr_{1+x}Nb$.

Термическая стабильность гидридов может зависеть от концентрации металлов, неактивных по отношению к водороду. Например, с увеличением содержания молибдена с 0 до 27 ат.% в сплаве Ti-Zr-Hf-Mo-Nb наблюдается уменьшение объема ячейки с 0,3432 до 0,3357 Å, а также энергии связи водорода с металлической решеткой, что приводит к резкому снижению температуры десорбции водорода с 656 до 437К [95].

2.2.5. Водородопроницаемость сплавов с ОЦК-структурой

Перспективным направлением, связанным с разработкой и применением ОЦК-сплавов, может быть мембранное выделение водорода. Многообещающие свойства данных сплавов обусловлены вхождением в их состав металлов 5 группы (V, Nb, Ta), демонстрирующих высокую водородопроницаемость при комнатной температуре (Рисунок 12), превышающую таковую для палладия.

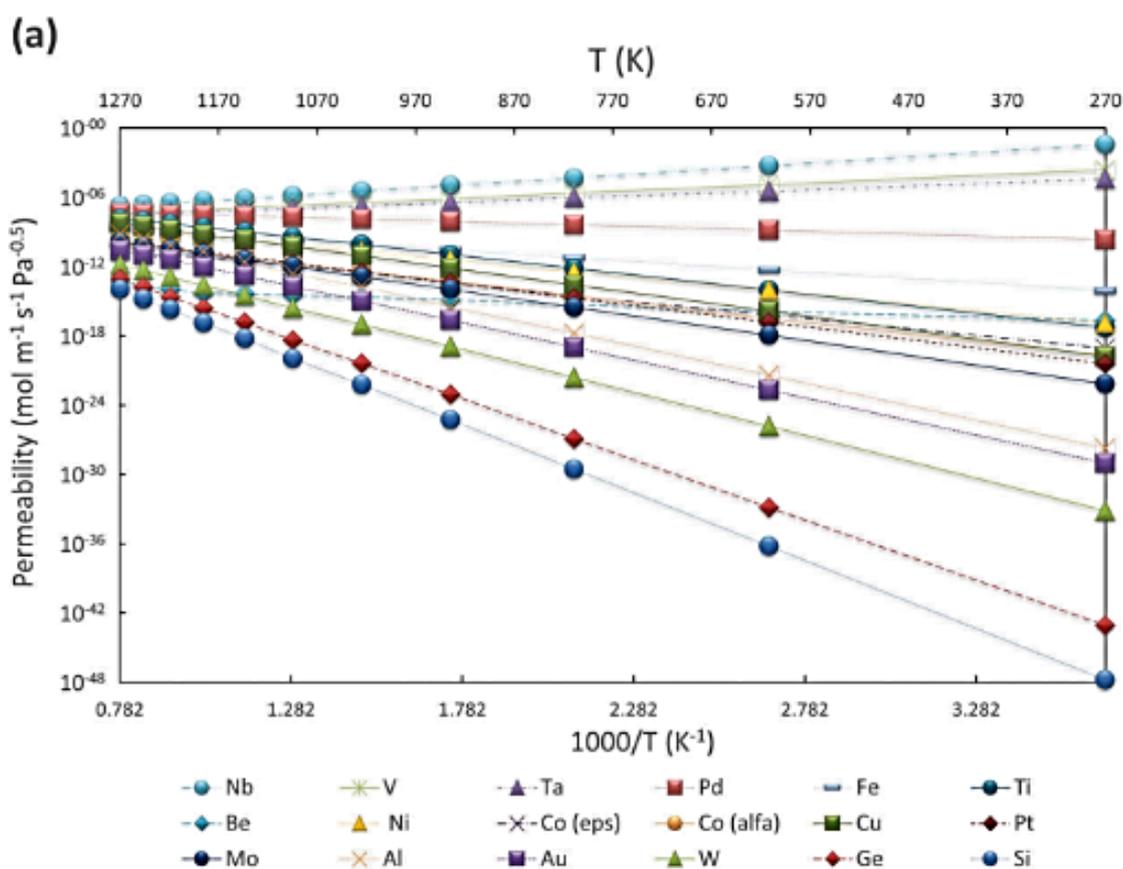


Рисунок 12. Проницаемость металлов в зависимости от температуры [5].

Например, проницаемость Nb 1×10^{-6} моль·м⁻¹·с⁻¹·Па^{-0,5} при 713К [52] соответствует потоку H₂ в 22 раза больше целевого параметра, определенного в

США для мембраны толщиной 30 мкм и ΔР 100 фунтов на квадратный дюйм) [4]. Применение металлов 5 группы в чистом виде в качестве мембранных материалов ограничено происходящим процессом водородного охрупчивания, приводящего к потере механической целостности [108]. Среди металлов 5 группы ванадий обладает минимальной растворимостью водорода, но даже при 673К и 1 атм процесс растрескивания невозможно предотвратить, так как превышает максимальная концентрация растворенного водорода, при которой происходит образование β-гидрида [109]. С помощью легирования можно преодолеть проблему потери механической целостности в среде водорода, изменив Р-С-Т характеристики. При этом необходимо, чтобы полученные сплавы обладали той же ОЦК-структурой, что и чистый V. С этой целью изучали влияние различных легирующих элементов (Cr [110,111], Al [112], Ti [113], Nb [113], Mo [111] и Pd [112]) на растворение водорода в ванадий-содержащих сплавах, среди которых можно выделить систему V-Fe, обладающую пониженной растворимостью водорода и высоким коэффициентом диффузии в области температур 523-673К.

На сегодняшний день в направлении развития многокомпонентных беспалладиевых мембран достигнуты некоторые успехи. Например, сплав $Nb_{40}Ti_{18}Zr_{12}Ni_{25}Co_5$ имеет проницаемость $3,8 \times 10^{-8}$ моль $H^2 \cdot m^{-1} \cdot c^{-1} \cdot Pa^{-0.5}$, что превосходит традиционный сплав $Pd_{77}Ag_{23}$ ($1,6 \times 10^{-8}$ моль $H^2 \cdot m^{-1} \cdot c^{-1} \cdot Pa^{-0.5}$) [114]. Кроме непосредственно проницаемости и температуры эксплуатации для успешного применения мембран важны такие характеристики, как способность сопротивляться водородной коррозии, а также устойчивость к пассивации примесями (в основном - CO, H₂S, CO₂, CH₄).

Для применения ВЭС в качестве мембранных материалов большое значение имеет протяженность α-области, в которой сплав может претерпевать насыщение водородом без необратимых механических разрушений (водородного охрупчивания), проявляющихся в виде сплошных или локальных трещин, а также других дефектов. Существование протяженной α-области для сплава TiZrVNbHf описано в работе [102], По мере повышения температуры реакционной массы увеличивается содержание водорода и наблюдается переход из ОЦК-фазы (α-фаза) в гидридную фазу (искаженная ГЦК-решетка, β-фаза) при температуре чуть ниже 300 °С (Рисунок 13).

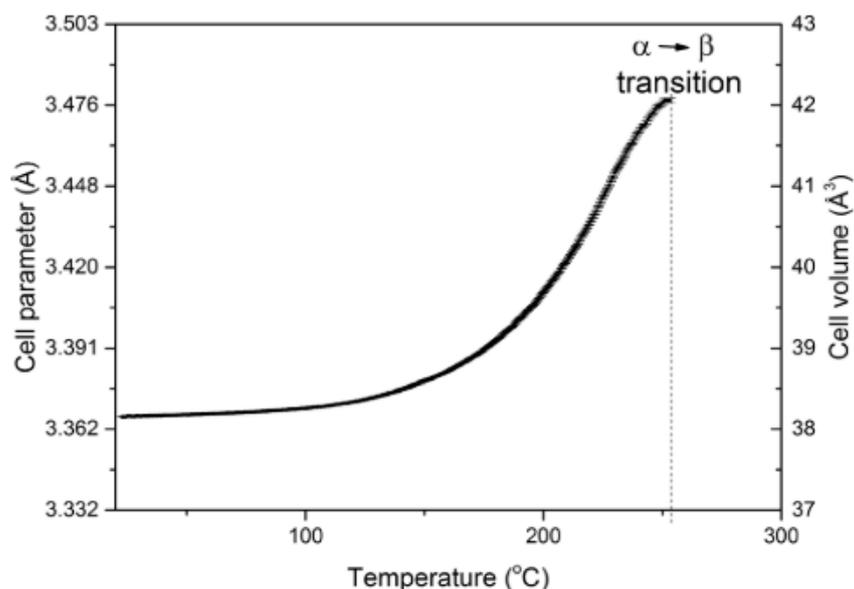


Рисунок 13. Температурная зависимость параметра ячейки сплава HfNbTiVZr при взаимодействии с водородом [102].

Реакция гидрирования начинается с образования ОЦК твердого раствора водорода, при этом происходит увеличение объема (до 10%) элементарной ячейки. При гидридообразовании происходит тетрагональное искажение кубической структуры, которое можно рассматривать как увеличение параметра элементарной ячейки в направлении оси «с». При этом симметрия фазы снижается с ОЦК ($Im\bar{3}m$) на объемноцентрированную тетрагональную (ОЦТ) $I4/mmm$ [102].

Для палладиевых сплавов проблема водородного охрупчивания решается повышенной температурой эксплуатации (выше критической), препятствующей переходу в β -фазу с образованием гидроксида. Применение такого подхода к адаптации ВЭС для мембранного применения требует накопления дополнительной информации о свойствах реальных систем в процессах выделения водорода, изучения температурных параметров α - β перехода, решения проблемы высокотемпературной активации сплавов.

2.2.6. Активация ВЭС

Одной из важнейших функциональных проблем ВЭС при взаимодействии с водородом является проблема активации сплавов, заключающаяся в невозможности реального протекания химической реакции в мягких условиях, несмотря на благоприятные термодинамические факторы. Причина данного явления – поверхностная пассивация сплавов, обусловленная образованием стабильных оксидов, нитридов и других высокостабильных соединений, препятствующих хемосорбции водорода. Существует два подхода к активации сплавов - вакуумирование при повышенной температуре и проведение активационного гидрирования при повышенных температуре и давлении.

В большинстве случаев процесс активации состоит из стадии гидрирования при нагревании с последующей дегазацией при повышенных температурах в условиях динамического вакуума [45,87,94,107]. В работе [94] изучали тройные, четырех- и пятикомпонентные составы в системе Ti–V–Zr–Nb–Hf, при этом большую часть полученных материалов активировали при 613-773 К в течение 3 ч в условиях динамического вакуума.

Влияние активации на температуру взаимодействия с водородом было подробно изучено в работе [59]. Исследования показали, что процесс активации, заключающийся в первоначальном гидрировании при 0,03 МПа H₂ и 1073К с последующей десорбцией в вакууме при 1123К снижает температуру поглощения водорода с 715 К для неактивного сплава до 300К, как показано на Рисунок 14 а. Более того, процесс активации также способствовал улучшению кинетики гидрирования (Рисунок 14 б). Как показали (Рисунок 15) исследования рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС), процесс активации вызывает восстановление оксидов на поверхности ВЭС, причем процесс протекает ступенчато: сначала происходит восстановление до субоксидов, а затем до субгидроксидов. Исследователи отметили, что для активации данного сплава необходимо образование субгидроксидов, служащих каналами диффузии атомов водорода.

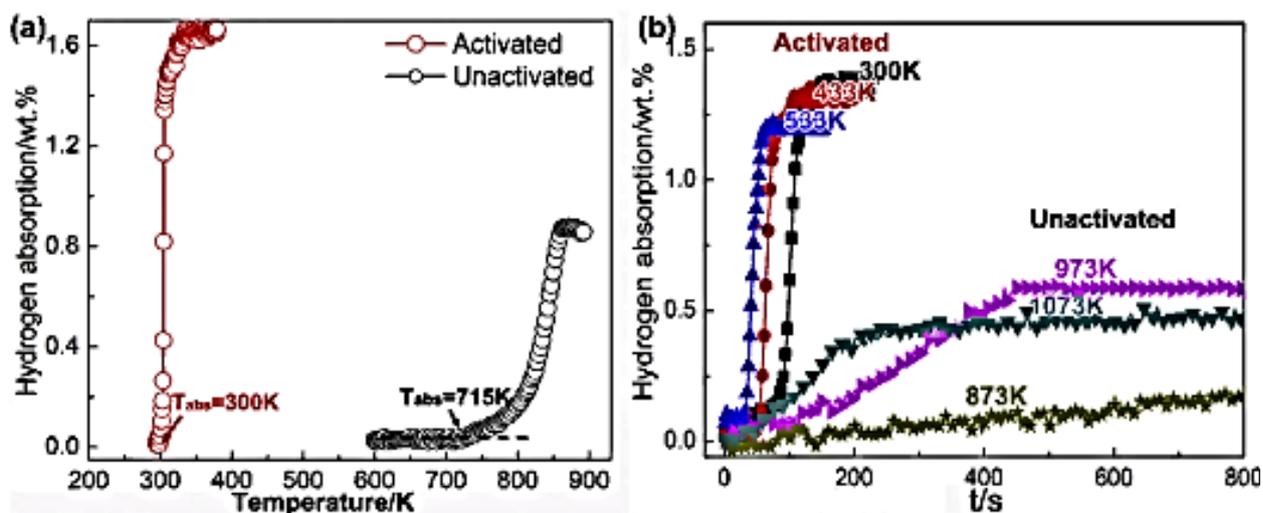


Рисунок 14. Поведение ВЭС TiZrNbTa при активации. а – температурная зависимость поглощения водорода (скорость нагрева 3 К/мин); б - кинетика поглощения водорода при P=2 бар [59].

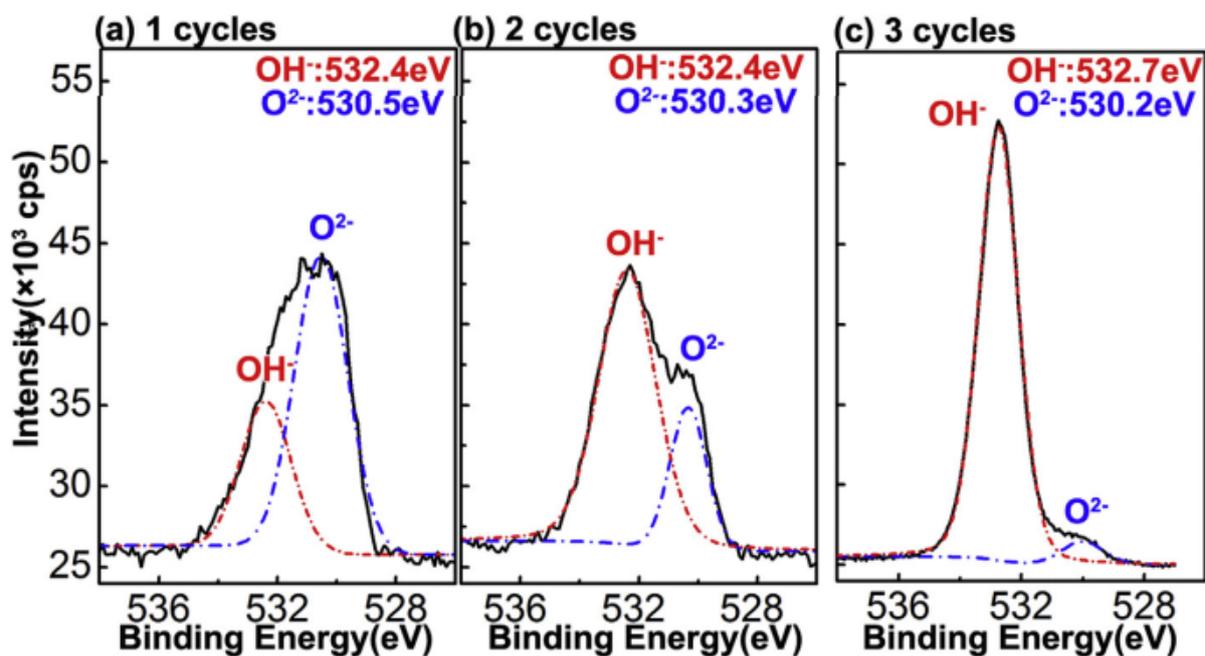


Рисунок 15. РФС спектры O_{1s} TiZrNbTa после различных циклов активации. (а) 1 цикл, (б) 2 цикла и (с) 3 цикла.

После проведения активации ВЭС с ОЦК-структурой демонстрируют хорошую кинетику гидрирования. Показано [94], что для сплавов системы Ti-V-Zr-Nb-Hf

поглощение водорода при комнатной температуре происходит в течение нескольких часов при давлении 4 МПа. Авторы выяснили, что присутствие атомов V является важным для быстрого гидрирования, недостаток V, в свою очередь, приводит к замедлению гидрирования и повышению температуры активации.

Влияние размера частиц (изучали частицы трех диапазонов размеров: до 0,5 от 0,5 до 2 и от 2 мм), температуры (от 373 до 673К) и давления гидрирования (1, 2 и 20 атм) на процесс активации сплава TiVZrHfNb рассмотрено в работе [115]. Это исследование показало, что параметры процесса активации зависят от размера частиц. Уменьшение размера частиц ускоряет кинетику абсорбции и сокращает инкубационный период, однако, отрицательно влияет на максимальную водородсорбционную емкость. Аналогичное поведение наблюдалось в работе [56], где после измельчения наблюдали снижение сорбционной емкости сплава TiZrNbMoV с 2,3 до 1,78% масс. H₂ после активации при 673 К, что также было связано с увеличением доли поверхностных атомов.

Скорость взаимодействия с водородом может быть достаточно высокой, что отмечается в [105], где сплав Ti–V–Nb поглощает водород менее чем за минуту, достигая соотношения Н/М=2 (3,1 % масс. H₂) при комнатной температуре. Сплав Ti_{0.30}V_{0.25}Zr_{0.1}Nb_{0.25}Ta_{0.10} также активно поглощает водород, достигая соотношения Н/М=2 (2,5% масс. H₂) в течение двух минут при 373 К и давлении 3,3 МПа [87].

Анализ кинетических кривых взаимодействия с водородом показывает, что сплав TiZrNbTa после активации посредством 3 циклов гидрирования/дегидрирования при 1073К демонстрирует высокую скорость поглощения водорода даже при комнатной температуре с коротким временем инкубации (150 сек). Обработка кинетических кривых по уравнению Авраами-Ерофеева показывает, что в данном случае взаимодействие с водородом может быть описано как процесс образования и роста зародышей [60].

Добавление в сплав элемента с высоким сродством к кислороду может улучшить параметры активации. Для TiVCr легирование церием может предотвращать окисление других компонентов на поверхности сплава и упрощать его активацию [116]. Эта работа предлагает новую идею для активации ОЦК-ВЭС для хранения водорода, но недостатком является то, что после взаимодействия с кислородом Се не вступает в реакцию гидрирования, что отрицательно влияет на гравиметрическую емкость. Выбор

подходящего количества легирующего элемента является основной задачей этого подхода, что можно решить с помощью методов теоретического моделирования.

2.2.7. Термодинамические параметры взаимодействия ВЭС с водородом

Термохимические параметры систем ВЭС – H₂ важны для понимания процесса поглощения водорода и для различных практических приложений. С инженерной точки зрения энтальпия поглощения водорода дает информацию о возможных градиентах температуры в используемом материале. Эти данные необходимы при проектировании систем хранения водорода и мембранных модулей, поскольку их эффективность сильно зависит от процессов теплопередачи.

Измерение изотерм давления-состав (P-C-T диаграммы) традиционно используется для получения общих представлений о взаимодействии в системе металл-водород. Однако немодифицированные ВЭС характеризуются неблагоприятным сочетанием высоких температур активации, низкого равновесного давления и неполного удаления водорода при дегидрировании. Большинство изотерм для ВЭС были измерены при высоких температурах [4,60,88,94,102,107]. На изотермах можно выделить область твердого раствора, плато с большим наклоном и значительным гистерезисом. Многие ВЭС образуют промежуточные гидридные фазы, которые не могут быть зарегистрированы в ходе экспериментов по построению изотерм из-за крайне низкого равновесного давления плато, которое ниже пределов аппаратного измерения.

Термодинамические параметры взаимодействия с водородом, т. е. изменения энтальпии ΔH и энтропии ΔS , обычно рассчитываются на основе уравнения Вант-Гоффа по значениям давления десорбции в двухфазной области при различных температурах. Например, для TiVZrNbHf, TiV_{0.5}ZrNbHf, TiVZrNb изотермы были измерены при трех температурах в диапазоне 562-614К [94,102]. Изменение энтальпии при поглощении водорода было оценено как -59-61,8 кДж/моль H₂ для TiVZrNbHf, -59,1 кДж/моль H₂ для TiV_{0.5}ZrNbHf и -67,6 кДж/моль H₂ для TiVZrNb.

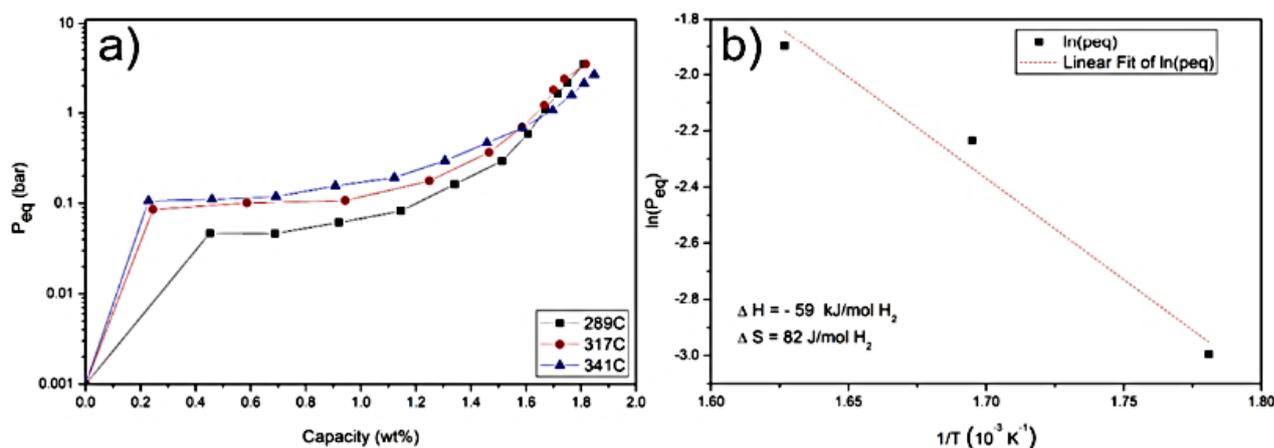


Рисунок 16. Изотермы давления от состава при поглощении водорода сплавом HfNbTiVZr при 562, 590 и 614 К (а) и график Вант–Гоффа с использованием давления плато на изотермах (b) [102].

В случае ВЭС рассчитанные по уравнению Вант-Гоффа термодинамические параметры могут существенно отклоняться от реальных характеристик, поскольку полученный численный результат сильно зависит от правильного определения границ фаз, которые меняются с температурой и от выбора средней точки плато. Кроме того, полученные значения изменения энтальпии справедливы только для заданной (часто не очень широкой) области концентраций водорода выше 1 Н/М, и не дают представления о процессе гидрирования в целом. Одним из возможных решений является использование калориметрии, позволяющей получать прямые экспериментальные данные обо всех последовательных стадиях абсорбции водорода. Это особенно важно в случае, когда на изотермах отсутствуют четкие границы фазовых областей.

2.3. Заключение по обзору литературы

На основании проведенного обзора литературы можно утверждать, что водородсорбционные свойства металлов и сплавов определяются не только фазовым и химическим составом, но и микроструктурой и состоянием поверхности, зависящими от способа синтеза и параметров активации.

Высокоэнтропийные сплавы активно исследуются на протяжении последних 20 лет, за которые опубликовано несколько десятков тысяч статей об их механических, магнитных, электрических, термических и водородсорбционных свойствах. Рассмотрены два основных типа сплавов: неупорядоченные твердые растворы с ОЦК-структурой и многокомпонентные интерметаллические соединения со структурой фаз Лавеса.

Среди ВЭС наибольший интерес представляют соединения, состоящие из металлов IV и V группы с ОЦК-структурой. Они обладают высокими водородсорбционной емкостью и водородопроницаемостью, а также химической и термической стабильностью. В литературном обзоре проанализированы наиболее значимые публикации об основных закономерностях образования ВЭС с ОЦК структурой и их взаимодействия с водородом. Рассмотрены основные методы получения ВЭС, особенности их структуры, водородсорбционные свойства сплавов. Следует отметить, что авторы подавляющего большинства исследований не уделяют должного внимания влиянию методов получения на водородсорбционные свойства сплавов, а также способам снижения температуры активации сплавов. Распространенный подход – поверхностная модификация, применяемая для интерметаллических соединений с целью улучшения кинетических параметров гидридообразования, для ВЭС практически не применяется. Малоизученными остаются процессы, происходящие при взаимодействии ВЭС с водородом на разных стадиях реакции, в особенности их термодинамические характеристики. Эта проблема связана с тем, что основная часть исследователей получает термодинамические данные косвенными методами расчета, что не дает достоверную информацию о стабильности водородных соединений ВЭС в широком концентрационном диапазоне.

Таким образом, для получения информации о влиянии методов получения на протекание процессов гидридообразования требуется всестороннее исследование с использованием комплекса физико-химических методов. Целесообразным является

проведение волюмометрических испытаний с одновременной фиксацией тепловыделения, а также проведение рентгенофазового анализа продуктов взаимодействия с водородом на разных стадиях протекания процесса гидрирования.

3. Экспериментальная часть

3.1. Используемые реагенты

Металлы для электродуговой плавки

Для получения слитков методом электродуговой плавки использовали прутки следующих металлов: Zr (99,5%), Ti (99,4%), V (99,5%), Nb (99,4%), Ta (99,5%) и Hf (99,5%).

Металлы для механохимического синтеза

Для получения сплавов методом механохимического синтеза использовали порошки следующих металлов: Zr (99,5%), Ti (99,5%), V (99,7%), Nb (99,95%), Ta (99,95%) компании Sigma-Aldrich.

Материалы для гидридно-кальциевого синтеза ВЭС

Для получения ВЭС методом гидридно-кальциевого синтеза использовали следующие реагенты: TiO₂ (95%), ZrO₂ (99,5%), HfO₂ (99,6%), Nb₂O₅ (99,5%), Ta₂O₅ (99,8%), а также CaH₂ (96%) и HCl (х.ч.).

Газы для проведения сорбционных испытаний

Для проведения сорбционных испытаний использовали следующие газы: водород (марка А, чистота 99,9999%); гелий (марка А, чистота 99,999%).

3.2. Приготовление сплавов

Электродуговая плавка

Образцы многокомпонентных сплавов системы Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf получали путем сплавления шихты из исходных металлов в электродуговой печи с вольфрамовым нерасходуемым электродом на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере очищенного аргона (1–1,2 атм) с титановым геттером. Для достижения гомогенности полученные слитки переплавляли 10 раз.

Электронно-лучевая плавка с капельной экстракцией расплава

Быстро закалённые волокна были изготовлены в вакуумной установке с электронно-лучевой плавкой материала заготовки [117]. Принципиальная схема установки представлена на Рисунке 17.

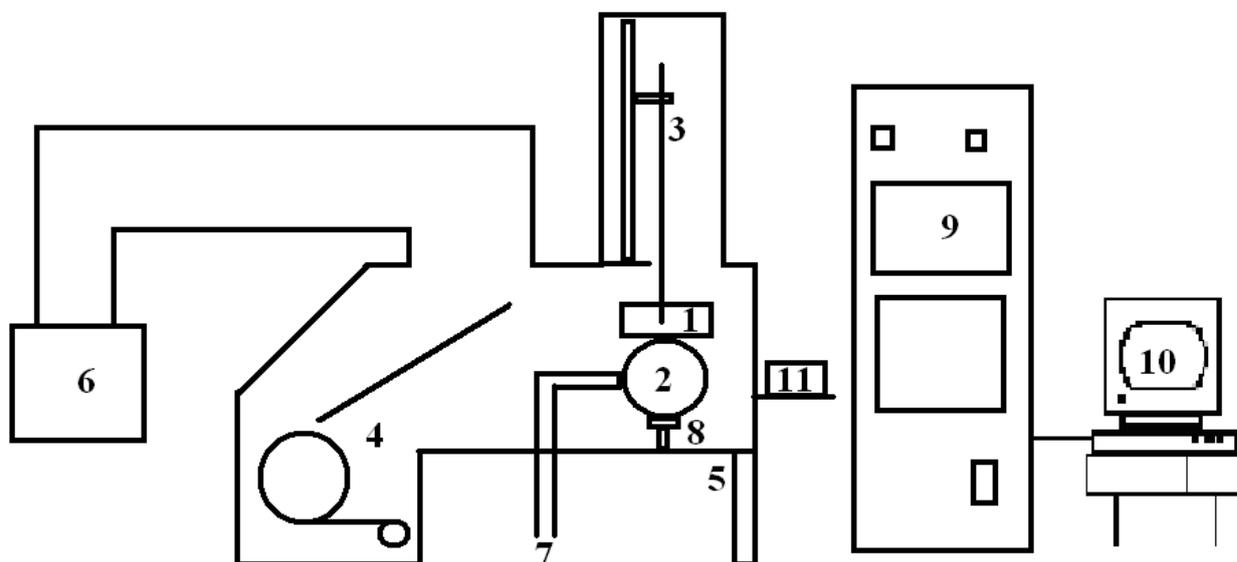


Рисунок 17. Блок-схема установки для получения металлических волокон методом ЭЛП-КЭР. 1. Нагреватель с силовой системой и системой контроля и управления; 2. Шпиндель с приводом; 3. Узел подачи - с приводом и КИПиА; 4. Сборник волокна. 5. Корпус установки; 6. Вакуумная система; 7. Система охлаждения; 8. Устройство очистки диска; 9. Шкаф электроавтоматики; 10. Компьютер; 11. Выносной пульт.

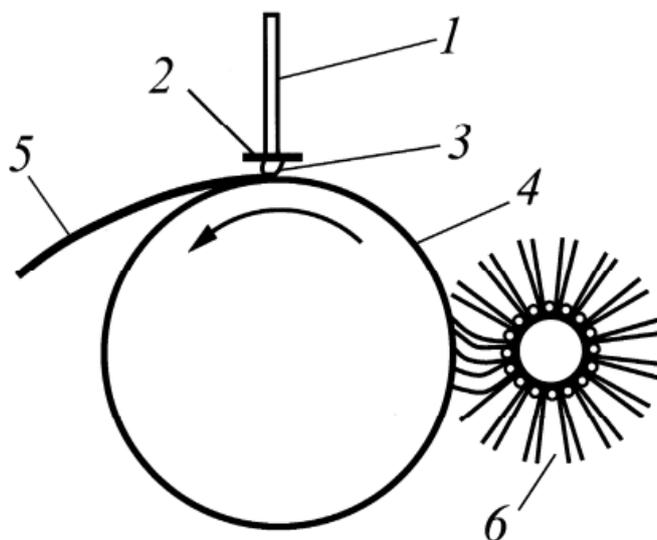


Рисунок 18. Схема получения металлических волокон методом электронно-лучевой плавки с капельной экстракцией расплава. 1 – пруток исходного сплава; 2 – нагреватель; 3 – капля расплава; 4 – барабан, вращающийся с высокой скоростью; 5 – волокно; 6 – система очистки барабана

Метод ЭЛП-КЭР основан на образовании капель расплава в нижней части вертикально расположенного металлического стержня, контактирующих с вершиной рабочей кромки вращающегося охлаждаемого теплоприемника. Процесс получения металлических волокон происходит в вакууме для предотвращения окисления расплава. В качестве рабочих заготовок используются стержни диаметром 4-16 мм, изготовленные из металлических слитков, предварительно полученных методом дуговой плавки с последующим приданием нужных размеров при помощи электроэрозионной обработки. В зависимости от диаметра получаемого волокна, скорость подачи прутка составляет от 6 до 20 мм/мин.

Теплоприемник представляет собой равнобедренный треугольник с острозаточенными кромками, изготовленный из материалов с высокой теплопроводностью (медь или ее сплавы). Особое значение для исключения приваривания металлического расплава при кристаллизации к кромке теплоприемника имеет подготовка рабочей поверхности по чистоте обработки $R_z=0,4$, а также применение в составе установки узла очистки рабочей кромки теплоприемника.

Поскольку поглотитель тепла вращается, затвердевший материал извлекается из расплава в виде тонкого волокна и отделяется от кончика рабочей кромки под действием центробежных сил. Для обеспечения стабильных условий получения дискретных волокон количество расплава, подаваемого в зону затвердевания (m_p), и количество отводимого материала в виде волокна, затвердевшего на рабочей кромке диска-кристаллизатора (m_v) за единицу времени, согласуют между собой и с потоком тепла, излучаемого нагревателем, исходя из соотношения $m_p < m_v$.

Механохимический синтез

Синтез порошков ВЭС осуществлялся посредством механоактивационной обработки смеси чистых порошков металлов в водоохлаждаемой шаровой планетарной мельнице АГО-2С. Схема рабочей части мельницы АГО-2С приведена на Рисунке 19. Загрузка порошков в механореакторы (стаканы) проводилась в атмосфере аргона в перчаточном боксе «МВгаун». Механообработку смеси порошков осуществляли в атмосфере аргона при скорости вращения водила 840 об/мин. Во время проведения механохимического синтеза стаканы охлаждали проточной холодной водой для предотвращения перегрева реакционной смеси. В качестве механореакторов использовали металлические барабаны из стали 40Х13. В качестве размольных тел – стальные шары диаметром 4 мм. Соотношение масс закладываемых в барабан шаров и порошка составляло 10:1. Длительность механоактивационной обработки составляла 120 минут.

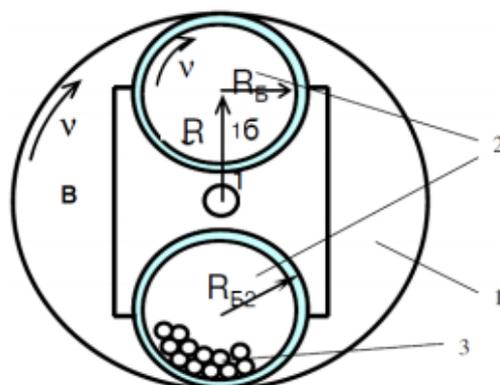


Рисунок 19. Схема рабочей части шаровой планетарной мельницы АГО-2С. 1 – водило, 2 – барабаны (стаканы), 3 – шары и порошок.

Гидридно-кальциевый синтез

Как отмечалось ранее (Рисунок 8), наиболее распространенным методом синтеза ВЭС, рассматриваемых в качестве гидридообразующих сплавов, является дуговая плавка. При этом полученные материалы представляют собой слитки, которые, в силу высокой прочности и твердости, трудно поддаются механической обработке и измельчению.

С точки зрения создания пористых структур или использования материала в виде порошков, перспективным методом получения ВЭС является гидридно-кальциевый синтез, обеспечивающий высокую удельную площадь поверхности и высокую скорость абсорбции/десорбции водорода получаемыми материалами. Преимуществами данного метода является возможность использования доступного оксидного сырья и отсутствие дендритной ликвации в полученных материалах.

Для получения ВЭС методом гидридно-кальциевого синтеза использовали смесь порошков высших оксидов металлов и гидрида кальция. Шихту перемешивали на воздухе в течение 40 мин до получения однородного состояния (CaH_2 предварительно измельчали в мелкий порошок). Приготовленную смесь загружали в стальную капсулу, прессовали с помощью гидравлического пресса под давлением 56,1 МПа и затем помещали в емкость диаметром 110 мм, изготовленную из жаропрочной хромоникелевой стали. Контейнер герметично закрывали, дегазировали до остаточного давления $\sim 10^{-2}$ Торр, а затем заполняли аргоном при давлении 1,2 атм.

Процедуру восстановления проводили в шахтной печи сопротивления при температуре 1473 К в течение 6 часов. Скорость нагрева составляла 10-15 К/мин. Для удаления частиц оксида кальция и непрореагировавшего кальция была применена гидрометаллургическая обработка: продукты реакции (частицы сплава + CaO + Ca) измельчали и загружали в емкость с водой. После завершения процесса гашения добавляли соляную кислоту для достижения $\text{pH} = 2-3$. После этого продукт промывали водой до $\text{pH} = 7$. Затем порошок высушивали в вакуумной печи при температуре 333К. Перед исследованием структуры и гидрированием сплав подвергали отжигу в вакууме $< 5 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст. при температуре 1073К в течение 30 минут для полного разложения гидридов, образующихся в восстановительной среде в процессе синтеза.

3.3. Поверхностная модификация сплавов

Нанесение палладиевого покрытия проводили с помощью лабораторной установки SPI Module, SPI®, США. Источником палладия служила металлическая пластина (Pd 99,99%) диаметром 60 мм и толщиной 0,5 мм. После загрузки образца камеру вакуумировали до давления 0,01 Па. Напыление палладия проводили в атмосфере Ar (99,99%) на расстоянии 5 см от мишени при силе тока $I = 30$ мА и напряжении $U = 1$ кВ. Время нанесения составляло 60 с промежуточным переворотом волокон для обеспечения полноты покрытия поверхности.

3.4. Рентгеновский дифракционный анализ

Рентгеновский дифракционный анализ проводили на дифрактометрах ДРОН-4 и Thermo ARL X'TRA (сцинтилляционный детектор, излучение $\text{CuK}\alpha$, съемка по схеме Брэгга-Брентано). Обработка полученных дифрактограмм осуществлялась с использованием набора программ: программа начальной обработки рентгеновского спектра OUTSET; программа качественного фазового анализа PHAN; программа количественного фазового анализа PHAN%. [118]. Этот метод основан на упрощенном методе Ритвельда. Содержание аморфной фазы оценивали с использованием кинематического стандартного метода по отожженному порошку никеля в качестве контрольного образца. Фазовый состав определяли с точностью 5% [119]. Погрешность в оценке размера кристаллитов и среднеквадратичной микродеформации составила ± 5 нм и $\pm 0,005\%$ соответственно.

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

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

3.5. Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Изучение морфологии материалов проводилось на сканирующих электронных микроскопах (СЭМ) высокого разрешения TESCAN Vega3 XM, Tescan Solaris и TESCAN Amber (TESCAN ORSAY HOLDING, Брно, Чехия). Количественный элементный анализ был проведен с использованием энергодисперсионного микроанализатора Oxford Instruments INCA x-act (Oxford Instruments, High Wycombe, Великобритания). Количественное содержание элементов было подтверждено методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии при анализе средней концентрации элементов сплава на участке слитка размером 500x500 мкм.

Для анализа частиц металлического порошка проводили смешивание с проводящим полимером и прессовали под давлением при нагревании. Шлифовка и полировка полученной компактной заготовки проводилась на оборудовании Struers. Анализ распределения элементов для частиц металлического порошка проводили по 10 точкам.

Для анализа тонкослойного Pd покрытия на поверхность образца был нанесен защитный слой Pt при помощи системы осаждения из газовой фазы (GIS-system), встроенной в сканирующий электронный микроскоп Tescan Solaris с сфокусированным ионным пучком (FIB-SEM). Использовались следующие параметры: режим ионного осаждения, ток пучка 150 пА, энергия пучка 30 кВ, размеры зоны осаждения: толщина 2 мкм, ширина 2 мкм и длина 10 мкм. Поперечное сечение материала было протравлено ионным пучком Ga⁺ при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе 2,5 нА с последующей полировкой при 30 кВ и 250 пА.

3.6. Просвечивающая электронная микроскопия

Исследования сплавов, полученных методами механохимического синтеза и дуговой плавки, проводили с использованием просвечивающего электронного

микроскопа Philips CM 12, работающего при напряжении 120 кВ и оснащенного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (разрешение $\sim 0,1$ кэВ). Образцы для ПЭМ-анализа были получены из суспензии порошка в этаноле с последующим осаждением на металлическую сетку.

Исследование материалов, полученных методом гидридно-кальциевого синтеза, проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100 Plus с приставкой JEOL EX-24261M1G5T для элементного анализа при ускоряющем напряжении 200 кВ в светлом поле. Ламели были вырезаны из частиц порошка с использованием сфокусированных ионных пучков (FIB) и наноманипуляторов Helios G4 CX (Thermo Fisher Scientific inc., Уолтем, Массачусетс, США).

3.7. Анализ распределения частиц по размеру

Распределение частиц по размеру (общее количество и объемная доля частиц заданного размера) характеризовали с помощью лазерного анализатора Analysette 22 NanoТес.

3.8. Времяпролетная масс-спектрометрия вторичных ионов

Для анализа палладиевого покрытия применялась времяпролетная масс-спектрометрия вторичных ионов (TOF-SIMS) в сочетании с описанным выше методом FIB-SEM. Метод основан на поэтапном извлечении ионов с поверхности образца путем травления с помощью сфокусированного ионного пучка. Это позволяет получать трехмерное распределения ионов с учетом однородного послойного травления. В этом исследовании TOF-SIMS измерения проводили со следующими параметрами: напряжение ионного пучка 30 кВ, ток ионного пучка 250 нА (для получения мягкого травления с небольшой глубиной проникновения), положительная полярность ионов, время выдержки 20 мкс, разрешение 1024×1024 пикселей и поле обзора 20 мкм.

3.9. Механические испытания

Механические свойства при сжатии и растяжении исследовали при комнатной температуре с использованием испытательной машины Zwick/Roell Z020 со скоростью деформации $5 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹. Размеры образцов для сжатия составляли 4 мм в длину и 2x2 мм в

прямоугольном сечении. Образцы для растяжения представляли собой волокна диаметром около 100 мкм. Механические свойства были определены с точностью до 3%.

3.10. Термический анализ

Исследование теплоемкости проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix в диапазоне температур до 573 К со скоростью нагрева 10 К/мин. Масса образцов составляла 10-15 мг. Теплоемкость определяли с точностью $\pm 0,005$ Дж/(г К).

Анализ теплопроводности проводили с помощью анализатора Netzsch LFA 447 NanoFlash с точностью $\pm 0,03$ мм²/с в диапазоне температур до 573 К. в соответствии с требованиями ASTM E1461. Точность измерений составила $\pm 0,2$ Вт/(м² К).

3.11. Исследование взаимодействия ВЭС с водородом

Активирующая обработка ВЭС

Для оценки водородсорбционных свойств сплавов, полученных различными методами, были проведены волюмометрические измерения при температурах от 293 до 703К и давлениях до 60 атм. Для проведения первого гидрирования образцы, приготовленные методом дуговой плавки, были измельчены в прессе.

Поскольку все исходные сплавы не вступали в реакцию с водородом без предварительной активации, они были подвергнуты процедуре активации, заключающейся в нагреве до определенной температуры (конкретные значения температуры активации приведены в Таблице 12) в вакууме и выдержке в течении нескольких часов с последующей подачей водорода при той же температуре.

Для определения температуры активации реактор заполняли водородом под давлением 40 бар при комнатной температуре, после чего образцы подвергали поэтапному нагреву до достижения температуры, при которой фиксировали начало гидрирования.

Микрокалориметрия Тиана-Кальве

Установка для калориметрического исследования взаимодействия ВЭС с водородом включает в себя дифференциальный теплопроводящий калориметр ДАК-1-1А и систему для дозированной подачи водорода в калориметрическую ячейку (Рисунок 20).

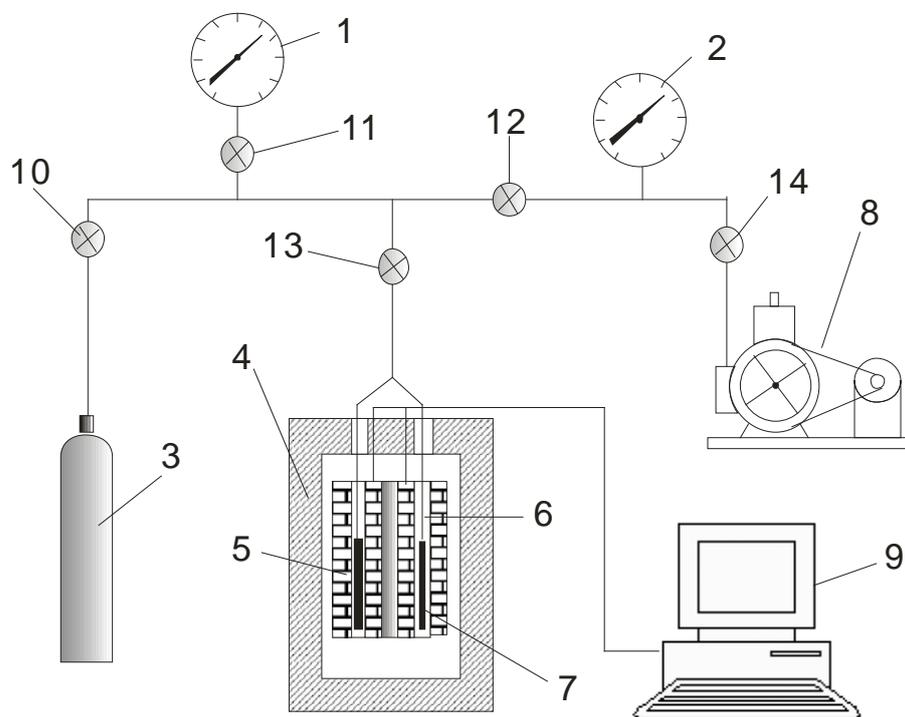


Рисунок 20. Схема установки для калориметрических измерений: 1 — манометр, 2 — вакуумметр, 3 — аккумулятор, 4 — металлическая оболочка, 5 — термоэлектрические батареи, 6 — калориметрическая камера, 7 — ячейки, 8 — насос и вакуумная система, 9 — система регистрации, 10-13 — вентили, 14 — стеклянный кран.

В качестве источника газа (3) использован металлогидридный аккумулятор водорода, заполненный сплавом на основе LaNi_5 . Аккумулятор насыщается водородом при комнатной температуре из газового баллона, а при нагреве в печи сопротивления или на водяной бане выделяет водород чистотой 99.9999% под давлением до 60 атм.

Вакуумная система (8), предназначенная для дегазации исследуемого образца и всей газовой системы вплоть до $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст., состоит из насоса, стеклянной ловушки и трехходового стеклянного крана.

Давление водорода измеряют в интервале 0.1-5 МПа образцовым манометром МО мод.11202 с верхним пределом измерения 6 МПа, класс точности 0.4 (1); ниже 0.1 МПа — образцовым вакуумметром ВО мод. 11204 (2), класс точности 0.4.

Калориметр ДАК-1-1А (4-6) позволяет проводить исследования при температурах 308-493 К. Точность поддержания температуры ± 0.2 К. Водородсорбционные эксперименты при температуре выше 493К проводили без использования калориметрической части системы.

Сигнал с термопар, регистрируемый измерительным блоком калориметра, усиливается, с помощью АЦП (аналого-цифровой платы) оцифровывается и представляется в виде кривых тепловыделения — зависимостей тепловой мощности от времени.

Интегрированный сигнал с термоэлементов калориметра, вычисляемый как площадь под кривой тепловыделения, пропорционален тепловому эффекту реакции для каждой порции введенного в систему газа:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} W \cdot dt \quad (18)$$

где Q — количество теплоты, выделившееся за промежуток времени от t_1 (начало опыта) до t_2 (конец опыта), W — тепловая мощность, выделившаяся в калориметрической камере в момент времени t .

Количество теплоты, выделившееся при абсорбции известного количества водорода, соответствует дифференциальной энтальпии абсорбции водорода для данного интервала концентраций водорода в кристаллической фазе.

Значение полной энтальпии гидрирования можно получить либо непосредственным гидрированием до конечного состава, либо суммированием величин, полученных при частичном гидрировании.

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

$$PV = nRT \quad (19)$$

а для давлений $P > 0,1$ МПа — уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) \cdot (V - nb) = nRT \quad (20)$$

где, в отличие от уравнения Менделеева-Клайперона, учитываются реальные размеры молекул (коэффициент **b**) и взаимодействие между молекулами (коэффициент **a**). Вклад константы **a** невелик, и в диапазоне давлений до 5-6 МПа им можно пренебречь.

Результаты эксперимента — значения равновесного давления водорода после поглощения или выделения каждой порции газа и отвечающие им рассчитанные величины Δp — представляются в виде таблицы и графика.

Для реакций гидрирования ВЭС изотермы строятся в координатах «P — H/M», где H/M — это количество атомов водорода в образце на один атом металла.

Дифференциальные мольные энтальпии растворения водорода в сплаве (ΔH_{dif}) определяют по тепловому эффекту при поглощении соответствующей порции водорода и рассчитывают по уравнению:

$$\Delta H_i = \frac{S_i A}{\Delta n_i} \quad (21)$$

где S_i — площадь под кривой тепловыделения (телопоглощения), усл. ед, A — коэффициент, определяемый из электрической калибровки для каждой температуры, Дж/усл. ед., Δn_i — количество молей поглощенного (выделившегося) в данной порции водорода.

Площадь между кривыми тепловыделения и нулевой линией прибора определяют в графическом режиме программы температурной регистрации (Рисунок 21).

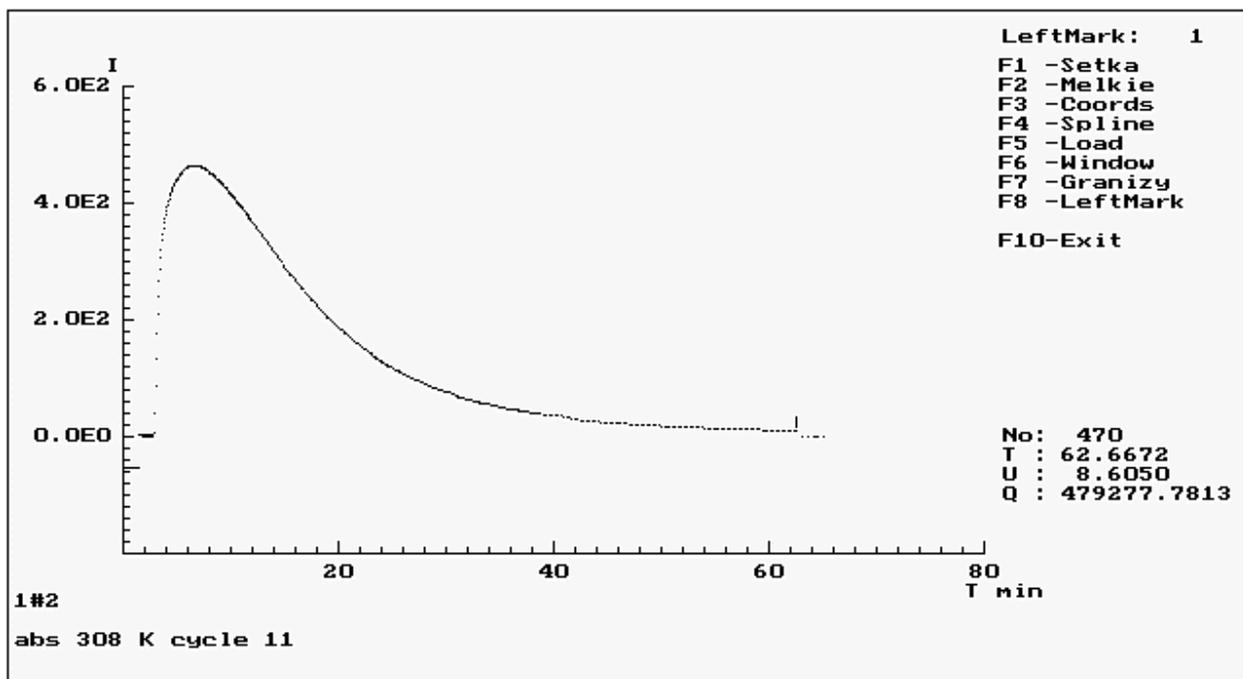


Рисунок 21. Кривая тепловыделения при поглощении порции водорода сплавом.

Для каждой температуры проводилась контрольная калибровка с помощью встроенного в калориметр нагревателя с известной мощностью. По закону Джоуля при пропускании электрического тока через нагреватель выделяется тепло:

$$Q = U \cdot I \cdot t \quad (22)$$

Одновременно включали нагрев и секундомер, регистрирующий время пропускания тока. Ток и напряжение на нагревателе измеряли вольтметром с использованием образцовой катушки сопротивления (10 Ом).

Калибровочный коэффициент A представляет собой количество теплоты на условную единицу площади под кривой тепловыделения:

$$A = \frac{Q}{S_k} = \frac{U \cdot I \cdot t}{S_k} \quad (23)$$

где S_k — площадь под калибровочной кривой.

4. Результаты и их обсуждение

4.1. Оценка возможности образования сплавов

Способность образовывать однофазные твердые растворы была основным критерием при выборе составов сплавов в данной работе. В качестве компонентов сплава рассматривались гидридообразующие переходные металлы 4-й и 5-й групп периодической таблицы Менделеева. Сходная ОЦК-структура ванадия, ниобия и тантала при нормальных условиях, а также высокотемпературных модификаций титана, циркония и гафния являются дополнительным фактором, способствующим образованию твердых растворов в сплавах [120].

Теоретические расчеты и определение энтальпии смешения компонентов сплава системы Ti-V-Zr-Nb-Ta-Nf были выполнены с использованием модели Миедемы [50]. Эта полуэмпирическая модель учитывает электроотрицательность, размер атомов и электронную плотность металлов для оценки взаимодействия пар атомов в первой координационной сфере, предполагая случайное распределение всех компонентов [47,49].

Прямые данные об энтальпиях образования многокомпонентных сплавов практически отсутствуют, между тем они могут быть рассчитаны как сумма всех значений парных взаимодействий. Получение правильных значений параметра Ω_{ij} является основной проблемой в случае возможного образования структур различных типов и интерметаллических соединений. В отличие от обычных бинарных твердых растворов, где для определения энтальпии смешения ΔH_{mix} достаточно одного параметра Ω_{12} , для многокомпонентных систем требуется набор значений Ω_{ij} . Эти значения потенциально различаются по знаку, что может привести к их частичной компенсации и небольшой результирующей сумме. Наличие резко отрицательных слагаемых указывает на предпочтительное взаимодействие компонентов сплава друг с другом. Как следствие, становится возможным упорядочение и даже образование интерметаллических соединений.

Вероятность образования однофазных твердых растворов оценивали на основе термодинамических параметров взаимодействия металлов в системе. Согласно работе [51], главными критериями являются изменение энтальпии при образовании сплава

(энтальпии смешения ΔH_{mix}), а также относительная разница в атомных радиусах компонентов. Чем меньше по абсолютной величине эти значения, тем более вероятно образование в системе идеального однофазного твердого раствора

Для оценки возможности формирования однофазных структур были вычислены отдельные слагаемые суммы (Ω_{ij} , уравнение 14) и энтальпии смешения ΔH_{mix} , для выбранной многокомпонентной системы. Величины Ω_{ij} для бинарных систем находили с использованием уточненных значений параметров модели Миедемы [50]. Основное уравнение модели Миедемы имеет вид

$$\Delta H_f^0 = \Phi R \{ -(\Delta\Phi)^2 + Q[\Delta(n_{ws}^{1/3})]^2 - R \} \quad (24)$$

где ΔH_f^0 – стандартная энтальпия образования сплава, $\Delta\Phi$ – разность электроотрицательности для компонентов i и j ; n_{ws} – разность электронной плотности на границах ячеек Вигнера-Зейтца для компонентов i и j ; параметр $\Phi = f(x)g$ учитывает разницу атомных объемов компонентов по соотношениям:

$$f(x) = x_i^S \cdot x_j^S \quad (25)$$

$$g = \frac{2 \left(x_i \cdot V_i^{2/3} + x_j \cdot V_j^{2/3} \right)}{[n_{ws}(i)]^{-1/3} + [n_{ws}(j)]^{-1/3}} \quad (26)$$

$$x_i^S = \frac{x_i \cdot V_i^{2/3}}{x_i \cdot V_i^{2/3} + x_j \cdot V_j^{2/3}} \quad (27)$$

$$x_j^S = \frac{x_j \cdot V_j^{2/3}}{x_i \cdot V_i^{2/3} + x_j \cdot V_j^{2/3}} \quad (28)$$

где x_i и x_j – атомные доли компонентов i и j , V_i и V_j – их атомные объемы.

Параметр $Q=9,4$ для всех переходных металлов, параметр $R_{\text{переходн. мет}}=0$; $R_{\text{переходн. мет}}=14,2$, кроме алюминия и циркония, для которых, при рассмотрении их, как компонента j , $R_{\text{Al}}=1,9$ и $P_{\text{Zr}}=P_{\text{Al}}=12,3$ [50].

Следует отметить, что изложенный метод расчета ΔH_{mix} и ΔH_{ij} носит оценочный характер, поскольку не учитывает возможные тройные и более сложные взаимодействия, а также остается в рамках представлений модели регулярных растворов. Благодаря данному методу можно получить качественное представление о вероятности формирования ближнего порядка в сплавах.

Шестикомпонентная система Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf

Изложенный метод расчета был использован для вычислений величин ΔH_{ij} и суммарной величины ΔH_{mix} в шестикомпонентной системе Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf. В Таблице 5 представлены исходные величины для вычислений.

Таблица 5. Параметры для расчета энтальпии образования бинарных сплавов согласно модели Миедемы [50].

	Ti	Zr	V	Nb	Hf	Ta
$\Delta\Phi$	3,80	3,45	4,25	4,05	3,60	3,60
$(n_{ws})^{1/3}$	1,52	1,41	1,64	1,64	1,45	1,63
$(V_i)^{2/3}$	4,82	5,81	4,12	4,89	5,65	4,89

Для вычисления Ω_{ij} использовали средние величины, которые, как отмечено в работах [51,121], соответствуют, $4\Delta H_{ij}^{AB}$. Полученные значения ΔH_{ij} и Ω_{ij} для соответствующих бинарных подсистем приведены на Рисунке 22 и в Таблице 6. На представленных графиках можно выделить три типа бинарных взаимодействий: положительные отклонения (системы Nb-Hf, Nb-Zr, Ta-Hf, Ta-Zr, Nb-Ti), отрицательные отклонения (V-Zr, V-Hf, V-Nb, V-Ti, V-Ta) и почти идеальное смешение при $\Delta H_{ij} \approx 0$ (Zr-Ti, Zr-Ta, Ti-Nb, Ti-Hf, Ti-Ta). Максимальные абсолютные значения ΔH_{ij} не превышают 4 кДж/моль.

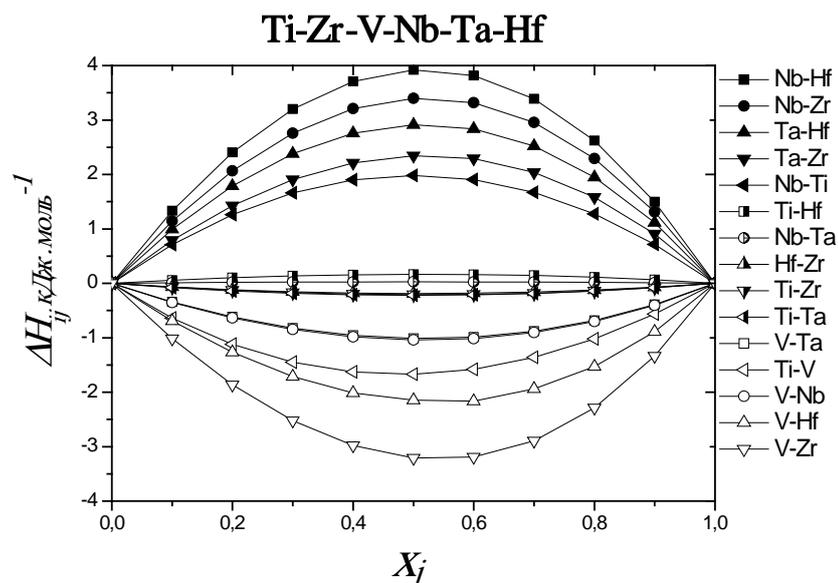


Рисунок 22. Парные энтальпии смешения в системе Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf

Таблица 6. Параметры бинарных взаимодействий в системе Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf

Система	Ti-Zr	Ti-V	Ti-Nb	Ti-Hf	Ti-Ta
Ω_{ij}	- 0.83	- 6.69	+ 7.92	+ 0.67	- 0.88
Система	V-Zr	Nb-Zr	Hf-Zr	Ta-Zr	V-Nb
Ω_{ij}	- 12.94	+13.62	-0.7516	+9.397	- 4.174
Система	V-Hf	V-Ta	Nb-Ta	Nb-Hf	Ta-Hf
Ω_{ij}	- 8.718	- 4.063	+0.1067	+15.70	+11.68

Для оценки возможности образования однофазных твердых растворов оценивали такие параметры, как энтальпии смешения, разность атомных размеров и электроотрицательностей, а также концентрацию валентных электронов. Расчетные данные для 6 выбранных сплавов представлены в Таблице 7. Учитывая значительный вклад энтропийного фактора для рассматриваемых многокомпонентных сплавов, рассчитанные значения ΔH_{mix} можно оценить как благоприятные для образования стабильных однофазных твердых растворов.

Таблица 7. 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

*Для расчета взяты следующие атомные радиусы элементов (Å): Ti – 1,46, Zr – 1,60, V – 1,32; Hf – 1,58 Å; Nb – 1,43 и Ta – 1,43 [122].

4.2. Получение сплавов методом дуговой плавки

Высокоэнтропийные сплавы, полученные методом дуговой плавки, представляют собой металлические слитки овальной формы размером 4-8 см и толщиной до 1 см. СЭМ-изображения среза образцов ВЭС 1 и ВЭС 3 (Рисунок 23 а и в), и данные EDX-картирования (Рисунок 24) подтверждают наличие неоднородности химического состава вследствие дендритной ликвации, что является распространенным явлением, наблюдающимся при кристаллизации расплавов, содержащих элементы с сильно различающейся температурой плавления. Сплав ВЭС 3 (Рисунок 23 в) является однородным, что не наблюдается для ВЭС 4, где можно отметить отдельные включения второй фазы (Рисунок 23, г).

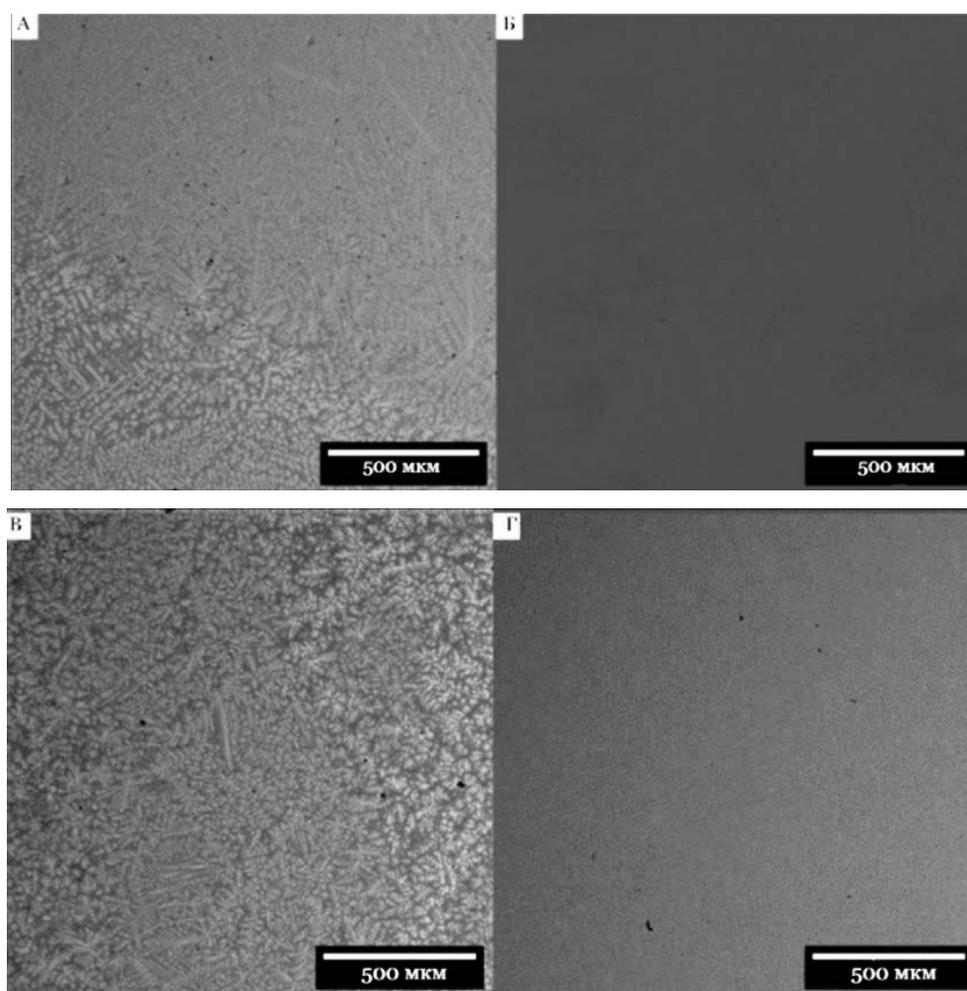


Рисунок 23. СЭМ-изображения сплавов, полученных методом дуговой плавки ВЭС 1 (а); ВЭС 2 (б); ВЭС 3 (в); ВЭС 4 (г).

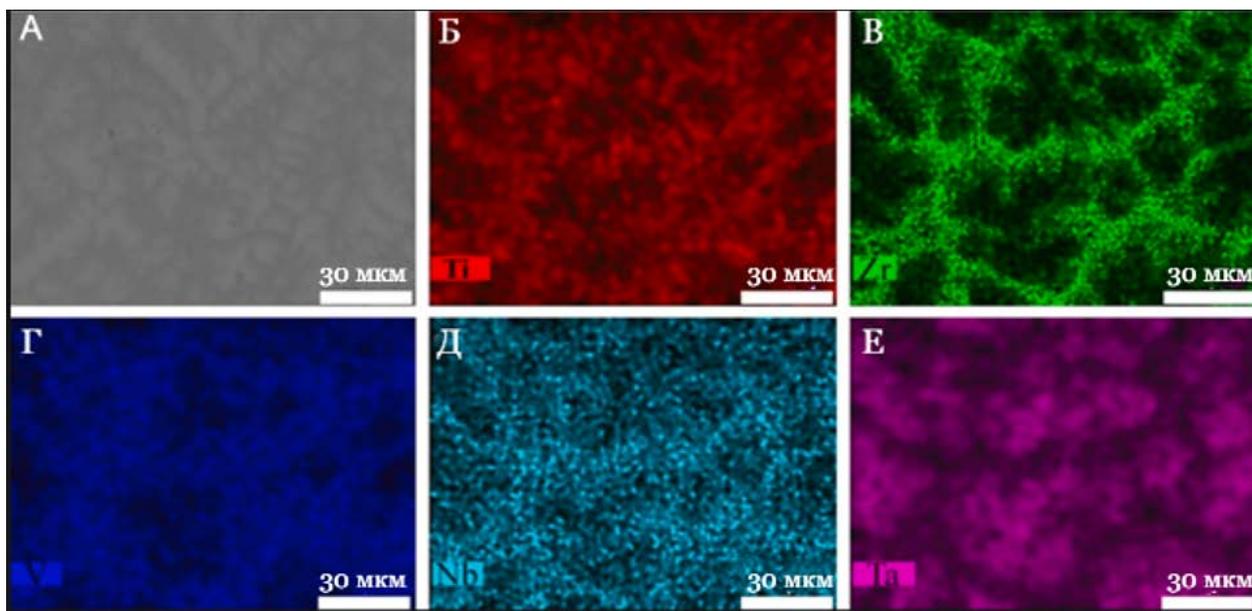
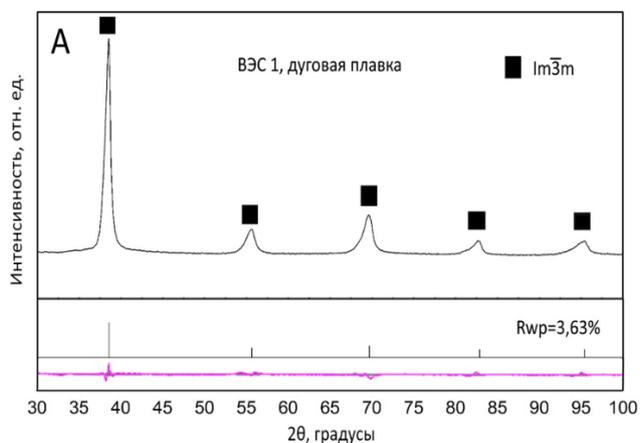


Рисунок 24. СЭМ-изображение (а) и EDX-картирование элементов сплава ВЭС 1 $Ti_{0,2}Zr_{0,2}V_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2}$, полученного методом дуговой плавки: Ti (б), Zr (в), V (г), Nb (д) и Ta (е).

Согласно данным рентгеновского дифракционного анализа, высокоэнтропийные сплавы ВЭС 1-3 были получены в однофазном состоянии с ОЦК структурой. Для ВЭС 1 и ВЭС 3 наблюдается выраженная дендритная микроструктура, что подтверждается данными EDX-картирования о неравномерном распределении металлов по объемы сплава (Рисунок 24). При анализе СЭМ-изображений для ВЭС 2 и ВЭС 4 дендритная ликвация менее выражена (Рисунок 23 б, в). Это может наблюдаться в случае, если дендриты и междендритные области отличаются по содержанию близких по атомной массе элементов.



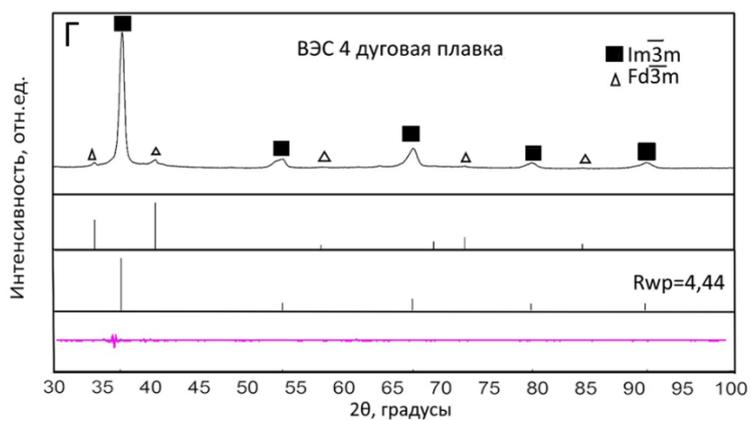
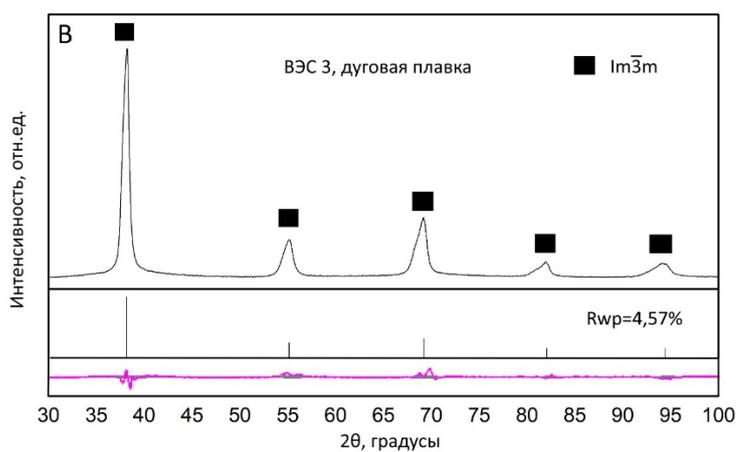
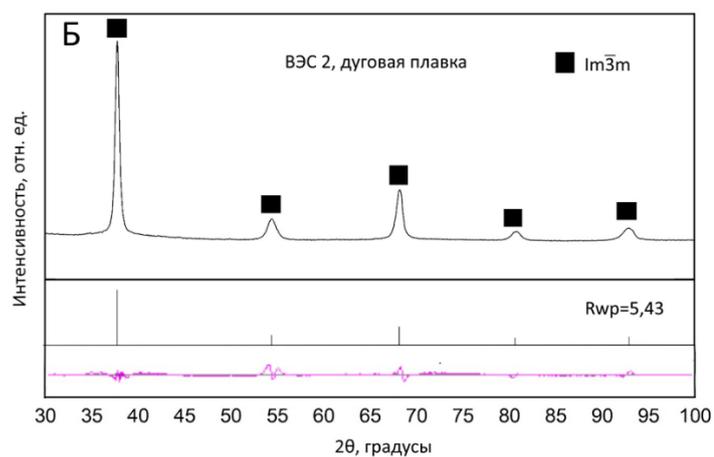


Рисунок 25. Рентгенограммы сплавов, полученных методом дуговой плавки: ВЭС 1 (а); ВЭС 2 (б); ВЭС 3 (в); ВЭС 4 (г).

Сплав ВЭС 4 (Рисунок 25, г) состоит из основной ОЦК фазы с небольшой (5%) примесью ГКЦ фазы.

Таблица 8. Фазовый состав и параметры сплавов ВЭС 1-4, полученных различными методами.

Сплав	Способ получения	Параметр ячейки а, нм	Пространственная группа	Содержание фазы, %
ВЭС 1	Дуговая плавка	0,3308(6)	$Im\bar{3}m$	100
	МХС	0,3294(5)	$Im\bar{3}m$	100
	ЭЛП-КЭР	0,3301(3)	$Im\bar{3}m$	100
ВЭС 2	Дуговая плавка	0,3368(2)	$Im\bar{3}m$	100
	ЭЛП-КЭР	0,3361(4)	$Im\bar{3}m$	100
ВЭС 3	Дуговая плавка	0,3330(8)	$Im\bar{3}m$	100
	ЭЛП-КЭР	0,3328(5)	$Im\bar{3}m$	100
ВЭС 4	Дуговая плавка	0,3361(3)	$Im\bar{3}m$	95
		0,8378(7)	$Fd\bar{3}m$	5
	ЭЛП-КЭР	0,3370(4)	$Im\bar{3}m$	100

Параметры элементарной ячейки исследованных сплавов согласуются с размерами атомов металлов и их концентрацией ($r_{Ti} - 1,4615$, $r_{Zr} - 1,6025$, $r_V - 1,32$; $r_{Hf} - 1,5775$ Å $r_{Nb} - 1,429$ и $r_{Ta} - 1,43$ Å [122]): присутствие в сплаве наиболее объемных атомов (Hf и Zr) приводит к увеличению размера ячейки в ряду сплавов ВЭС 2 – ВЭС 4 – ВЭС 3 – ВЭС 1.

Интерпретация электронно-дифракционной картины (Рисунок 26) ВЭС 2 подтвердила образование ОЦК-структуры. Видны две сетки отражений, принадлежащие осям зон [132] (красная сетка) и близким к [111] (зеленая сетка). Учитывая результаты расшифровки электронограммы, можно предположить, что в образце имеются две ориентации зерен, решетки которых сопряжены в направлении $\langle 211 \rangle$.

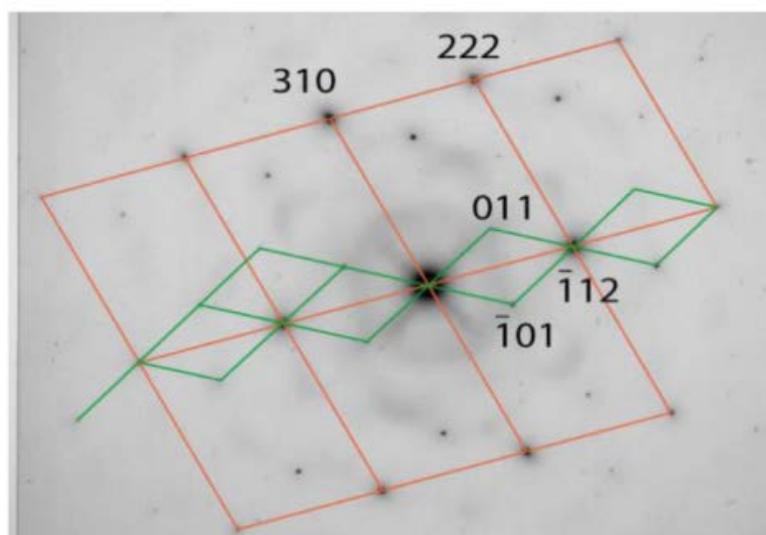


Рисунок 26. Электронно-дифракционная картина ВЭС-2, полученного методом дуговой плавки, отражения от ОЦК-фазы.

Механические свойства сплавов, полученных методом дуговой плавки

Изучение механических свойств ВЭС необходимо для понимания возможностей функционирования материалов и условий их работы. Например, в мембранных установках элементы подвергаются воздействию циклических знакопеременных нагрузок в процессе газоразделения. Для сплавов, полученных методом дуговой плавки, проводили механические испытания на сжатия (Таблица 9). На Рисунке 27 приведена типичная кривая напряжение-деформация для сплава ВЭС 1. При сжатии, когда достигается напряжение около 1000 МПа, кривая зависимости деформации от напряжения становится нелинейной из-за образования плоскостей сдвига, наклоненных под углом 45° к направлению приложенной нагрузки. При дальнейшей деформации образцы демонстрируют сильное упрочнение до окончательного достижения предельного уровня напряжений, за которым следует разрушение. Пластичность при сжатии исследуемых сплавов сравнима со значениями, найденным для сплавов, содержащих алюминий или молибден ($\text{Al}_{0,4}\text{Hf}_{0,6}\text{NbTaTiZr}$, AlNbTaTiV , $\text{AlNb}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$ [122] и TaNbVMoW , TaNbVW [123]). Максимальную прочность на сжатие показал сплав ВЭС 2 (2100 МПа)

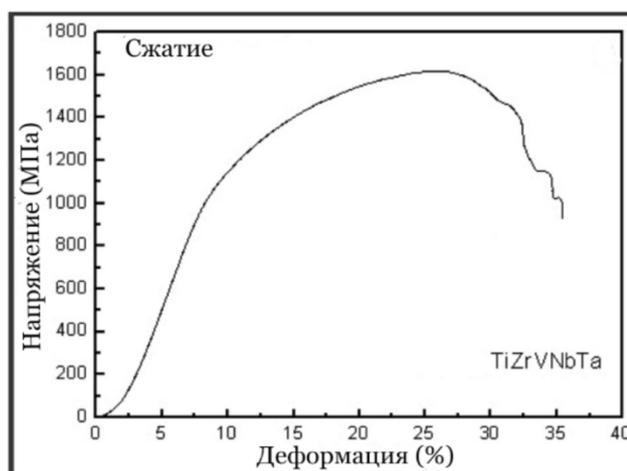


Рисунок 27. Кривая напряжение-деформация при испытаниях на сжатие для сплава ВЭС 1, полученного дуговой плавкой.

Таблица 9. Результаты испытаний на сжатие сплавов, полученных дуговой плавкой

Сплав	σ_B , МПа*	$\sigma_{0,2}$, МПа*	δ %*
ВЭС 1	1600	1100	28,7
ВЭС 2	2100	1200	37,1
ВЭС 3	>2000**	880	>50
ВЭС 4	2000	1050	11,8

* σ_B - предел прочности при сжатии, $\sigma_{0,2}$ - предел текучести., δ – деформация

** пластическое течение начинается без разрушения при усилии около 2000 МПа

4.3. Сплавы, полученные методом электроннолучевой плавки с капельной экстракцией расплава (ЭЛП-КЭР)

При использовании метода электронно-лучевой плавки с капельной экстракцией расплава получают металлические волокна диаметром 100-300 мкм (Рисунок 28) и длиной несколько сантиметров. Из-за высоких твердости и температуры плавления этот метод является одним из немногих, позволяющих получить частицы небольшого размера из слитков. Распределение элементов в сплаве более однородное (Рисунок 29) за счет меньшего размера дендритов, образующихся при высокоскоростной кристаллизации.

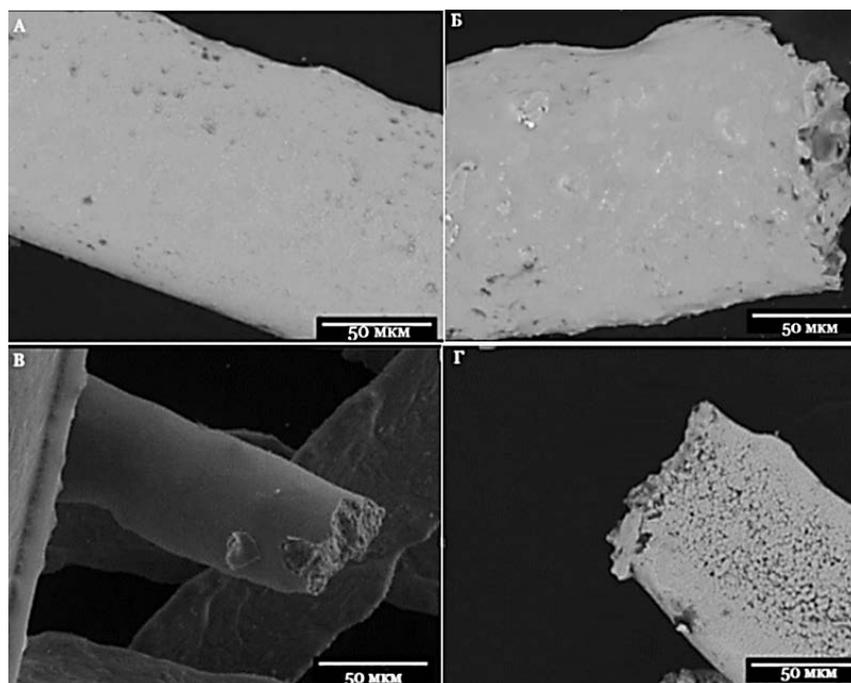


Рисунок 28. СЭМ-изображения волокон сплавов ВЭС 1-4 (а-г).

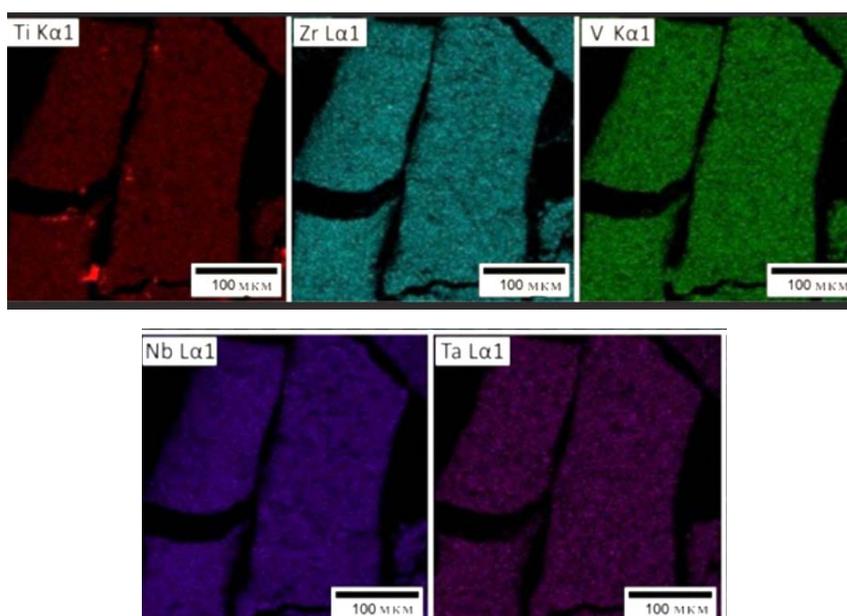


Рисунок 29. EDX-картирование элементов сплава ВЭС 1, полученного методом капельной экстракции расплава

С точки зрения фазового состава все сплавы, полученные методом ЭЛП-КЭР, включая ВЭС 4, который в литом состоянии после дуговой плавки содержал включения примесной фазы, представляют собой однофазные ОЦК твердые растворы (Рисунок 30, Таблица 8). Это, скорее всего, связано с высокой скоростью охлаждения. Электронно-

лучевая переплавка с капельной экстракцией расплава привела к незначительному уменьшению параметров элементарной ячейки (Таблица 8).

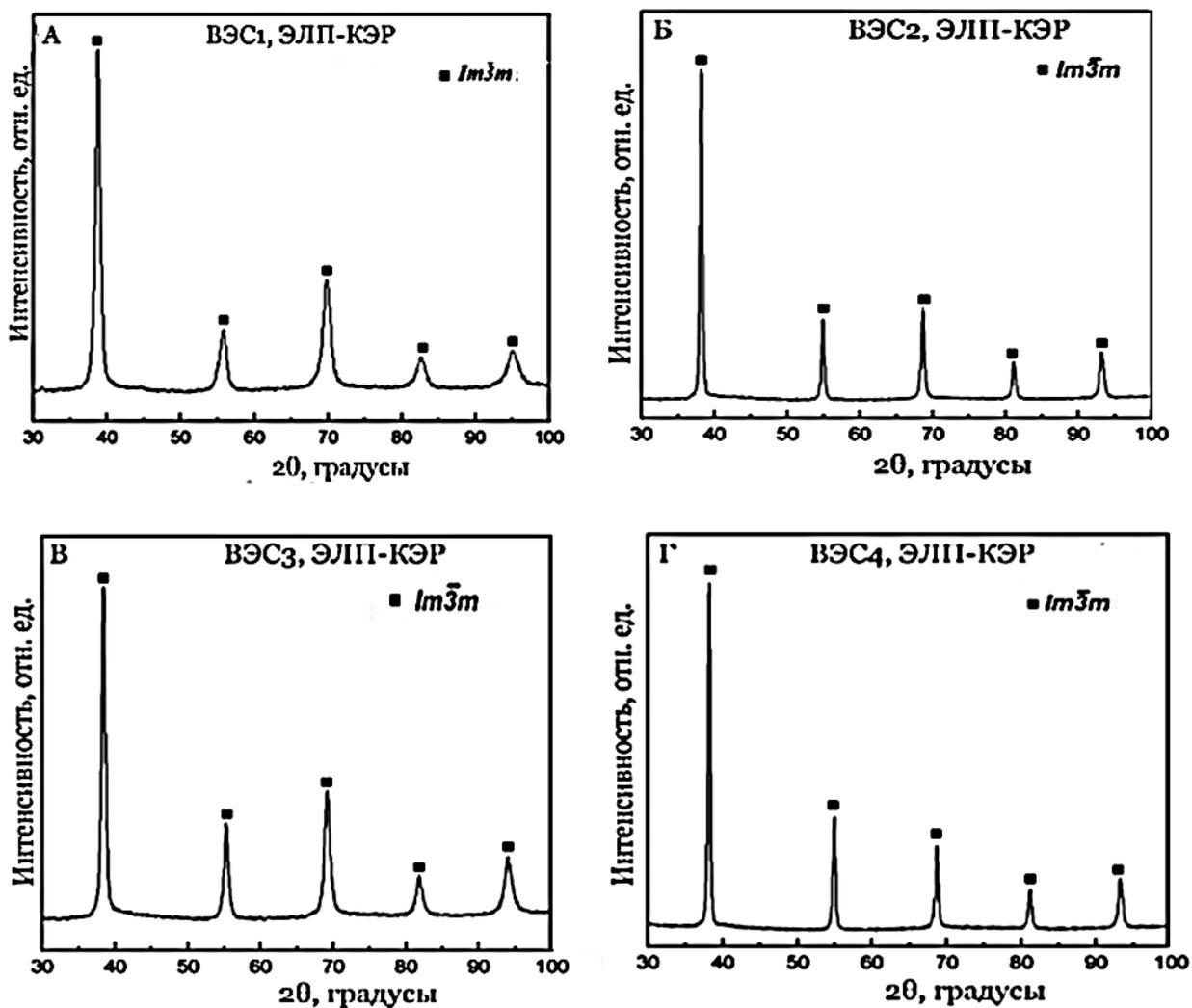


Рисунок 30. Рентгенограммы сплавов ВЭС 1-4 (а-г), полученных методом капельной экстракции расплава. $R_{wp} < 5\%$.

Механические свойства волокон

Для сплавов, полученных методом капельной экстракции расплава, проводили механические испытания на растяжение (Таблица 9). На Рисунке 31 приведена типичная кривая напряжение-деформация для сплава ВЭС 1, полученного капельной экстракцией расплава. Все образцы показали достаточно высокие значения прочности и деформации при растяжении по сравнению с имеющимися в литературе данными по сплавам близкого состава (HfNbTiVZr, HfNbTaTiZr, CrNbTiVZr [122]). Деформация волокон ВЭС происходит упруго до 800 МПа без заметной остаточной пластической деформации (Рисунок 31). Значения прочности при растяжении близки к таковым для титановых сплавов и даже мартенситных сталей [124]. Максимальную прочность на растяжение, достигающую 1140 МПа, показал сплав ВЭС 2. Эквиатомный сплав ВЭС 1 продемонстрировал максимальное относительное удлинение в 5%.

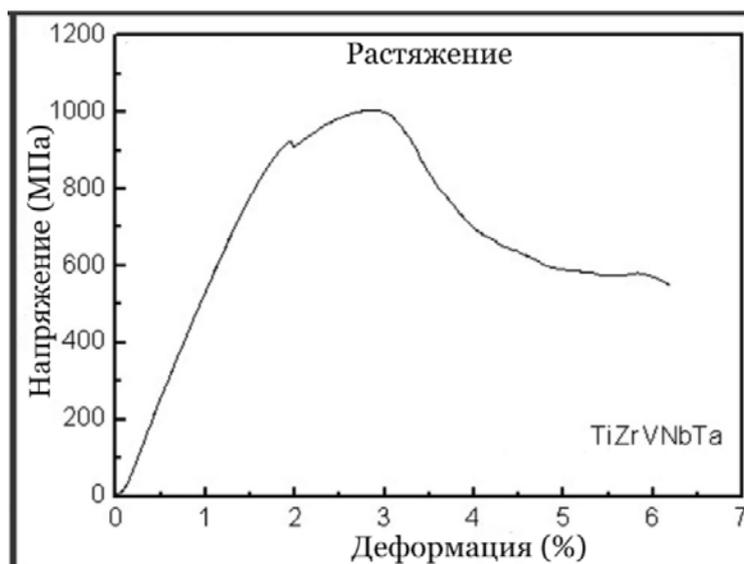


Рисунок 31. Кривая напряжение-деформация для сплава ВЭС 1, полученного капельной экстракцией расплава при испытаниях на растяжение.

Таблица 10. Результаты испытаний на растяжение сплавов, полученных методом ЭЛП-КЭР.

Сплав	σ_B , МПа*	$\sigma_{0,2}$, МПа*	δ %*
ВЭС 1	1005	860	5
ВЭС 2	1140	900	3,5
ВЭС 3	875	850	2,7
ВЭС 4	1100	880	3

* σ_B - предел прочности при растяжении. $\sigma_{0,2}$ - предел текучести., δ - деформация

4.4. Получение сплавов методом механохимического синтеза

Сплав ВЭС-1 был дополнительно получен методом механохимического синтеза в виде порошка с частицами размером 1-10 мкм (Рисунок 32). По данным рентгеновского дифракционного анализа можно утверждать, что в процессе синтеза формируется однофазная ОЦК-структура с симметричными пиками (Рисунок 33), что указывает на однородное распределение компонентов с меньшей по сравнению с литыми сплавами степенью дендритной ликвации. Химический состав и параметры кристаллической решетки сплава, полученного методом механохимического синтеза, представлены в Таблице 8 и Таблице 11. ПЭМ-изображения (Рисунок 34) свидетельствует о нанокристаллическом сплаве со средним размером областей когерентного рассеяния $6 \pm 0,5$ нм. Вследствие высокоэнергетического воздействия наблюдается относительно высокая среднеквадратичная величина микронапряжений: $\epsilon = 0,3$ %, что характерно для механосинтезированных сплавов.

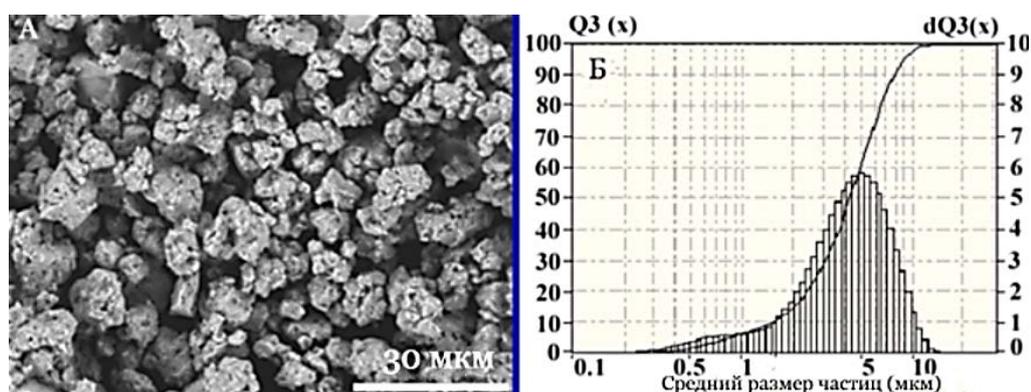


Рисунок 32. СЭМ-изображения порошка $Ti_{0,2}Zr_{0,2}V_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2}$ (ВЭС 1, а) и распределение частиц после механохимического синтеза (б).

Таблица 11. Усредненный химический состав сплавов*, полученных дуговой плавкой и механохимическим синтезом.

Способ получения	Состав сплава	Элемент	Номинальный состав, ат.%	Состав по данным EDX-анализа, ат.%
Дуговая плавка	$Ti_{0,2}Zr_{0,2}V_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2}$ (ВЭС 1)	Ti	20	18,1±0,3
		Zr	20	19,7±0,4
		V	20	19,2±0,3
		Nb	20	21,5±0,4
		Ta	20	21,5±0,5
	$Ti_{0,25}Zr_{0,25}V_{0,15}Nb_{0,15}Ta_{0,2}$ (ВЭС 2)	Ti	25	25,4±0,3
		Zr	25	24,0±0,3
		V	15	14,3±0,4
		Nb	15	17,1±0,5
		Ta	20	19,2±0,4
	$Ti_{0,2}Zr_{0,2}V_{0,15}Nb_{0,15}Ta_{0,15}Hf_{0,15}$ (ВЭС 3)	Ti	20	20,2±0,4
		Zr	20	18,9±0,4
		V	15	15,0±0,4
		Nb	15	17,5±0,4
		Ta	15	14,1±0,3
Hf		15	14,3±0,5	
$Ti_{0,2}Zr_{0,2}V_{0,2}Nb_{0,2}Hf_{0,2}$ (ВЭС 4)	Ti	20	20,8±0,4	

		Zr	20	18,8±0,4
		V	20	18,8±0,3
		Nb	20	21,9±0,4
		Hf	20	19,7±0,4
MXC	Ti _{0,2} Zr _{0,2} V _{0,2} Nb _{0,2} Ta _{0,2} (ВЭС 1)	Ti	20	19,1±0,4
		Zr	20	19,3±0,4
		V	20	18,1±0,3
		Nb	20	23,8±0,5
		Ta	20	19,7±0,4

*данные получены методом EDX при сканировании области 500x500 мкм для литых сплавов и по 10 точкам для сплавов, полученных методом механохимического синтеза.

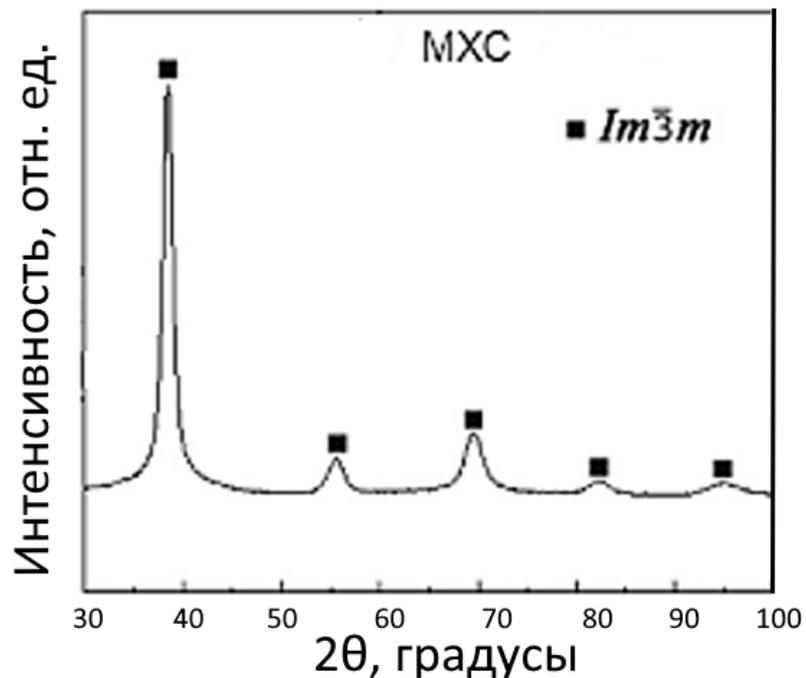


Рисунок 33. Рентгенограмма сплава Ti_{0,2}Zr_{0,2}V_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2} (ВЭС 1), полученного механохимическим синтезом. Rwp=3,4.

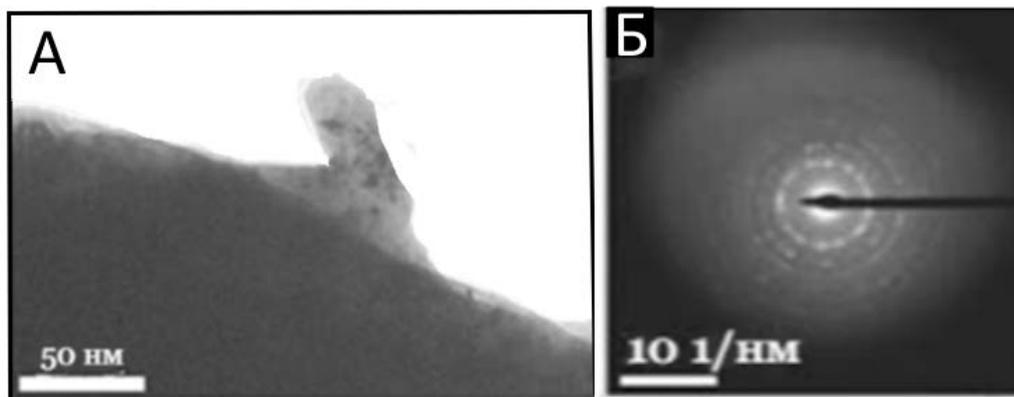


Рисунок 34. ПЭМ-изображение в светлом поле (А) и электронная дифракция (Б) для сплава ВЭС 1, полученного методом механохимического синтеза.

4.5. Теплофизические свойства сплавов

Анализ кривых ДСК (Рисунок 35) позволяет идентифицировать тепловые эффекты в диапазоне 500-750К при первом нагреве: вероятно, они связаны с процессами релаксации, поскольку образцы не подвергались отжигу после получения. Тепловые эффекты релаксации в ВЭС 1-3 сопоставимы и составили около 5 Дж/г, в то время как в сплаве ВЭС 4 они не превышают 1,5 Дж/г.

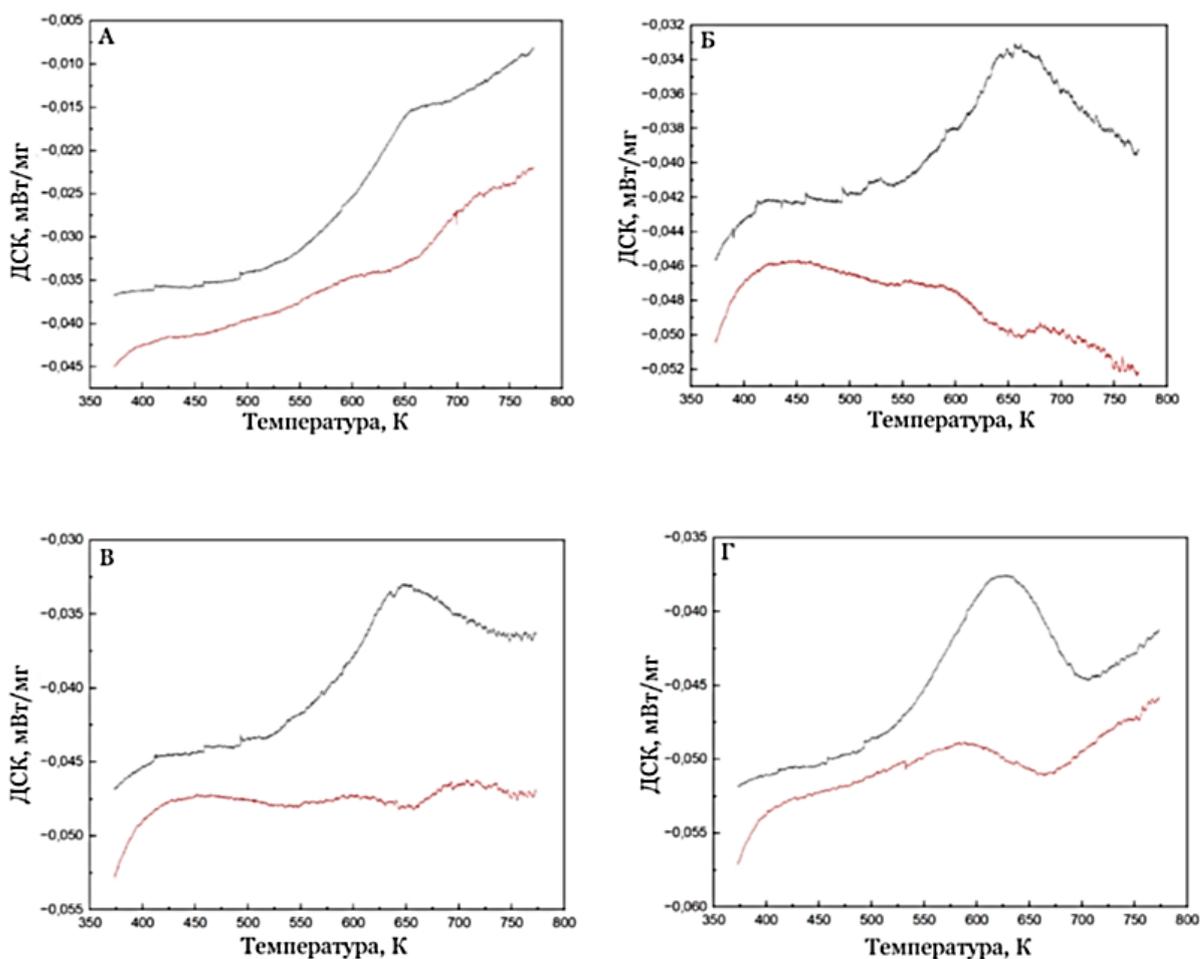


Рисунок 35. Данные ДСК для сплавов ВЭС 1-4 (А-Г). Черные кривые - первый нагрев, красные - второй.

Теплофизические свойства сплавов представлены на Рисунке 36. Температуропроводность всех исследованных сплавов близка к нержавеющей стали или сплавам на основе титана [125]. Теплоемкость при комнатной температуре (Рисунок 36, б) составляет 0,212-0,275 Дж/(г•К), что близко к значениям, характерным для таких тугоплавких металлов, как цирконий и ниобий (0,291 и 0,268 Дж/г•К, соответственно) и

по меньшей мере в два раза ниже по сравнению с конструкционными сталями или титановыми сплавами (0,45-0,55 Дж/(г·К) [125]. Теплопроводность (Рисунок 36, в) увеличивается с увеличением температуры от 300 до 573К и сопоставима с нержавеющей сталью (10-15 Вт/(м·К) или никелевым сплавам (7-8 Вт/(м·К)). Сочетание низкой теплопроводности с низкой теплоемкостью делает исследованные сплавы привлекательными для высокотемпературных применений, где такие свойства необходимы для обеспечения низких тепловых потерь [125]. Можно отметить, что теплоемкость эквиатомного сплава ВЭС 1 близка к теплоемкости палладия, в отличие от ВЭС 2-4, которые демонстрируют существенно большую теплоемкость. Анализируя показатели теплопроводности, можно выделить тот факт, что для всех сплавов она в девять раз ниже по сравнению с Pd [125] и в девять раз выше, чем у LaNi_5 . Температуропроводность сплавов линейно возрастает с повышением температуры для всех изученных сплавов и согласуется с данными, полученными для ВЭС: 3,5-6,5 $\text{мм}^2/\text{с}$ в сопоставимом диапазоне температур, однако сильно меньше, чем для индивидуальных металлов (27 $\text{мм}^2/\text{с}$ для Cr, 23 $\text{мм}^2/\text{с}$ Fe и 11 $\text{мм}^2/\text{с}$ для V при комнатной температуре) [126].

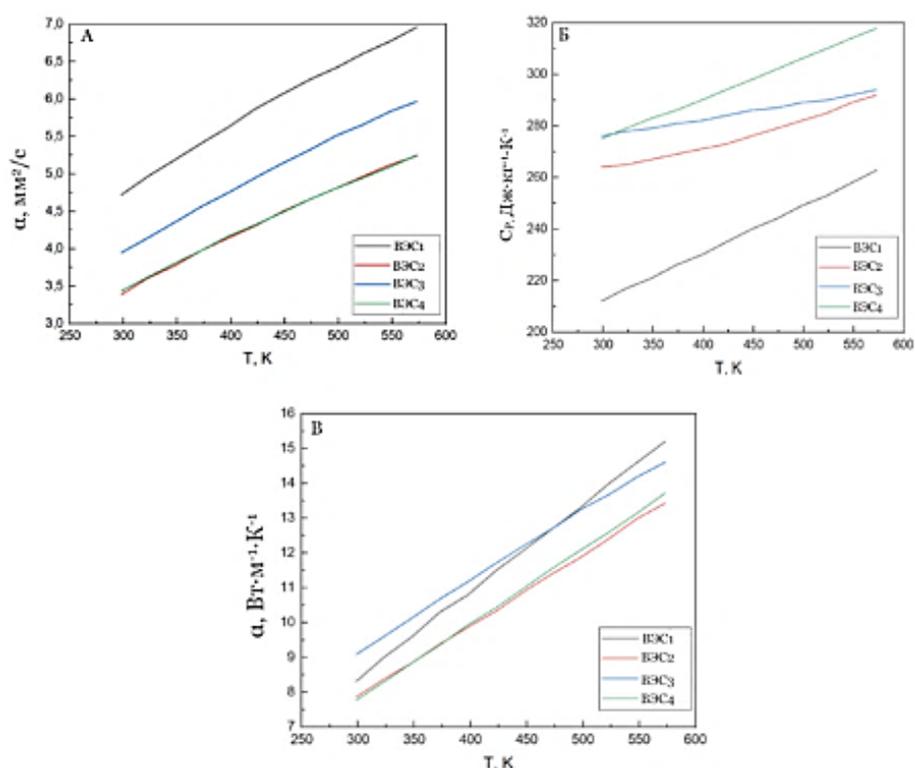


Рисунок 36. Теплофизические свойства исследуемых сплавов: а) коэффициент температуропроводности ($\text{мм}^2/\text{с}$); б) теплоемкость ($\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$); в) теплопроводность ($\text{Вт}\cdot\text{м}/\text{К}$) в зависимости от температуры (Т).

Исследованные сплавы обладают привлекательными механическими и термическими свойствами, которые позволяют рассматривать их применение в качестве материалов для изготовления металлических мембран. Высокие значения предела прочности при сжатии и деформации при сжатии облегчают механическую обработку и использование их в качестве металлических мембран.

4.6. Взаимодействие сплавов с водородом

4.6.1. 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, позволяющей разрушить устойчивый оксидный слой на поверхности сплавов. Температура активации сплавов ВЭС 1-4, приведена в Таблице 12. Более однородный химический состав и менее дефектная структура сплавов, полученных методом ЭЛП-КЭР, обуславливает более высокие по сравнению с литыми сплавами температуры активации.

Для сплава ВЭС 1, полученного методом механохимического синтеза, характерны повышенная концентрация дефектов кристаллической решетки ($\epsilon = 0,3 \%$) и, как следствие, для его активации достаточно температуры 473К. Отметим, что процесс активации необходим только для проведения первичного взаимодействия с водородом. Второй и последующий циклы гидрирования проходят при комнатной температуре.

Таблица 12. 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	$T_{\text{акт}}, \text{К}$	Н/М	$T_{\text{акт}}, \text{К}$
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

4.6.2. Водородсорбционные свойства сплавов

Вследствие большого коэффициента объемного расширения при гидридообразовании сплавы подвергаются растрескиванию, что наиболее ярко выражено изменениями в микроструктуре металлических волокон (Рисунок 37).

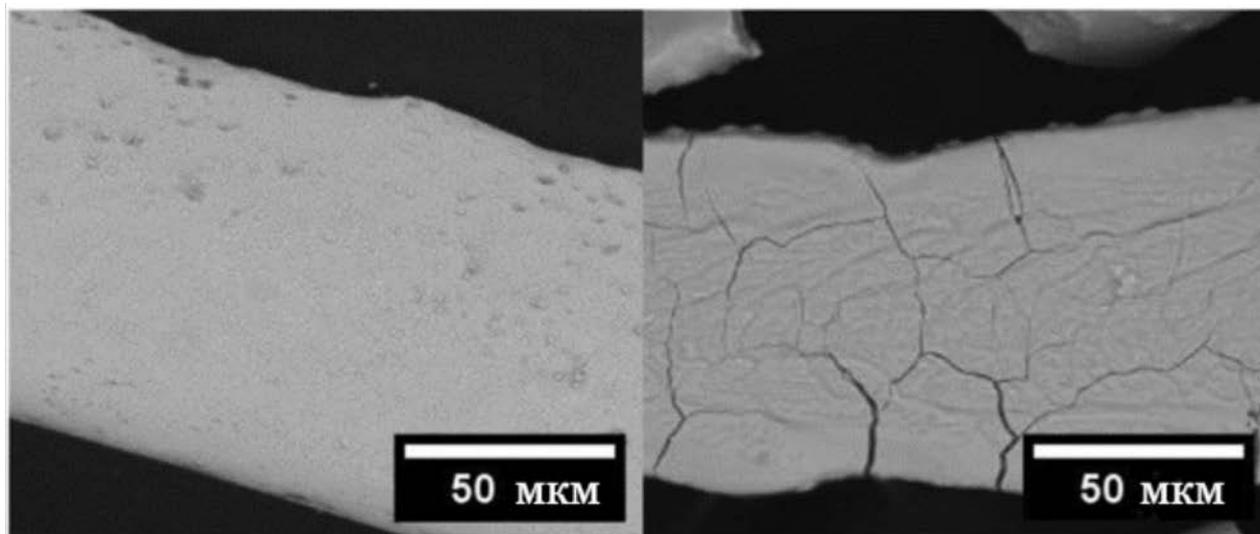


Рисунок 37. СЭМ-изображения волокон сплава ВЭС-1, до (слева) и после (справа) гидрирования.

В процессе гидрирования сплавов, полученных дуговой плавкой, основной образующейся фазой является ГЦК $Fm\bar{3}m$: количество этой фазы в продуктах гидрирования составляет 95-100%. В сплавах ВЭС-1, ВЭС-3 и ВЭС-4 присутствует также примесь ромбической фазы $Ccsm$ (до 5%). Анализ параметров элементарной ячейки этой фазы и относительного объемного расширения в сопоставлении с литературными данными позволяет отнести эту фазу к моногидриду ($H/M \sim 1$). Присутствие такой промежуточной фазы может быть связано с незавершенностью процесса гидрирования или с частичным разложением ГЦК дигидрида в процессе подготовки образцов к рентгеновскому дифракционному анализу. В продуктах гидрирования сплава ВЭС 2 примесь ромбической фазы отсутствует (Рисунок 38, б).

При гидридообразовании наблюдается значительное объемное расширение (до 27,3%) (Таблица 13). Столь высокое увеличение объема элементарной ячейки приводит к растрескиванию образца. Следует также отметить, что образование гидридных фаз сопровождается существенным уменьшением размера кристаллитов (ОКР): до ~ 10 нм

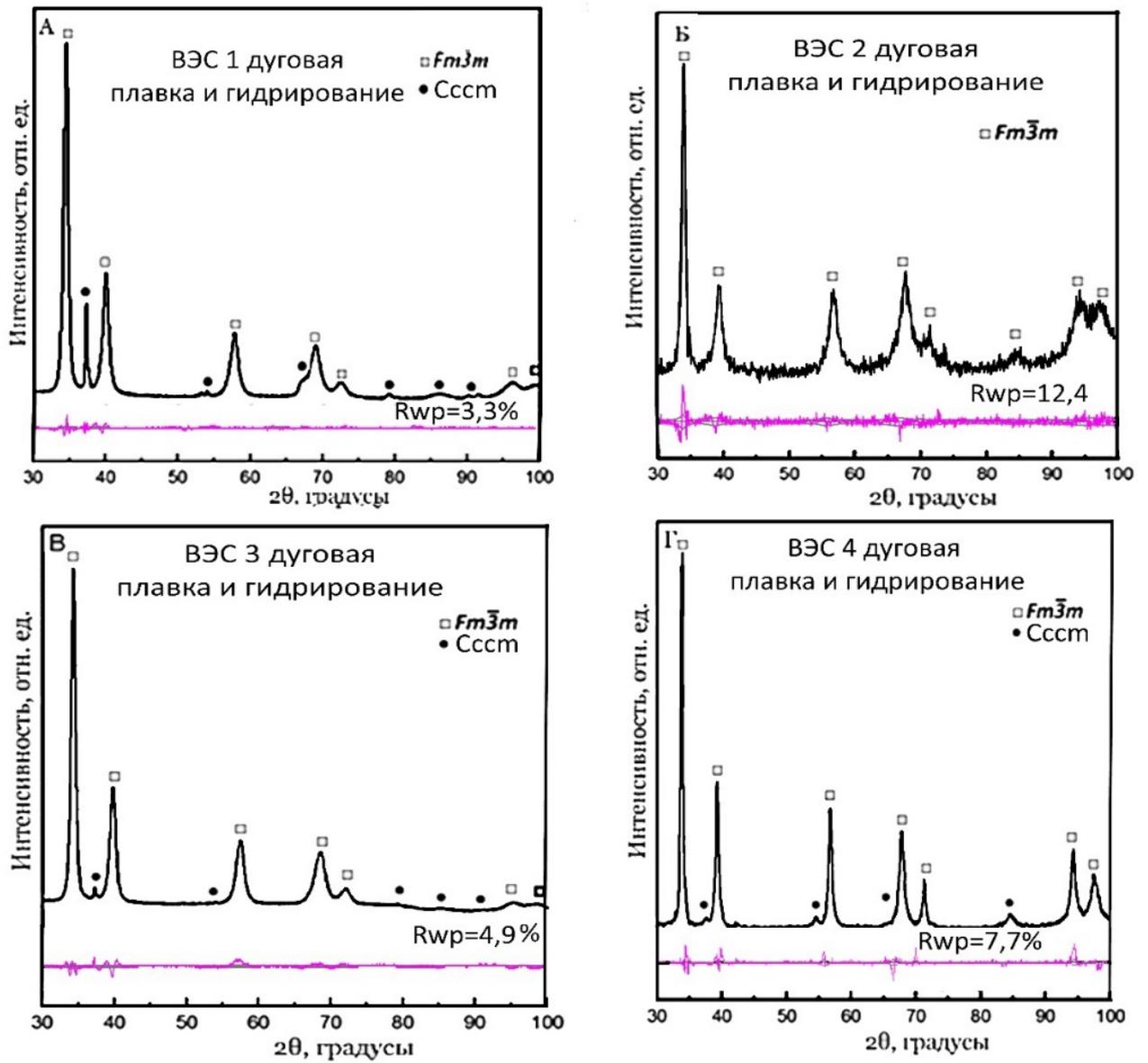


Рисунок 38. Рентгенограммы гидрированных сплавов, полученных методом дуговой плавки: ВЭС 1-4 (а-г).

Таблица 13. Фазовый состав и параметры структуры продуктов взаимодействия ВЭС с водородом.

Сплав	Способ получения	Водородная обработка	Пространственная группа	Параметр ячейки, нм	ОКР, нм	$\Delta V/V_0$	Содержание фазы, %
ВЭС 1	Дуговая плавка	гидрирование	$Fm\bar{3}m$	a=0,4518(5)	10	27,3	95
			$Ccsm$	a=0,341(2) b=0,490(9) c=0,493(5)	10	13,8	5
		дегидрирование	$Im\bar{3}m$	a=0,3314(2)	15	0,5	95
			$Im\bar{3}m$	a=0,3325(7)	10	1,5	5
	ЭЛП-КЭР	гидрирование	$Fm\bar{3}m$	a=0,4539(3)	25	30,2	100
		дегидрирование	$Im\bar{3}m$	a=0,3321(2)	20	1,8	100
	ЭЛП-КЭР и палладирование	гидрирование	$Fm\bar{3}m$	a=0,4538(2)	25	30,2	100
		дегидрирование	$Im\bar{3}m$	a=0,3314(3)	20	1,4	100
	МХС	гидрирование	$Fm\bar{3}m$	a=0,4541(4)	100	31	65
			$Ccsm$	a=0,3368(2) b=0,4829(4) c=0,5069(6)	100	15,3	15
			Аморфная фаза	-	-	-	20
	ВЭС 2	Дуговая плавка	гидрирование	$Fm\bar{3}m$	a=0,4587(1)	10	26,3
дегидрирование			$Im\bar{3}m$	a=0,3376(1)	10	0,6	100

	ЭЛП-КЭР	гидрирование	$Fm\bar{3}m$	$a=0,4565(3)$	25	27	100
		дегидрирование	$Im\bar{3}m$	$a=0,3378(2)$	25	1,8	100
ВЭС 3	Дуговая плавка	гидрирование	$Fm\bar{3}m$	$a=0,4548(2)$	10	27,3	95
			$Cccm$	$a=0,3370(2)$ $b=0,514(4)$ $c=0,4795(7)$	10	12,4	5
		дегидрирование	$Im\bar{3}m$	$a=0,3385(1)$	10	3,7	60
			$Im\bar{3}m$	$a=0,3329(1)$	10	0,1	40
	ЭЛП-КЭР	гидрирование	$Fm\bar{3}m$	$a=0,4561(3)$	15	28,7	100
		дегидрирование	$Im\bar{3}m$	$a=0,3347(1)$	20	1,7	100
ВЭС 4	Дуговая плавка	гидрирование	$Fm\bar{3}m$	$a=0,4582(3)$	10	25,6	95
			$Cccm$	$a=0,339(4)$ $b=0,52(1)$ $c=0,485(3)$	10	12,6	5
		дегидрирование	$Im\bar{3}m$	$a=0,3388(2)$	30	1,6	90
			$Fd\bar{3}m$	$a=0,8428(2)$	25	1,8	10
	ЭЛП-КЭР	гидрирование	$Fm\bar{3}m$	$a=0,4578(2)$	25	26,3	100
		дегидрирование	$Fd\bar{3}m$	$a=0,3368(1)$	25	0,6	100

Для сплавов ВЭС 1-4, полученных методом капельной экстракции расплава, при гидрировании происходит полное преобразование исходной ОЦК структуры в ГЦК (Рисунок 39). В зависимости от состава сплава при достижении максимальной концентрации водорода в ГЦК фазе объемное расширение составляет от 26% для ВЭС 4 до 30% для ВЭС 1 (Таблица 13).

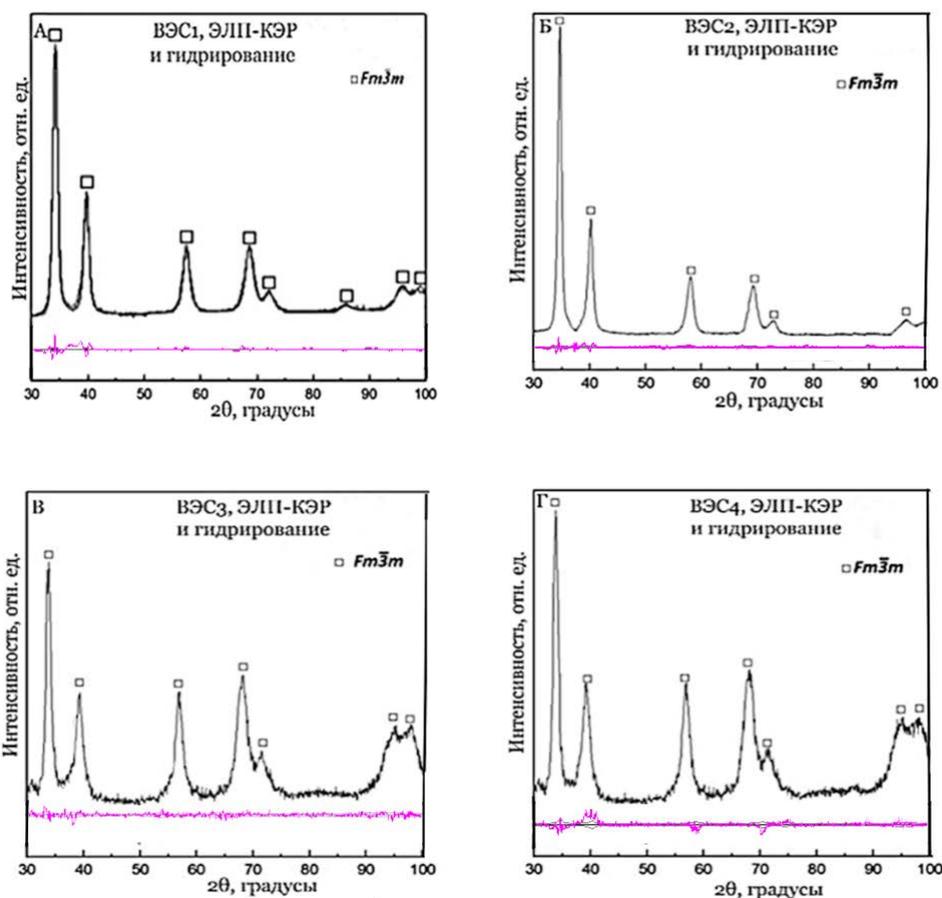


Рисунок 39. Рентгенограммы гидрированных сплавов, полученных методом капельной экстракции расплава: ВЭС 1-4 (а-г). $R_{wp} < 6\%$.

Более сложно протекает процесс взаимодействия с водородом механосинтезированного сплава ВЭС 1. После гидрирование сплав образует две кристаллические фазы: ГЦК и ромбическую, а также присутствует аморфная фаза (Рисунок 40). ПЭМ-анализ подтвердил образование аморфной фазы на краях частиц порошка (Рисунок 41 а,г). Самые маленькие частицы (менее 50 нм) полностью аморфны, что видно на изображении в темном поле (Рисунок 41, б) и подтверждается наличием диффузного гало на электронной дифракционной картине (Рисунок 41, е). Аморфизация кристаллических интерметаллических соединений при гидрировании (водород-индуцированная аморфизация) является хорошо известным явлением. В работе [127] было продемонстрировано, что большая разность атомных размеров (δ более 1,37) является ключевым параметром, определяющим вероятность аморфизации при гидрировании. Механохимический синтез, для которого характерно протекание неравновесных твердофазных превращений и формирование сильно разупорядоченной

кристаллической структуры, является дополнительным фактором, повышающим склонность к аморфизации.

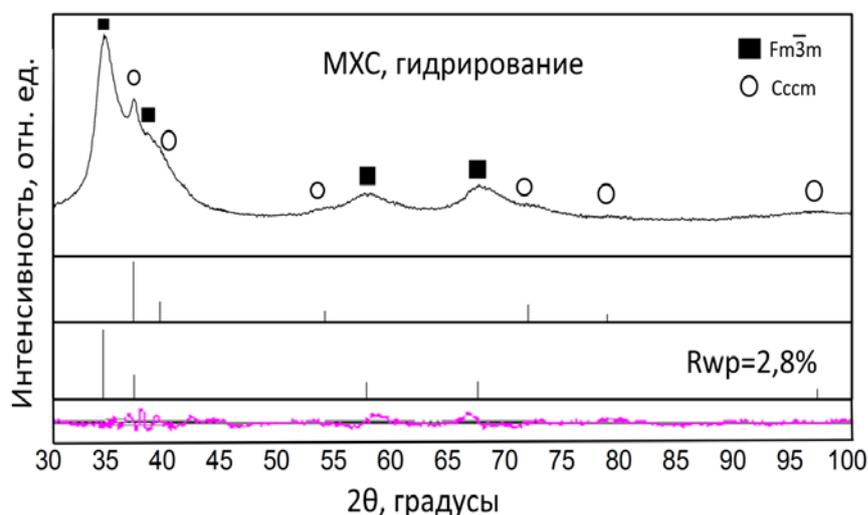


Рисунок 40. Рентгенограмма МХС сплава $Ti_{0,2}Zr_{0,2}V_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2}$ (ВЭС 1) после гидрирования.

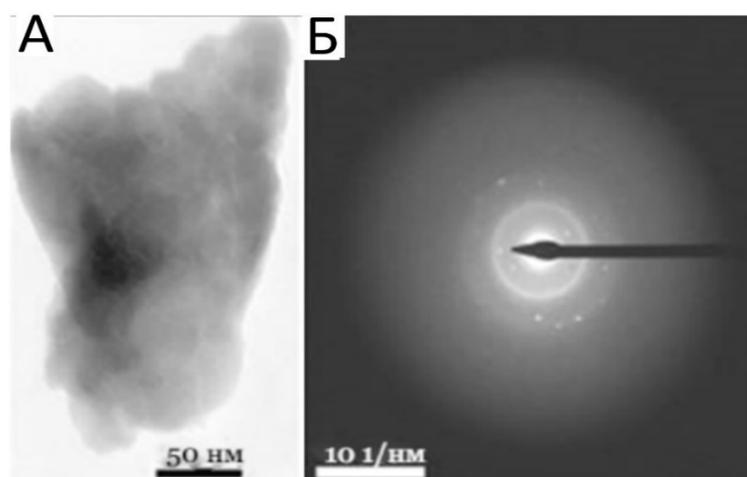
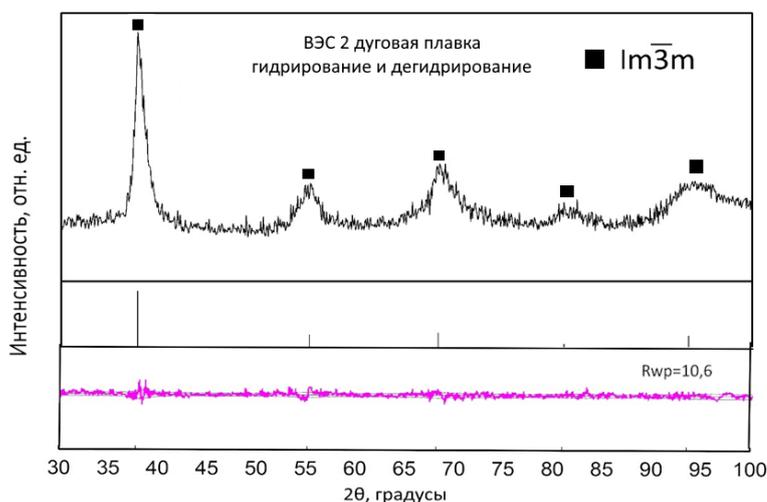
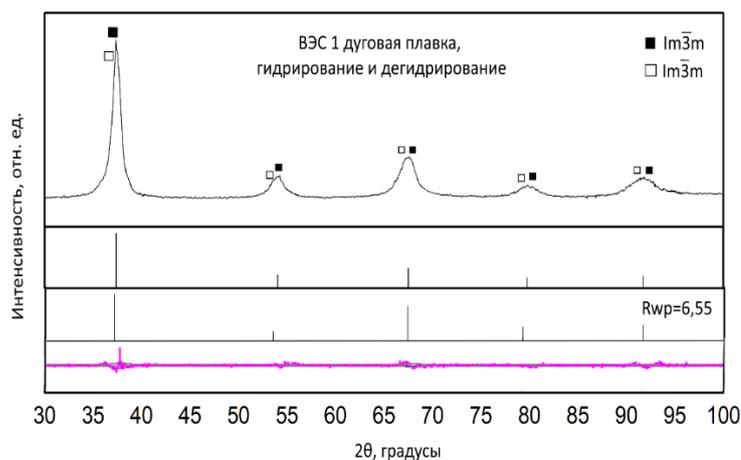


Рисунок 41. Сплав ВЭС 1, полученный методом механохимического синтеза с последующим гидрированием. ПЭМ-изображение в светлом поле (А), и в режиме дифракционного контраста (Б).

Из-за высокой термической стабильности образующихся гидридов и низкого равновесного давления водорода полное дегидрирование затруднено и его проведение требует использования высоких температур. Независимо от способа получения, дегидрирование проводили при 673К в динамическом вакууме при давлении $<5 \cdot 10^{-3}$ Торр

в течение 5-20 ч. При дегидрировании в таких условиях для всех изученных сплавов происходит обратимая трансформация с образованием исходных ОЦК структур.

В продуктах дегидрирования литых сплавов ВЭС 1 и ВЭС 3 присутствует две изоструктурные ОЦК фазы. Присутствие фаза твердого раствора с увеличенным по сравнению с исходным сплавом параметром элементарной ячейки указывает на небольшое остаточное количество водорода по причине кинетических затруднений при дегидрировании. Согласно правилу Свитендика-Уэстлейка [35] зафиксированное изменение объема элементарной ячейки отвечает содержанию водорода 0,1 и 0,2 Н/М для сплавов ВЭС 1 и ВЭС 3, соответственно.



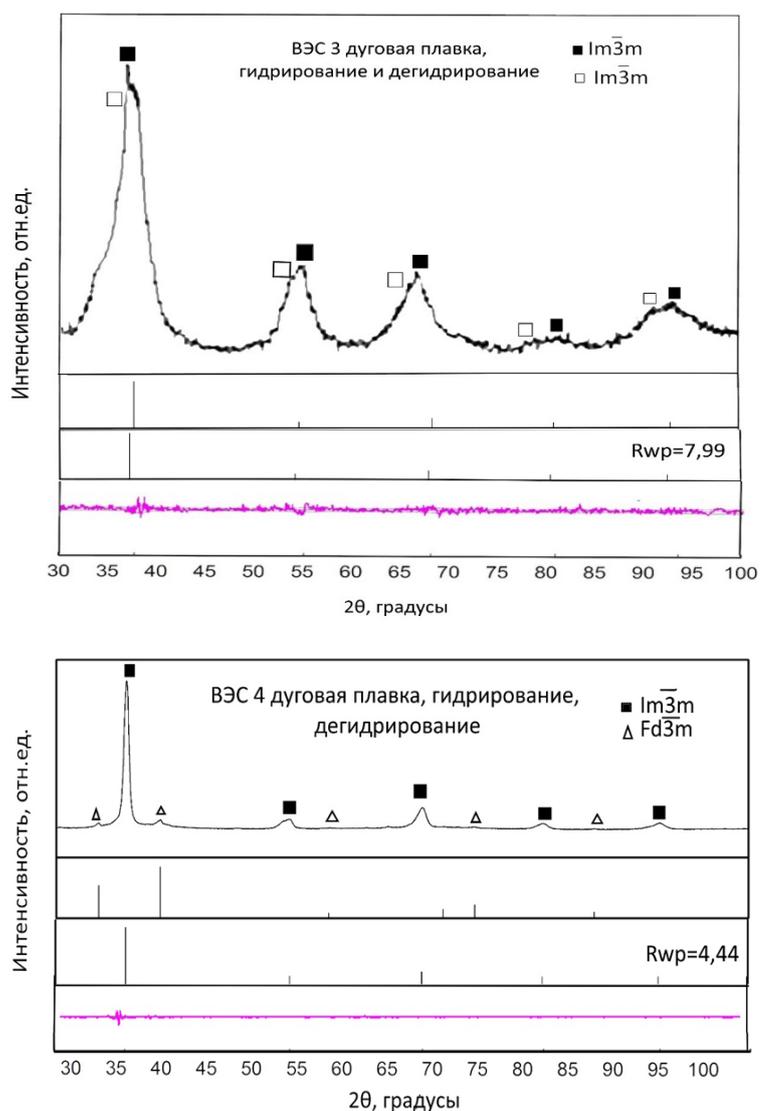


Рисунок 42. Рентгенограммы сплавов ВЭС 1-4, полученных методом дугвой плавки, после дегидрирования.

При десорбции водорода из металлических волокон все сплавы, включая ВЭС 3, где после гидрирования присутствует две фазы, претерпевают обратимое превращение в исходную ОЦК-фазу (Рисунок 43). Небольшое (по сравнению с исходными сплавами) увеличение параметров элементарной ячейки, вероятно, обусловлено неполным удалением водорода из решетки (Таблица 13) ввиду высокой термической стабильности α твердого раствора водорода в ОЦК фазе.

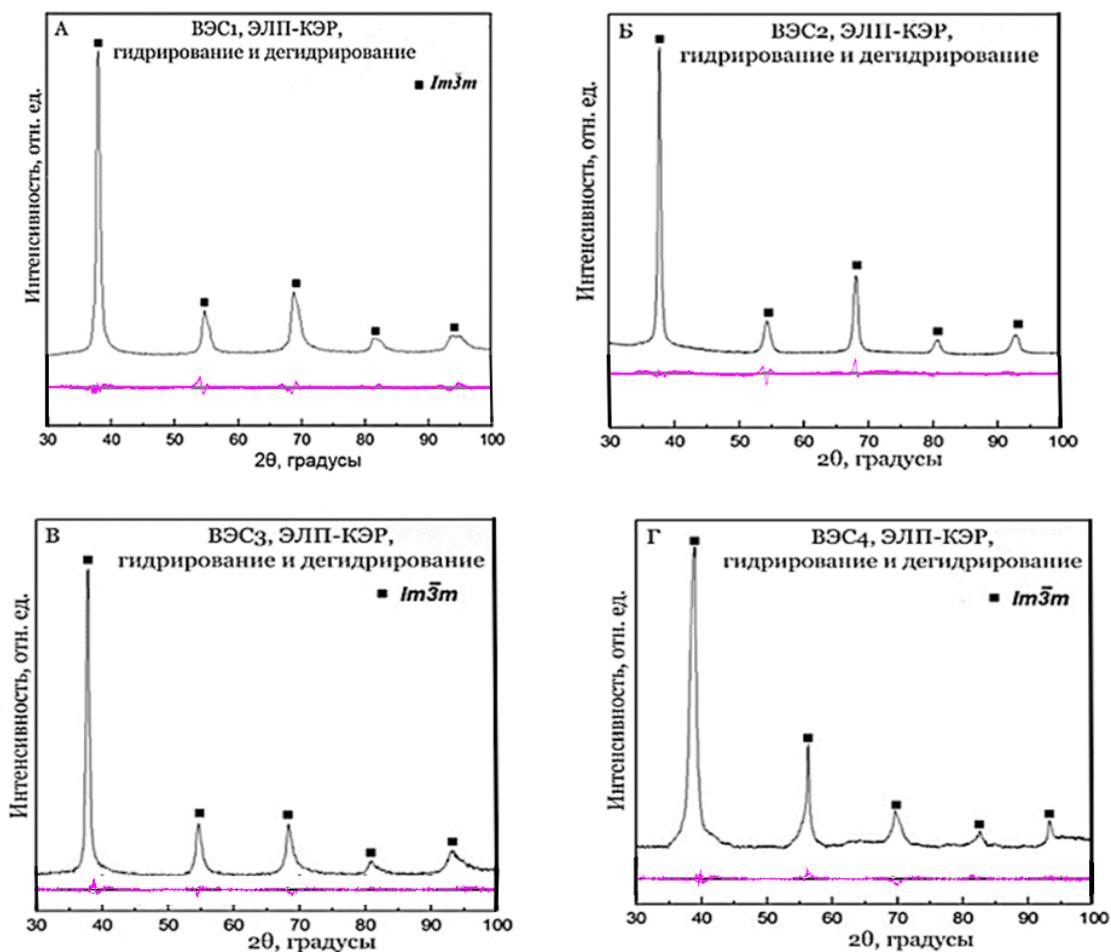


Рисунок 43. Рентгенограммы сплавов, полученных методом капельной экстракции расплава, после дегидрирования: ВЭС 1-4 (а-г). $R_{wp} < 6\%$.

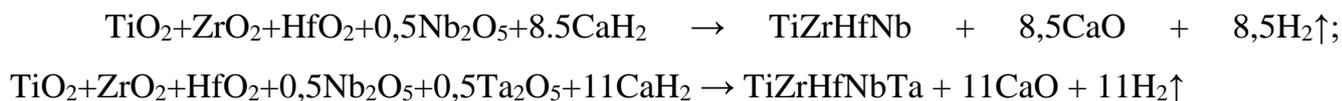
В отличие от литых и механосинтезированных сплавов, материалы, полученные методом капельной экстракции расплава, после проведения гидрирования демонстрируют полное превращение исходной ОЦК-структуры в ГЦК. Одной из причин образования однофазных материалов при гидрировании металлических волокон является небольшой размер дендритов – порядка 1-3 мкм, образующихся при быстром охлаждении расплава. Тем самым обеспечивается более гомогенное распределение элементов в сплаве, что позволяет избежать образования нескольких фаз при гидрировании.

Изученные сплавы характеризуются высокой водородсорбционной емкостью (1,5-2 Н/М), однако их дегидрирование крайне затруднительно из-за низкого равновесного давления разложения гидридов и связанной с этим высокой температуры процесса (около 613-673 К).

4.7. Получение и характеристика сплавов, полученных методом гидридно-кальциевого синтеза

Морфология и химический состав продуктов синтеза

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



Смесь высших оксидов металлов и гидрида кальция перемешивали в шаровой мельнице, проводили синтез при температуре 1200°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 давлении $<5 \cdot 10^{-5}$ Торр и температуре 1073К в течение 30 мин для удаления водорода, поглощенного порошками во время синтеза.

Морфология порошка ВЭС 5 представлена на Рисунке 44 а, б. Частицы имеют сложную структуру губчатого типа, агломераты состоят из более мелких зерен. Их средний размер (около 6 мкм) был определен методом секущих на металлографическом шлифе поперечного сечения частиц порошка (Рисунок 44, а). Отожженный сплав ВЭС 5 также содержит 0,21 масс. % О и 0,014 масс. % N, Такое количество примесей внедрения характерно для кальцийтермических материалов.

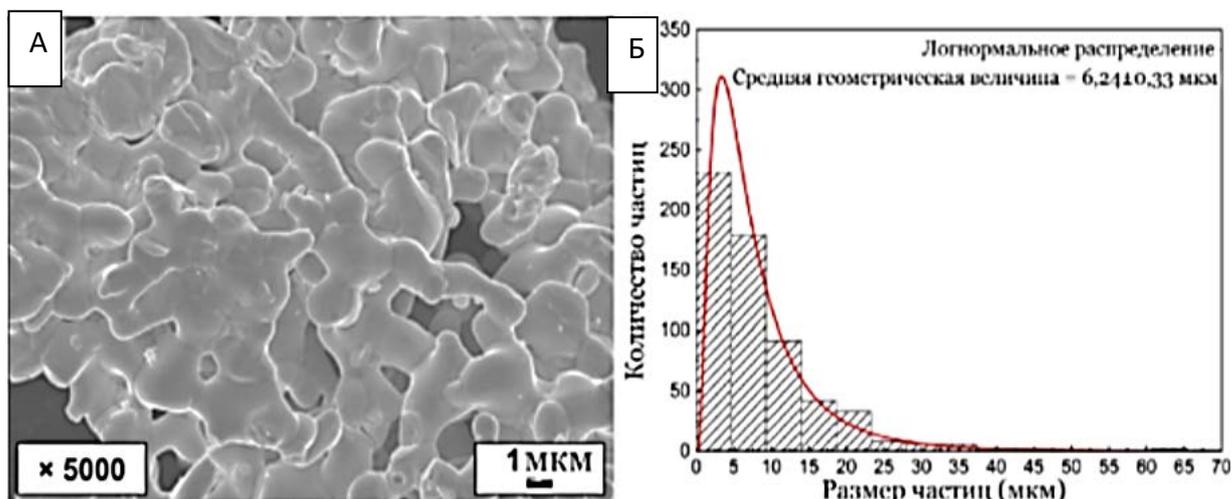


Рисунок 44. Морфология порошка сплава $Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2}$ после синтеза (А); распределение размеров частиц в губчатых агломератах (Б).

С помощью EDX-анализа тонкого среза частиц порошка ВЭС-5 был оценен химический состав двух типов частиц с разным содержанием элементов (Рисунок 45 а, б). СЭМ-изображения в режиме отраженных электронов позволяют выделить две группы частиц. При этом первая группа (темно-серые) имеет пониженное содержание тантала, тогда как вторая (светло-серые) сильно обогащена им. Данные частицы различного химического состава можно отнести к двум фазам. По результатам элементного анализа (Рисунок 45, в) можно приписать этим фазам следующие составы: $Ti_{0,21}Zr_{0,22}Hf_{0,24}Nb_{0,24}Ta_{0,09}$ и $Ti_{0,16}Zr_{0,07}Hf_{0,07}Nb_{0,08}Ta_{0,62}$.

Предыдущие исследования показали, что взаимодействие между переходными металлами в твердой фазе при восстановлении кальцием происходит по диффузионному механизму, который аналогичен методу реакционного спекания [128,129]. Таким образом, элемент с наименьшим коэффициентом диффузии среди других будет ограничивать образование однофазной структуры. Следовательно, без тантала можно ожидать более вероятное образование однофазной структуры несмотря на то, что гафний и ниобий, как и тантал, имеют высокие атомные массы и низкие коэффициенты диффузии. Таким образом, тантал в полной мере не взаимодействует с другими элементами и препятствует образованию однофазной структуры.

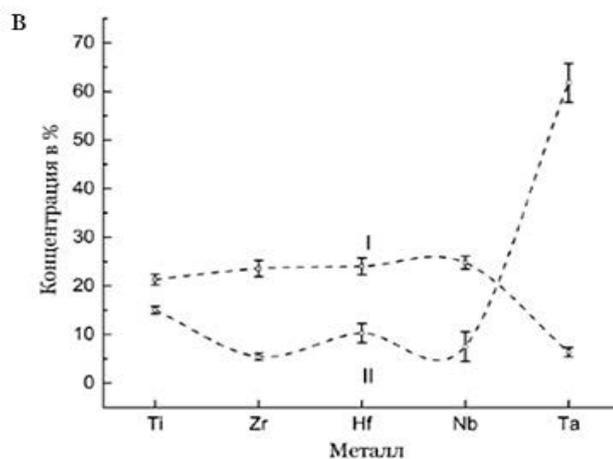
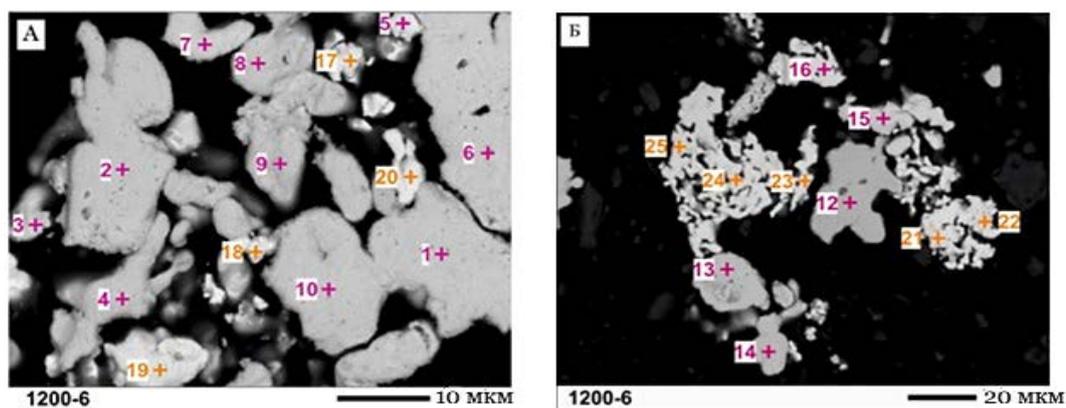


Рисунок 45. Результаты EDX-анализа порошка ВЭС 5: (а, б) частицы порошка с отмеченными точками сканирования; (в) химический состав присутствующих фаз.

ВЭС 6 содержит частицы, состоящие из всех четырех элементов в близком к эквиатомному соотношением (Рисунок 46).

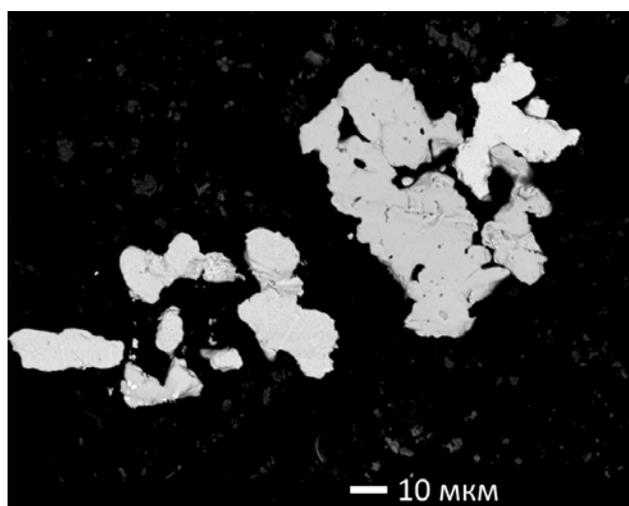


Рисунок 46 Четырехкомпонентный сплав ВЭС 6: равномерное распределение элементов.

4.7.1. Фазовый состав продуктов гидридно-кальциевого синтеза

ВЭС 5 состоит только из двух кубических фаз ОЦК I и ОЦК II с параметрами решетки 0,3419 и 0,3328 нм.

Таблица 14. 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

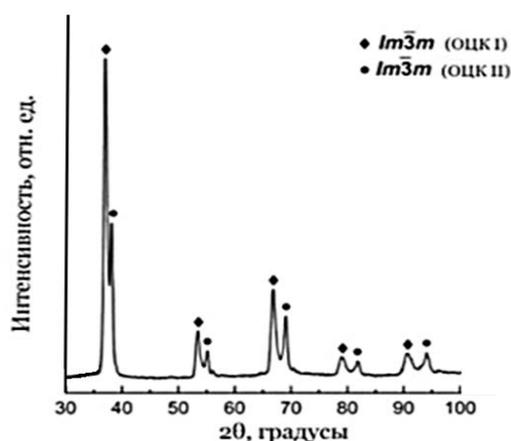


Рисунок 47. Рентгенограмма сплава ВЭС 5 после синтеза.

Чтобы связать состав фаз (Рисунок 45, в) с соответствующими данными рентгеновского дифракционного анализа (Рисунок 47, б), были получены электронно-дифракционные картины с изолированных частиц, соответствующих каждому составу. Как видно на Рисунке 48, две многокомпонентные фазы имеют ОЦК структуру, что подтверждает результаты рентгеновского дифракционного анализа. Более того, фаза с меньшей концентрацией Та (Рисунок 48, а) характеризуется межплоскостным расстоянием $d_{101}=2,403 \text{ \AA}$ что немного больше, чем у фазы, богатой Та ($d_{101}=2,322 \text{ \AA}$, Рисунок 48, б). 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 $Ti_{0,16}Zr_{0,07}Hf_{0,07}Nb_{0,08}Ta_{0,62}$.

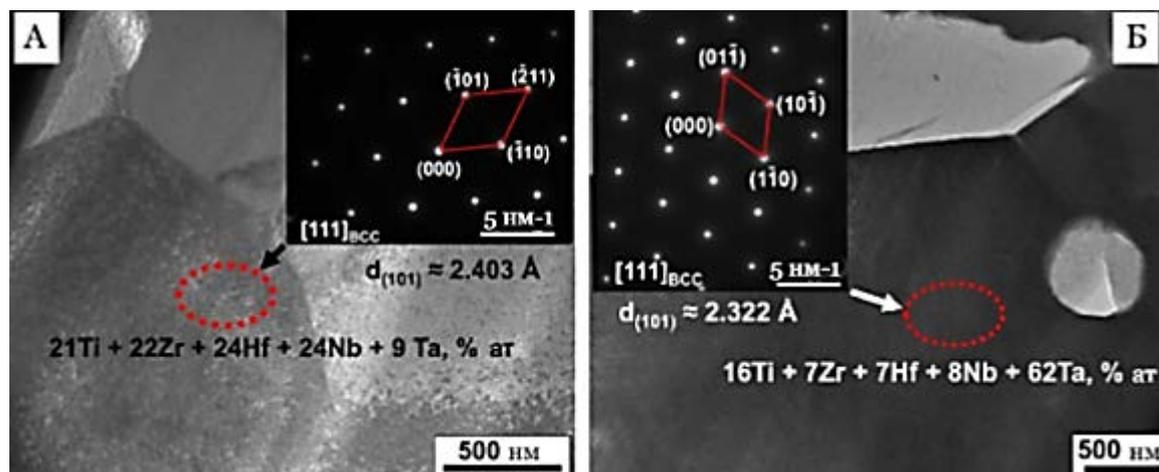


Рисунок 48. Электронно-дифракционные картины, полученные из областей с различным содержанием Ta в двухфазном сплаве ВЭС 5.

Четырехкомпонентный сплав ВЭС 6 имеет единственную ОЦК-фазу с параметром решетки 3,421 Å, что близко к значению, найденному для фазы ОЦК-I в сплаве ВЭС 5 после отжига.

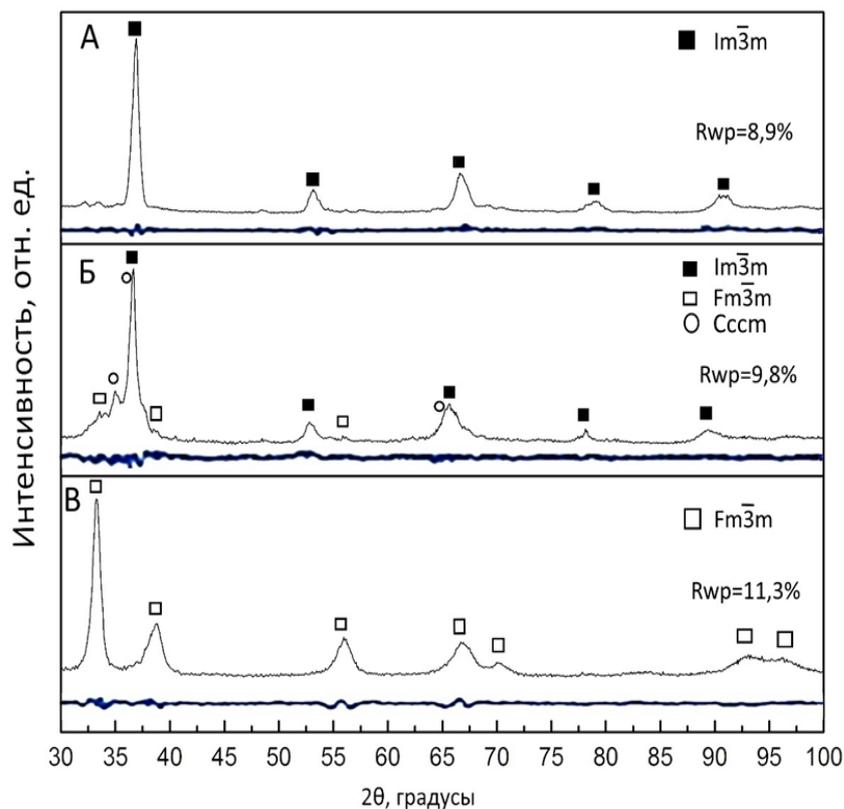


Рисунок 49. Рентгенограммы и результаты уточнения по методу Ритвельда для ВЭС 6: после вакуумного отжига (А), после частичного гидрирования (Б); после полного гидрирования (В)

4.7.2. Водородсорбционные свойства сплавов ВЭС 5 и ВЭС 6, полученных методом гидридно-кальциевого синтеза

Водородсорбционные свойства ВЭС исследовали в процессе нагрева со скоростью 2 °С/мин до температуры 400 °С при начальном давлении водорода 25 атм, что обеспечивало полное гидрирование для обоих сплавов. Вакуумную десорбцию ($<5 \cdot 10^{-5}$ Торр) проводили при температуре 430 °С в течение 60 минут.

В результате полного гидрирования сплава ВЭС 5 сорбционная емкость составила 1,4 масс. %. Рентгеновского дифракционного анализа продуктов реакции (Рисунок 50, Б) позволяет выявить наличие двух фаз: дигидридной фазы ГЦК и моногидридной фазы ОЦТ.

Четырехкомпонентный сплав ВЭС 6 при полном гидрировании поглощает 1,93 масс. % водорода, что существенно больше, чем танталсодержащий ВЭС 5. фазы. Отсутствие тантала в составе ВЭС 6, обладающего низкой диффузионной подвижностью позволяет получить однофазный сплав и гидрид на его основе с ГЦК структурой.

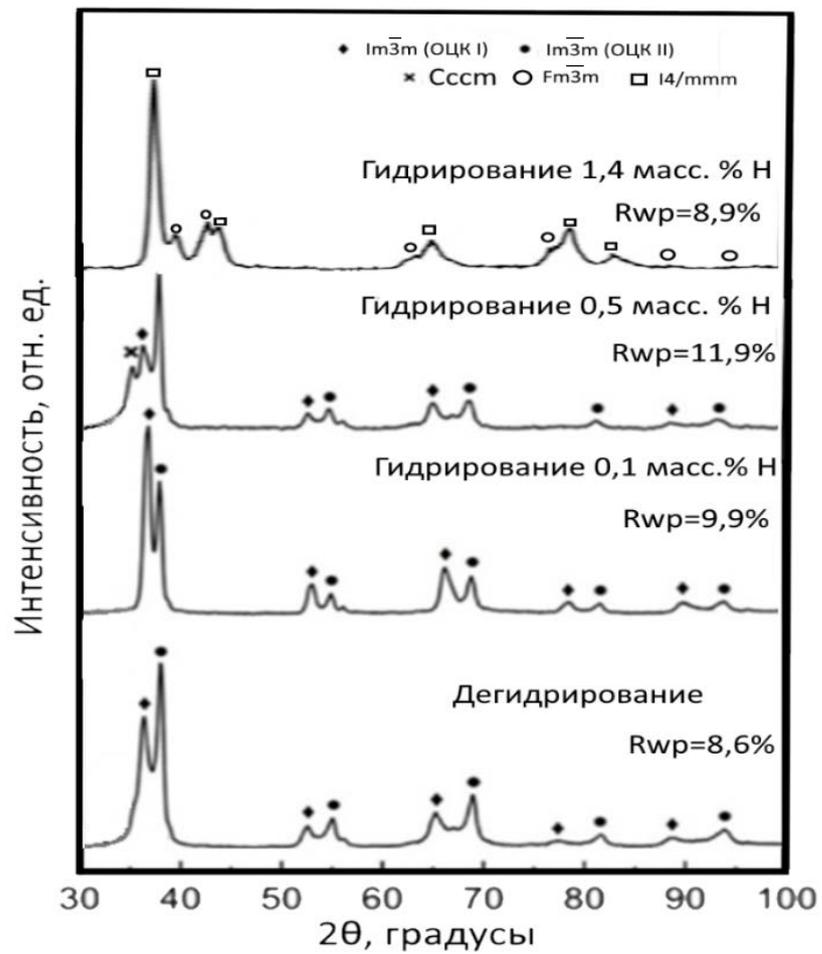


Рисунок 50. Рентгенограммы порошка сплава ВЭС 5 на различных стадиях гидрирования и после дегидрирования.

Геттерные свойства ВЭС

Для оценки применимости ВЭС в качестве водородных геттеров особое внимание было уделено их поведению при низких давлениях. На Рисунке 51 представлены кривые абсорбции водорода при непрерывном нагреве со скоростью 2 °С/мин (режим 2), начальные давления водорода для ВЭС 5 и ВЭС 6 составляли 210 и 170 Торр, соответственно. В Таблице 14 обобщены результаты рентгенофазового анализа образцов, полученных при разных условиях.

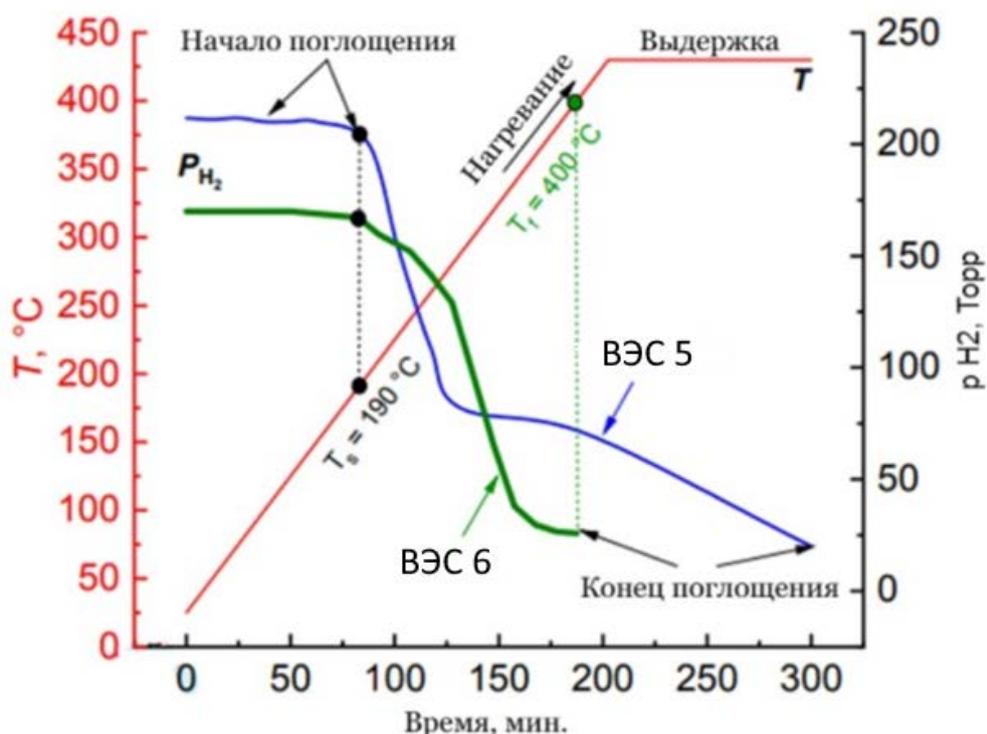


Рисунок 51. Термокинетические кривые поглощения водорода сплавами ВЭС 5 и ВЭС 6

Выбранный режим тестирования имитирует условия эксплуатации геттеров. Температура начала поглощения водорода совпадает для ВЭС 5 и ВЭС 6 (190 °С). Термокинетические кривые (Рисунок 51) для двух сплавов 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 отличаются.

Рентгеновского дифракционного анализа (Рисунок 49) показывает, что по окончании абсорбции водорода при низком давлении сплавом ВЭС 5 в дополнение к двум

исходным ОЦК фазам появляется третья. Она была идентифицирована как ромбический гидрид (пр. гр Ссст, Рисунок 50). Эту фазу можно охарактеризовать на основании данных о количественном соотношении фаз: ее появление в количестве 10 % сопровождается таким же уменьшением количества фазы ОЦК-1. 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.

Сравнение изменения объемного расширения решетки ($\Delta V/V_0$) и количества поглощенного водорода позволяет сделать вывод, что фаза ОЦК-I растворяет больше водорода, чем ОЦК-II (1,9 против 0,6 %).

Количество моногидридной фазы уменьшается до следового уровня после вакуумной десорбции (дифракционная картина в на Рисунке 50, в), 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 14).

Рентгеновский дифракционный анализ (Рисунок 49) показывает, что по окончании абсорбции водорода при низком давлении сплавом ВЭС 6 наряду с исходной фазой, представляющей ОЦК твердый раствор с низкой концентрацией водорода образуется ГЦК фаза, которую можно отнести к дигидриду ($\Delta V/V_0 = 22,9\%$) и ромбическая фаза, которую можно отнести к моногидридной ($\Delta V/V_0 = 12,1\%$).

Таблица 15. Фазовый состав продуктов взаимодействия ВЭС 5 и ВЭС 6 с водородом

Стадия (конечное содержание водорода)	Пространственн ая группа	Параметр ячейки, нм	$\Delta V/V_0$		Содер жание фазы, %
			ОЦК I	ОЦК II	
ВЭС 5					
			ОЦК I	ОЦК II	
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
	$Ccsm$ (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
Дегидрировани е (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
	$Ccsm$ (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.

4.8. Поверхностно-модифицированные ВЭС

Поверхностную модификацию ВЭС осуществляли методом магнетронного напыления. Для подтверждения протекания процесса осаждения использовали EDX – анализ (Рисунок 52). Проанализировать равномерность покрытия удалось методом времяпролетной масс-спектрометрии вторично отраженный ионов (TOF-SIMS). Полученное усредненное по оси «z» распределение ионов Pd⁺ показано на Рисунке 54. Было подтверждено, что покрытие Pd однородно и имеет одинаковую толщину ~240 нм. Массовая доля Pd составляет менее 1%.

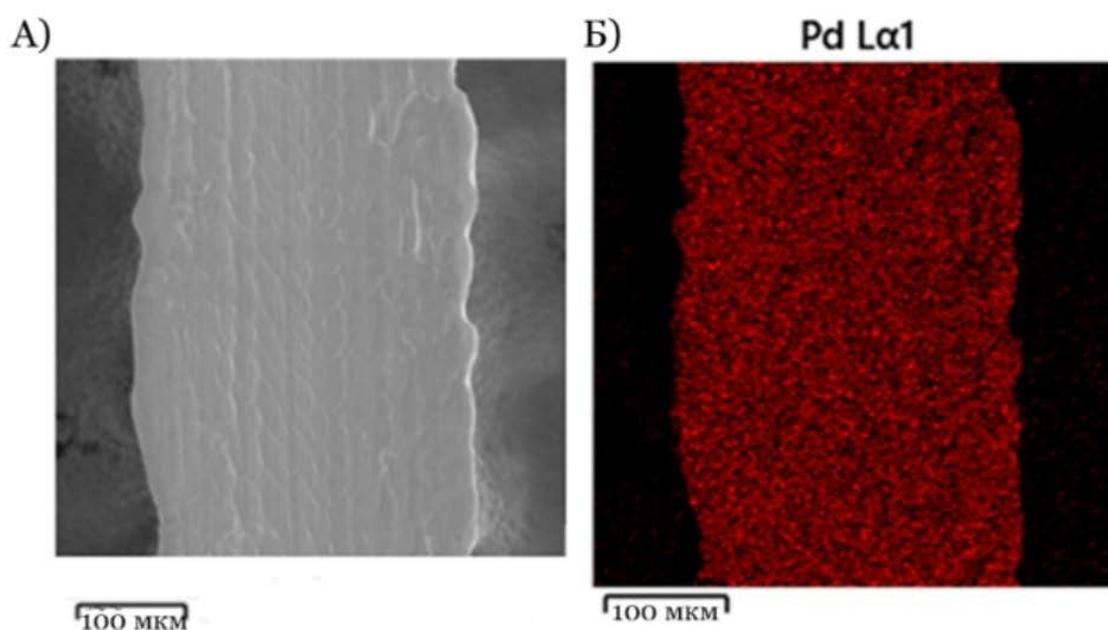


Рисунок 52. СЭМ-изображения волокон ВЭС 1, покрытых палладием

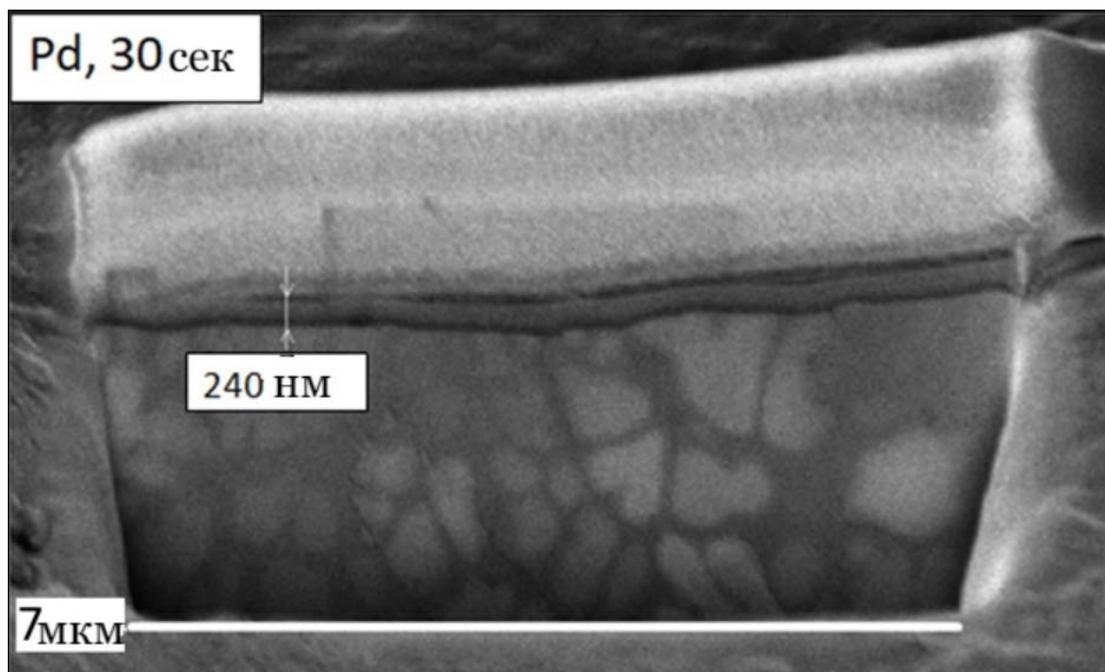


Рисунок 53. СЭМ-изображение волокна на срезе, полученном методом FIB-SEM.

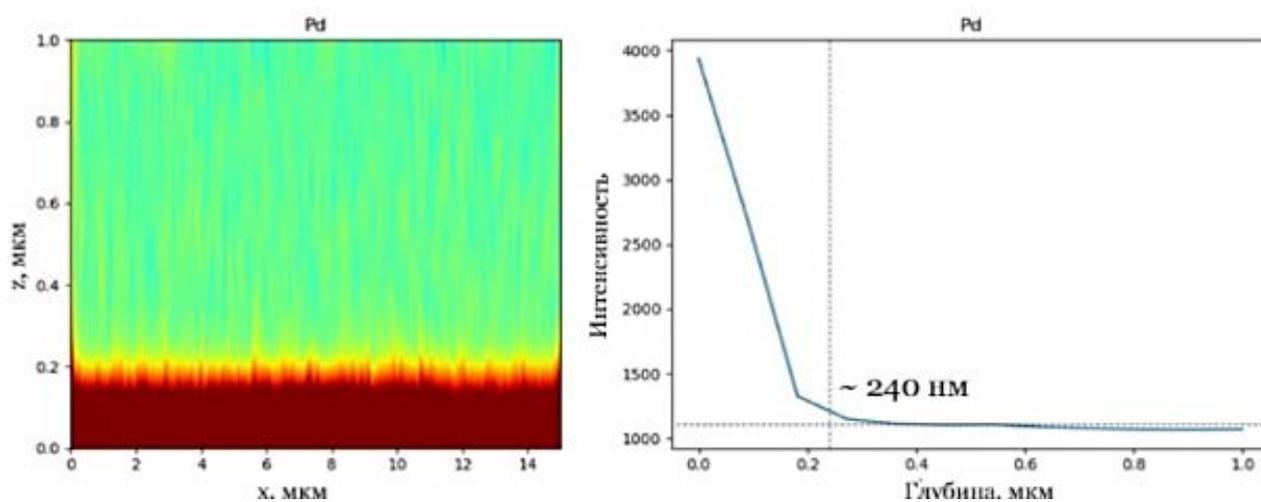


Рисунок 54. Усредненное распределение Pd (красный) при анализе вглубь волокна и зависимость интенсивности сигнала Pd от глубины травления.

4.8.1. Взаимодействие поверхностно-модифицированных ВЭС с водородом

Нанесенное палладиевое покрытие резко повышает активность сплавов по отношению к водороду. Уже первое гидрирование протекает при комнатной температуре без какой-либо дополнительной активации и без заметного индукционного периода. По результатам рентгеновского дифракционного анализа (Рисунок 55, Таблица 13) образуется однофазный продукт с таким же объемным расширением элементарной ячейки, как и для исходного непалладированного сплава (30,2%).

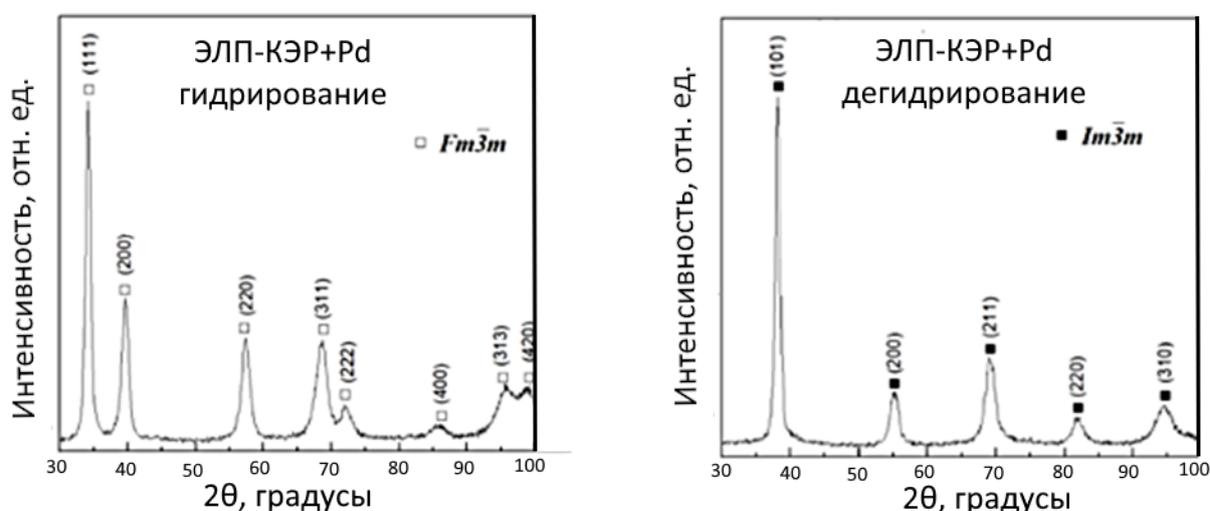


Рисунок 55. Дифрактограммы поверхностно-модифицированных волокон ВЭС 1 после гидрирования (слева) и после дегидрирования (справа).

Десорбция в описанных выше условиях приводит к обратному фазовому переходу из ГЦК в исходную ОЦК ячейку, аналогично наблюдаемому для сплава без покрытия, с остаточным объемным расширением ($\Delta V/V_0$) = 1,4% (Рисунок 55).

4.8.2. Термохимический анализ взаимодействия ВЭС с водородом

Как уже упоминалось выше, палладиевое покрытие позволяет проводить первое гидрирование при комнатной температуре, что дает возможность осуществить прецизионное калориметрическое исследование данного процесса с использованием метода калориметрического титрования. Согласно данному методу, небольшие порции водорода последовательно подают в систему, и энтальпия гидрирования определяется пошагово (для определенных концентраций водорода). Таким образом, может быть получен набор термохимических данных, которые относятся к различным стадиям рассматриваемого процесса.

На начальном этапе реакции гидрирования тепловыделение превышает 100 кДж/моль H_2 (Рисунок 56). По мере протекания реакции тепловыделение постепенно уменьшается до 80 кДж/моль H_2 . В диапазоне концентраций водорода от 1 до 1,5 Н/М наблюдается постоянное значение энтальпии реакции -60 кДж/моль H_2 . Вероятно, это соответствует фазовому превращению моногидридной в дигидридную фазу. Аналогичная последовательность фазовых превращений наблюдалась для TiVZrNbHf [4], TiZrNbHfTa [88] и TiVNb-(Cr, Co, Ni) [105]. При завершении фазового перехода тепловой эффект реакции резко снижается до 40 кДж/моль H_2 , что отвечает растворению водорода в ГЦК-дигидридной фазе.

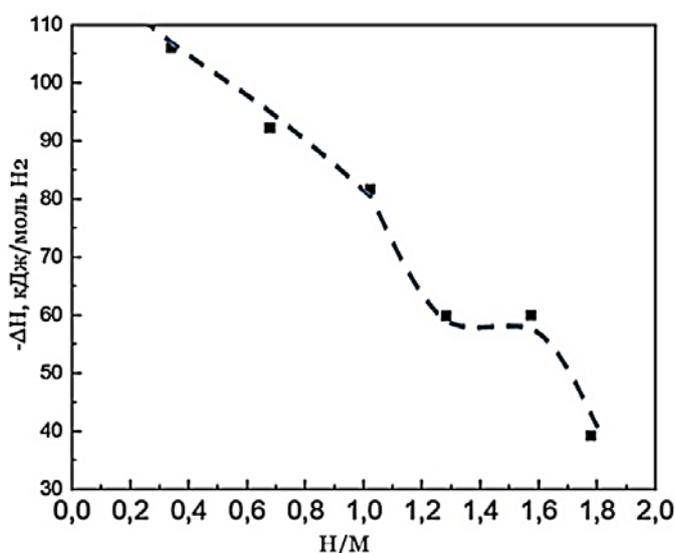


Рисунок 56. Концентрационная зависимость энтальпии поглощения водорода волокнами поверхностно-модифицированного сплава ВЭС 1 при 308 К.

Анализ экспериментальных кривых тепловыделения (Рисунок 57) позволил получить некоторые важные дополнительные сведения. Во-первых, отсутствует какой-либо индукционный периода для всех кривых, соответствующих различным диапазонам концентраций. Во-вторых, на каждой кривой есть участок ускорения, и во всех случаях максимальная скорость тепловыделения достигается через 15-17 минут, независимо от диапазона концентраций и общего теплового эффекта на каждом участке. Эта особенность не связана с инерционностью измерительной системы, время отклика которой находится на уровне нескольких секунд. В-третьих, все экспериментальные кривые тепловыделения можно условно разделить на три группы в зависимости от описываемого ими диапазона концентраций (Рисунок 57). Каждая из этих групп соответствует процессам, сходным по природе и термохимическим характеристикам.

Для концентраций в диапазоне 0-0,3 и 0,3-0,7 Н/М характерна максимальная скорость тепловыделения, кривые тепловыделения практически совпадают. Исходя из общих представлений о фазовых превращениях в системах металл-водород, этот диапазон концентраций может соответствовать образованию твердого раствора в матрице ВЭС. В диапазоне 0,7-1,25 Н/М происходит образование моногидридной фазы, а при более высоких концентрациях этот моногидрид превращается в дигидрид. Хотя границы этих концентрационных диапазонов требуют дальнейшего уточнения, сам факт их разделения достаточно четко виден из результатов термохимического анализа.

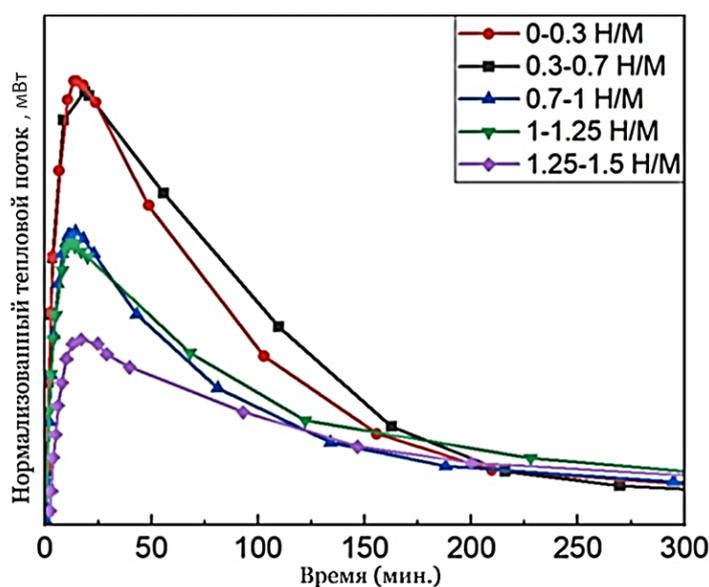


Рисунок 57. Нормализованные кривые тепловыделения для разных диапазонов концентраций водорода.

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 58. Удельная энтальпия процесса полного гидрирования составляет -110 кДж/моль H_2 , что значительно превышает значения, оцененные ранее в литературе для аналогичных ОЦК ВЭС на основе уравнения Вант-Гоффа [94,102]. Причиной получения заниженных по абсолютной величине значений энтальпии абсорбции в сравнении с прямыми калориметрическими данными, по-видимому, является рассмотрение только участка изотермы, отвечающего фазовому переходу, и не отражает вклад наиболее экзотермичной части процесса (образование твердого раствора).

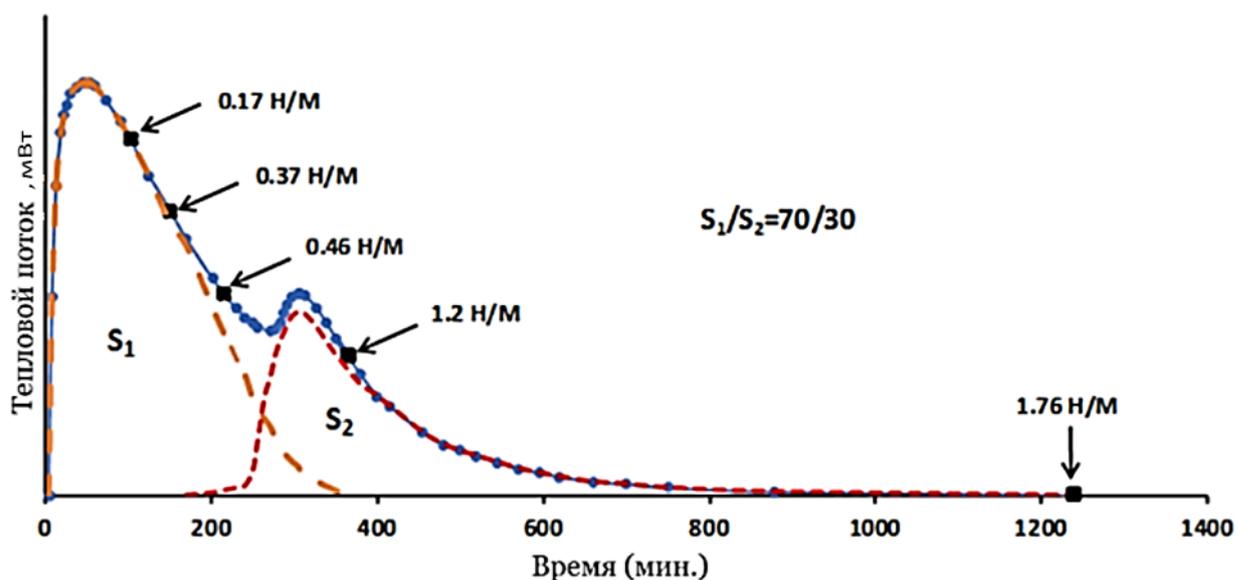


Рисунок 58. Кривая тепловыделения при первом гидрировании волокон поверхностно-модифицированного сплава ВЭС 3.

Кривая тепловыделения имеет два перекрывающихся, но легко различимых пика, которые, очевидно, относятся к двум стадиям реакции. Стоит отметить, что эксперимент (первое гидрирование при комнатной температуре) был повторен несколько раз, и форма кривой была полностью воспроизведена в пределах погрешности измерений. Была проведена деконволюция пиков с использованием программы Originlab® по интегрированному в ней методу BigGaussian, основанному на аппроксимации левой и правой (относительно максимума) частей пика двумя различными Гауссовскими кривыми [130]. Рассчитанное соотношение $S_1/S_2 \approx 70/30$ указывает на больший вклад

первого процесса в общий тепловой эффект. Поскольку реакция протекает достаточно медленно, этот процесс может быть легко прерван на определенной стадии (т.е. при определенной концентрации поглощенного водорода), и образец может быть проанализирован методом рентгеновского дифракционного анализа.

Стрелки на Рисунок 58 указывают положение на кривой тепловыделения и состав образцов, подвергнутых данному анализу. Соответствующие результаты рентгеновского дифракционного анализа приведены на Рисунке 59 и в Таблице 16. При концентрации водорода менее 0,46 Н/М образуется твердый раствор водорода при сохранении ОЦК структуры. Параметр элементарной ячейки этой фазы постепенно увеличивается с ростом концентрации водорода. Когда общее содержание поглощенного водорода достигает 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 быть идентифицирована как фаза дигидрида, являющаяся типичным продуктом гидрирования ОЦК ВЭС [87]. 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 металлгидридных 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 рентгеновского дифракционного анализа частично гидрированных образцов было установлено, что первый сильно экзотермический пик на Рисунке 58 может быть отнесен к образованию твердого раствора водорода. Второй пик со значительно меньшим тепловым эффектом относится к образованию ГЦК-гидридной фазы. Таким образом, суммарную энтальпию растворения водорода в ОЦК-фазе можно оценить как -145 кДж/моль H_2 , а энтальпия перехода ОЦК в ГЦК близка к -70 кДж/моль H_2 .

В дополнение к информации, представленной на Рисунок 58, была проведена серия экспериментов с использованием метода калориметрического титрования, в результате которых мы получили набор термохимических данных, которые относятся к различным

стадиям рассматриваемого процесса (Рисунок 60). Эти значения хорошо согласуются с приведенными выше результатами. Следует также отметить, что на заключительной стадии реакции ($H/M > 1,5$) тепловой эффект резко снижается, что характерно для процесса растворения водорода в дигидридной фазе.

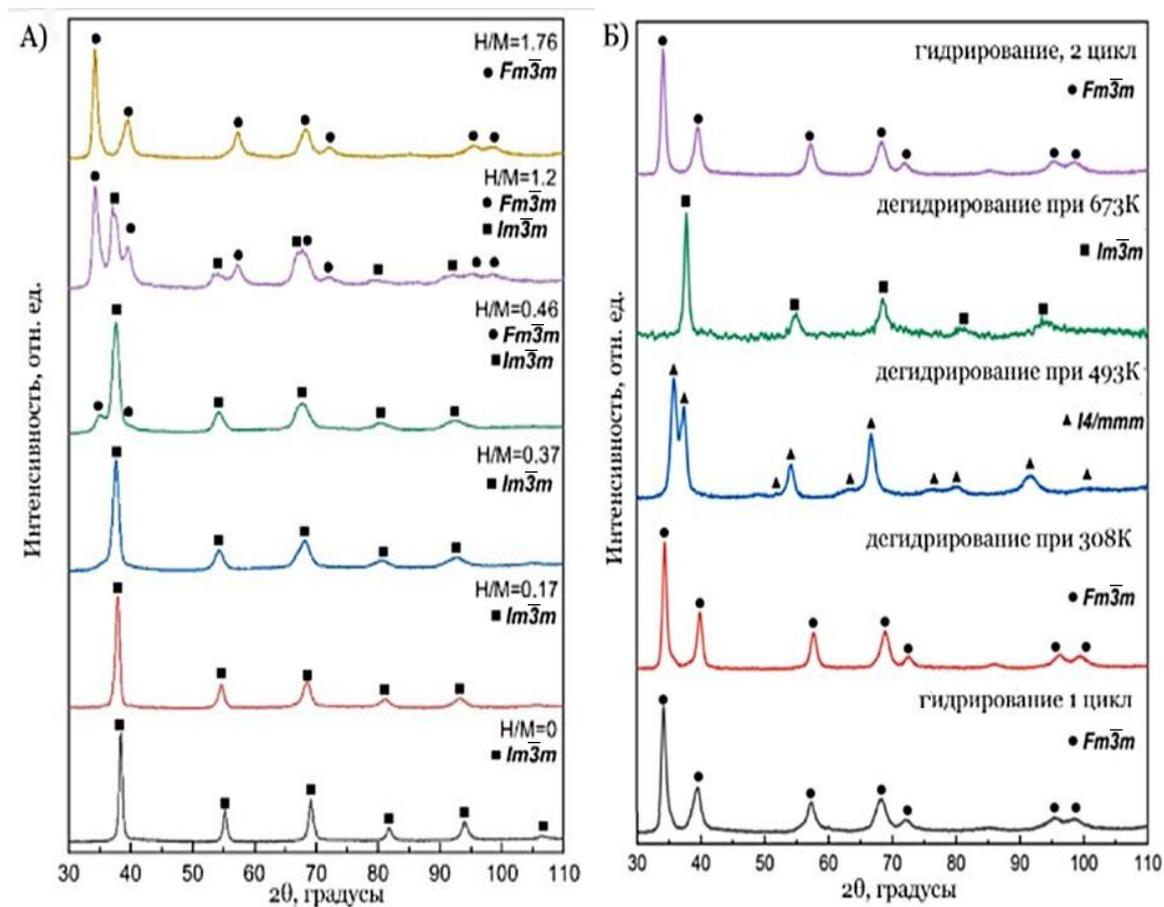


Рисунок 59. Рентгенограммы поверхностно-модифицированных волокон сплава ВЭС 3: различные стадии гидрирования (а); дегидрирование при различных температурах и второе гидрирование (б).

Таблица 16. Фазовый состав и параметры структуры волокон поверхностно-модифицированного сплава ВЭС 3 и продуктов гидрирования.

Образец, Н/М	Содержание фазы, %	Параметр ячейки, нм	Пространственная группа	$\Delta V/V_0$, %
0	100	$a=0.3328(1)$	$Im\bar{3}m$	-
0.17	100	$a=0.3353(1)$	$Im\bar{3}m$	2.2
0.37	100	$a=0.3366(1)$	$Im\bar{3}m$	3.5
0.46	90	$a=0.3379(1)$	$Im\bar{3}m$	4.7
	10	$a=0.4465(1)$	$Fm\bar{3}m$	20.8
1.2	45	$a=0.3421(1)$	$Im\bar{3}m$	8.6
	55	$a=0.4560(1)$	$Fm\bar{3}m$	28.6
1.76	100	$a=0.4558(1)$	$Fm\bar{3}m$	28.5
Дегидрирование, 308 К	100	$a=0.4519(1)$	$Fm\bar{3}m$	25.1
Дегидрирование, 493 К	100	$a=0.3374(1)$ $c=0.3713(1)$	$I4/mmm$	14.5
Дегидрирование, 673 К	100	$a=0.3341(1)$	$Im\bar{3}m$	1.1
Гидрирование, 2 ^й цикл	100	$a=0.4551(1)$	$Fm\bar{3}m$	27.7

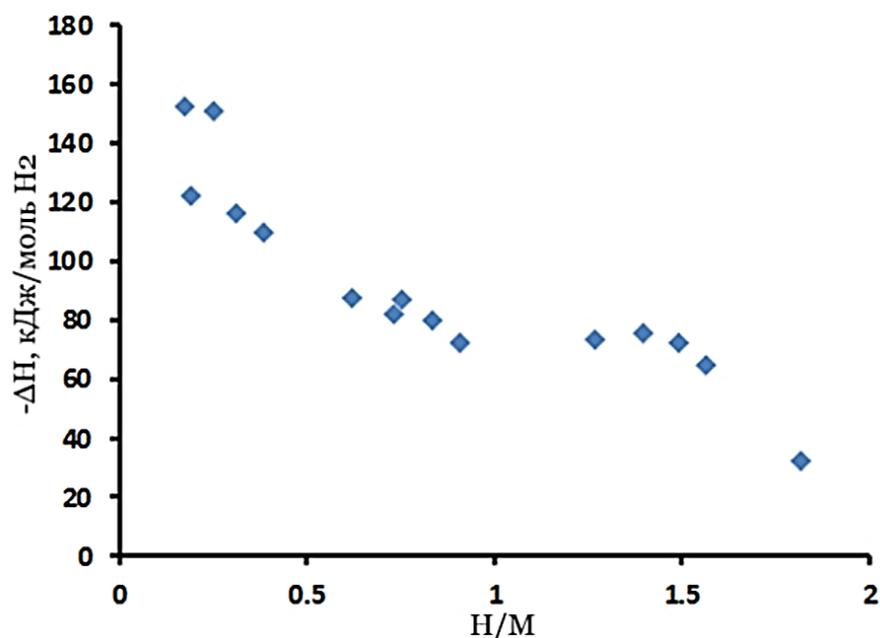


Рисунок 60. Дифференциальная мольная энтальпия поглощения водорода поверхностно-модифицированными волокнами сплава ВЭС 3, первый цикл при $T=308$ К. На рисунке представлены данные пяти независимых экспериментов.

Процесс дегидрирования в вакууме был изучен при трех различных температурах, а именно 308, 493 и 673 К. Фазовый состав дегидрированных образцов представлен в Таблица 16. Видно, что при 308 К происходит выделение водорода, растворенного в ГЦК-дигидриде; параметр его кристаллической решетки незначительно снижается по сравнению с максимальным значением в насыщенном состоянии. Последующее гидрирование при давлении 50 бар в этом случае приводит к поглощению 0,3 Н/М, что, по-видимому, соответствует процессу насыщения водородом дигидридной фазы $FCC_{(H/M=1,5)} \rightarrow FCC_{(H/M=1,8)}$ с наименьшим тепловым эффектом в 20-30 кДж/моль H_2 (Рисунок 61). Точно такие же значения были получены в эксперименте по калориметрическому титрованию для этого диапазона концентраций (Рисунок 59).

Наиболее неожиданный результат связан с дегидрированием при температуре 493 К. Мы обнаружили появление новой объемноцентрированной тетрагональной (ОЦТ) фазы $I4/mmm$ вместо твердого раствора с ОЦК структурой. Последующее гидрирование, проводящее к образованию того же ГЦК-дигидрида, позволило нам оценить содержание водорода в ОЦТ фазе как 0,9 Н/М, а тепловой эффект перехода ОЦТ \rightarrow ГЦК составляет -77 кДж/моль H_2 (резкий экзотермический пик на Рисунок 61). Приведенные выше данные

о фазе ОЦТ хорошо согласуются с ранее опубликованными данными о промежуточных моногидридных фазах, ранее наблюдавшихся в некоторых ВЭС с исходной ОЦК структурой [131]. Таким образом, мы должны отметить, что медленная прямая реакция первого гидрирования при комнатной температуре и обратная реакция при высокотемпературном дегидрировании протекают разными путями. Между тем, концентрация водорода в насыщенном твердом растворе с ОЦК структурой и ОЦТ фазе близки (приблизительно 0,9 Н/М), как и тепловые эффекты соответствующих фазовых превращений $\text{ОЦК}_{\text{тв. р-р}} \rightarrow \text{ГЦК}$ и $\text{ОЦТ} \rightarrow \text{ГЦК}$ (-73...-77 кДж/моль H_2).

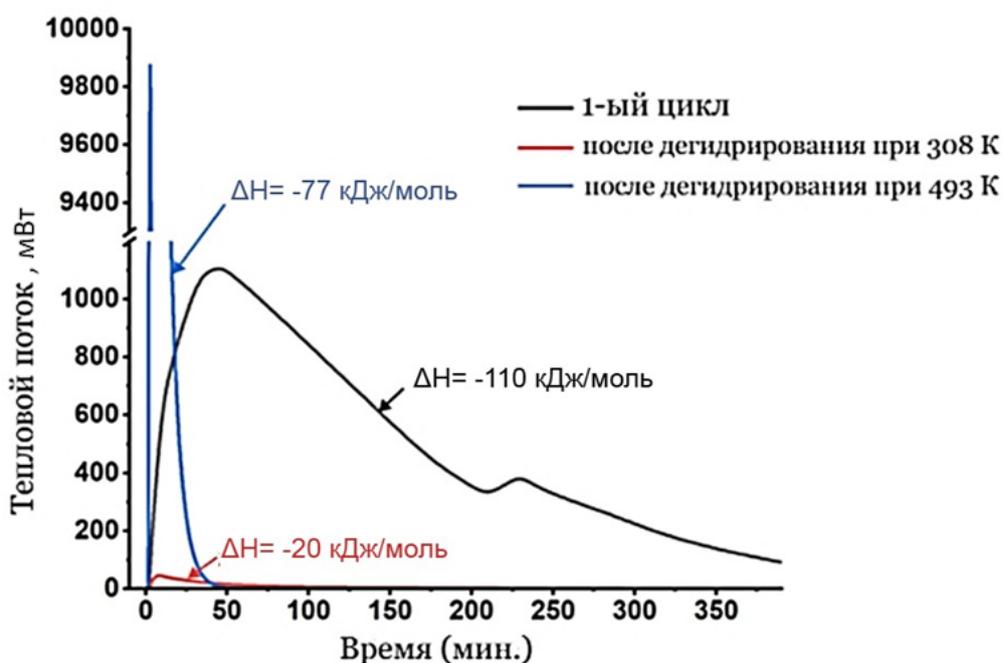


Рисунок 61. Дифференциальные кривые тепловыделения при поглощении водорода поверхностно-модифицированными волокнами сплава ВЭС 3: 1й цикл; после десорбции при 308 К и после десорбции при 493 К. Приведены соответствующие значения энтальпии гидрирования.

Десорбция водорода при 673 К приводит к восстановлению ОЦК структуры. Параметр кристаллической решетки, слегка увеличенный по сравнению с исходным сплавом ($\Delta V/V_0=1,1\%$) 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.

Сравнивая тепловые эффекты при взаимодействии сплавов ВЭС 1 и ВЭС 3 с водородом, можно отметить более высокие энтальпию образования α -фазы (на 30-40%) и α - β фазового перехода (на 25-30%) для ВЭС 3. Полученные различия можно объяснить большей концентрацией Ti и Zr в сплаве ВЭС 3 – элементов с максимальной энтальпией образования твердого створа (около -120 кДж/моль H_2 для Zr и Ti) и гидридной фазы (около -200 и -140 кДж/моль H_2 для Zr и Ti, соответственно) [132]. Суммарная концентрация этих металлов возрастает с 40 до 50 % ат. в ВЭС 3 по сравнению с ВЭС 1, что и проявляется в изменении термодинамических параметров многокомпонентного сплава.

5. 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 °С 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 рентгенофазовым 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 гидрида 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 однородное распределение компонентов твердого раствора с минимальной дендритной ликвацией, достижение максимальной водородсорбционной емкости до 2 Н/М и обратимую структурную трансформацию ОЦК \leftrightarrow 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.

6. Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю - д.х.н. Клямкину С.Н., а также глубокую признательность: к.х.н. Бердоносковой Е.А (МГУ). за помощь в проведении водородсорбционных измерений, аспиранту НИТУ «МИСИС» Королю А.А. за помощь в проведение рентгенофазового 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.

7. Список 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. Lototskyy, B.P. Tarasov, V.A. Yartys, Gas-phase applications of metal hydrides, *J Energy Storage 72* (2023) 108165. <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] M. Sahlberg, D. Karlsson, C. Zlotea, U. Jansson, Superior hydrogen storage in high entropy alloys, *Sci Rep 6* (2016) 36770. <https://doi.org/10.1038/srep36770>.
- [5] 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>.
- [6] T. Graham, On the occlusion of hydrogen gas by metals, *Proceedings of the Royal Society of London 16* (1868) 422–427. <https://doi.org/10.1098/rspl.1867.0090>.
- [7] T. Graham, On the Absorption and Dialytic Separation of Gases by Colloid Septa, *Philos Trans R Soc Lond 156* (1866) 399–439. <https://doi.org/10.1098/rstl.1866.0018>.
- [8] Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage. John Wiley & Sons (2010).
- [9] G.G. Libowitz, H.F. Hayes, T.R.P. Gibb, G.G. Libowitz, H.F. Hayes, T.R.P. Gibb, The system zirconium-nickel and hydrogen, *The Journal of Physical Chemistry 62* (1958) 76–79. <https://doi.org/10.1021/J150559A019>.
- [10] J.J. Reilly, R.H. Wiswall, Reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg_2NiH_4 , *Inorganic Chemistry 7* (1968) 2254–2256. <https://doi.org/10.1021/ic50069a016>.
- [11] Philips Research Reports. *Nature 157* (1946), 799. <https://doi.org/10.1038/157799a0>
- [12] J.J. Reilly, R.H. Wiswall, Formation and properties of iron titanium hydride, *Inorganic Chemistry, 13* (1974) 218–222. <https://doi.org/10.1021/ic50131a042>.

- [13] Тарасов Б. П., Лотоцкий М. В., Яртысь В. А., Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулялирования водорода, *Российский Химический Журнал* 50 (2006) 34–48.
- [14] Перевезенцев, А. Н., Андреев, Б. М., Капышев, В. К., Ривкис, Л. А., Малек, М. П., Быстрицкий, В. М., Столупин, В. А. Гидриды интерметаллических соединений и сплавов, их свойства и применение в атомной технике. *Физика элементарных частиц и атомного ядра*, 19 (1988), 1386.
- [15] Сон, В. Б., Шимкус, Ю. Я., Можжухин, С. А., Бочарников, М. С., Фокина, Э. Э., & Тарасов, Б. П. Применение интерметаллидов (La,Ce)Ni₅ в системах водородного аккумулялирования энергии. *Журнал прикладной химии*, 93 (2020), 1332-1339. <https://doi.org/10.31857/s0044461820090108>.
- [16] М.Ю Задорожный, Д.В Стругова, К.В. Геодакян, Л.К. Олифилов, Г.С. Миловзоров, Задорожный. В.Ю, Водородсорбционные свойства интерметаллического соединения TiFe с нанесенным защитным полимерным покрытием, *Современные Проблемы Науки и Образования* 5 (2013) 680.
- [17] E.M. Dematteis, F. Cuevas, M. Latroche, Hydrogen storage properties of Mn and Cu for Fe substitution in TiFe_{0.9} intermetallic compound, *J Alloys Compd* 851 (2021) 156075. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2004.04947>.
- [18] M. Hirscher, V.A. Yartys, M. Baricco, J. Bellosta von Colbe, D. Blanchard, R.C. Bowman, D.P. Broom, C.E. Buckley, F. Chang, P. Chen, Y.W. Cho, J.C. Crivello, F. Cuevas, W.I.F. David, P.E. de Jongh, R. V. Denys, M. Dornheim, M. Felderhoff, Y. Filinchuk, G.E. Froudakis, D.M. Grant, E.M.A. Gray, B.C. Hauback, T. He, T.D. Humphries, T.R. Jensen, S. Kim, Y. Kojima, M. Latroche, H.W. Li, M. V. Lototsky, J.W. Makepeace, K.T. Møller, L. Naheed, P. Ngene, D. Noréus, M.M. Nygård, S. ichi Orimo, M. Paskevicius, L. Pasquini, D.B. Ravnsbæk, M. Veronica Sofianos, T.J. Udovic, T. Vegge, G.S. Walker, C.J. Webb, C. Weidenthaler, C. Zlotea, *Materials for hydrogen-based energy storage – past, recent progress and future outlook*, *J Alloys Compd* 827 (2020) 153548. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153548>.
- [19] Бочарников, М. С., Яненко, Ю. Б., & Тарасов, Б. П. Металлогидридный термосорбционный компрессор водорода высокого давления. *Альтернативная энергетика и экология*, 12 (2012) 18-23.

- [20] G.D. Sandrock, P.D. Goodell, Cyclic life of metal hydrides with impure hydrogen: overview and engineering considerations, *Journal of the Less Common Metals* 104 (1984) 159–173. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90452-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90452-1).
- [21] В.Н. Вербецкий, С.В. Митрохин, Гидриды интерметаллических соединений - синтез, свойства и применение для аккумулирования водорода, *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology* 10 (2005) 41–61.
- [22] L. Baetcke, M. Kaltschmitt, Hydrogen storage for mobile application: Technologies and their assessment, in: *Hydrogen Supply Chain: Design, Deployment and Operation*, Academic Press (2018) 167–206. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811197-0.00005-1>.
- [23] C. Drawer, J. Lange, M. Kaltschmitt, Metal hydrides for hydrogen storage – Identification and evaluation of stationary and transportation applications, *J Energy Storage* 77 (2024) 109988. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109988>.
- [24] V. Bérubé, G. Radtke, M. Dresselhaus, G. Chen, Size effects on the hydrogen storage properties of nanostructured metal hydrides: A review, *Int J Energy Res* 31 (2007) 637–663. <https://doi.org/10.1002/er.1284>.
- [25] R.J. Behm, V. Penka, M.G. Cattania, K. Christmann, G. Ertl, Evidence for “subsurface” hydrogen on Pd(110): An intermediate between chemisorbed and dissolved species, *J Chem Phys* 78 (1982) 7486–7490. <https://doi.org/10.1063/1.444739>.
- [26] J. Vtilkl, G. Alefeld, Diffusion of Hydrogen in Metals, *Hyperfine Interact* 8 (1981) 631–637.
- [27] L. Vitos, A. V Ruban, H.L. Skriver, J. Kollár, The surface energy of metals, *Surf Sci* 411 (1998) 186–202. [https://doi.org/10.1016/s0039-6028\(98\)00363-x](https://doi.org/10.1016/s0039-6028(98)00363-x).
- [28] M. Dornheim, Thermodynamics of Metal Hydrides: Tailoring Reaction Enthalpies of Hydrogen Storage Materials, *Solids, Liquids and Gases* (2011) 21662. <https://doi.org/10.5772/21662>.
- [29] A.G. Knapton, Palladium Alloys for Hydrogen Diffusion Membranes, *Platinum Metals Rev* (1977) 44–50. <https://doi.org/10.1595/003214077X2124450>.
- [30] G. Sandrock, A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view, *J Alloys Compd* 293 (1999) 877–888. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(99\)00384-9](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(99)00384-9).

- [31] T.R. Somo, M. V. Lototsky, V.A. Yartys, M.W. Davids, S.N. Nyamsi, Hydrogen storage behaviours of high entropy alloys: A Review, *J Energy Storage* 73 (2023) 108969. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108969>.
- [32] S. Ono, K. Nomura, Y. Ikeda, The reaction of hydrogen with alloys of vanadium and titanium, *Journal of the Less-Common Metals* 72 (1980) 159. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90135-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90135-6).
- [33] E. Akiba, Y. Nakamura, Hydrogenation Properties and Crystal Structures of Ti-Mn-V BCC Solid Solution Alloys, *METALS AND MATERIALS International* 7 (2001) 165–168. <https://doi.org/10.1007/BF03026955>.
- [34] D. V Schur, S.Y. Zaginaichenko, V.M. Adejev, V.B. Voitov, Ch.A. A LYASHENKO, V.I. Trefilov, Phase transformations in titanium hydrides, *J Hydrogen Energy* 21 (1996) 1121–1134.
- [35] M.D. G Westlake, A geometric model for the stoichiometry and interstitial site occupancy in hydrides (deuterides) of LaNi_5 , LaNi_4Al and LaNi_4M , *Journal of the Less common Metals*, 91 (1983), 275-292.
- [36] J.M. Joubert, V. Paul-Boncour, F. Cuevas, J. Zhang, M. Latroche, LaNi_5 related AB_5 compounds: Structure, properties and applications, *J Alloys Compd* 862 (2021) 158163. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158163>.
- [37] Konik P.A., Berdonosova E.A., Klyamkin S.N., Mescheryakova E.V., The Influence of Mechanical Activation on Hydrogen Absorption by Intermetallic Compound $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Mn}_{0.1}$, *Russian Journal of Physical Chemistry A* 94 (2020) 1007–1010. <https://doi.org/10.1134/S003602442005012X>.
- [38] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Materials Science and Engineering: A* 375–377 (2004) 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>.
- [39] 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>.

- [40] A. Amiri, R. Shahbazian-Yassar, Recent progress of high-entropy materials for energy storage and conversion, *J Mater Chem A Mater* 9 (2021) 782–823. <https://doi.org/10.1039/d0ta09578h>.
- [41] Y. Zhang, Y.J. Zhou, J.P. Lin, G.L. Chen, P.K. Liaw, Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys, *Adv Eng Mater* 10 (2008) 534–538. <https://doi.org/10.1002/adem.200700240>.
- [42] X. Yang, S.Y. Chen, J.D. Cotton, Y. Zhang, Phase Stability of Low-Density, Multiprincipal Component Alloys Containing Aluminum, Magnesium, and Lithium, *JOM* 66 (2014) 2009–2020. <https://doi.org/10.1007/s11837-014-1059-z>.
- [43] C.Y. Cheng, Y.C. Yang, Y.Z. Zhong, Y.Y. Chen, T. Hsu, J.W. Yeh, Physical metallurgy of concentrated solid solutions from low-entropy to high-entropy alloys, *Curr Opin Solid State Mater Sci* 21 (2017) 299–311. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2017.09.002>.
- [44] R. Carroll, C. Lee, C.W. Tsai, J.W. Yeh, J. Antonaglia, B.A.W. Brinkman, M. Leblanc, X. Xie, S. Chen, P.K. Liaw, K.A. Dahmen, Experiments and Model for Serration Statistics in Low-Entropy, Medium-Entropy, and High-Entropy Alloys, *Sci Rep* 5 (2015) 16697. <https://doi.org/10.1038/srep16997>.
- [45] M.M. Nygård, G. Ek, D. Karlsson, M.H. Sørby, M. Sahlberg, B.C. Hauback, Counting electrons - A new approach to tailor the hydrogen sorption properties of high-entropy alloys, *Acta Mater* 175 (2019) 121–129. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.06.002>.
- [46] A.R. Miedema, The electronegativity parameter for transition metals: heat of formation and charge transfer in alloys, *Journal of the Less Common Metals*, 32 (1973) 117-136.
- [47] A.R. Miedema, R Boom, F.R. De Boer, On the heat of formation of solid alloys, *Journal of the Less Common Metals*, 41 (1975) 283-298.
- [48] H.H. Van Mal, K.H.I. Buschow, A.R. Miedema, Hydrogen absorption in lani, and related compounds: experimental observations and their explanation, *Journal of the Less Common Metals*, 35 (1974) 65-76.
- [49] Miedema, A. R., De Chatel, P. F., De Boer, F. R., Cohesion in alloys—fundamentals of a semi-empirical model. *Physica B+ c*, 100 (1980) 1-28.
- [50] A.K. Nieaaen, P.R. De Boer, R. Boom, P.F. De Chiitel, W.C.M. Mattene, A.R. Miedema, Model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys II, *Calphad* 7 (1983) 51-70.

- [51] Y. Zhang, Y.J. Zhou, Solid Solution Formation Criteria for High Entropy Alloys, *Materials Science Forum* 561–565 (2007) 1337–1339.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.561-565.1337>.
- [52] B.K. Singh, G. Shim, S.W. Cho, Effects of mechanical milling on hydrogen storage properties of $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43}\text{V}_{0.25}$ alloy, *Int J Hydrogen Energy* 32 (2007) 4961–4965.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.010>.
- [53] M. de B. Ferraz, W.J. Botta, G. Zepon, Synthesis, characterization and first hydrogen absorption/desorption of the $\text{Mg}_{35}\text{Al}_{15}\text{Ti}_{25}\text{V}_{10}\text{Zn}_{15}$ high entropy alloy, *Int J Hydrogen Energy* 47 (2022) 22881–22892. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.098>.
- [54] R.B. Strozi, D.R. Leiva, J. Huot, W.J. Botta, G. Zepon, Synthesis and hydrogen storage behavior of Mg–V–Al–Cr–Ni high entropy alloys, *Int J Hydrogen Energy* 46 (2021) 2351–2361. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.106>.
- [55] I. Kuncce, M. Polanski, J. Bystrzycki, Structure and hydrogen storage properties of a high entropy ZrTiVCrFeNi alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS), *Int J Hydrogen Energy* 38 (2013) 12180–12189.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.071>.
- [56] I. Kuncce, M. Polanski, J. Bystrzycki, Microstructure and hydrogen storage properties of a TiZrNbMoV high entropy alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS), *Int J Hydrogen Energy* 39 (2014) 9904–9910.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.067>.
- [57] B. Sarac, V. Zadorozhnyy, E. Berdonosova, Y.P. Ivanov, S. Klyamkin, S. Gumrukcu, A.S. Sarac, A. Korol, D. Semenov, M. Zadorozhnyy, A. Sharma, A.L. Greer, J. Eckert, Hydrogen storage performance of the multi-principal-component CoFeMnTiVZr alloy in electrochemical and gas-solid reactions, *RSC Adv* 10 (2020) 24613–24623.
<https://doi.org/10.1039/d0ra04089d>.
- [58] V. Zadorozhnyy, B. Sarac, E. Berdonosova, T. Karazehir, A. Lassnig, C. Gammer, M. Zadorozhnyy, S. Ketov, S. Klyamkin, J. Eckert, Evaluation of hydrogen storage performance of ZrTiVNiCrFe in electrochemical and gas-solid reactions, *Int J Hydrogen Energy* 45 (2020) 5347–5355. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.157>.

- [59] C. Zhang, Y. Wu, L. You, X. Cao, Z. Lu, X. Song, Investigation on the activation mechanism of hydrogen absorption in TiZrNbTa high entropy alloy, *J Alloys Compd* 781 (2019) 613–620. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.120>.
- [60] C. Zhang, A. Song, Y. Yuan, Y. Wu, P. Zhang, Z. Lu, X. Song, Study on the hydrogen storage properties of a TiZrNbTa high entropy alloy, *Int J Hydrogen Energy* 45 (2020) 5367–5374. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.214>.
- [61] P. Edalati, R. Floriano, A. Mohammadi, Y. Li, G. Zepon, H.W. Li, K. Edalati, Reversible room temperature hydrogen storage in high-entropy alloy TiZrCrMnFeNi, *Scr Mater* 178 (2020) 387–390. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.12.009>.
- [62] R. Floriano, G. Zepon, K. Edalati, G.L.B.G. Fontana, A. Mohammadi, Z. Ma, H.W. Li, R.J. Contieri, Hydrogen storage in TiZrNbFeNi high entropy alloys, designed by thermodynamic calculations, *Int J Hydrogen Energy* 45 (2020) 33759–33770. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.047>.
- [63] X. Yin, S. Xu, Properties and Preparation of High Entropy Alloys, *MATEC Web of Conferences* 142 (2018) 03003. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201814203003>.
- [64] M. Moorehead, K. Bertsch, M. Niezgodna, C. Parkin, M. Elbakhshwan, K. Sridharan, C. Zhang, D. Thoma, A. Couet, High-throughput synthesis of Mo-Nb-Ta-W high-entropy alloys via additive manufacturing, *Mater Des* 187 (2020) 108358. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108358>.
- [65] F. Marques, M. Balcerzak, F. Winkelmann, G. Zepon, M. Felderhoff, Review and outlook on high-entropy alloys for hydrogen storage, *Energy Environ Sci* 14 (2021) 5191–5227. <https://doi.org/10.1039/d1ee01543e>.
- [66] J. Zhang, Y. Hu, Q. Wei, Y. Xiao, P. Chen, G. Luo, Q. Shen, Microstructure and mechanical properties of ReNbMoTaW high-entropy alloys prepared by arc melting using metal powders, *J Alloys Compd* 827 (2020) 154301. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154301>.
- [67] H.Y. Zhou, X.X. Lan, Z.M. Wang, Q.R. Yao, C.Y. Ni, W.P. Liu, Effect of rapid solidification on phase structure and hydrogen storage properties of Mg₇₀(Ni_{0.75}La_{0.25})₃₀ alloy, *Int J Hydrogen Energy* 37 (2012) 13178–13184. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.03.133>.

- [68] B. Cheng, Y. Li, X. Li, H. Ke, L. Wang, T. Cao, D. Wan, B. Wang, Y. Xue, Solid-State Hydrogen Storage Properties of Ti–V–Nb–Cr High-Entropy Alloys and the Associated Effects of Transitional Metals (M = Mn, Fe, Ni), *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* 36 (2023) 1113–1122. <https://doi.org/10.1007/s40195-022-01403-9>.
- [69] M.S. El-Eskandarany, *Mechanical Alloying (Second Edition)*, Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy (2015) 1-12 <https://doi.org/10.1016/b978-1-4557-7752-5.00001-2>.
- [70] Rogal, J. Morgiel, F. Stein, B. Breitbach, J. Dutkiewicz, In-situ investigation of phase transformations during heating of AlCoCrCuNi high entropy melt-spun ribbons, *Mater Charact* 148 (2019) 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.11.027>.
- [71] Y.F. Ivanov, V.E. Gromov, I.Y. Litovchenko, E.A. Kolubaev, A.I. Potekaev, A.P. Semin, S. V. Borovskii, Structure, Phase Composition and Defect Substructure of High-Entropy Alloy Ribbon, *Russian Physics Journal* 67 (2024) 34–40. <https://doi.org/10.1007/s11182-024-03085-5>.
- [72] T.R. Somo, T.C. Maponya, M.W. Davids, M.J. Hato, M.V. Lototsky, K.D. Modibane, A comprehensive review on hydrogen absorption behaviour of metal alloys prepared through mechanical alloying, *Metals* 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/met10050562>.
- [73] L. Raman, K. Guruvidyathri, G. Kumari, S.V.S. Narayana Murty, R.S. Kottada, B.S. Murty, Phase evolution of refractory high-entropy alloy CrMoNbTiW during mechanical alloying and spark plasma sintering, *J Mater Res* 34 (2019) 756–766. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.483>.
- [74] C.C. Koch, Nanocrystalline high-entropy alloys, *J Mater Res* 32 (2017) 3435–3444. <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.341>.
- [75] D. Shaysultanov, A. Nepapushev, S. Zherebtsov, D. Moskovskikh, N. Stepanov, Structure and mechanical properties of a low-density AlCrFeTi medium entropy alloy produced by spark plasma sintering, *Materials Science and Engineering: A* 795 (2020) 140018. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140018>.
- [76] J. Montero, G. Ek, M. Sahlberg, C. Zlotea, Improving the hydrogen cycling properties by Mg addition in Ti-V-Zr-Nb refractory high entropy alloy, *Scr Mater* 194 (2021) 113699. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.113699>.

- [77] J. Montero, C. Zlotea, G. Ek, J.C. Crivello, L. Laversenne, M. Sahlberg, TiVZrNb Multi-Principal-Element Alloy: Synthesis Optimization, Structural, and Hydrogen Sorption Properties, *Molecules* 24 (2019) 2799. <https://doi.org/10.3390/molecules24152799>.
- [78] S.K. Dewangan, V.K. Sharma, P. Sahu, V. Kumar, Synthesis and characterization of hydrogenated novel AlCrFeMnNiW high entropy alloy, *Int J Hydrogen Energy* 45 (2020) 16984–16991. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.113>.
- [79] F. Marques, H.C. Pinto, S.J.A. Figueroa, F. Winkelmann, M. Felderhoff, W.J. Botta, G. Zepon, Mg-containing multi-principal element alloys for hydrogen storage: A study of the MgTiNbCr_{0.5}Mn_{0.5}Ni_{0.5} and Mg_{0.68}TiNbNi_{0.55} compositions, *Int J Hydrogen Energy* 45 (2020) 19539–19552. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.069>.
- [80] B. Kang, J. Lee, H.J. Ryu, S.H. Hong, Ultra-high strength WNbMoTaV high-entropy alloys with fine grain structure fabricated by powder metallurgical process, *Materials Science and Engineering: A* 712 (2018) 616–624. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.12.021>.
- [81] N. Razumov, T. Makhmutov, A. Kim, B. Shemyakinsky, A. Shakhmatov, V. Popovich, A. Popovich, Refractory crmonbvw high-entropy alloy manufactured by mechanical alloying and spark plasma sintering: Evolution of microstructure and properties, *Materials* 14 (2021) 1–14. <https://doi.org/10.3390/ma14030621>.
- [82] J. Zýka, J. Málek, J. Veselý, F. Lukáč, J. Čížek, J. Kuriplach, O. Melikhova, Microstructure and room temperature mechanical properties of different 3 and 4 element medium entropy alloys from HfNbTaTiZr system, *Entropy* 21 (2019) 114. <https://doi.org/10.3390/e21020114>.
- [83] X. Wang, W. Guo, Y. Fu, High-entropy alloys: Emerging materials for advanced functional applications, *J Mater Chem A* 9 (2021) 663–701. <https://doi.org/10.1039/d0ta09601f>.
- [84] T. Yang, B. Cai, Y. Shi, M. Wang, G. Zhang, Preparation of nanostructured CoCrFeMnNi high entropy alloy by hot pressing sintering gas atomized powders, *Micron* 147 (2021) 103082. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2021.103082>.

- [85] L.F. Mosinoiu, I.-C. Badea, A.E. Sobetkii, I. Anasiei, M. Petriceanu, D. Mitrica, R.-R. Piticescu, High entropy alloys and methods for synthesis, *MATEC Web of Conferences* 401 (2024) 14002. <https://doi.org/10.1051/matecconf/202440114002>.
- [86] M.H. Tsai, J.W. Yeh, High-entropy alloys: A critical review, *Mater Res Lett* 2 (2014) 107–123. <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>.
- [87] J. Montero, G. Ek, L. Laversenne, V. Nassif, G. Zepon, M. Sahlberg, C. Zlotea, Hydrogen storage properties of the refractory Ti–V–Zr–Nb–Ta multi-principal element alloy, *J Alloys Compd* 835 (2020) 155376. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155376>.
- [88] C. Zlotea, M.A. Sow, G. Ek, J.P. Couzinié, L. Perrière, I. Guillot, J. Bourgon, K.T. Møller, T.R. Jensen, E. Akiba, M. Sahlberg, Hydrogen sorption in TiZrNbHfTa high entropy alloy, *J Alloys Compd* 775 (2019) 667–674. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.108>.
- [89] P. Thirathipviwat, Y. Onuki, G. Song, J. Han, S. Sato, Evaluation of dislocation activities and accumulation in cold swaged CoCrFeMnNi high entropy alloy, *J Alloys Compd* 890 (2022) 161816. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161816>.
- [90] A. Roy, P. Sreeramagiri, T. Babuska, B. Krick, P.K. Ray, G. Balasubramanian, Lattice distortion as an estimator of solid solution strengthening in high-entropy alloys, *Mater Charact* 172 (2021) 110877. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.110877>.
- [91] O. Beeri, D. Cohen, Z. Gavra, J.R. Johnson, M.H. Mintz, High-pressure studies of the TiCr–H system Statistical thermodynamics 1.8 2 above the critical temperature, *Journal of Alloys and Compounds* (1988) 267, 113–120.
- [92] Y.F. Kao, S.K. Chen, J.H. Sheu, J.T. Lin, W.E. Lin, J.W. Yeh, S.J. Lin, T.H. Liou, C.W. Wang, Hydrogen storage properties of multi-principal-component CoFeMnTi_xVyZrz alloys, *Int J Hydrogen Energy* 35 (2010) 9046–9059. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.012>.
- [93] X. Xin, R. Johansson, M. Wolff, B. Hjörvarsson, Hydrogen in vanadium: Site occupancy and isotope effects, *Phys Rev B* 93 (2016) 134107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.134107>.
- [94] G. Ek, M.M. Nygård, A.F. Pavan, J. Montero, P.F. Henry, M.H. Sørby, M. Witman, V. Stavila, C. Zlotea, B.C. Hauback, M. Sahlberg, Elucidating the Effects of the

- Composition on Hydrogen Sorption in TiVZrNbHf-Based High-Entropy Alloys, *Inorg Chem* 60 (2021) 1124–1132. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03270>.
- [95] H. Shen, J. Hu, P. Li, G. Huang, J. Zhang, J. Zhang, Y. Mao, H. Xiao, X. Zhou, X. Zu, X. Long, S. Peng, Compositional dependence of hydrogenation performance of Ti-Zr-Hf-Mo-Nb high-entropy alloys for hydrogen/tritium storage, *J Mater Sci Technol* 55 (2020) 116–125. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.08.060>.
- [96] H. Shen, J. Zhang, J. Hu, J. Zhang, Y. Mao, H. Xiao, X. Zhou, X. Zu, A novel TiZrHfMoNb high-entropy alloy for solar thermal energy storage, *Nanomaterials* 9 (2019) 248. <https://doi.org/10.3390/nano9020248>.
- [97] J. Montero, G. Ek, L. Laversenne, V. Nassif, M. Sahlberg, C. Zlotea, How 10 at% Al addition in the Ti-V-Zr-Nb high-entropy alloy changes hydrogen sorption properties, *Molecules* 26 (2021) 2470. <https://doi.org/10.3390/molecules26092470>.
- [98] L. Luo, Y. Li, S. Liu, F. Yang, Z. Yuan, L. Li, Y. Li, Nanoscale microstructure and hydrogen storage performance of as cast La-containing V-based multicomponent alloys, *Int J Hydrogen Energy* 47 (2022) 34165–34182. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.021>.
- [99] G. Zepon, D.R. Leiva, R.B. Strozi, A. Bedoch, S.J.A. Figueroa, T.T. Ishikawa, W.J. Botta, Hydrogen-induced phase transition of MgZrTiFe_{0.5}Co_{0.5}Ni_{0.5} high entropy alloy, *Int J Hydrogen Energy* 43 (2018) 1702–1708. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.106>.
- [100] R.B. Strozi, D.R. Leiva, J. Huot, W.J. Botta, G. Zepon, An approach to design single BCC Mg-containing high entropy alloys for hydrogen storage applications, *Int J Hydrogen Energy* 46 (2021) 25555–25561. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.087>.
- [101] J. Liu, J. Xu, S. Sleiman, X. Chen, S. Zhu, H. Cheng, J. Huot, Microstructure and hydrogen storage properties of Ti–V–Cr based BCC-type high entropy alloys, *Int J Hydrogen Energy* 46 (2021) 28709–28718. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.137>.
- [102] D. Karlsson, G. Ek, J. Cedervall, C. Zlotea, K.T. Møller, T.C. Hansen, J. Bednarčík, M. Paskevicius, M.H. Sørby, T.R. Jensen, U. Jansson, M. Sahlberg, Structure and

- Hydrogenation Properties of a HfNbTiVZr High-Entropy Alloy, *Inorg Chem* 57 (2018) 2103–2110. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b03004>.
- [103] M.M. Nygård, W.A. Sławiński, G. Ek, M.H. Sørby, M. Sahlberg, D.A. Keen, B.C. Hauback, Local order in high-entropy alloys and associated deuterides – a total scattering and Reverse Monte Carlo study, *Acta Mater* 199 (2020) 504–513. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.08.045>.
- [104] S.K. Callear, A.J. Ramirez-Cuesta, K. Kamazawa, S.I. Towata, T. Noritake, S.F. Parker, M.O. Jones, J. Sugiyama, M. Ishikiriyama, W.I.F. David, Understanding composition-property relationships in Ti-Cr-V-Mo alloys for optimisation of hydrogen storage in pressurised tanks, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014) 16563–16572. <https://doi.org/10.1039/c4cp01666a>.
- [105] B.H. Silva, C. Zlotea, Y. Champion, W.J. Botta, G. Zepon, Design of TiVNb-(Cr, Ni or Co) multicomponent alloys with the same valence electron concentration for hydrogen storage, *J Alloys Compd* 865 (2021) 158767. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158767>.
- [106] F. Yang, J. Wang, Y. Zhang, Z. Wu, Z. Zhang, F. Zhao, J. Huot, J. Grobivć Novaković, N. Novaković, Recent progress on the development of high entropy alloys (HEAs) for solid hydrogen storage: A review, *Int J Hydrogen Energy* 47 (2022) 11236–11249. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.141>.
- [107] M.M. Nygård, G. Ek, D. Karlsson, M. Sahlberg, M.H. Sørby, B.C. Hauback, Hydrogen storage in high-entropy alloys with varying degree of local lattice strain, *Int J Hydrogen Energy* 44 (2019) 29140–29149. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.223>.
- [108] T. Schober, Vanadium-, niobium- and tantalum-hydrogen, *Solid State Phenomena* 49–50 (1996) 357–422. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.49-50.357>.
- [109] H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto, V-W alloy membranes for hydrogen purification, *J Alloys Compd*, 509 (2011) 881–884. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.161>.
- [110] D.T. Peterson, S.O. Nelson, Isopiestic Solubility of Hydrogen in Vanadium Alloys at Low Temperatures, *Metallurgical transactions A* 16A (1985) 367–374. <https://doi.org/10.1007/BF02814335>.

- [111] A. Suzuki, H. Yukawa, S. Ijiri, T. Nambu, Y. Matsumoto, Y. Murata, Alloying effects on hydrogen solubility and hydrogen permeability for V-Based alloy membranes, *Mater Trans* 56 (2015) 1688–1692. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MAW201511>.
- [112] A. Suzuki, H. Yukawa, Quantitative evaluations of hydrogen diffusivity in V-X (X = Cr, Al, Pd) alloy membranes based on hydrogen chemical potential, *Membranes* 11 (2021) 1–20. <https://doi.org/10.3390/membranes11010067>.
- [113] D.T. Peterson, S.O. Nelson, Isopiestic Solubility of Hydrogen in Vanadium Alloys at Low Temperatures, *Metallurgical Transactions A*, 16 (1985), 367-374.
- [114] H.X. Tang, K. Ishikawa, K. Aoki, Effect of elements addition on hydrogen permeability and ductility of Nb₄₀Ti₁₈Zr₁₂Ni₃₀ alloy, *J Alloys Compd* 461 (2008) 263–266. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.116>.
- [115] S. Sleiman, J. Huot, Effect of particle size, pressure and temperature on the activation process of hydrogen absorption in TiVZrHfNb high entropy alloy, *J Alloys Compd* 861 (2021) 158615. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158615>.
- [116] X. Liu, L. Jiang, Z. Li, Z. Huang, S. Wang, Improve plateau property of Ti₃₂Cr₄₆V₂₂ BCC alloy with heat treatment and Ce additive, *J Alloys Compd* 471 (2009) 36-38. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.04.004>.
- [117] K.S. Senkevich, M.M. Serov, O.Z. Umarova, Fabrication of Intermetallic Titanium Alloy Based on Ti₂AlNb by Rapid Quenching of Melt, *Metal Science and Heat Treatment* 59 (2017) 463–466. <https://doi.org/10.1007/s11041-017-0172-3>.
- [118] E. V Shelekhov, T.A. Sviridova, Programs for x-ray analysis of polycrystals, *Temlicheskaya Obrabotka Metallov* 42 (2000) 16–19. <https://doi.org/10.1007/BF02471306>.
- [119] V.Y. Zadorozhnyi, Y.A. Skakov, G.S. Milovzorov, Mechanochemical synthesis appearance of metastable states in Fe-Ti and Ni-Ti systems in the process of mechanochemical synthesis, *Termicheskaya Obrabotka Metallov* 50 (2008) 46–52. <https://doi.org/10.1007/s11041-008-9078-4>.
- [120] Ю.В. Хлебникова, Д.П. Родионов, Л.Ю. Егорова, Т.Р. Суаридзе, Кристаллографические особенности структуры α-фазы гафния и сплавов гафний--титан, *Журнал Технической Физики* 89 (2019) 86. <https://doi.org/10.21883/jtf.2019.01.46968.86-18>.

- [121] L. Jiang, Y.P. Lu, H. Jiang, T.M. Wang, B.N. Wei, Z.Q. Cao, T.J. Li, Formation rules of single phase solid solution in high entropy alloys, *Materials Science and Technology* 32 (2016) 588–592. <https://doi.org/10.1179/1743284715Y.0000000130>.
- [122] D.B. Miracle, O.N. Senkov, A critical review of high entropy alloys and related concepts, *Acta Mater* 122 (2017) 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>.
- [123] Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Z.P. Lu, Microstructures and properties of high-entropy alloys, *Prog Mater Sci* 61 (2014) 1–93. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>.
- [124] E.P. George, W.A. Curtin, C.C. Tasan, High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms, *Acta Mater* 188 (2020) 435–474. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.12.015>.
- [125] T.C. Totemeier, W.F. Gale, *Smithells Metals Reference Book*, Elsevier, 2003.
- [126] A. Rodríguez-López, B. Savoini, M.A. Monge, A. Galatanu, M. Galatanu, Evaluation of thermal properties of CuCrFeV (Ti, Ta, W, Mo) for nuclear fusion applications, *Nuclear Materials and Energy* 41 (2024) 101767. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2024.101767>.
- [127] K. Aoki, T. Masumoto, Hydrogen-induced amorphization of intermetallics, *J Alloys Compd* 231 (1995) 20–28. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01832-8](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01832-8).
- [128] S. Yudin, S. Volodko, A. Guryanov, A. Kasimtsev, T. Sviridova, I. Alimov, S. Kuzovchikov, A. Kondratiev, A. Korotitskiy, D. Moskovskikh, Fabrication of Refractory Intermetallic Cr₂Ta by Reducing Metal Oxides with Calcium Hydride, *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science* 55 (2024) 1261–1276. <https://doi.org/10.1007/s11663-024-03018-0>.
- [129] S. Yudin, I. Alimov, S. Volodko, A. Gurianov, G. Markova, A. Kasimtsev, T. Sviridova, D. Permyakova, E. Evstratov, V. Cheverikin, D. Moskovskikh, Fabrication of Biomedical Ti-Zr-Nb by Reducing Metal Oxides with Calcium Hydride, *J Funct Biomater* 14 (2023) 271. <https://doi.org/10.3390/jfb14050271>.
- [130] R. Dubois, P. Maison-Blanche, B. Quenet, G. Dreyfus, Automatic ECG wave extraction in long-term recordings using Gaussian mesa function models and nonlinear probability estimators, *Comput Methods Programs Biomed* 88 (2007) 217–233. <https://doi.org/10.1016/j.cmpb.2007.09.005>.

- [131] S. Gabáni, J. Cedervall, G. Ek, G. Pristáš, M. Orendáč, J. Bačkai, O. Onufriienko, E. Gažo, K. Flachbart, Search for superconductivity in hydrides of TiZrNb, TiZrNbHf and TiZrNbHfTa equimolar alloys, *Physica B Condens Matter* 648 (2023) 4141414. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.414414>.
- [132] R. Griessen, T. Riesterer, Heat of formation models., *Topics in Applied Physics* 63 (1988) 219–284. https://doi.org/10.1007/3540183337_13.