

На правах рукописи

Задорожный Михаил Юрьевич

**МЕХАНОСИНТЕЗ И ВОДОРОДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ  
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ TiFe**

05.16.09 - материаловедение (металлургия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва 2013

Диссертационная работа выполнена на кафедре Физической химии  
Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего  
профессионального образования «Национальный исследовательский технологический  
университет «МИСиС»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук  
Калошкин Сергей Дмитриевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор  
Антонов Владимир Евгеньевич (ИФТТ РАН)

кандидат технических наук  
Ливанова Ольга Викторовна (ГНЦ РФ ФГУП «ЦНИИчермет  
им. И.П.Бардина»)

Ведущее предприятие: Учреждение Российской академии наук Институт  
химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Защита диссертации состоится «27» июня 2013 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета  
Д. 212.132.03 при НИТУ «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4,  
ауд. Б-607.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС»

Автореферат разослан «27» мая 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Доктор физико-математических наук, профессор

Я.М. Муковский

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Вопрос о хранении водорода является одним из наиболее актуальных вопросов водородной энергетики. Среди возможных методов его хранения разделяют физический метод, когда водород хранится в баллонах в виде сжатого газа или криогенной жидкости и химический метод, когда водород компактно «упакован» в материале хранения. Из химического метода наиболее привлекательным являются металлгидридный способ, т.е. хранение водорода в гидридах металлов или гидридах интерметаллических соединений. По сравнению с другими способами хранения (баллоны со сжатым газом, криогенные системы) гидриды более компактны и безопасны, их хранение и транспортировка не представляет трудностей, а при диссоциации гидридов выделяется водород высокой чистоты, что особо важно для применения в системах питания топливных элементов.

Особое место среди гидридообразующих сплавов занимает интерметаллическое соединение (ИМС) TiFe, которое обладает относительно низкой стоимостью и может образовывать гидриды с давлением диссоциации, близким к атмосферному при комнатной температуре. Однако этот сплав обладает рядом недостатков, таких как сложная процедура активации взаимодействия с водородом, увеличенный гистерезис давлений образования и разложения гидрида, «охрупчивание» при гидрировании с образованием тонкодисперсного порошка и высокая окисляемость поверхности.

Для улучшения свойств металлов и сплавов в традиционной металлургии обычно применяют легирование, термическую, механическую, химическую и другие виды обработок, те же самые методы применимы и для улучшения водородсорбционных свойств сплавов-накопителей водорода (СНВ). В то же время, результаты последних работ в области синтеза сплавов-накопителей водорода показывают, что получение порошков сплавов в наноструктурном состоянии также оказывает существенное влияние на улучшение их свойств.

Одним из способов получения порошков сплавов в наноструктурном состоянии является твёрдофазный механохимический синтез (МХС), который широко изучается как в нашей стране, так и за рубежом. Кроме того, этот способ можно использовать для механического легирования, капсулирования (нанесения защитных покрытий) и достижения в сплаве активированного состояния (с высокой плотностью дефектов структуры). Таким образом, улучшение свойств сплавов-накопителей водорода, в том числе и на основе интерметаллического соединения TiFe, можно достичь при помощи метода МХС.

### Цель работы

Исследование фазовых и структурных превращений при механохимическом синтезе трёхкомпонентных сплавов  $(\text{TiFe})_{100-x}\text{M}_x$  (где  $\text{M}=\text{Mn}, \text{Zr}, \text{Cu}, \text{Al}, \text{Cr}$  и  $\text{S}$ ) и определение их

водородсорбционных свойств. Разработка технологии защиты интерметаллического соединения TiFe от окисления и влияния вредных примесей в водороде, а также разработка основ технологии консолидации порошков сплавов-накопителей водорода в объемные нанокристаллические образцы, способные выдерживать многократные циклы гидрирования/дегидрирования без разрушения.

### **Задачи, решаемые в рамках поставленной цели**

1. Оптимизировать режим твердофазного механического синтеза порошков интерметаллического состава TiFe из порошков индивидуальных компонентов.
2. Исследовать влияние механоактивационной обработки на фазовые, структурные превращения и водородсорбционные свойства при твердофазном синтезе трёхкомпонентных сплавов  $(\text{TiFe})_{100-x}\text{M}_x$ .
3. Разработать методику капсулирования интерметаллического соединения TiFe в полимерную оболочку твердофазным механоактивационным методом. Исследовать возможность защиты интерметаллического соединения TiFe от окисления путем нанесения полимерного покрытия.
4. Разработать методику консолидации порошков сплавов-накопителей водорода, полученных МХС, в объёмные нанокристаллические образцы, не разрушающиеся в процессе многократных циклов абсорбции и десорбции водорода.

### **Научная новизна**

1. Изучено влияние третьего компонента (Mn, Zr, Cu, Al, Cr и S) на фазовый состав и структуру интерметаллического соединения TiFe в процессе его механосинтеза из индивидуальных компонентов. Установлено, что в процессе твердофазного механосинтеза трёхкомпонентных сплавов образуются твёрдые растворы на основе ИМС TiFe. Проведен анализ водородсорбционных свойств полученных трехкомпонентных сплавов.

2. Предложен метод механоактивационного капсулирования порошка ИМС TiFe в полимерную оболочку. Показано, что капсулирование уменьшает склонность порошка к окислению.

3. Разработан метод консолидации механообработанных порошков сплавов-накопителей водорода в объёмные нанокристаллические образцы, которые способны не разрушаться в процессе многократных циклов абсорбции и десорбции водорода.

### **Практическая значимость работы**

1. Предложенный способ консолидации механосинтезированных и механоактивированных порошков сплавов может применяться для изготовления объёмных наноструктурированных образцов сплавов-накопителей водорода на основе различных интерметаллических соединений

(TiFe, LaNi<sub>5</sub>, Mg<sub>2</sub>Ni). Полученные объёмные образцы способны выдерживать многократные циклы гидрирования без разрушения, при сохранении высокой скорости адсорбции и десорбции водорода.

2. Предложенный метод капсулирования полимерами порошков различных сплавов может быть использован для создания защитного покрытия, способного пропускать водород и препятствовать прониканию кислорода и влаги.

3. Применение метода МХС трехкомпонентных механосплавов позволяет облегчить активацию взаимодействия с водородом интерметаллического соединения TiFe, что упрощает использование данного ИМС как сплава-накопителя водорода.

### **Апробация результатов**

Основные результаты исследования докладывались и обсуждались на IV Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2011» (г. Москва, 2011 г.); на 18 международном симпозиуме по метастабильным, аморфным и наноструктурным материалам «ISMANAM 2011» (Испания, г. Гиён, 2011 г.); на международной конференции с элементами научной школы для молодежи по наноматериалам и нанотехнологиям в металлургии и материаловедении (г. Белгород, 2011 г.); на VII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (г. Москва, 2011 г.); на II международной научной конференции «Инновационная деятельность предприятий по исследованию, обработки и получению современных материалов и сплавов» (г. Орск, 2011 г.); на 19 международном симпозиуме по метастабильным, аморфным и наноструктурным материалам «ISMANAM 2012» (г. Москва, 2012 г.)

**Публикации и вклад автора.** По теме диссертации в соавторстве и лично опубликовано 6 статей в рецензируемых периодических изданиях входящих в перечень ВАК. Перечень опубликованных статей приводится в конце автореферата. Большая часть экспериментальных исследований и расчетов проведена автором самостоятельно.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 166 страницах машинописного текста и содержит 107 рисунков, 26 таблиц, введение, шесть глав, выводы, список цитируемой литературы из 160 наименований.

## **Содержание работы**

**Во введении** показана актуальность темы диссертации, определены цели и задачи работы, показана ее научная новизна и практическая значимость.

**В первой главе** представлен обзор литературы, в котором: а) рассмотрены преимущества водородной технологии в энергетике и водорода как вида топлива, использующегося на транспорте; б) проведено сопоставление основных способов хранения водорода; в) представлена классификация сплавов-накопителей водорода, проанализированы их преимущества и недостатки; г) приведены основные характеристики сплавов-накопителей водорода на основе интерметаллического соединения TiFe, структура, легирование, способы получения данных сплавов и методы их консолидации.

В завершении критического анализа литературных данных сформулировано заключение и задачи исследования.

**В главе 2** дана характеристика использованных в работе материалов, представлена методика проведения исследований и используемое оборудование.

Для приготовления исходных порошковых смесей использовались порошки карбонильного железа (чистота 99.5%), иодидного титана (99.4%), а также порошки марганца (99.0%), циркония (95,0%), меди (99,0%), алюминия (99.0%), хрома (99.0%) и серы (99,9%). Размер частиц  $5 \div 100$  мкм. Состав используемого интерметаллического соединения TiFe составлял Ti – 50 ат.% Fe. Содержание легирующих компонентов составляло 2-8 ат.% (Mn, Zr, Cr), 2-10 ат.% (Cu), 5-20 ат.% (Al) и 0,08-1 ат.% (S) при сохранении атомного соотношения Ti/Fe = 1/1. В работе использовались также литые образцы TiFe марки HY-STOR-101. В качестве защитного полимера использовался порошок политетрафторэтилена (ПТФЭ) со средним размером частиц 180 мкм.

Анализ фазового и структурного состояния исследуемых материалов на различных стадиях их обработки проводили на дифрактометре типа «ДРОН» с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  излучения. Точность определения параметров кристаллической решетки составляла  $\pm 0.00005$  нм, погрешность определения фазового состава  $\pm 5\%$ .

Размер кристаллитов в частицах порошков определяли методом аппроксимации по уширению дифракционных линий. В качестве аппроксимирующей функции использовали функцию Коши. Погрешность определения размеров кристаллитов составляет  $\pm 5$  нм.

Исследование термической стабильности методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили на приборе NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix. Диапазон измерений составлял от комнатной температуры до 700 °C.

Анализ температуропроводности консолидированных образцов проводили на прецизионном анализаторе температуропроводности Netzsch LFA 447 NanoFlash. Температурный диапазон при проведении анализа составлял от комнатной температуры до 300 °C.

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

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

Анализ на содержание кислорода и азота проводился на анализаторе ТС 436.

Прямые наблюдения микроструктуры проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на установке HITACHI-S4800 с ускоряющим напряжением 15 кВ. Просвечивающая электронная микроскопия была проведена на просвечивающем микроскопе JEOL JEM-1400.

Элементный анализ проводился с использованием растрового электронного микроскопа JSM 6610 высокого разрешения фирмы JEOL.

Процесс МХС проводили в высокоэнергетическом шаровом планетарном активаторе типа АГО-2С. Загрузка порошков в механо-реакторы проходила в атмосфере аргона в герметизированной защитной камере «Dellix». Обработку смеси порошков осуществляли в атмосфере аргона под давлением 0.3–0.5 МПа при скорости вращения водила 840 об/мин. Длительность МХС составляла 120 мин. В качестве механо-реакторов использовали металлические барабаны из стали 40Х13, в качестве размольных тел – металлические шары диаметром 4 мм из стали ШХ15. Соотношение масс закладываемых в барабан шаров и порошка составляло 10:1. Количество порошка ПТФЭ составляло 15 об.% от объема порошка TiFe.

Водородсорбционные свойства материалов изучали на установке типа Сиверта для прецизионных р-V-T измерений в атмосфере высокочистого водорода (99.9999%), полученного десорбцией из гидридной фазы на основе сплава Ti-V-Fe\*. Для структурной характеристики продуктов гидрирования образцы закачивали под давлением водорода жидким азотом, а затем выдерживали при той же температуре на воздухе для пассивации поверхности и предотвращения разложения нестабильных, при нормальных условиях, гидридных фаз.

Консолидацию механообработанных порошков проводили на прессе АПВМ-904. При прессовании использовались цилиндрические пресс-формы с внутренним диаметром 8 и 12.7 мм, давление на образцы составляло 1100 МПа и 475 МПа соответственно. После проводился отжиг при 600–700 °С в вакуумной электропечи трубчатого типа СОУЛ-0,4.4/12-М2 с глубиной вакуума  $10^{-5}$  атм. Выдержка при максимальной температуре составляла 60 минут.

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

Анализ микротвёрдости проводили на микроинденторе CSM Micro Indentation Tester и микротвердометре HVS – 1000. Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 9450-76.

\* Работы выполнялись на химическом факультете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

**В главе 3** представлены результаты обработки режима МХС, позволяющего получить наноструктурированное ИМС TiFe из индивидуальных компонентов Ti и Fe. Представлены данные по анализу водородсорбционных свойств полученных сплавов.

Рентгенофазовый анализ показал, что при механообработке с низкой интенсивностью (620 об/мин.) максимальное количество интерметаллической фазы TiFe (80 масс.%) достигается после 120 минут и не изменяется при увеличении времени обработки. Оставшиеся 20% соответствуют рентгеноаморфной фазе, на что указывает наличие аморфного гало на дифрактограмме (рис. 1, в). При обработке с высокой интенсивностью (840 об/мин.) содержание ИМС TiFe доходит до 95 масс.% после 120 минут, оставшиеся 5 масс.% соответствуют рентгеноаморфной фазе (рис. 1, г).

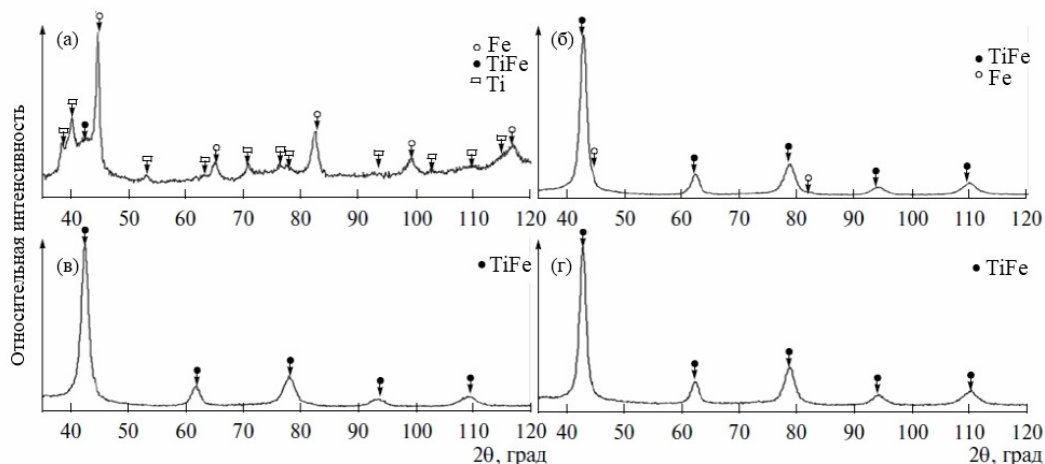


Рисунок 1. Дифрактограммы сплавов TiFe, полученных с использованием различных режимов МХС смеси Ti-50 ат.% Fe: (а) - низкая интенсивность обработки, 30 мин; (б) - высокая интенсивность обработки, 30 мин; (в) - низкая интенсивность обработки, 120 мин; (г) - высокая интенсивность обработки, 120 мин.

В процессе синтеза наблюдается изменение фазового состава обрабатываемого материала и структурных параметров интерметаллической фазы (рис. 2). На начальном этапе происходит некоторое увеличение периода кристаллической решетки, что может свидетельствовать об изменении химического состава. Увеличение длительности размола приводит к выравниванию концентрации компонентов в соединении и, как следствие, уменьшению периода кристаллической решетки. Размер кристаллитов (ОКР - областей когерентного рассеяния) фазы TiFe уже на первых минутах синтеза стабилизируется на уровне 10 нм независимо от интенсивности обработки.

Проведённый ДСК анализ показал сравнительно высокую термическую стабильность ИМС TiFe, полученного МХС при высокой интенсивности обработки продолжительностью 120 минут.

Для дальнейших исследований водородсорбционных свойств был выбран образец TiFe, полученный МХС в течение 120 минут при высокой интенсивности обработки, обладающий максимальным содержанием основной фазы (ИМС TiFe) и высокой термической стабильностью.



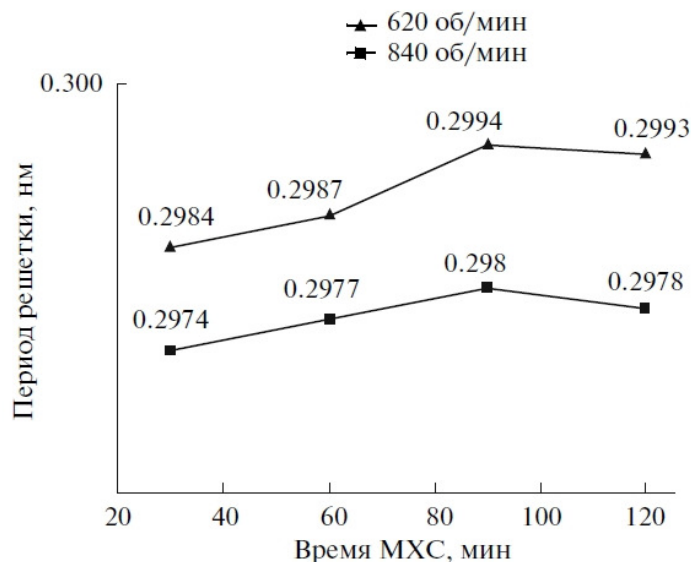


Рисунок 2. Зависимость периода решетки соединения TiFe от времени и условий МХС.

Использованный в настоящей работе метод синтеза в условиях высокоэнергетического механохимического воздействия позволил получить ИМС TiFe, которое активируется по существенно упрощенной процедуре по сравнению с ИМС TiFe, полученным традиционными методами. Процедура активации взаимодействия с водородом состояла в дегазации сплава в вакууме и последующем нагреве в атмосфере водорода при давлении 1 МПа и температуре 300 °С в течение 30 минут. Затем образец охлаждался до комнатной температуры. У сплавов, полученных традиционным металлургическим сплавлением, процедура активации более трудоемка и заключается в нагреве в вакууме до температуры 450 °С с выдержкой 120 минут, а для достижения стабильных сорбционных свойств и максимальной ёмкости требуется многократное повторение процедуры активации.

Изотермы «давление-состав» для абсорбции и десорбции водорода были измерены при 22 °С. Максимальная водородсорбционная ёмкость полученного порошка наноструктурированного ИМС TiFe достигает 1.1 масс.% при давлении около 4 МПа (рис. 3, а). При этом изотермы абсорбции и десорбции характеризуются наличием протяжённого плато с незначительным наклоном, соответствующего давлению 1.5-2 МПа (абсорбция) и 0.45-0.6 МПа (десорбция) при температуре 22 °С. Для определения энтальпии и энтропии образования и разложения гидрида ИМС TiFe изотермы давление-состав измерялись при температурах 0, 22 и 50 °С.

Наличие практически горизонтального плато в широкой области концентраций водорода особенно важно для практического использования материала в системах хранения водорода и нетипично для гидридообразующих ИМС, подвергнутых механоактивации в шаровых планетарных мельницах. Для достижения подобных результатов в других работах обычно применяли продолжительный высокотемпературный отжиг или многократное циклическое гидрирование - вакуумирование образца с одновременным нагревом.

Зависимость равновесного давления от температуры описывается уравнения Вант-Гоффа:

$$\ln p = \frac{A}{T} + B$$

где  $p$  – это давление водорода, а коэффициенты  $A$  и  $B$  определяются изменением энтальпии и энтропии реакции  $\alpha + \text{H}_2 \leftrightarrow \beta$  (где:  $\alpha$  – область существования твердого раствора атомарного водорода в матрице ИМС,  $\beta$  – область существования гидридной фазы):

$$A = \frac{\Delta H}{R}, \quad B = \frac{\Delta S}{R}$$

Уравнение Вант-Гоффа в координатах  $\ln p - 1/T$  описывается прямой линией (рис. 3, б).

Значения энтальпии и энтропии образования гидридной фазы составили:  $\Delta H = 29 \pm 3$  кДж/моль  $\text{H}_2$ ,  $\Delta S = 101 \pm 3$  Дж/(моль·К). Энтальпия разложения гидридной фазы с аналогичным содержанием водорода по результатам расчетов составило:  $\Delta H = -30 \pm 2$  кДж/моль  $\text{H}_2$ ,  $\Delta S = -94 \pm 2$  Дж/(моль·К).

Полученные значения энтальпии и энтропии близки к литературным данным [1].

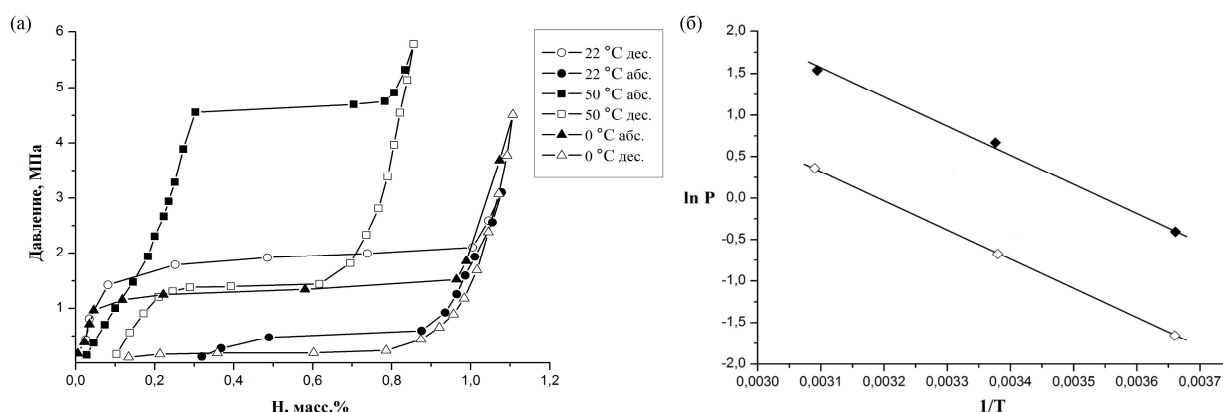


Рисунок 3. (а) - изотермы «давление – состав» абсорбции (черные символы) и десорбции (белые символы) водорода для нанокристаллического ИМС TiFe при температурах 0, 22, 50 °С; (б) - зависимость давления водорода, соответствующего «плато» на изотермах, от обратной температуры: при абсорбции (черные символы) и при десорбции (белые символы).

По результатам рентгенофазового анализа образца с максимальным содержанием водорода (1,1 масс. %), закаленного жидким азотом под давлением водорода с последующей пассивацией воздухом при температуре -192 °С (рис. 7, в), основными фазами присутствующими в образце являются 85% TiFeH ( $\beta$  – фаза гидрида), 10% TiFeH<sub>2</sub> ( $\gamma$  – фаза гидрида), а также небольшое количество ( $\approx 5$  масс.%) фазы ОЦК железа, которая, по всей видимости, образуется в результате кристаллизации рентгеноаморфной фазы. Образовавшиеся  $\beta$  гидридная фаза имеет орторомбическую структуру и параметры решетки  $a=0.3069$  нм,  $b=0.4433$  нм,  $c=0.4400$  нм. Обнаруженная, фаза характеризуется большим объемным расширением по сравнению с описанным в литературе моногидридом TiFeH [2]:  $\Delta V/V_0=13\%$  вместо 11%.

[1] Reilly J.J., Wiswall R.H. // Inorg. Chem. 1974. V. 13. № 1. P. 218-222.

[2] Fischer P., Hälg W., Schlapbach L., Stucki F. Deuterium storage in FeTi. Measurement of desorption isotherms and structural studies by means of neutron diffraction // Materials Research Bulletin. 1978. Vol. 13, P. 931-946.

Анализ на содержание кислорода и азота (Рис. 4) в исследуемых образцах МХС сплавов показал, что содержание кислорода в TiFe увеличивается вместе со временем механообработки. В литом сплаве с изначально малым содержанием кислорода после механообработки продолжительностью 180 мин. количество кислорода возрастает более чем в 12 раз.

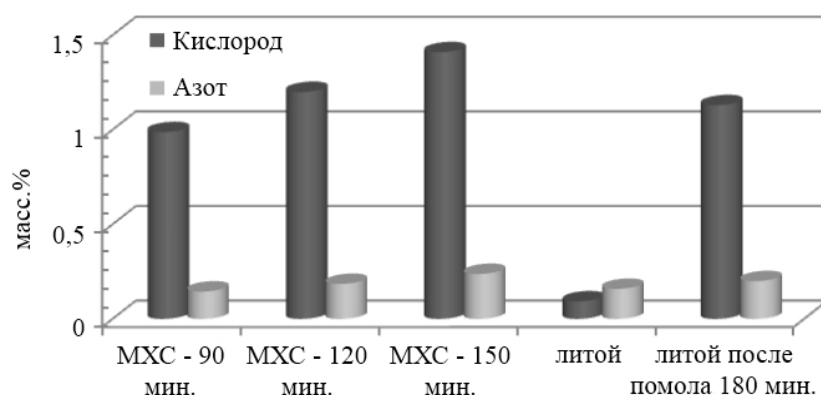


Рисунок 4. Изменение содержания кислорода и азота в ИМС TiFe, в зависимости от продолжительности механообработки и метода получения.

Использованный в настоящей работе метод синтеза в условиях высокоэнергетического механохимического воздействия позволил получить из индивидуальных элементов интерметаллическое соединение TiFe, которое активируется по существенно упрощенной процедуре по сравнению со сплавами TiFe, полученными традиционными методами.

Отработанная механоактивационная технология также позволяет получать ИМС в наноструктурированном состоянии. Как уже отмечалось, согласно данным рентгеновского дифракционного анализа, размер ОКР механосинтезированной фазы TiFe соответствует  $\approx 10$  нм (Рис. 1, г), эти данные также были подтверждены методом просвечивающей электронной микроскопии, по результатам которой средний размер кристаллитов составил  $\approx 10$  нм (Рис. 5).

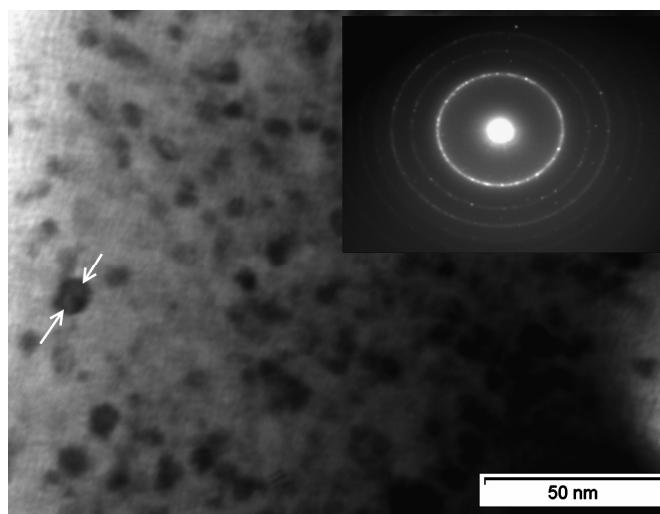


Рисунок 5. Данные просвечивающей электронной микроскопии (с выделением наноразмерных кристаллитов) и электронограмма частицы порошка МХС сплава TiFe.

**В главе 4** приведены данные по получению трёхкомпонентных механосплавов  $(\text{TiFe})_{100-x}\text{M}_x$  (где  $\text{M}=\text{Mn}, \text{Zr}, \text{Cu}, \text{Al}, \text{Cr}$  и  $\text{S}$ ), по отработанной технологии МХС, описанной в предыдущей главе.

Для получения трёхкомпонентных механосплавов отбирались легирующие элементы, которые наиболее часто используются для улучшения водородсорбционных свойств литых сплавов  $\text{TiFe}$ . Для исследования водородсорбционных свойств МХС трёхкомпонентных ИМС, отбирались сплавы близкие по составу к трёхкомпонентным ИМС, описанным в литературе.

При проведении такого рода легирования использовались разные концентрации легирующих компонентов. При этом увеличение содержания легирующего компонента проводили до превышения предела растворимости, т.е. появления на рентгенограммах рефлексов примесной фазы. Анализ структурных данных показал, что с ростом содержания легирующего компонента в сплаве происходит увеличение периода решётки (табл. 1), а размер кристаллитов соответствует размерам кристаллитов индивидуального ИМС  $\text{TiFe}$ , полученного МХС (менее 10 нм).

#### *Синтез и водородсорбционные свойства механосплавов $(\text{TiFe})_{100-x}\text{Mn}_x$ .*

Рентгеновский дифракционный анализ показал, что  $\text{Mn}$  растворяется в решетке  $\text{TiFe}$ , при этом период кристаллической решетки  $\text{TiFe}$  увеличивается. При превышении содержания  $\text{Mn}$  8 ат.%, в продуктах синтеза регистрируется избыточная фаза на основе ОЦК  $\text{Fe}$  (Табл. 1).

Водородсорбционная емкость исследуемого МХС сплава  $(\text{TiFe})_{94}\text{Mn}_6$  оказалась меньше, чем у нелегированного  $\text{TiFe}$  и составила 0.97 масс.% при 4 МПа, при десорбции выделилось 0.7 масс.% водорода. Протяжённость плато аналогична соответствующим параметрам, описанным в литературе для литых сплавов  $(\text{TiFe})_{100-x}\text{Mn}_x$ .

Без предварительной активации сплав  $(\text{TiFe})_{94}\text{Mn}_6$  с водородом не взаимодействует. Процесс гидрирования происходит лишь после получасовой дегазации в вакууме при 450 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры. Одной такой процедуры достаточно для достижения воспроизводимых параметров взаимодействия с водородом.

Исследования показали, что по сравнению с МХС  $\text{TiFe}$ , МХС  $(\text{TiFe})_{94}\text{Mn}_6$  имеет более низкие значения давлений плато при абсорбции и десорбции водорода (рис. 6, а), что согласуется с увеличенным параметром элементарной ячейки  $a=0.2977$  нм (0.2969 нм у ИМС  $\text{TiFe}$ ).

Рентгеновский дифракционный анализ продуктов гидрирования сплава  $(\text{TiFe})_{94}\text{Mn}_6$ , закаленных под давлением водорода при температуре жидкого азота, свидетельствует об образовании  $\beta$  и  $\gamma$  гидридов ( $\text{TiFeH}$  – 70 масс.% и  $\text{TiFeH}_2$  – 20 масс.%). В образце присутствует также небольшое количество ОЦК железа - около 7 масс.% и следы фазы  $\text{TiFe}$ .

#### *Синтез и водородсорбционные свойства механосплавов $(\text{TiFe})_{100-x}\text{Zr}_x$ .*

При МХС трёхкомпонентных сплавов  $(\text{TiFe})_{100-x}\text{Zr}_x$  удалось достичь концентрации  $\text{Zr}$  в ИМС  $\text{TiFe}$  до 6 ат.% (Табл. 1). Превышение этого значения приводит к тому, что в реакцию не вступают фазы  $\text{Fe}$  (до 5-6 масс.%) и  $\text{Ti}$  (до 5-6 масс.%), которые, в итоге, проявляются на дифрактограммах.

Для инициирования процесса гидрирования был проведен нагрев в атмосфере водорода до 300 °С, выдержка в течение 30 минут и охлаждение до комнатной температуры. Для достижения максимальной сорбционной емкости процедура повторялась 2-3 раза по сравнению с 4-5-кратной активацией для аналогичных составов, полученных традиционными технологиями.

Водородная емкость несколько меньше, чем у нелегированного TiFe: после трех циклов гидрирования максимальное содержание водорода достигает 1 масс.% при 4 МПа. В процессе десорбции сплав выделил 0.5 масс.% водорода.

Исследования водородсорбционных свойств сплава (TiFe)<sub>98</sub>Zr<sub>2</sub> показали, что по сравнению с двойными ИМС TiFe, полученным МХС, он имеет более низкое плато давлений при сорбции и десорбции (рис. 6, б), что также согласуется с увеличением параметра решетки 0.2979 нм (0.2969 нм у ИМС TiFe).

Основным компонентом насыщенного водородом МХС сплава (TiFe)<sub>98</sub>Zr<sub>2</sub> является фаза TiFe (60 масс.%). В результате гидрирования в сплаве происходит также образование небольшого количества ОЦК железа (8 масс.%). Содержание фазы β гидрида (TiFeH) составляет 32 масс.%, что эквивалентно существенно меньшей концентрации водорода в образце, чем было зафиксировано при построении изотерм абсорбции. Полученный результат может быть обусловлен влиянием циркония, который способен образовывать на поверхности ИМС активные центры, препятствующие полной пассивации и обеспечивающие частичную десорбцию водорода в процессе подготовки и проведения рентгенофазового анализа.

#### *Синтез и водородсорбционные свойства меаносплавов (TiFe)<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub>.*

При МХС трёхкомпонентных сплавов (TiFe)<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub>, удалось достичь концентрации Cu в ИМС TiFe до 8 ат.% (Табл. 1). Дальнейшее увеличение содержания меди в исходной смеси приводит к тому, что в продуктах МХС регистрируется фаза TiFe<sub>2</sub> (в количестве до 5-6 масс.%).

Исследования водородсорбционных свойств сплава (TiFe)<sub>98</sub>Cu<sub>2</sub> показали, что без предварительной активации он не взаимодействует с водородом. Гидрирование происходит лишь после дегазации в вакууме при нагреве до 300 °С с выдержкой в течении 30 минут и последующим охлаждением до комнатной температуры. По сравнению с бинарным ИМС TiFe, полученным МХС, сплав (TiFe)<sub>98</sub>Cu<sub>2</sub> имеет более низкое плато давлений при абсорбции и десорбции (рис. 6, в), что, как и в предыдущих случаях, согласуется с увеличением до 0.2978 нм параметра решетки.

Водородная емкость несколько выше, чем у нелегированного TiFe, после трех циклов гидрирования составила 1.3 масс.% при 4 МПа. При десорбции сплав выделяет 0.76 масс.% водорода. Сравнительно малое количество выделившегося водорода, по всей видимости, связано с очень низким давлением плато десорбции - ниже 0.1 МПа, выходящим за пределы измерений.

После гидрирования и закалки под давлением водорода при температуре жидкого азота в сплаве (TiFe)<sub>98</sub>Cu<sub>2</sub> при помощи рентгенофазового анализа обнаружено присутствие ИМС TiFe (до 95 масс.%) и образование небольшого количества ОЦК железа (до 5 масс.%). Отсутствие β и γ

гидридных фаз объясняется влиянием меди, образующей в процессе пассивирующей обработки на поверхности ИМС неокисленные центры, облегчающие десорбцию водорода.

#### *Синтез и водородсорбционные свойства меаносплавов (TiFe)<sub>99</sub>S<sub>1</sub>.*

Максимальное количество серы, добавляемое к ИМС TiFe, составляло 1 ат.% (Табл. 1), большее содержание не представляло интереса, т.к. сера при её содержании в сплавах в больших количествах является вредной примесью.

Взаимодействие с водородом (рис. 6, г) начинается после активации в вакууме при нагреве до 100 °С, выдержке в течении 20 минут и охлаждения до комнатной температуры.

Водородная емкость ИМС (TiFe)<sub>99</sub>S<sub>1</sub> после трех циклов гидрирования составила 0.95 масс.% при давлении водорода 4 МПа. В процессе десорбции сплав выделил 0.63 масс.% водорода.

Можно утверждать, что процедура активации у МХС сплава (TiFe)<sub>99</sub>S<sub>1</sub> упрощенна по сравнению с нелегированным сплавом TiFe.

Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что в результате гидрирования в сплаве (TiFe)<sub>99</sub>S<sub>1</sub> происходит образование небольшого количества ОЦК железа (до 5 масс.%), остальное соответствует фазе β гидрида (TiFeH – 95 масс.%).

#### *Механохимический синтез трёхкомпонентных сплавов (TiFe)<sub>100-x</sub>Al<sub>x</sub>.*

При проведении механохимического синтеза трёхкомпонентных сплавов (TiFe)<sub>100-x</sub>Al<sub>x</sub>, концентрацию Al удалось довести до 20 ат.% (Табл. 1).

Анализ водородсорбционных свойств МХС сплава (TiFe)<sub>95</sub>Al<sub>5</sub> показал почти полное отсутствие плато постоянных давлений и уменьшенный гистерезис (Рис. 6, д) по сравнению с МХС TiFe. Параметр решётки данного сплава, по сравнению с нелегированным аналогом, немного увеличен и составляет 0.2980 нм.

Водородсорбционные свойства сплава ИМС TiFe, механически легированного Al до 5 ат.%, похожи на свойства аналогичного сплава, полученного традиционными высокотемпературными переплавами. Вследствие формирования твёрдого раствора параметры кристаллической решётки сплава были несколько увеличены из-за размеров атома Al, это также могло повлиять на уменьшение водородсорбционной ёмкости и на увеличение наклона плато постоянных давлений.

#### *Синтез и водородсорбционные свойства меаносплавов (TiFe)<sub>100-x</sub>Cr<sub>x</sub>.*

При проведении механохимического синтеза трёхкомпонентных сплавов (TiFe)<sub>100-x</sub>Cr<sub>x</sub>, концентрацию Cr удалось довести до 6 ат.% (Табл. 1).

В результате исследования водородсорбционных свойств сплава (TiFe)<sub>96</sub>Cr<sub>4</sub> было установлено, что у данного сплава плато постоянных давлений соответствует 0.25 - 0.8 МПа (абсорбция) и 0.20-0.45 МПа (десорбция) (Рис. 6, е). Водородная емкость сплава (TiFe)<sub>96</sub>Cr<sub>4</sub> составляет 1.0 масс.% при 4 МПа. Полученные водородсорбционные свойства для МХС сплава (TiFe)<sub>96</sub>Cr<sub>4</sub> несколько отличаются от водородсорбционных свойств двойного МХС сплава TiFe, для которого плато постоянных давлений при комнатной температуре соответствует 1.5 - 2 МПа

(абсорбция) и 0.45 - 0.6 МПа (десорбция) (Рис. 3, а). Параметр кристаллической решётки составляет 0.2976 нм.

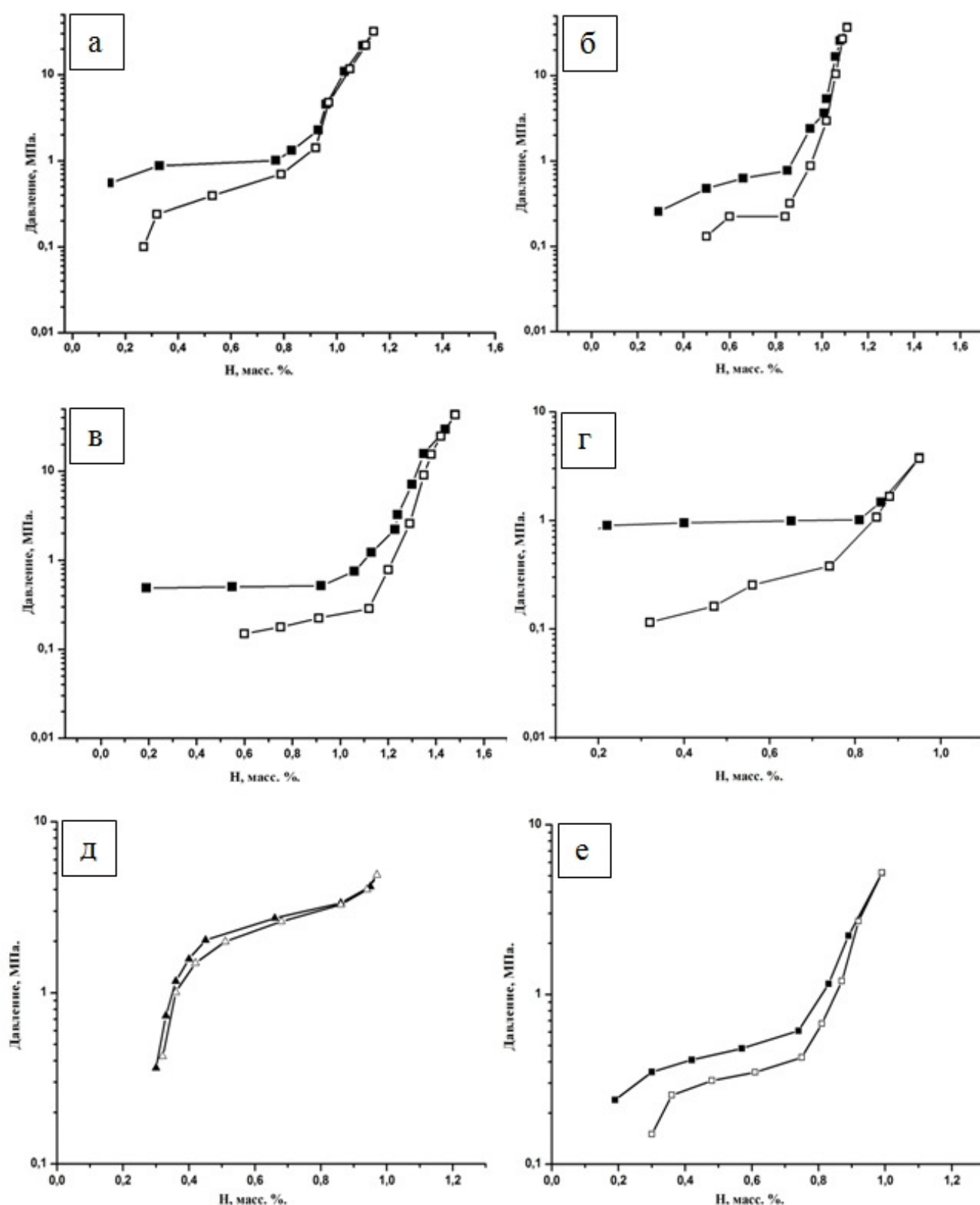


Рисунок 6. Изотермы «давление – состав» при температуре 22 °С нанокристаллических порошков: (а) - сплава  $(\text{TiFe})_{94}\text{Mn}_6$ ; (б) - сплава  $(\text{TiFe})_{98}\text{Zr}_2$ ; (в) - сплава  $(\text{TiFe})_{98}\text{Cu}_2$ ; (г) - сплава  $(\text{TiFe})_{99}\text{S}_1$ ; (д) - сплава  $(\text{TiFe})_{95}\text{Al}_5$ ; (е) - сплава  $(\text{TiFe})_{96}\text{Cr}_4$ . Абсорбция водорода - черные символы, десорбция водорода - белые символы.

Таблица 1. Зависимость периода кристаллической решётки ИМС (TiFe)<sub>100-x</sub>M<sub>x</sub> от содержания легирующего компонента.

Легирующий компонент	Концентрация компонента, ат.% (Период решетки, нм.)				
Al	0 (0.2978)	5 (0.2980)	10 (0.2982)	15 (0.2989)	20 (0.2991)
Cr	0 (0.2978)	2 (0.2973)	4 (0.2974)	6 (0.2977)	8 * (0.2978)
Mn	0 (0.2978)	2 (0.2970)	4 (0.2976)	6 (0.2977)	8 (0.2977)
Zr	0 (0.2978)	2 (0.2979)	4 (0.2995)	6 (0.2995)	8 * (0.2997)
Cu	0 (0.2978)	2 (0.2978)	5 (0.2983)	8 (0.2981)	10 ** (0.2980)
S	0 (0.2978)	0.08 (0.2978)	1 (0.2977)	-	-

\* - В процессе механической обработки образуется избыточная фаза ОЦК Fe

\*\* - В процессе механической обработки образуется избыточная фаза TiFe<sub>2</sub>

**Глава 5** посвящена отработке и оптимизации технологии консолидации порошков сплавов-накопителей водорода, полученных механохимическим синтезом.

При отработке технологии консолидации порошка ИМС TiFe процедуре компактирования подвергался порошок, полученный МХС в течение 120 минут в условиях высокой интенсивности обработки в атмосфере аргона. Согласно данным полученным в 1 главе, именно такой режим механоактивационной обработки обеспечивает образование 95% ИМС TiFe (рис. 7, а) со средним размером частиц порошка 5÷10 мкм.

Процедура консолидации МХС порошка ИМС TiFe заключалась в его прессовании и последующем отжиге при температуре 600 °С в условиях глубокого вакуума (10<sup>-5</sup> атм.). Процедура последующего отжига способствует кристаллизации рентгеноаморфной фазы, образующейся в небольшом количестве (до 5 масс.%) в процессе МХС, а также релаксации и уменьшению периода решётки. Но характерным является то, что после проведения предложенной процедуры консолидации в объёмных образцах сохраняется требуемый фазовый состав и наноструктурированное состояние (размер кристаллитов соответствует 12-15 нм.), при этом содержание фазы ИМС TiFe достигает 100% (рис. 7, б). Период решетки в процессе отжига уменьшается и достигает равновесного состояния  $a=0.2969$  нм.

Дифракционный анализ пассивированных (закалка в жидком азоте в момент максимального насыщения водородом) объёмных образцов ИМС TiFe свидетельствует об образовании в сплаве в процессе гидрирования трёх фаз: 75% TiFeH (β – фаза гидрида), 15% TiFeH<sub>2</sub> (γ – фаза гидрида), а



также 10% фазы ОЦК железа (рис. 7, г). Похожий результат наблюдается при пассивации порошкообразных образцов данного сплава (рис. 7, в), что уже было отмечено выше.

Изотермы «давление – состав» абсорбции и десорбции при температуре 22 °С МХС порошка TiFe и консолидированного объёмного образца представлены на рисунке 7, д. Максимальная ёмкость в обоих случаях составляет около 1.1 масс.% при 4 МПа, а плато постоянных давлений находится при более высоких давлениях в отличие от ИМС TiFe, полученных традиционными технологиями.

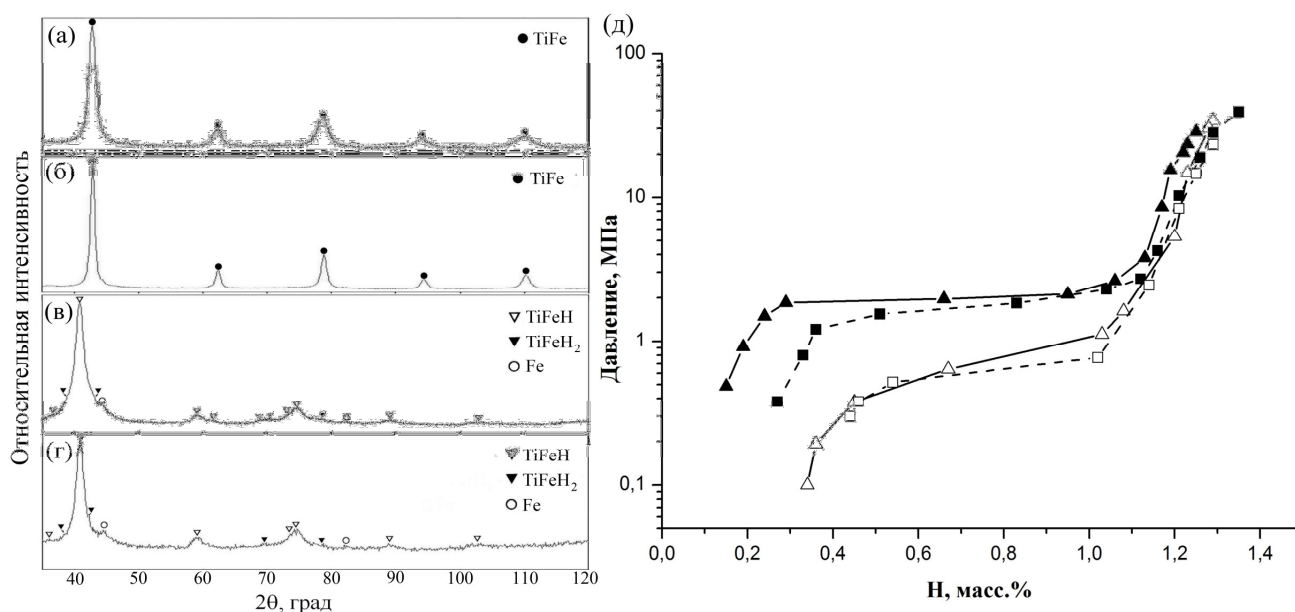


Рисунок 7. Дифрактограммы ИМС TiFe: (а) - МХС порошок ИМС TiFe; (б) - объёмный образец после консолидации и отжига; (в) - TiFeHx после гидрирования порошка ИМС TiFe; (г) - TiFeHx после гидрирования объёмного образца ИМС TiFe; (д) - изотермы «давление – состав» (при температуре 22 °С) нанокристаллического порошка ИМС TiFe (квадраты) и объёмных образцов ИМС TiFe (треугольники). Абсорбция водорода (черные символы), десорбция (белые).

Отжиг консолидированных образцов приводит к заметному изменению их физических свойств. Например, температуропроводность объёмных образцов до и после отжига отличается больше чем в 5 раз (рис. 8), что свидетельствует об улучшении связи между частицами консолидированного порошка и повышении адгезионных свойств между частицами. В то же время, плотность объёмных образцов соответствует 6.27 г/см<sup>3</sup>, что составляет  $\approx 95\%$  от теоретической плотности. Предел прочности на сжатие и модуль упругости объёмных образцов МХС TiFe значительно меньше аналогов, полученных традиционными технологиями (табл. 2).

Микротвёрдость МХС интерметаллического соединения TiFe составляет 5.5 ГПа (Табл. 2), что хорошо соотносится с данными по микротвёрдости интерметаллического соединения TiFe, полученного традиционными металлургическими технологиями (5.5-6 ГПа).

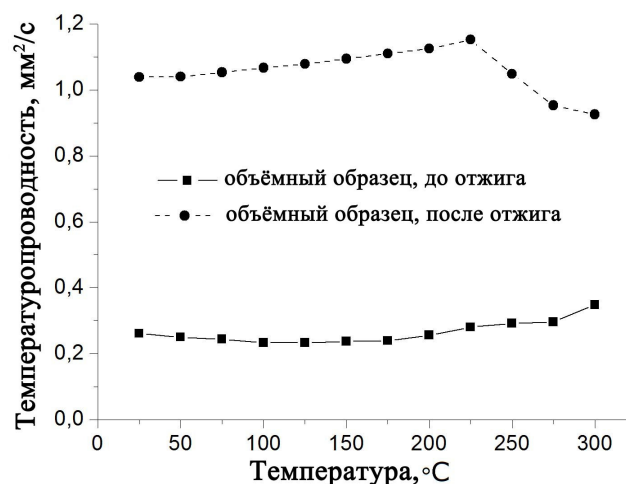


Рисунок 8. Температуропроводность объемных образцов МХС сплавов TiFe, до и после отжига (600 °С, 10 мин).

Таблица 2. Физико-механические свойства МХС образцов сплава ИМС TiFe.

Микротвёрдость объемных образцов	560 НВ
Предел прочности на сжатие объемных образцов	250 МПа
Модуль упругости объемных образцов	105 ГПа
Кристаллографическая плотность до гидрирования	6.55 г/см <sup>3</sup>
Кристаллографическая плотность после гидрирования	5.82 г/см <sup>3</sup> ( $\approx 99\%$ от теоретической плотности $\beta$ – фазы гидроксида TiFeH)
Плотность объемных образцов	4.3 г/см <sup>3</sup> ( $\approx 66.5\%$ от теоретической плотности ИМС TiFe)

Главный результат проведенной работы касается прочности объемных образцов, полученных из МХС порошка сплава TiFe, т.е. способности объемных образцов выдерживать многочисленные циклы абсорбции/десорбции. Полученные в работе образцы после 20 циклов абсорбции/десорбции сохраняют свою форму, т.е. не происходит их разрушение до порошка. Кроме того, анализ с использованием дилатометра показал, что выделение водорода из объемных пассивированных образцов происходит в один этап, в интервале температур 115-313 °С, это сопровождается сокращением объема образца на 12% (рис. 9, табл. 3). Полученное значение хорошо согласуется с расчетами и соответствует разнице кристаллографических плотностей ИМС TiFe и его гидроксида, рассчитанным по данным дифракционного анализа.

Таблица 3. Изменение объема консолидированных образцов.

	До гидрирования	После гидрирования	После выхода водорода	Рентгеновский (теоретический)
Изменение объема, см <sup>3</sup>	0.239	0.258	0.242	0.229

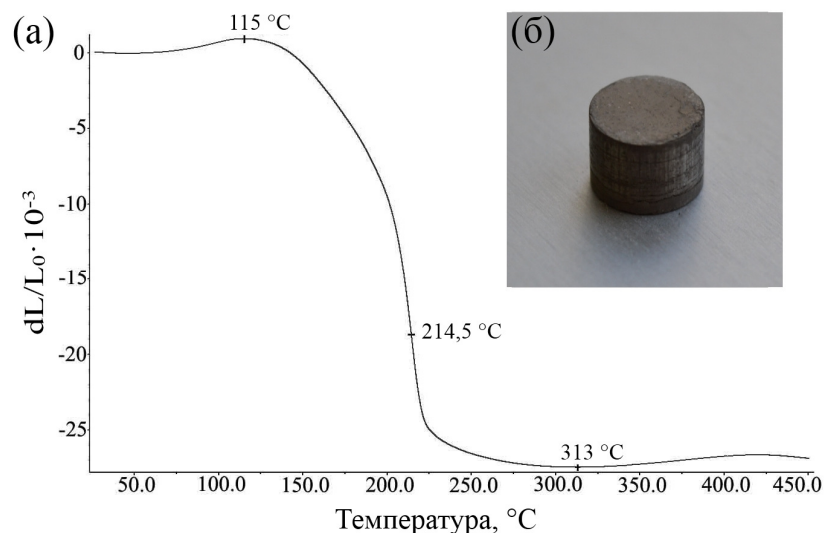


Рисунок 9. (а) - дилатометрический анализ объёмных консолидированных образцов, после гидрирования; (б) - общий вид образца.

ДСК анализ порошков ИМС TiFe, полученных при разном времени МХС, показывает два тепловых эффекта в процессе нагрева (рис 10, а-в). Низкотемпературный тепловой эффект связан с релаксацией дефектов, полученных в процессе МХС, высокотемпературный тепловой эффект вызван кристаллизацией аморфной фазы. ДСК анализ поликристаллического образца TiFe и смеси порошков Fe-50 ат.% Ti (рис 10, г-д) показал, что в этих же интервалах температур нет явных тепловых эффектов, это является подтверждением того, что экзотермические эффекты, обнаруженные в МХС TiFe, были вызваны релаксационными процессами (релаксацией дефектов приобретённых сплавом при МХС). Эти дефекты играют ключевую роль в процессе консолидации порошков МХС сплавов и обеспечивают сильное взаимодействие между частицами порошка и образованию контактных площадок «шеек».

Образование контактных площадок при консолидации порошков сплавов-накопителей водорода, наблюдалось не только для сплава-накопителя водорода TiFe (рис. 11, а), но и для двух других наиболее распространённых сплавов-накопителей водорода, подвергнутых механоактивационной обработке:  $\text{LaNi}_5$  (рис. 11, б) и  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  (рис. 11, в). Нужно также отметить, что те порошки сплавов, которые подвергались консолидации в объёмные образцы (по аналогичному режиму: компактирование + отжиг) без процедуры предварительной механической активации не имели контактных площадок и разрушались уже после первого цикла абсорбции-десорбции. Так, частицы порошка TiFe (марки HY-STOR-101), консолидированного при таких же процедурах прессования и отжига, что и МХС порошок TiFe, не показали формирование соединительных шеек между частицами (рис. 11, г). Объёмные прутки ИМС TiFe, полученные традиционными металлургическими технологиями (электродуговой плавкой и последующей разливкой в индукционной печи), также оказались не устойчивы к гидрированию и разрушались уже после первого цикла абсорбции-десорбции.

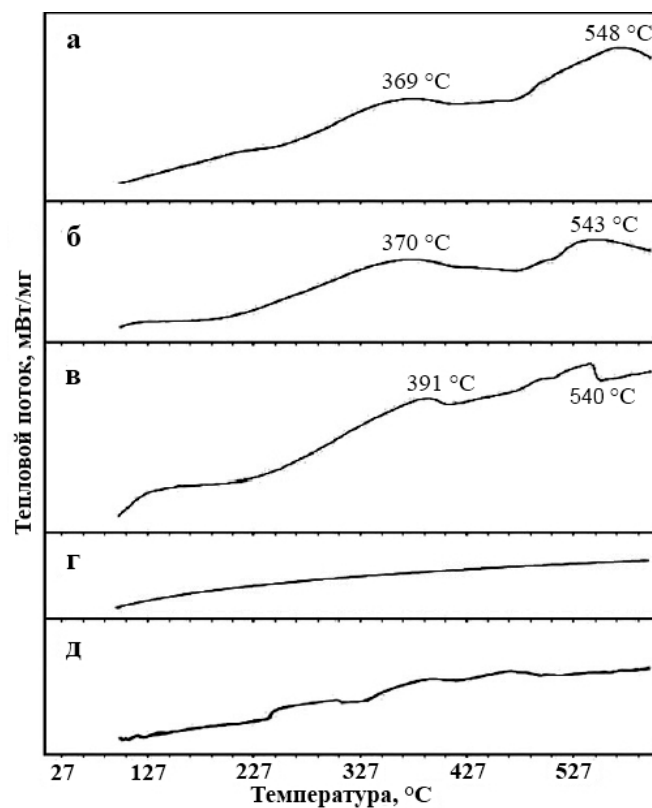


Рисунок 10. ДСК кривые ИМС TiFe полученного МХС: (а) - 90 мин; (б) - 120 мин; (в) - 180 мин и (г) - ДСК кривая ИМС TiFe, полученного методом электродуговой плавки; (д) - ДСК кривая смеси порошков Fe-50 ат.% Ti.

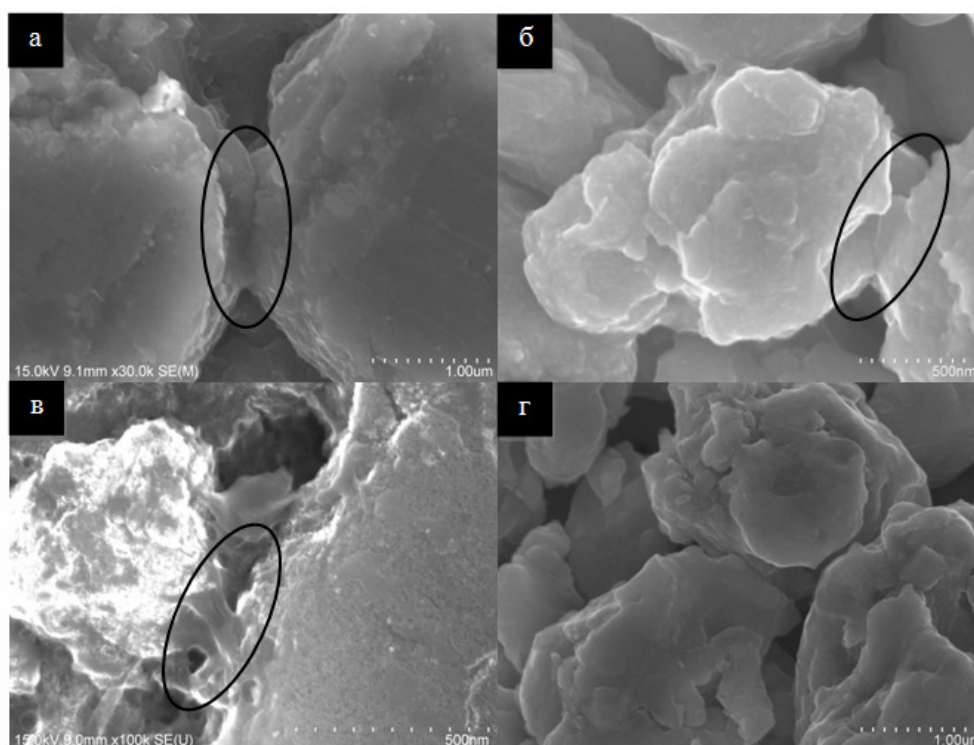


Рисунок 11. СЭМ изображения поверхности объемных консолидированных образцов различных ИМС, с выделением контактных площадок: (а) - между частицами порошка TiFe; (б) - между частицами порошка LaNi<sub>5</sub>; (в) - между частицами порошка Mg<sub>2</sub>Ni (отжиг при 300 °C); (г) - отсутствие контактных площадок в объёмном образце CHV TiFe, марки HY-STOR-101.

**В главе 6** исследовалась возможность защиты ИМС TiFe от окисления путем нанесения барьерного полимерного покрытия методом механической активации в высокоэнергетическом планетарном активаторе.

Микрофотографии при различном увеличении металлополимерных порошков приведены на рисунке 12. Из микрофотографий видно, что в процессе механообработки достигается равномерное покрытие полимером частиц ИМС TiFe.

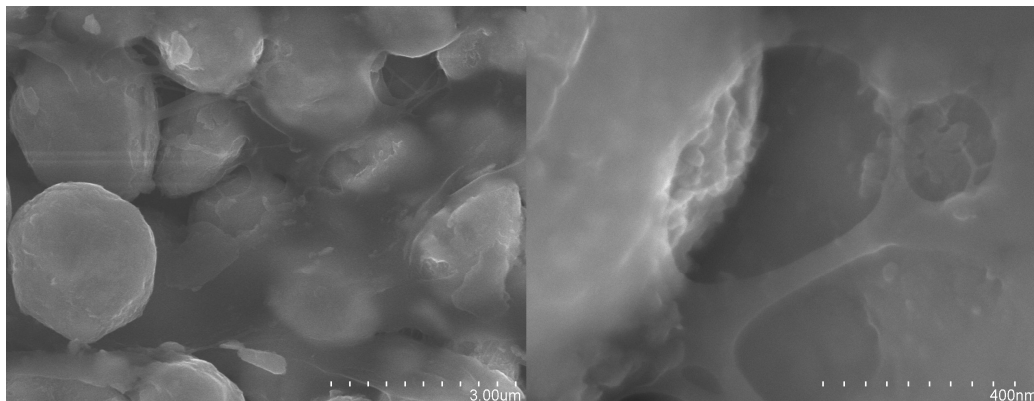


Рисунок 12. Микрофотографии частиц ИМС TiFe с нанесенным на него полимером ПТФЭ.

Тесты на окисление проводились методом термогравиметрического анализа (ТГ). Результаты термогравиметрического анализа порошка наноструктурированного ИМС TiFe (без полимерного покрытия), смесей чистого порошка политетрафторэтилена (ПТФЭ) и металлополимерного порошка TiFe/ПТФЭ представлены на рисунке 13. Из представленного рисунка видно, что в случае чистого порошка ИМС TiFe его масса при нагреве выше 175 °С начинает заметно расти и продолжает увеличиваться при часовой выдержке при температуре 300 °С суммарно на 1,2 масс %, что объясняется процессом окисления. В случае чистого порошка ПТФЭ и металлополимерного порошка TiFe/ПТФЭ при нагреве и последующей выдержке наблюдается незначительное уменьшение массы. Это может свидетельствовать о том, что процессы окисления не происходят. Небольшая потеря массы 0.5 - 0.3 масс.% может быть связана с испарениями влаги.

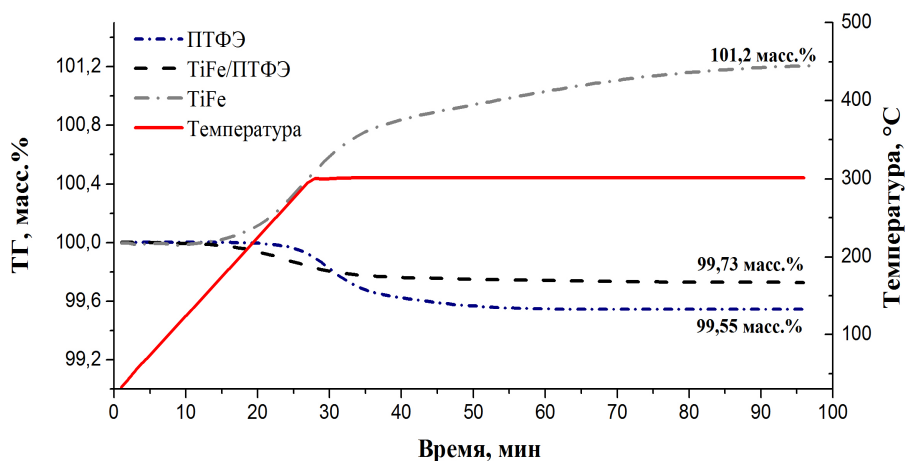


Рисунок 13. ТГ-кривые (атмосфера: воздух): чистого порошка ИМС TiFe, чистого порошка ПТФЭ и металлополимерного порошка TiFe/ПТФЭ.

Изотермы «давление – состав» абсорбции и десорбции при температуре 22 °С металлополимерного порошка TiFe/ПТФЭ представлены на рисунке 14. По сравнению с чистым МХС порошком TiFe максимальная водородсорбционная ёмкость металлополимерного порошка немного меньше и составляет около 0.9 масс.%. На давление плато абсорбции и десорбции водорода полимер не повлиял, оно практически совпадает с давлением плато МХС TiFe не покрытого полимером.

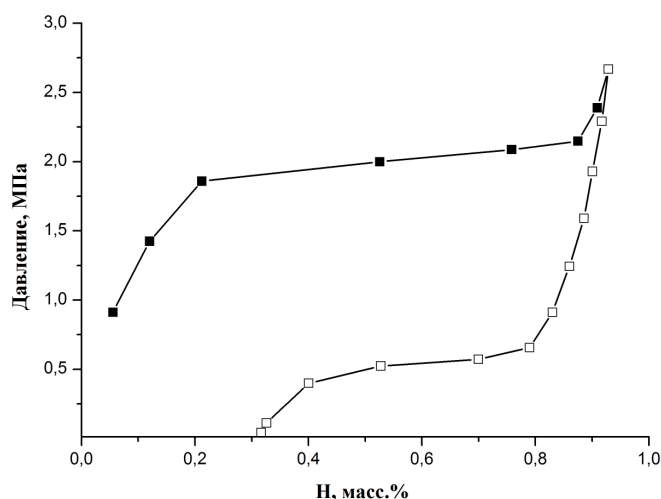


Рисунок 14. изотермы «давление – состав» (при температуре 22 °С) нанокристаллического порошка ИМС TiFe покрытого полимером. Абсорбция (черные символы), десорбция (белые).

Результаты термогравиметрического и водородсорбционного анализа свидетельствует о возможности применения ПТФЭ в качестве защитного покрытия на интерметаллическом соединении TiFe при температурах до 300 °С.

## **Выводы**

1. Отработан режим механохимического синтеза, позволяющий получить нанокристаллическую фазу TiFe с размером кристаллитов менее 10 нм с выходом более 95 %.
2. Предложен режим консолидации механообработанных порошков сплавов-накопителей водорода на основе интерметаллических соединений TiFe, LaNi<sub>5</sub>, Mg<sub>2</sub>Ni, позволяющий получить наноструктурированные объёмные образцы, не разрушающиеся после многократных циклов абсорбции-десорбции водорода.
3. Методом механической активации получены порошки интерметаллического соединения TiFe с покрытием из политетрафторэтилена. Показано, что полимерное покрытие защищает TiFe от окисления и не препятствует поглощению водорода.
4. Определены предельные концентрации легирующих элементов в твердых растворах (TiFe)<sub>100-x</sub>M<sub>x</sub>, полученных механохимическим синтезом. Максимальные значения x составляют: 8, 6, 8 и 20 ат.%, для Mn, Zr, Cu, Al и Cr соответственно.

5. Показано, что после механообработки активация процесса гидрирования протекает при более мягких условиях по сравнению с литыми сплавами. Этот эффект наиболее выражен для МХС сплава  $(\text{TiFe})_{99}\text{S}_1$ , который начинает абсорбировать водород уже после нагрева до  $100^\circ\text{C}$ . Максимальное содержание водорода при комнатной температуре и давлении 4 МПа для МХС сплавов:  $\text{TiFe}$ ,  $(\text{TiFe})_{94}\text{Mn}_6$ ,  $(\text{TiFe})_{98}\text{Zr}_2$ ,  $(\text{TiFe})_{98}\text{Cu}_2$ ,  $(\text{TiFe})_{95}\text{Al}_5$ ,  $(\text{TiFe})_{96}\text{Cr}_4$  и  $(\text{TiFe})_{99}\text{S}_1$  составляет 1.1, 0.97, 1.0, 1.3, 0.97, 1.0, 0.95 масс.%, соответственно.

### **Благодарности**

Автор выражает глубокую признательность кандидату химических наук Клямкину Семену Нисоновичу за огромную помощь при проведении экспериментов и обсуждении результатов.

### **Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. М.Ю. Задорожный, С.Д. Калошкин, С.Н. Клямкин, О.В. Бермешева, В.Ю. Задорожный «Механохимический синтез нанокристаллического интерметаллического соединения  $\text{TiFe}$  и механическое легирование его третьим компонентом» // Металловедение и термическая обработка металлов, 2012, № 9, 30-35.

2. В.Ю. Задорожный, С.Н. Клямкин, С.Д. Калошкин, М.Ю. Задорожный, О.В. Бермешева «Механохимический синтез и водородсорбционные свойства нанокристаллического интерметаллического соединения  $\text{TiFe}$ » // Неорганические материалы, 2011, Т.47, №10, сс.1191-1196.

3. V. Zadorozhnyy, S. Klyamkin, M. Zadorozhnyy, O. Bermesheva, S. Kaloshkin «Hydrogen Storage Nanocrystalline  $\text{TiFe}$  Intermetallic Compound: Synthesis by Mechanical Alloying and Compacting» // International Journal of Hydrogen Energy, 2012, Vol. 37, pp. 17131-17136.

4. V Yu. Zadorozhnyy, S. N. Klyamkin, M. Yu. Zadorozhnyy, O. V. Bermesheva and S. D. Kaloshkin. «Mechanical alloying of nanocrystalline intermetallic compound  $\text{TiFe}$  doped by aluminum and chromium», Journal of Alloys and Compounds, 2013. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.01.138.

5. V. Yu. Zadorozhnyy, M. Menjo, M. Zadorozhnyy, S. D. Kaloshkin, D. V. Louzguine-Luzgin «Hydrogen Sorption Properties of Nanostructured Bulk  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  Intermetallic Compound» // Journal of Alloys and Compounds, 2013. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.12.020.

6. Задорожный М.Ю., Олифинов Л.К., Бермешева О.В., Задорожный В.Ю. «Получение защитных полимерных покрытий для гидридообразующих сплавов методом механической обработки» // Современные проблемы науки и образования, 2012, № 6.



Тезисы докладов:

1. В.Ю. Задорожный, С.Н. Клямкин, С.Д. Калошкин, М.Ю. Задорожный, О.В. Бермешева. «Механохимический синтез интерметаллида FeTi и механолегирование его третьим компонентом» // IV Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2011», Москва, март 01-04, 2011, стр. 78.
2. V.Yu. Zadorozhnyy, S.N. Klyamkin, S.D. Kaloshkin, M. Zadorozhnyy, O.V. Bermesheva. «Synthesis of Hydrogen Storage Nanocrystalline FeTi-based Intermetallics powder by Mechanical Alloying and It Compacting in Bulk Samples» // Abstract book of the 18th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials «ISMANAM 2011», Gijon, Spain, June 26–July 1, 2011, P.135.
3. М.Ю. Задорожный. «Механохимический синтез нанокристаллического интерметаллического соединения TiFe и механическое легирование его третьим компонентом» // VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико - химия и технология неорганических материалов», г. Москва, 15-18 ноября 2011 г., стр. 369-371.
4. М.Ю. Задорожный, С.Д. Калошкин, О.В. Бермешева, В.Ю. Задорожный, С.Н. Клямкин. «Механохимический синтез нанокристаллического интерметаллического соединения TiFe и механическое легирование его третьим компонентом» // II международная научная конференция «Инновационная деятельность предприятий по исследованию, обработки и получению современных материалов и сплавов», г. Орск, 24-25 ноября, 2011.
5. M. Zadorozhnyy, S. Kaloshkin, S. Klyamkin, O. Bermesheva and V. Zadorozhnyy «Hydrogen Sorption Properties of the Bulk Nanocrystalline TiFe Based Alloys Prepared by Mechanical Alloying» // Abstract book of the 19th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials «ISMANAM 2012», Moscow, Russia, June 18-22, 2012, P.218.
6. M. Zadorozhnyy, S. Kaloshkin, Ju. Borisova, V. Tcherdyntsev, M. Churyukanova and V. Zadorozhnyy «Formation of Intermetallic and Ceramics Coatings by Mechanical Alloying on the Different Hardness Substrates» // Abstract book of the 19th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials «ISMANAM 2012», Moscow, Russia, June 18-22, 2012, P.218.