



ВЕСТНИК ПНИПУ. МЕХАНИКА

№ 3, 2021

PNRPU MECHANICS BULLETIN

<https://ered.pstu.ru/index.php/mechanics/index>



DOI: 10.15593/perm.mech/2021.3.02

УДК 539.3

ЗНАЧИМОСТЬ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И УРОВНЯ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ФАЗОВОМ (ГИДРИДНОМ) ПРЕВРАЩЕНИИ В МАГНИИ

В.Н. Аптуков¹, Ю.И. Цирульник¹, Н.Е. Скрябина¹, Д. Фрушар²

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²Université Grenoble Alpes & CNRS, Institut Néel, Grenoble, France

О СТАТЬЕ

Получена: 13 апреля 2021 г.
Принята: 16 июня 2021 г.
Опубликована: 22 октября 2021 г.

Ключевые слова:

теплопроводность, фазовый переход, магний, гидрид магния, размер частиц.

АННОТАЦИЯ

Существуют различные системы автономного хранения энергии. К их числу относятся появившиеся сравнительно недавно аккумуляторы, совместимые с возобновляемыми источниками энергии, в частности, основанные на принципе обратимого металлгидрирования. Металлическая основа подбирается исходя из требований температуры и давления водорода, используемых в цикле гидрирование/дегидрирование, а также необходимой запасенной емкости водорода. Магний – один из основных претендентов на эту роль, как минимум, по основному параметру – емкости водорода, которая составляет 7,6 вес. %.

К настоящему времени установлено, что, например, размер фракции порошка магния играет существенную роль и с уменьшением размера порошинок кинетика (скорость) гидридообразования увеличивается. В рамках настоящего исследования показано, что геометрический параметр «радиус» порошинок является первопричиной ускорения кинетики образования гидрида по нескольким аспектам. Диспергирование фракции влечет за собой изменение процесса теплопереноса, что оказывает влияние на скорость фазового перехода – образование гидрида магния. В свою очередь, образование гидрида, сопровождающееся увеличением объема, вызывает появление внутренних напряжений в поверхностных слоях частиц, что приводит к их отслаиванию и уменьшению геометрических размеров порошинок.

Результаты численного моделирования удовлетворительно согласуются с опубликованными экспериментальными данными. Это создает возможность прогнозирования оптимального размера частиц исходного порошка Mg с целью достижения быстрой кинетики при гидрировании. Показано, что для ускорения кинетики гидрирования необходимо выполнение двух условий: использование более мелких порошков и минимальное отклонение от среднего размера частиц в пробе.

© ПНИПУ

© Аптуков Валерий Нагимович – д.т.н., проф., зав. каф., e-mail: aptukov@psu.ru, [iD: 0000-0001-8048-3804](https://orcid.org/0000-0001-8048-3804).

Цирульник Юлия Израилевна – студ., e-mail: jthirulnik@yandex.ru

Скрябина Наталия Евгеньевна – д.ф.-м.н, проф., e-mail: natskryabina@mail.ru, [iD: 0000-0002-4009-406X](https://orcid.org/0000-0002-4009-406X).

Фрушар Даниель – руководитель подразделения QUEST, e-mail: daniel.fruchart@neel.cnrs.fr, [iD: 0000-0002-2387-7089](https://orcid.org/0000-0002-2387-7089).

Valery N. Aptukov – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Department, e-mail: aptukov@psu.ru,

[iD: 0000-0001-8048-3804](https://orcid.org/0000-0001-8048-3804).

Iuliia I. Tsiurulnik – Student, e-mail: jthirulnik@yandex.ru

Nataliya E. Skryabina – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, e-mail: natskryabina@mail.ru,

[iD: 0000-0002-4009-406X](https://orcid.org/0000-0002-4009-406X).

Daniel Fruchart – Research Director at Department of QUEST, e-mail: daniel.fruchart@neel.cnrs.fr,

[iD: 0000-0002-2387-7089](https://orcid.org/0000-0002-2387-7089).



Эта статья доступна в соответствии с условиями лицензии Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0)

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0)

IMPORTANCE OF THERMAL CONDUCTIVITY AND STRESS LEVEL DURING A PHASE (HYDRIDE) TRANSFORMATION IN MAGNESIUM

V.N. Aptukov¹, I. I. Tsiurlik¹, N.E. Skryabina¹, D. Fruchart²

¹Perm State University, Perm, Russian Federation

²Université Grenoble Alpes & CNRS, Institut Néel, Grenoble, France

ARTICLE INFO

Received: 13 April 2021
Accepted: 16 June 2021
Published: 22 October 2021

Keywords:

thermal conductivity, phase transition, magnesium, magnesium hydride, particle size.

ABSTRACT

There are many different systems of an autonomous energy storage including accumulators and storage devices for renewable energy. Systems based on reversible metal hydrogenation have recently been introduced. The selection of metals is based on considerations of temperature and pressure conditions of the hydrogenation/dehydrogenation cycle, as well as the desired storage hydrogen capacity. Magnesium is one of the main challenging metals with respect to these main conditions since having a hydrogen capacity up to 7.6 w.%.

For Mg forming MgH₂, it was soon established that the size of particles plays a critical role since the kinetics (rate) of hydride formation accelerates when the size of the particles decreases. The present study shows that *the overall diameter* of the particles is the main characteristic controlling the kinetics of hydride formation because of distinct issues. A distribution of the size entails a strong dispersion transferring the heat of reaction, which characterizes Mg to MgH₂ phase transition. Moreover, the formation of MgH₂, is accompanied by a great increase of the unit-cell volume, developing noticeable internal stresses within the surface layers of the particles, thus turning to a systematic flaking and a systematic decrease of sizes of the powder particles.

The results of the numerical modeling comply with the experimental data. This makes it possible to predict the best size of the initial Mg powder able to achieve fast kinetics during hydrogenation. Furthermore, the present analysis demonstrates the best hydrogenation kinetics, not only when using fine powders, but also when the deviation from the average particle size is minimized.

© PNRPU

Введение

В последнее десятилетие получила широкое распространение тенденция развития альтернативных (солнечные батареи, ветрогенераторы и др.) источников энергии. Разработка таких проектов требует создания комплекса нового оборудования, например, для хранения и мобильного использования полученной энергии. Одним из способов решения этой задачи является путь промежуточного получения водорода и его хранение в виде металлгидридов [1–5]. Металлогидридные аккумуляторы разрабатывают для обеспечения автономной работы машин и оборудования, в частности для замены в них углеводородного сырья в качестве топлива. Такие системы должны обеспечивать работу оборудования в постоянном или прерывистом режиме. Особое внимание уделяют скорости процесса зарядки аккумуляторов, что становится очевидным, если речь идет об их использовании на транспорте.

Среди металлов, склонных к хранению водорода в связанном (в виде гидрида) состоянии, магний занимает одно из ведущих мест. Обусловлено это многими факторами [6], главным из которых является его высокая обратимая сорбционная емкость по водороду – 7,6 вес.%. Для реализации гидридного превращения магний необходимо нагреть до температуры около 300 °С в среде водорода под давлением 1 МПа. Говоря об образовании гидрида, необходимо отметить две особенности этого превращения. Во-первых, образование

гидрида магния сопровождается выделением теплоты, $\Delta H = 74$ кДж/моль H₂. То есть для осуществления пролонгированного синтеза гидрида необходимо обеспечить теплоотвод выделяющейся в ходе реакции энергии. В противном случае повышение температуры за счет экзотермической реакции приведет к обратному процессу – дегидрированию. Во-вторых, образование гидрида сопровождается увеличением объема материала на ~ 30 % [7].

Анализ различных экспериментальных факторов, способствующих образованию гидрида, показал, что наиболее существенными являются три из них: размер частиц порошка, размер зерна и степень дефектности (и наличие напряжений) в частицах. Все эти три фактора напрямую связаны с увеличением площади поверхности, через которую водород проникает в глубь материала. Так, с уменьшением радиуса частицы увеличивается отношение площади поверхности к ее объему. Говоря о границе зерна, следует отметить, что граница зерна считается «рыхлой», с большим количеством дефектов, которые служат коллекторами водорода. Отсюда требование мелкокристаллической структуры для материала: чем мельче зерно, тем более протяжённые границы. Примером дефекта может быть трещина, по ювенильной поверхности которой водород проникает внутрь частицы. Возможны и другие варианты дефектов, но при выполнении условия, что на этих дефектах не происходит образование молекулы водорода, поскольку разрыв связи в молекуле водорода требует до-

полнительной энергии. В этом контексте, например, поры обычно не рассматривают в качестве дефекта, способствующего диффузии: в них водород молизуется, что приводит к затруднению процесса десорбции. Установлено, что из всего перечисленного наиболее значительную роль играет размер частиц [8–12], более того, в [12] отмечается, что существует определенное предельное значение радиуса частицы порошка (около 30–50 микрон), превышение которого ведет к резкому снижению скорости образования гидрида или остановке его роста. Причину этого связывают с толщиной гидридного слоя, который становится слабопроницаемым барьером для последующей диффузии водорода. Именно поэтому первичная обработка магния включает в себя его диспергирование различными способами [12–17]. Наиболее оптимистичные ожидания влияния измельчения были связаны с техникой размала сырья в шаровых мельницах (ball-milling) [18–21], однако для производства порошков в промышленном масштабе этот метод оказался дорогостоящим и весьма затратным по времени реализации.

Существуют хорошо изученные термодинамические условия образования гидрида магния, однако кинетические особенности, например ускорение сорбции/десорбции водорода в зависимости от размера частицы порошка или величины зерна в магнии, не зависят от термодинамических параметров системы Mg-H [22]. В рамках данной работы осуществлен иной подход – предпринята попытка анализа процесса теплопроводности и формирования напряжений на границе области фазового перехода в частице магния (сфера единичного радиуса) при образовании гидрида с целью понимания факторов, регламентирующих образование гидрида.

1. Объект исследования

Для моделирования процесса теплопроводности и напряжений, обусловленных несоответствием объемов исходного материала – магния и его гидрида, образующегося в результате диффузии водорода, в качестве объекта моделирования была выбрана сфера радиусом r_0 . Образование гидрида происходит с поверхности сферы и распространяется вглубь.

2. Аналитическое решение

2.1. Влияние размера сферы на процесс теплопереноса и фазового превращения

Уравнение теплопроводности имеет вид

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{K}{\rho c_v} \Delta T, \quad (1)$$

где K – коэффициент теплопроводности; c_v – удельная теплоемкость при постоянной температуре; ρ – плотность.

Для одномерного случая сферической симметрии оператор Лапласа записывается в форме

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{K}{\rho c_v} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right). \quad (2)$$

Приведем уравнение к безразмерному виду путем перехода $T = T_0 \hat{T}$, $t = t_0 \hat{t}$, $r = r_0 \hat{r}$:

$$\frac{\partial \hat{T}}{\partial \hat{t}} = \frac{K t_0}{\rho c_v r_0^2} \frac{1}{\hat{r}^2} \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \left(\hat{r}^2 \frac{\partial \hat{T}}{\partial \hat{r}} \right), \quad (3)$$

где $\hat{a} = \frac{K t_0}{\rho c_v r_0^2} = a \frac{t_0}{r_0^2}$ – коэффициент температуропроводности для уравнения теплопроводности в безразмерной форме.

Как и размерный коэффициент температуропроводности $a = \frac{K}{\rho c_v}$, коэффициент \hat{a} характеризует скорость распространения теплового потока в веществе.

Как видно из выражения $\hat{a} = a \frac{t_0}{r_0^2}$, характерное

время t_0 для осуществления некоторого «теплового события» (в данном конкретном случае – прогрев сферы) должно быть пропорционально квадрату радиуса сферы r_0^2 при условии постоянства обычного коэффициента температуропроводности a .

Таким образом, если свойства материала сферы остаются неизменными, то характерное время ее прогрева будет уменьшаться с уменьшением радиуса пропорционально его квадрату.

На практике фазовый переход осуществляется с конечной скоростью, зависящей от разных физических факторов, в том числе от «перегрева» – разности между реальной температурой и температурой фазового перехода. Если мы осуществляем фазовое превращение практически без перегрева, то можно считать, что оно происходит примерно с постоянной (фиксированной) скоростью. Отсюда следует, что при больших размерах сферы характерное время распространения тепла значительно превышает время фазового превращения. При этом во время процесса прогрева наружных слоев успевают произойти фазовый переход, выделиться тепло, образоваться слой материала с новыми свойствами (будем называть его областью фазового превращения – ОФП), который будет тормозить дальнейшее распространение тепла внутрь сферы.

При малых размерах сферы скорость температуропроводности возрастает так, что характерные времена прогрева уже становятся меньше характерных времен фазового превращения – фазовый переход запаздывает. Это означает, что ОФП образуется к тому времени, когда уже большая часть сферы прогрелась до нужной температуры. Из этого можно сделать вывод: при тех же режимах поддержания процесса фазового превращения мелкие частицы (сферы) будут иметь относительно меньший радиус ОФП значительно больше, чем крупные

частицы. С практической точки зрения это очень важный вывод.

Например, магниевая сфера с относительным радиусом 0,1 может перейти в гидрид практически полностью, а магниевая сфера с относительным радиусом 1,0 только наполовину – внутри останется чистый магний. Иными словами, если в эксперименте используют для сравнения две фракции порошка магния: только с мелкими частицами (например, 0,01 мм) и только с крупными частицами (0,1 мм), то за то же самое время порошок, состоящий из мелкой фракции, испытает фазовый переход во всем объеме материала, тогда как крупнозернистая фракция обратится в гидрид лишь наполовину. Это позволяет объяснить, почему происходит ускорение кинетики гидридообразования именно в том случае, если перед насыщением водородом образцы подвергали механическому измельчению [23–26]. Более того, нам представляется, что для большего эффекта ускорения кинетики гидридообразования исходные порошки магния должны иметь некоторый «стандартный» размер, откалиброванный ситами как со стороны мелкой, так и со стороны крупной фракции.

2.2. Температурная упругая деформация сферы с оболочкой гидрида

Рассмотрим модель образования гидрида в магниевой микросфере со свободной границей радиусом b , через которую осуществляется доступ водорода. Мы предполагаем, что температурно-водородные условия обеспечивают образование гидрида с внешней поверхности микросферы, который образует ОФП – оболочку с внутренним радиусом a .

Нас интересуют напряжения в микросфере, вызванные фазовым переходом. Относительное изменение объема при фазовом переходе может быть очень большим, $\varepsilon^{ph} = 30\%$. Поэтому связанные с ним напряжения (в термоупругой постановке) могут значительно превосходить как давление водорода на свободном радиусе, так и температурные напряжения от технологического нагрева микросферы.

Уравнение Лямэ для температурной деформации упругого тела [27]

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial u}{\partial r} - 2 \frac{u}{r^2} = \frac{1+\nu}{1-\nu} \alpha \frac{\partial T}{\partial r} \quad (4)$$

имеет общее решение:

$$u = C_1 r + \frac{C_2}{r^2} + \frac{1+\nu}{1-\nu} \alpha \frac{1}{r^2} \int_{R_0}^r T r^2 dr, \quad (5)$$

где α – коэффициент температурного расширения; R_0 – внутренний радиус полой сферы.

В сплошной сфере $R_0 \rightarrow 0$, поэтому

$$C_2 = 0 \text{ и } \lim_{r \rightarrow 0} \left\{ \frac{1}{r^2} \int_{R_0}^r T r^2 dr \right\} = 0. \quad (6)$$

Внутренняя часть магниевой микросферы при $r < a$ находится в состоянии чистого объемного сжатия $\sigma_r = \sigma_\theta$:

$$u = C_0 r, \quad \varepsilon_r = \varepsilon_\theta = C_0, \quad \sigma_r = \sigma_\theta = \frac{E}{1-2\nu} C_0. \quad (7)$$

Напряжения в области фазового перехода $a \leq r \leq b$ можно определить с помощью уравнений термоупругости, заменяя объемные силы αT на ε^{ph} . Таким образом, в области фазового перехода $a \leq r \leq b$ в предположении постоянства объемной деформации ε^{ph} получим

$$u = C_1 r + \frac{C_2}{r^2} + \frac{1+\nu}{3(1-\nu)} \varepsilon^{ph} r; \quad (8)$$

$$\varepsilon_r = C_1 - 2 \frac{C_2}{r^3} + \frac{1+\nu}{3(1-\nu)} \varepsilon^{ph} \quad \varepsilon_\theta = C_1 + \frac{C_2}{r^3} + \frac{1+\nu}{3(1-\nu)} \varepsilon^{ph}; \quad (9)$$

$$\sigma_r = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \times \left\{ (1+\nu) C_1 - 2 \frac{(1-2\nu) C_2}{r^3} - \frac{2(1+\nu)(1-2\nu)}{3(1-\nu)} \varepsilon^{ph} \right\}; \quad (10)$$

$$\sigma_\theta = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \times \left\{ (1+\nu) C_1 + \frac{(1-2\nu) C_2}{r^3} - \frac{2(1+\nu)(1-2\nu)}{3(1-\nu)} \varepsilon^{ph} \right\}. \quad (11)$$

Для конкретизации решения (7)–(11) необходимо найти три постоянные C_0, C_1, C_2 из условий непрерывности перемещения u и радиального напряжения σ_r на границе $r = a$ и отсутствия нормального напряжения σ_r на внешней границе микросферы $r = b$.

Введем безразмерные напряжения $\bar{\sigma}_r = \sigma_r / E$ и $\bar{\sigma}_\theta = \sigma_\theta / E$, безразмерную координату $\bar{r} = r / b$. Найденные постоянные C_0, C_1, C_2 подставим в выражения (7), (10), (11); перейдя к безразмерному виду, получим:

при $\bar{r} < a/b$ (ядро)

$$\bar{\sigma}_r = \bar{\sigma}_\theta = \frac{1}{1-2\nu} C_0 = \frac{2}{3(1-\nu)} \left(1 - \frac{a^3}{b^3} \right) \varepsilon^{ph}; \quad (12)$$

при $a/b \leq \bar{r} \leq 1$ (ОФП)

$$\bar{\sigma}_r = \frac{2}{3(1-\nu)} \frac{a^3}{b^3} \left(-1 + \frac{1}{\bar{r}^3} \right) \varepsilon^{ph};$$

$$\bar{\sigma}_\theta = -\frac{2}{3(1-\nu)} \frac{a^3}{b^3} \left(1 + \frac{1}{2\bar{r}^3} \right) \varepsilon^{ph}. \quad (13)$$

Из решения (12), (13) следует, что радиальные напряжения и в ядре и в слое ОФП растягивающие, а окружные в ядре – растягивающие, в слое – сжимающие.

Ниже на рис. 1, *a* и *b* показано распределение безразмерных напряжений по безразмерному радиусу микросферы для различных значений внутреннего радиуса области фазового перехода, *a/b*: белый круг – радиальное напряжение, черный круг – окружное.

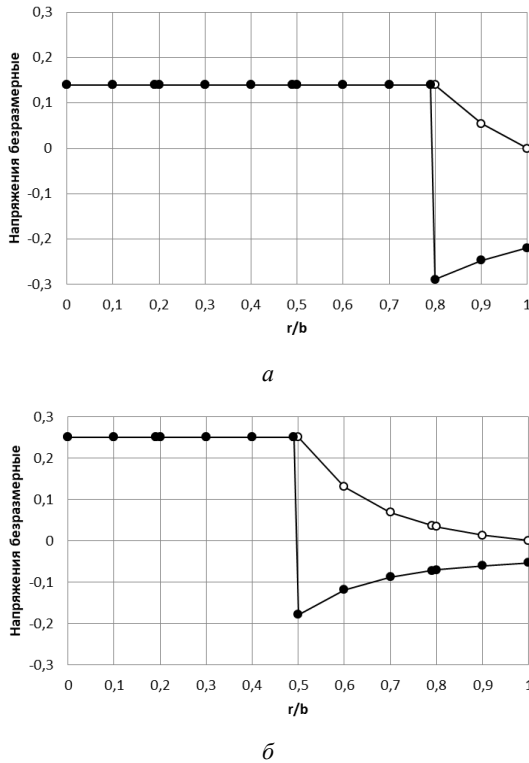


Рис. 1. Радиальное (белый круг) и окружное (черный) напряжения в зависимости от переменного значения относительного радиуса *r/b*: (*a*) *a/b* = 0,8; (*b*) *a/b* = 0,5

Fig. 1. Radial (a white circle) and circumferential (black) stresses versus a variable value of the relative radius

В начале процесса фазового перехода ОФП достаточно тонкая, радиальные напряжения растягивающие, меньше по абсолютной величине, чем окружные. На внутренней границе ОФП наблюдается скачок окружных напряжений. С развитием процесса фазового перехода ОФП увеличивается по толщине, радиальные напряжения увеличиваются, окружные – уменьшаются. Для широкой ОФП радиальные напряжения уже почти в два раза превышают окружные. Следует заметить, что скачок окружных напряжений сохраняется на уровне 0,43 для всех толщин слоя ОФП.

Скачок напряжений на внутреннем радиусе ОФП, а также высокое значение растягивающих напряжений означает, что для малопластичного материала в реальности происходит отслоение внутренней части сферы от внешней – той области, где уже произошло фазовое превращение. Если ОФП отделилась от ядра, то она просто свободно расширяется, напряжения в ней отсутствуют. Если материал обладает высокими пластическими свойствами, то отделение внешней части сферы от ядра может не происходить. Релаксация напряжений в зоне перехода осуществляется за счет реализации зна-

чительной пластической деформации как в самой ОФП, так и во внешней части ядра.

Иными словами, расчеты позволяют предположить, что в процессе образования гидрида при определенных условиях может произойти эффективное уменьшение размера исходных частиц магния за счет разрушения гидридных слоев на поверхности частиц, если режим введения водорода не приводил к их спеканию. Данное предположение нашло подтверждение в исследованиях, представленных в работе [28], суть которых заключается в следующем. Исходные порошки магния или гидрида магния с небольшими добавками железа (используют для предотвращения адгезии и в качестве абразивного материала) подвергали размолу, используя два варианта атмосферы: водород и аргон. В том случае, когда мельница была заполнена водородом, независимо от исходного состава порошков (магний или гидрид магния) при прочих равных условиях, размер порошковой фракции становился более мелким после обработки по сравнению с аналогичными испытаниями в атмосфере аргона. На основании этого авторы делают вывод, что атмосфера в процессе обработки играет более важную роль, чем состав композиции, однако не дают объяснения наблюдаемому феномену. С позиции выводов, представленных выше, данный результат вполне объясним. В исходном состоянии магний весьма пластичный материал, а в процессе механической обработки происходит его деформационное упрочнение. Повышение прочности и последующее возникновение дополнительных напряжений в процессе образования гидрида приводит к отслаиванию гидридных слоев с поверхности частиц. Как результат можно наблюдать уменьшение размера обработанных порошков по сравнению с исходными.

Еще одним примером фактического уменьшения размера частиц в процессе первых циклов гидрирования может служить результат, полученный в [29, 30]. Авторы работы [29] проводили гранулометрические исследования эволюции размеров порошков до начала циклирования (после размолу в шаровой мельнице) и после первых 10 циклов. До начала экспериментов максимум распределения размеров порошка соответствовал 50 мкм, после циклирования обнаружено бимодальное распределение размеров порошка. Первая область соответствовала размеру частиц с диаметром менее 1 мкм, с максимумом распределения 0,13÷0,17 мкм. Вторая область размеров содержала частицы в достаточно широком интервале значений диаметров от 1 до 200 мкм, с максимумом распределения 30 мкм. В этом мы видим еще одно экспериментальное подтверждение правильности сделанных из расчетов выводов.

3. Численное моделирование

Аналитические результаты предыдущего параграфа получены в приближении упругого материала и позволяют установить качественную картину распределения напряжений в микросфере при фазовом переходе. Мо-

дель, более адекватная реальности, должна учитывать пластические деформации, инициированные термическим или механическим воздействием и значительно понижающие уровень напряжений. Кроме того, численное моделирование позволяет учесть изменение коэффициента теплопроводности в процессе фазового перехода. Причем, что наиболее важно для нас, можно установить, насколько существенно изменение этого параметра отразится на ширине области фазового превращения.

В логике поставленной задачи проведены численные исследования распространения тепла в сфере единичного радиуса с учетом значительного изменения (на порядок величины) коэффициента теплопроводности K в области фазового перехода (в слое ОФП), осуществляемого в температурном диапазоне 320–340 °С, что соответствует реальным условиям эксперимента при гидрировании магния.

Результаты расчета показали, что сильное изменение (уменьшение) коэффициента теплопроводности в области фазового перехода ведет к уменьшению ширины этой зоны (рис. 2). Например, для условного времени $t = 3500$ относительная ширина ОФП соответственно равна 0,25 – для переменного коэффициента теплопроводности и 0,45 – для постоянного.

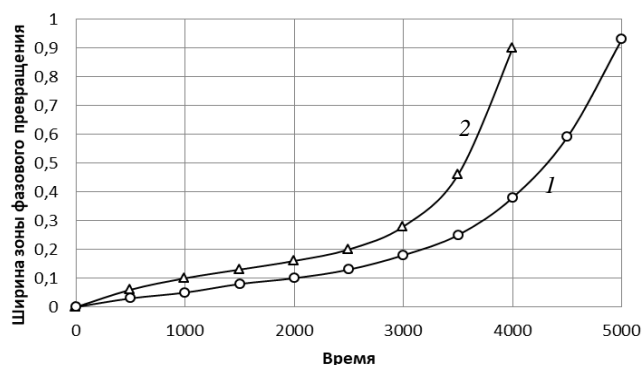


Рис. 2. Временная зависимость ширины зоны фазового превращения: 1 – $K = \text{const}$, 2 – $K = K(t)$

Fig. 2. Time dependence of the width of the phase transformation zone: 1 – $K = \text{const}$, 2 – $K = K(t)$

Следует заметить, что уже сам факт существования зависимости ширины зоны фазового перехода от коэффициента теплопроводности на практике может приводить к двум заметным эффектам. Во-первых, если радиус частицы соответствует ширине ОФП, следует ожидать завершения гидридного превращения в полном объеме частицы. Во-вторых, если радиус частицы больше ОФП, весьма вероятно возникновение существенных напряжений на границе раздела металл/гидрид, обусловленных несоответствием элементарных объемов новой и превращенной фазы и возникновением аккомодационных эффектов, – появление разного уровня дефектов вплоть до нарушения сплошности оболочки ОФП. Однако существование ограничения по линейной протяженности радиуса исходного порошка [12] неиз-

бежно приводит к ограничению предельно допустимых значений напряжений, выше которых возможно или отслаивание гидридной оболочки, или, напротив, снижение напряжений (релаксация). Поскольку экспериментальные методы исследования не позволяют разделить приоритеты влияния морфологии (размера) частицы на скорость и полноту гидридного превращения, представляло интерес провести расчеты как распределения градиента температуры внутри частицы, так и напряженно-деформированного состояния сферы с учетом объемной деформации $\varepsilon^{ph} = 30\%$ материала в области фазового перехода для упругопластического материала сферы, соответствующего по механическим характеристикам Mg.

Исходная температура единичной сферы 20 °С. В ходе расчетов предполагали, что начало фазового перехода соответствует температуре 320 °С, завершение – 340 °С, что отражает реальные условия эксперимента. Расширение материала в области фазового перехода учитывали путем изменения (более чем на порядок) коэффициента температурного расширения (с учетом вышеприведенных результатов). Кроме того, учитывали значительное уменьшение (на порядок величины) коэффициента теплопроводности K в ОФП. В ходе расчетов предполагали, что внутри температурного диапазона 320–340 °С коэффициенты теплопроводности и температурного расширения изменяются по линейному закону.

На рис. 3 представлены кривые распределения температуры по радиусу сферы для различного условного времени $T = 3500$ (кривая 1), $T = 4000$ (кривая 2), $T = 4500$ (кривая 3) и $T = 5000$ (кривая 4).

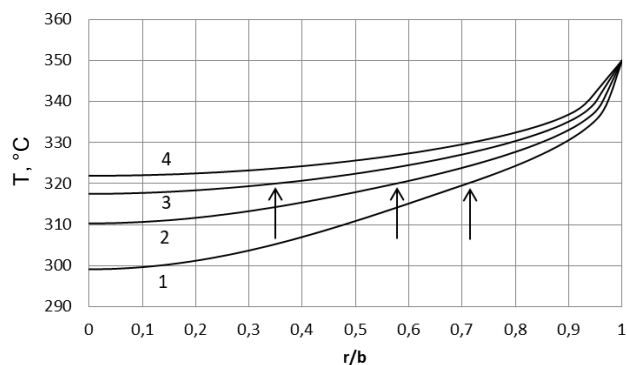


Рис. 3. Распределение температуры по радиусу сферы. Начало отсчета, точка $r = 0$, соответствует центру единичной сферы

Fig. 3. Distribution of temperature along the radius of the sphere. The point $r = 0$, corresponds to the center of the sphere

Стрелками на рисунке показана нижняя граница области фазового превращения, левее которой располагается ядро. Для кривой 4 ($T = 5000$) температура в центре сферы уже больше 320 °С. То есть для этого времени уже вся сфера находится в области фазового превращения, кроме внешнего слоя. Для результатов, соответствующих кривым 1–3, ширина зоны фазового превращения увеличивается от 0,25 (при $T = 3500$) до 0,93 (при $T =$

= 5000). Переход от ядра к ОФП плавный, поскольку вблизи 320 °С материал прореагировал частично. Если говорить о доле новой (гидридной) фазы в магнии, то данная модель описывает эту долю линейной функцией между 320 °С (доля превращения равна 0), до 340 °С (доля превращения равна 1). Вблизи ядра (внутренняя граница ОФП) коэффициент температурного расширения материала лишь немного понизился за счет появления новой фазы. Плавному переходу способствует также и то, что коэффициент теплопроводности меняется не скачком, а по линейному закону между 320 °С и 340 °С.

Внешняя граница ОФП, где полностью завершается фазовый переход, почти не изменяется для всех исследованных значений времени. Этот результат объясняется резким падением коэффициента теплопроводности, достижением максимума значений коэффициента температурного расширения в зоне окончания фазового перехода. Таким образом, можно констатировать, что возможны варианты, когда фазовый переход осуществляется лишь во внешних слоях сферы, внутреннее ядро которой остается лишь частично прореагировавшим либо находится полностью в исходном (не превращенном) состоянии.

На рис. 4 представлены кривые распределения напряжений по радиусу сферы для различного условного времени $T = 3500$ (кривая 1), $T = 4000$ (кривая 2), $T = 4500$ (кривая 3) и $T = 5000$ (кривая 4). Сплошной линией показаны радиальные напряжения, а пунктирной – окружные. Появление значительных напряжений обусловлено прежде всего сильным расширением материала в слое ОФП.

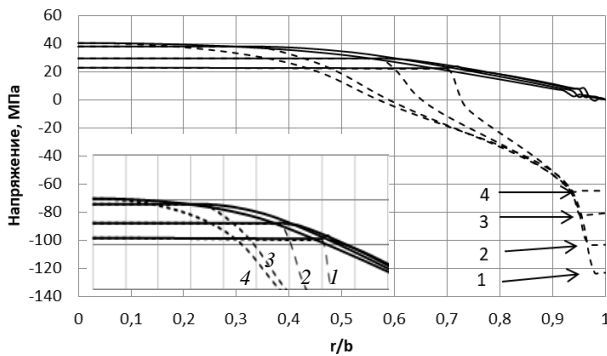


Рис. 4. Зависимость распределения напряжений от переменного значения относительного радиуса r/b . На врезке показано начало изменения окружных напряжений в увеличенном масштабе. Цена делений на врезке соответствует цене деления на основном рисунке

Fig. 4. Dependence of stress distribution on the variable value of the relative radius r/b . The inset shows the beginning of the change in circumferential stresses on an enlarged scale. The graduations in the inset correspond to the graduations in the main figure

С увеличением времени и ширины зоны фазового перехода максимальные растягивающие напряжения (радиальные и окружные) в непрореагировавшем ядре увеличиваются с 23 до 44 МПа. Это значительные напряжения, которые возникают на границе ядро/ОФП уже в самом начале процесса, что означает возможность отслоения слоя ОФП от ядра, а также фрагментацию слоя ОФП. Фактически это объясняет уменьшение размера порошковой фракции в процессе гидридообразования, о чем и сообщается в работе [29]. Наличие фрагментации может инициировать два альтернативных процесса: еще более затормозить процесс теплопроводности и, соответственно, процесс фазового перехода или увеличить приток водорода к внешней границе еще не прореагировавшего ядра и ускорить фазовое превращение.

С увеличением времени и ширины зоны фазового перехода максимальные сжимающие окружные напряжения вблизи поверхности сферы уменьшаются по абсолютной величине от -123 до -65 МПа. После окончания (полного или частичного) процесса фазового перехода и охлаждения сферы в ней останутся существенные остаточные напряжения, частично или полностью она может быть фрагментирована, т.е. перейти в порошкообразное состояние.

Заключение

Показано, что на границе зоны фазового превращения (металл/гидрид) уровень напряжений достигает величины, достаточной для нарушения сплошности гидридного слоя, а изменение коэффициента теплопроводности в области фазового перехода ведет к уменьшению ширины зоны превращения. С практической точки зрения это означает, что образование гидрида (накопление водорода) будет происходить в тонком поверхностном слое, не затрагивая полного внутреннего объема частицы. Это, в частности, может быть одним их доказательств (наряду с изменением коэффициента диффузии) необходимости измельчения исходного материала до значений, не превышающих 50 микрон.

Результаты расчетов позволяют априори предсказать эффективность планируемой обработки металла с целью повышения его сорбционных свойств, ускорения кинетики процесса гидрирования/дегидрирования, удовлетворительно согласуются с данными, полученными другими методами, экспериментальными и теоретическими. В частности, на основании сделанных расчетов можно дать практическую рекомендацию для улучшения кинетики образования гидрида: исходные порошки магния должны иметь не только контролируемую степень дисперсности, но и калиброванный размер частиц с незначительным отклонением от среднего значения в объеме фракции.

Библиографический список

1. Jehan M., Fruchart D. McPhy-Energy's proposal for solid state hydrogen storage materials and systems // *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. – Vol. 580, no. 1. – P. S343-S348. DOI.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.266
2. Reiser A., Bogdanović B., Schlichte K. The application of Mg-based metal-hydrides as heat energy storage systems // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2000. – Vol. 25, no. 5. – P. 425–430. DOI.org/10.1016/S0360-3199(99)00057-9
3. Metal hydride thermal heat storage prototype for concentrating solar thermal power / M. Paskevicius, D.A. Sheppard, K. Williamson, C.E. Buckley // *Energy*. – 2015. – Vol. 88. – P. 469–477. DOI.org/10.1016/j.energy.2015.05.068
4. Jain I.P., Lal C., Jain A. Hydrogen storage in Mg: A most promising material // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – Vol. 35, no. 10. – P. 5133–5144. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.088>
5. Baran A., Polański M. Magnesium-Based Materials for Hydrogen Storage – A Scope Review [Электронный ресурс] // *Materials*. – 2020. – Vol. 13, no. 18. <https://doi.org/10.3390/ma13183993> (дата обращения: 09.03.2021).
6. Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: Past, present and future / V.A. Yartys, M.V. Lototsky, E. Akiba, R. Albert, V.E. Antonov, J.R. Ares, M. Baricco, N. Bourgeois, C.E. Buckley, J.M. Bellosta von Colbe, J.-C. Crivello, F. Cuevas, R.V. Denys, M. Dornheim, M. Felderhoff, D.M. Grant, B.C. Hauback, T.D. Humphries, ... Zhu Min // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44, no.15. – P. 7809–7859. DOI.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.212
7. Recent advances on the thermal destabilization of Mg-based hydrogen storage materials / J. Zhang, Z. Li, Y. Wu, X. Guo, J. Ye, B. Yuan, S. Wang, L. Jiang // *Royal Society of Chemistry*. – 2019. – No. 1. – P. 408–428. DOI.org/10.1039/C8RA05596C
8. Varin R.A., Czujko T., Wronski Z. Particle size, grain size and γ -MgH₂ effects on the desorption properties of nanocrystalline commercial magnesium hydride processed by controlled mechanical milling // *Nanotechnology*. – 2006. – Vol. 17. – P. 3856–3865. DOI.org/10.1088/0957-4484/17/15/041
9. Barkhordarian G., Klassen T., Bormann R. Kinetic investigation of the effect of milling time on the hydrogen sorption reaction of magnesium catalyzed with different Nb₂O₅ contents // *Journal Alloys and Compounds*. – 2006. – Vol. 407, no. 1-2. – P. 249–255. DOI.org/10.1016/j.jallcom.2005.05.037
10. Structural information on ball milled magnesium hydride from vibrational spectroscopy and ab-initio calculations / H.G. Schimmel, M.R. Johnson, G.J. Kearley, A.J. Ramirez-Cuesta, J. Huot, F.M. Muldera // *Journal Alloys and Compounds*. – 2005. – Vol. 393, no. 1-2. – P. 1–4. DOI.org/10.1016/j.jallcom.2004.08.102
11. Elements of hydride formation mechanisms in nearly spherical magnesium powder particles / B. Vigeholm, K. Jensen, B. Larsen, A. Schröder Pedersen // *Journal of the Less Common Metals*. – 1987. – Vol. 131, no. 1-2. – P. 133–141. DOI.org/10.1016/0022-5088(87)90509-1
12. Zaluska A., Zaluski L., Strom-Olsen J.O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage // *Journal Alloys and Compounds*. – 1999. – Vol. 288, no. 1-2. – P. 217–225. DOI: 10.1016/S0925-8388(99)00073-0
13. Mg alloy for hydrogen storage processed by SPD / D.R. Leiva, D. Fruchart, M. Bacia, G. Girard, N. Skryabina, A.C.S. Villela, S. Miraglia, D. dos Santos, W.J. Botta // *International Journal of Materials Research*. – 2009. – Vol. 100, no. 12. – P. 1739–1747. DOI: 10.3139/146.110225
14. “Hysteresis” in interaction of nanocrystalline magnesium with hydrogen / K.B. Gerasimov, I.G. Konstantchuck, S.A. Chizhik, J.-L. Bobet // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2009. – Vol. 34, no. 4. – P. 1916–1921. DOI.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.066
15. Применение метода сеток при изучении процессов равноканального углового прессования магниевых сплавов / Н.Е. Скрябина, В.Н. Аптуков, П.В. Романов, Д. Фрушар // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика*. – 2015. – № 3. – С. 133–145. DOI: 10.15593/perm.mech/2015.3.10
16. Получение мелкодисперсных материалов на основе магния. Результаты численного моделирования и эксперимент / В.Н. Аптуков, П.В. Романов, Н.Е. Скрябина, Д. Фрушар // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика*. – 2017. – № 3. – С. 5–16. DOI: 10.15593/2017.3.01
17. Influence of defects on Mg-based hydrides stability and hydrogen sorption behavior / J. Grbovic Novaković, N. Novaković, S. Kurko, S. Milošević Govedarović, T. Pantić, B. Paskaš Mamula, K. Batalović, J. Radaković, J. Rmuš, M. Shelyapina, N. Skryabina, P. de Rango, D. Fruchart // *A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*. – 2019. – Vol. 20, no. 10. – P. 1216–1247. DOI.org/10.1002/cphc.201801125
18. Hanada N., Ichikawa T., Fujii H. Catalytic effect of Ni nanoparticle and Nb oxide on H-desorption properties in MgH₂ prepared by ball-milling // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2005. – Vol. 404, no. 2. – P. 716–719. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.12.166
19. Huot J., Swainson I., Schulz R. Phase transformation in magnesium hydride induced by ball milling // *Annales de Chimie. Science des Matériaux*. – 2006. – Vol. 31, no. 1. – P. 135–144. DOI: 10.3166/acsm.31.135-144
20. Barkhordarian G., Klassen T., Bormann R. Kinetic investigation of the effect of milling time on the hydrogen sorption reaction of magnesium catalyzed with different Nb₂O₅ contents // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – Vol. 407, no. 1-2. – P. 249–255. DOI.org/10.1016/j.jallcom.2005.05.037
21. Zaluska A., Zaluski L., Ström-Olsen J.O. Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg₂Ni // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1999. – Vol. 289, no. 1–2. – P. 197–206. DOI.org/10.1016/S0166-0462(99)00013-7
22. Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride / J. Huot, G. Liang, S. Boily, A. Van Nesteb, R. Schulz // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1999. – Vol. 293–295. – P. 495–500. DOI.org/10.1016/S0925-8388(99)00474-0
23. Huot J., Skryabina N.Ye., Fruchart D. Application of Severe Plastic Deformation Techniques to Magnesium for Enhanced Hydrogen Sorption Properties [Электронный ресурс] // *Metals*. – 2012. – Vol. 2, no. 3. – P. 329–343. – URL: <https://www.mdpi.com/2075-4701/2/3/329> (дата обращения: 09.03.2021).
24. Microstructure optimization of Mg-alloys by the ECAP process including numerical simulation, SPD treatments, characterization, and hydrogen sorption properties [Электронный ресурс] / N. Skryabina, V. Aptukov, P. Romanov, D. Fruchart, P. de Rango, G. Girard, C. Grandini, H. Sandim, J. Huot, J. Lang, R. Cantelli, F. Leardini // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24, no. 1. – URL: <https://doi.org/10.3390/molecules24010089> (дата обращения: 09.03.2021).
25. Improvement of hydrogen storage properties of magnesium alloys by cold rolling and forging [Электронный ресурс] / J. Huot, S. Amira, J. Lang, N. Skryabina, D. Fruchart // *IOP Conf.*

Series: Materials Science and Engineering. – 2014. – Vol. 63. – URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/63/1/012114> (дата обращения: 09.03.2021).

26. Fernández J.F., Sánchez C.R. Rate determining step in the absorption and desorption of hydrogen by magnesium // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – Vol. 340, no. 1–2. – P. 189–198. DOI.org/10.1016/S0925-8388(02)00120-2

27. Тимошенко С.П., Гудьер Дж. Теория упругости. – М.: Наука, 1975. – 576 с.

28. Asselli A.A.C., Huot J. Investigation of effect of milling atmosphere and starting composition on Mg₂FeH₆ formation [Электронный ресурс] // *Metals*. – 2014. – Vol. 4, no. 3. –

P. 388–400. – URL: <https://www.mdpi.com/2075-4701/4/3/388> (дата обращения: 09.03.2021).

29. Correlation between microstructural and mechanical behavior of nanostructured MgH₂ upon hydrogen cycling / S. Nachev, P. de Rango, D. Fruchart, N. Skryabina, Ph. Marty // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 645, no. 1. – P. S434–S437. DOI.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.088

30. Microstructure of ball milled MgH₂ powders upon hydrogen cycling: An electron microscopy study / B. Paik, A. Walton, V. Mann, D. Book, I.P. Jones, I.R. Harris // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – Vol. 35, no. 17. – P. 9012–9020. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.05.059

References

1. Jehan, M., Fruchart, D. McPhy-Energy's proposal for solid state hydrogen storage materials and systems, 2013, *Journal of Alloys and Compounds*, 580 (1), pp. S343-S348. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.03.266

2. Reiser, A., Bogdanović, B., Schlichte, K. The application of Mg-based metal-hydrides as heat energy storage systems, 2000, *International Journal of Hydrogen Energy*, 25(5), pp. 425-430. DOI: 10.1016/S0360-3199(99)00057-9

3. Paskevicius, M., Sheppard, D.A., Williamson, K., Buckley, C.E. Metal hydride thermal heat storage prototype for concentrating solar thermal power, 2015, *Energy*, 88, pp. 469–477. DOI: 10.1016/j.energy.2015.05.068

4. Jain, I.P., Lal, C., Jain, A. Hydrogen storage in Mg: A most promising material, 2010, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(10) pp. 5133-5144. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.08.088

5. Baran A., Polański M. Magnesium-Based Materials for Hydrogen Storage – A Scope Review, *Materials*, 2020, vol.13, no. 18, available at: DOI: 10.3390/ma13183993

6. Yartys, V.A., Lototsky, M.V., Akiba, E., Albert, R., Antonov, V.E., Ares, J. R., Baricco, M., Bourgeois, N., Buckley, C.E., Bellosta von Colbe, J.M., Crivello, J.-C., Cuevas, F., Denys, R.V., Dornheim, M., Felderhoff, M., Grant, D.M., Hauback, B.C., Humphries, T.D.,...Min, Z. Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: Past, present and future, 2019, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(15), pp. 7809-7859. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.12.212

7. Zhang, J., Li, Z., Wu, Y., Guo, X., Ye, J., Yuan, B., Wang, S., Jiang, L. Recent advances on the thermal destabilization of Mg-based hydrogen storage materials, 2019, *Royal Society of Chemistry*, (1), pp. 408-428. DOI: 10.1039/C8RA05596C

8. Varin, R.A., Czujko, T., Wronski, Z. Particle size, grain size and γ -MgH₂ effects on the desorption properties of nanocrystalline commercial magnesium hydride processed by controlled mechanical milling, 2006, *Nanotechnology*, 17, pp.3856-3865. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/17/15/041>

9. Barkhordarian, G., Klassen, T., Bormann, R. Kinetic investigation of the effect of milling time on the hydrogen sorption reaction of magnesium catalyzed with different Nb₂O₅ contents, 2006, *Journal Alloys and Compounds*, 407(1-2), pp. 249-255. DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.05.037

10. Schimmel, H.G., Johnson, M.R., Kearley, G.J., Ramirez-Cuesta, A.J., Huot, J., Muldera, F.M. Structural information on ball milled magnesium hydride from vibrational spectroscopy and ab-initio calculations, 2005, *Journal Alloys and Compounds*, 393(1-2), pp. 1-4. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.08.102

11. Vigeholm, B., Jensen, K., Larsen, B., Schröder Pedersen, A. Elements of hydride formation mechanisms in nearly spherical magnesium powder particles, 1987, *Journal of the Less Common Metals*, 131(1-2), pp. 133-141. DOI: 10.1016/0022-5088(87)90509-1

12. Zaluska, A., Zaluski, L., Strom-Olsen, J.O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage, 1999, *Journal Alloys and Compounds*, 288(1-2), pp. 217–225. DOI: 10.1016/S0925-8388(99)00073-0

13. Leiva, D.R., Fruchart, D., Bacia, M., Girard, G., Skryabina, N., Villela, A.C.S., Miraglia, S., dos Santos, D., Botta, W.J. Mg alloy for hydrogen storage processed by SPD, 2009, *International Journal of Materials Research*, 100(12), pp.1739-1747. DOI: 10.3139/146.110225

14. Gerasimov, K.B., Konstanchuk, I.G., Chizhik, S.A., Bobet, J.-L. “Hysteresis” in interaction of nanocrystalline magnesium with hydrogen, 2009, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(4), pp. 1916-1921. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.11.066

15. Skryabina, N.E., Aptukov, V.N., Romanov, P.V., Fruchart, D. Grid method for studying deformed Mg-alloys by equal-channel angular pressing, 2018, *PNRPU Mechanics Bulletin*, (1-2), pp. 102-107. DOI: 10.15593/perm.mech/eng.2018.1.13

16. Aptukov V.N., Romanov P.V., Skryabina N.E., Fruchart D. Poluchenie melkodispersnykh materialov na osnove magniia. Pezultaty chislennoogo modelirovaniia i eksperiment [Processing fine magnesium materials. Numerical simulation and experimental analyses]. *PNRPU Mechanics Bulletin*, 2017, no 3, pp. 5-16. DOI: 10.15593/2017.3.01

17. Grbovic Novaković, J., Novaković, N., Kurko, S., Milošević Govedarović, S., Pantić, T., Paskaš Mamula, B., Bata- lović, K., Radaković, J., Rmuš, J., Shelyapina, M., Skryabina, N., de Rango, P., Fruchart, D. Influence of defects on Mg-based hydrides stability and hydrogen sorption behavior, 2019, *A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, 20(10), pp. 1216-1247. DOI: 10.1002/cphc.201801125

18. Hanada, N., Ichikawa, T., Fujii, H. Catalytic effect of Ni nanoparticle and Nb oxide on H-desorption properties in MgH₂ prepared by ball-milling, 2005, *Journal of Alloys and Compounds*, 404(2), pp.716-719. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.12.166

19. Huot, J., Swainson, I., Schulz, R. Phase transformation in magnesium hydride induced by ball milling, 2006, *Annales de Chimie. Science des Matériaux*, 31(1), pp. 135-144. DOI: 10.3166/acsm.31.135-144

20. Barkhordarian, G., Klassen, T., Bormann, R. Kinetic investigation of the effect of milling time on the hydrogen sorption reaction of magnesium catalyzed with different Nb₂O₅ contents, 2006, *Journal of Alloys and Compounds*, 407(1-2), pp. 249-255. DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.05.037

21. Zaluska, A., Zaluski, L., Ström-Olsen, J.O. Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg₂Ni, 1999, *Journal of Alloys and Compounds*, 289(1–2), pp. 197-206. DOI: 10.1016/S0166-0462(99)00013-7

22. Huot, J., Liang, G., Boily, S., Van Nesteb, A., Schulz, R., Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride, 1999, *Journal of Alloys and Compounds*, 293-295, pp. 495-500. DOI: 10.1016/S0925-8388(99)00474-0
23. Huot J., Skryabina N.Ye., Fruchart D. Application of Severe Plastic Deformation Techniques to Magnesium for Enhanced Hydrogen Sorption Properties, *Metals*, 2012, vol. 2, no. 3, pp. 329–343, available at: <https://www.mdpi.com/2075-4701/2/3/329>
24. Skryabina N., Aptukov V., Romanov P., Fruchart D., de Rango P., Girard G., Grandini C., Sandim H., Huot J., Lang J., Cantelli R., Leardini F. Microstructure Optimization of Mg-Alloys by the ECAP Process Including Numerical Simulation, SPD Treatments, Characterization, and Hydrogen Sorption Properties, *Molecules*, 2019, vol. 24, no. 1, available at: DOI: 10.3390/molecules24010089
25. Huot J., Amira S., Lang J., Skryabina N., Fruchart D. Improvement of hydrogen storage properties of magnesium alloys by cold rolling and forging, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2014, vol. 63, available at: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/63/1/012114>
26. Fernández, J.F., Sánchez, C.R. Rate determining step in the absorption and desorption of hydrogen by magnesium, 2002, *Journal of Alloys and Compounds*, 340(1–2), pp. 189-198. DOI: 10.1016/S0925-8388(02)00120-2
27. Timoshenko S.P., Goodier J.N. Theory of Elasticity. – New York, Toronto, London, McGRAW-HILL Book Company, 1951, 506 p.
28. Asselli A. A. C., Huot J. Investigation of Effect of Milling Atmosphere and Starting Composition on Mg₂FeH₆ Formation, *Metals*, 2014, vol.4, no.3, pp. 388-400, available at: <https://www.mdpi.com/2075-4701/4/3/388>
29. Nachev, S., de Rango, P., Fruchart, D., Skryabina, N., Marty, Ph. Correlation between microstructural and mechanical behavior of nanostructured MgH₂ upon hydrogen cycling, 2015, *Journal of Alloys and Compounds*, 645(1), pp. S434-S437. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.12.088
30. Paik, B., Walton, A., Mann, V., Book, D., Jones, I.P., Harris, I.R. Microstructure of ball milled MgH₂ powders upon hydrogen cycling: An electron microscopy study, 2010, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(17), pp. 9012-9020. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.05.059