



Научная статья

DOI: 10.15593/perm.mech/2022.2.03

УДК 539.3

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРИДА МАГНИЯ

В.Н. Аптуков¹, Н.Е. Скрябина¹, Д. Фрушар²

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²Университет Гренобль-Альпы, Институт Нееля, Гренобль, Франция

О СТАТЬЕ

Получена: 07 февраля 2022 г.

Одобрена: 23 июня 2022 г.

Принята к публикации:

08 июля 2022 г.

Ключевые слова:


фазовый переход, энергетические условия, гидрид магния, напряженно-деформированное состояние.

АННОТАЦИЯ

Предложен новый подход к анализу кинетики гидридного превращения в магнии, основанный на учете вклада механических факторов: работы внешних сил, энергии упругих деформаций и энергии, необходимой на образование единицы объема новой фазы. Энергетическое требование устойчивого состояния механической системы или инициированного изменением термодинамических условий фазового перехода состоит в том, что полная энергия системы стремится принять минимальное значение. Анализ дополнительных условий, когда зародыш гидридной фазы оказывается устойчивым (при неизменной температуре и концентрации водорода), показал, что контролирующими параметрами являются следующие величины: объемный эффект фазового превращения, отношение упругих модулей металла и гидридной фазы, работа, затраченная на образование единичного объема гидрида. В рамках данного подхода показано, что форма зародыша гидрида в виде вытянутого эллипсоида является энергетически более выгодной. Более того, наиболее устойчивым будет зародыш с существенной разницей в величине полуосей эллипсоида. Полученные в работе энергетические критерии появления новой фазы могут быть использованы в качестве дополнительного условия для оценки стабильности критического зародыша и кинетики гидридного превращения.

Проведен расчет напряженно-деформированного состояния по обе стороны от границы раздела «металл – гидрид». Показано, что приграничная область фазового перехода является областью аккумуляции неоднородных интенсивных напряжений, которые могут способствовать двум параллельно протекающим процессам. Во-первых, увеличению концентрации водорода в искаженной области. Во-вторых, накоплению вблизи области некогерентной границы раздела двух фаз напряжений, превышающих более чем в два раза предел текучести при сдвиге. Наличие этих напряжений способно как инициировать появление «свежих» дефектов (дислокаций, микротрещин), так и привести к уменьшению фракционного состава порошкового материала.


© ПНИПУ

© Аптуков Валерий Нагимович – д.т.н., проф., зав. каф., e-mail: aptukov@psu.ru,  0000-0001-8048-3804.

Скрябина Наталья Евгеньевна – д.ф.-м.н., проф. e-mail: natskryabina@mail.ru

Фрушар Даниель – руководитель подразделения, e-mail: daniel.fruchart@neel.cnrs.fr

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

 0000-0001-8048-3804.

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

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



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)

ENERGY CONDITIONS FOR THE FORMATION OF MAGNESIUM HYDRIDE

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

¹ Perm State University, Perm, Russian Federation

² University of Grenoble Alpes & CNRS, Neel Institute, Grenoble, France

ARTICLE INFO

Received: 07 February 2022
Approved: 23 June 2022
Accepted for publication: 08 July 2022

Keywords:

phase transition, energy conditions, magnesium hydride, stress-strain state.

ABSTRACT

In the present article we consider a novel approach to analyze the processes and kinetics of transformation of magnesium to hydride. Here approach consists to take into account the contributions of mechanics factors such as the work of external forces, the energy of elastic deformation and the energy required to form a unit volume nucleate of new phase. Request for a stable state of either a mechanical system or thermodynamic conditions governing a phase transformation, is to determine a minimum value to the total energy of the system.

Analyzing the stability conditions needed when forming a metal hydride nucleus at constant temperature and pressure needs to consider the following:

- the volumetric effects at the phase transformation,
- the ratio of elastic moduli of metal to hydride phase,
- the work spent at the formation of a unit volume of hydride.

Under these considerations, it was shown that the most energetically favorable is forming an ellipsoidal hydride nucleus. Moreover, the larger difference in semi-axes, the more stable ellipsoid nucleus.

Then, calculations of the stress-strain level states on both sides of the metal/hydride interface have been carried out. It was shown that the near-boundary range during the phase transformation is the place where accumulate inhomogeneous and intense stresses, which can contribute to two parallel processes. Firstly, increase of hydrogen concentration could appear in the distorted area. Secondly, a local accumulation of incoherent boundaries in between the two phases will develop stresses exceeding by more twice the shear yield stress. The presence of these compression zones could give rise new defects such as dislocations, micro-cracks. Consequently this should lead to decrease in magnitude of the powder of material.

© PNRPU

Введение

Двадцать лет назад вышла статья [1], где была четко акцентирована роль водорода при его использовании в качестве топлива на транспорте – экономическая целесообразность этого действия и перспективы. Особое место в публикации было уделено инновационному развитию отрасли материаловедения, связанной с разработкой материалов для хранения и транспортировки водорода. Уже несколько лет спустя, французской компанией McPhy Energy был представлен первый промышленный резервуар для хранения водорода в связанном металлгидридном состоянии [2]. За время, прошедшее с момента публикаций, было предложено значительное количество сплавов, отличающихся по объему запасенного водорода и по механизмам сорбции. Особое место в этом списке занимают металлы и сплавы, хранение водорода в которых основано на обратимом образовании гидридов. Наряду с хорошо известными требованиями по массовой и волюмометрической емкости [3] от металлов и сплавов-накопителей водорода требуется способность поглощать и выделять водород при определенных температурах, часто несущественно отличающихся от комнатной, и вполне определенном давлении водорода. Как показывает общий анализ [4], наиболее оптимальными для накопления и хранения являются гидриды с энтальпией их образования в интервале (–50...–10) кДж/моль H₂. По ряду параметров (например, массовая доля гидрида) магний является приемлемым материалом как для длительного

хранения, так и для транспортировки водорода. Однако учет и выбор оптимальных термодинамических условий сорбции/десорбции водорода не учитывает [5] еще одну практически значимую прикладную характеристику – как быстро происходит прямой и обратный процесс взаимодействия с водородом. Известно, например, что при изменении размера, формы частиц, наличии или отсутствии различных добавок скорость процесса может варьироваться в широком интервале значений времени. Ответ на этот вопрос может дать изучение кинетики процесса. В литературе [5–9] и наших собственных исследованиях [10] неоднократно упоминается необходимость контролировать размер частиц как один из важных факторов, влияющих на кинетику сорбции/десорбции водорода. Более того, фактор «размера частиц» включает в себя еще несколько опосредованных уровней влияния «размера», обусловленных ролью поверхности частиц. Наиболее важные и изученные – это фазовая неоднородность – наличие и плотность окислов (гидрооксидов) на поверхности, степень несовершенства (поврежденности) поверхности, например, в процессе измельчения порошков.

В каждом конкретном случае кинетику процесса зарождения гидрида и определение ее параметров исследуют, исходя из модели Колмогорова – Джонсона – Мела – Авраи [11–14], одним из постулатов которой является принцип геометрического подобия [15]: каждый зародыш растёт в виде кристаллита определенной, единой для всех зародышей выпуклой формы и ориентации, сохраняющихся во времени. Конкретная форма зародыша в боль-

шинстве исследований не оговаривается или принимается в виде сферы. Для решения большинства прикладных задач это представление вполне допустимо. Однако ситуация может кардинально измениться в случае дополнительной, до насыщения водородом материала, обработки. Например, это может быть интенсивная пластическая деформация (ИПД), осуществленная различными способами [16–19]. Установлено, что такой вид обработки значительно ускоряет кинетику проникновения водорода. До настоящего времени нет сколько-нибудь обоснованных объяснений этому факту, за исключением представления, что этот феномен сводится к механическому измельчению структуры материала на микроуровне [20–22]. Учитывая, что все методы ИПД не только измельчают зеренную структуру материала, но и приводят к существенному возрастанию напряжений внутри структурных элементов металла, нами были проведены теоретические исследования, которые не только показали хорошую сходимость с результатами эксперимента, но и позволили оптимизировать сам процесс реализации [23; 24] ИПД или, как в более поздних публикациях [25; 26], температурный режим обработки материала. Показанная эффективность расчетных методов напряженно-деформированного состояния (НДС) материала позволила нам продолжить работу в этом направлении.

Очевидно, что в процессе проведения натурального эксперимента практически невозможно контролировать каждый фактор, имеющий значимое влияние на конечный результат. В этом плане представляется перспективным использование расчетных методов анализа, которые позволяют ранжировать степень влияния каждого задаваемого параметра. Хорошо известные термодинамические условия формирования гидрида в магнии [27–31] чаще всего не учитывают разницу структурного состояния металла, которое, по-видимому, и определяет кинетику образования гидрида (при постоянных давлении и температуре). В настоящем исследовании была поставлена цель сформулировать энергетические условия образования новой фазы, оценить фактор влияния формы зародыша гидрида, последующего его роста и уровень напряжений, возникающих на границе раздела «металл – гидрид» на сценарий поведения материала. Мы использовали несколько расчетных моделей, поскольку априори неясно, какая из них позволит приблизиться к пониманию процессов, происходящих при введении водорода.

1. Энергетические условия образования новой фазы и анализ влияния формы гидрида

1.1. Энергетические условия образования новой фазы (упрощенная постановка)

Рассмотрим энергетические соотношения образования новой фазы в деформируемом теле объема V (площадью поверхности S), содержащего зародыш новой фазы объема V_1 (площадью поверхности S_1). Мы пред-

полагаем, что в энергетическом соотношении, определяющем возможность появления (роста) новой фазы, участвуют только механические факторы: работа внешних сил W_s , энергия упругих деформаций U_e и энергия, необходимая на образование единицы объема новой фазы W_ω . Кроме того, мы учитываем, что при образовании новой фазы ее объем при свободном росте увеличивается на 30 %, следовательно, в исходном неравновесном состоянии $\varepsilon_V^{ph} = 3\varepsilon^{ph} = -0,3$. Здесь подразумевается, что гидрид растет изотропно – одинаково по всем направлениям, поэтому $\varepsilon_x^{ph} = \varepsilon_y^{ph} = \varepsilon_z^{ph} = \varepsilon^{ph}$ – линейная деформация при фазовом превращении.

Пусть упругие свойства исходной и новой фазы определяются соответственно модулями упругости E, E_1 и коэффициентами Пуассона ν, ν_1 . Тогда работу внешних сил можно записать как

$$W_s = \int_S \sigma_{ij} n_j u_i dS + \int_V F_i u_i dV, \quad (1)$$

где σ_{ij} – компоненты тензора напряжений; n_j – компоненты вектора нормали к поверхности S ; u_i – компоненты вектора перемещения на границе; F_i – компоненты вектора объемных сил.

В работе [10] был предложен способ учета появления новой фазы в напряженно-деформированном состоянии тела (системы) путем перехода к соответствующей термоупругой (термоупругопластической) задаче. Роль объемных сил в термоупругой задаче играют «температурные» эффекты [32], отвечающие за объемное увеличение гидрида ε_V^{ph} в области фазового превращения V_1 :

$$F_i = -3K_1 \alpha_1 \partial T / \partial x_i, \quad (2)$$

где K_1, α_1 – объемный модуль и температурный коэффициент линейного теплового расширения гидрида. Поскольку непосредственно фазовый переход во времени не рассматривается, то принимается приближение постоянства распределения деформации ε^{ph} по объему области фазового превращения V_1 и его изотропного характера, как уже отмечалось выше. В этом случае во всем объеме V_1 объемные силы $F_i = 0$, однако на границе S_1 области V_1 возникает скачок бесконечной величины $\partial T / \partial x_i$.

Пусть температура T меняется в малом слое толщины δ вблизи границы S_1 области гидрида V_1 по нормали к границе, тогда из (2) следует $F_n = -3K_1 \alpha_1 \partial T / \partial x_n$. Рассматривая малый приграничный объем и переходя к пределу $\delta \rightarrow 0$, получим:

$$\begin{aligned} \int_V F_i u_i dV &= \int_{V_1} F_i u_i dV = \\ &= -3 \int_{S_1} K_1 \alpha_1 \frac{\partial T}{\partial x_n} u_n dS = -3K_1 \varepsilon^{ph} \int_{S_1} u_n dS. \end{aligned} \quad (3)$$

Энергия упругих деформаций записывается отдельно для объемов исходной и новой фазы

$$U_e = \frac{1}{2} \int_{V-V_1} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} dV + \frac{1}{2} \int_{V_1} \sigma_{ij}^1 \varepsilon_{ij}^1 dV, \quad (4)$$

где ε_{ij} – компоненты тензора деформаций; верхний индекс «1» относится к новой фазе.

Энергия, необходимая на образование новой фазы, пропорциональна ее объему, тогда:

$$W_\omega = \int_{V_1} \gamma dV = \gamma V_1, \quad (5)$$

где γ – энергия, необходимая для образования единицы объема новой фазы.

Энергетическое требование устойчивого состояния механической системы или инициированного изменением термодинамических условий фазового перехода состоит в том, что полная энергия системы J стремится принять минимальное значение, что в выбранных нами обозначениях можно записать как:

$$J = U_e + W_\omega - W_s \rightarrow \min. \quad (6)$$

Требование (6) аналогично классическому балансу энергии для упругой пластины с подрастающей трещиной (задача Гриффитса [33]) или для упругого пространства при образовании в нем сферических пор [34; 35]. Отличие нашей задачи в том, что если рост трещины есть отклик на воздействие внешней растягивающей нагрузки, то фазовое (гидридное) превращение обусловлено наличием определенной концентрации водорода (при заданных условиях по температуре и давлению) в металле.

Выберем представительный элемент (ПЭ) в виде некоторой периодической ячейки, выделенной из регулярной структуры матрицы. На границах ПЭ формулируются условия симметрии – отсутствие нормального перемещения $u_n = 0$ и касательных напряжений $\sigma_{ij} = 0$ при $i \neq j$. Для такого ПЭ работа внешних сил W_s , определяемая из (1) с учетом (3), представима в виде:

$$W_s = -3K_1 \varepsilon^{ph} \int_{S_1} u_n dS. \quad (7)$$

Рассмотрим физический смысл предлагаемых энергетических соотношений на простом примере одномерного стержня длиной L поперечного сечения S , закрепленного по торцам, в котором образуется гидрид длиной h (рис. 1)

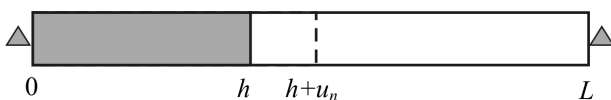


Рис. 1. Схема образования гидрида в стержне

Fig. 1. Scheme of hydride formation in a rod

Так как временные процессы здесь не рассматриваются, то гидрид длины h из начального неравновесного состояния (поскольку он сжат до деформации $\varepsilon^{ph} < 0$) мгновенно переходит в равновесное состояние – его новая длина $h + u_n$ – она определяется из равновесия двух частей – гидрида и магния в стержне, причем $u_n > 0$. Условие равновесия записывается в виде равенства продольных сил (напряжений $\sigma_1 = \sigma$), действующих со стороны гидрида и со стороны магния

$$E_1 \varepsilon_1 = E \varepsilon$$

или
$$\left(\varepsilon^{ph} + \frac{u_n}{h}\right) E_1 = -\frac{u_n}{L-h} E. \quad (8)$$

Отсюда можно определить перемещение границы раздела фаз u_n , необходимое для перехода системы в равновесное состояние

$$u_n = -h \varepsilon^{ph} / \left\{ 1 + \frac{\left(\frac{E}{E_1}\right) \left(\frac{h}{L}\right)}{1 - \frac{h}{L}} \right\}. \quad (9)$$

Слагаемые (работы) из энергетического соотношения (6) принимают для данного примера следующий вид

$$W_s = -3K_1 \varepsilon^{ph} (\varepsilon_1 - \varepsilon^{ph}) (h/L) V,$$

$$W_\omega = \gamma (h/L) V,$$

$$U_e = \frac{1}{2} \sigma_1 \varepsilon_1 V (h/L) + \frac{1}{2} \sigma \varepsilon V (1 - h/L), \quad (10)$$

где $V = LS$ – объем всего стержня.

Представляет интерес выяснить, при каком значении h/L полная энергия системы J достигает минимума. Иными словами, каков энергетически выгодный относительный объем области гидрида в данном одномерном случае. На рис. 2 показаны зависимости полной энергии J от величины относительного объема гидрида h/L при различных значениях параметра γ .

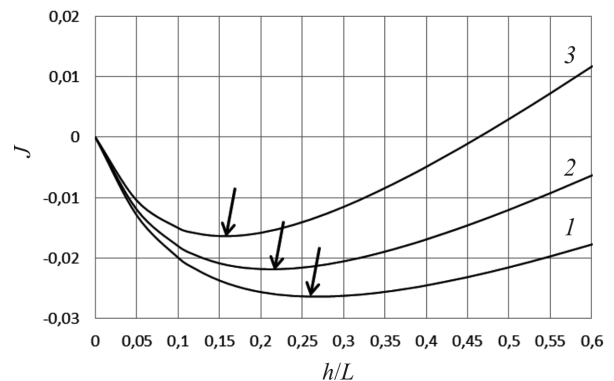


Рис. 2. Зависимость полной энергии от относительного объема гидрида. Значения параметра γ : 1 – 0,001; 2 – 0,02; 3 – 0,05

Fig. 2. The total energy dependence for a relative volume of hydride. Parameter values γ : 1 – 0.001; 2 – 0.02; 3 – 0.05

Стрелками на рис. 2 показаны области минимума энергии – они соответствуют значениям $h/L = 0,26$ (кривая 1); 0,22 (кривая 2) и 0,16 (кривая 3). Таким образом, с ростом затрат на образование единицы объема гидрида его относительный объем уменьшается. Кроме того, на относительный объем гидрида влияет также отношение величин жесткости гидрида и матрицы E_1/E – увеличение этого отношения ведет к росту относительного объема. Например, при принятых расчетных данных (для $\gamma = 0,1$), увеличение E_1 от 10 до 30 ГПа приводит к увеличению относительного объема гидрида от 0,22 до 0,34.

Если привести (8)–(10) к безразмерному виду, то выяснится, что значения h/L , придающие минимум функционалу (6) и определяющие предпочтительные размеры новой фазы, зависят от четырех безразмерных комплексов (величин): E_1/E , K_1/E , γ/E_1 , ε^{ph} .

Несмотря на простоту (одномерный случай) примера, из него следуют несколько интересных для практики выводов – рассмотрим один из них, касающийся роли эффективной поверхностной энергии. Известно, что магний, обладающий гексагональной кристаллической решеткой (ГПУ), имеет ограниченное число систем скольжения [36], что характерно и другим аналогичным металлам. Однако отличительной особенностью магния является то, что для него соотношение кристаллографических осей $c/a = 1,624$, что весьма близко к идеальному для ГПУ упаковок (1,63). Другие металлы, например кадмий и цинк, имеют отличные от идеального значения c/a , соответственно 1,886 и 1,856, а для титана $c/a = 1,587$. Отклонение отношения от идеального означает, что плотность упаковки кристаллических плоскостей изменяется, что приводит к изменению предпочтительной системы скольжения. В магнии пластическая деформация может реализоваться как базисным скольжением (в плоскости (0001)), так и двойникованием, в зависимости от условий и температуры деформации.

Пластическая деформация металла, обычно осуществляемая до начала введения водорода, приводит к ориентации плоскостей скольжения металла в определенном направлении, созданию так называемой механической текстуры. При этом, как показывают исследования, в ходе пластической деформации реализуются условия как для первичного, так и для вторичного двойникования. Пересечение двойников обычно приводит к появлению зародыша разрушения – микротрещины [37]. В рамках полученного нами результата (см. рис. 2), это означает уменьшение «эффективных» затрат на образование единицы объема гидрида, то есть значения величины γ , что должно сказываться на увеличении размера гидридной частицы. Более того, на практике сам факт обработки образца металла ИПД, за счет развития пластической деформации матрицы, будет приводить к уменьшению эффективной величины γ (теория Ирвина, Орована [33; 38]) и ускорению кинетики образования гидрида, что хорошо согласуется с экспериментом, представленным в исследовании [39].

1.2. Образование новой фазы в упругой сферической ячейке

Расчеты, осуществленные в [10], показали, что скорость образования гидрида магния существенно зависит от степени однородности размера частиц в пробе. Учитывая результаты по исследованию кинетики насыщения различных материалов водородом в зависимости от размера частиц [9], представляло интерес оценить важность этого фактора для оценки количества гидрида в процессе сорбции водорода магнием.

Рассмотрим постановку одномерной задачи при центрально-осевой симметрии для случая образования новой фазы «гидрида» в виде сферы радиуса a , расположенной внутри (в центре) сферической магниевой ячейки радиуса b . Вывод разрешающих уравнений проведем аналогично примеру, представленному в п. 1.1.

Использование термоупругой аналогии позволяет нам оценить напряженно-деформированное состояние в сферической системе, заменяя объемные силы $\alpha_1 T$ на ε^{ph} – изменение объема при фазовом переходе. Как и ранее, предполагаем, что деформация, обусловленная изменением объема при фазовом переходе $\varepsilon_V^{ph} = 3\varepsilon^{ph}$, равномерно распределена по объему зародыша $0 < r \leq a$. Аналогичная задача о формировании гидрида в виде оболочки с внешней стороны сферической ячейки была нами рассмотрена ранее [10].

Выражения для напряжений и деформаций в сферическом зародыше тривиальны

$$\varepsilon_{r1}^{ph} = \varepsilon_{\phi1}^{ph} = \varepsilon_{\theta1}^{ph} = \frac{1}{3} \varepsilon^{ph} < 0, \quad p_1^{ph} = K_1 \varepsilon^{ph} < 0,$$

$$\varepsilon_{r1} = \frac{u_n}{a} > 0, \quad p_1 = 3K_1 (\varepsilon^{ph} + \varepsilon_{r1}), \quad (11)$$

где величины с верхним индексом « ph » относятся к начальному неравновесному состоянию; $u(r)$ – радиальное перемещение; u_n – радиальное перемещение границы контакта при $r = a$. Величины с нижним индексом «1» относятся к новой фазе: K_1 – объемный модуль гидрида; p_1 – равновесное давление в гидриде.

Общее решение для внешней сферы (матрицы) [32]

$$\sigma_r = A - \frac{4B}{r^3}, \quad \sigma_\theta = A + \frac{2B}{r^3},$$

$$u = A \frac{1-2\nu}{E} r + \frac{2(1+\nu)}{E} \frac{B}{r^2}. \quad (12)$$

Неизвестные постоянные A , B и величина перемещения зоны контакта u_n ищутся из граничных условий отсутствия нагрузки на внешней поверхности сферы и непрерывности перемещения и радиального напряжения на границе контакта

$$\sigma_r(r=b) = 0, \quad \sigma_r(r=a) = p_1, \quad u_r(r=a) = u_n. \quad (13)$$

Из (12), (13) следует, что

$$A = \frac{4B}{b^3} = \frac{u_n}{a} E / C,$$

$$u_n = -a\epsilon^{ph} / \left[3 - \left(\frac{E}{K_1} \right) \left(1 - \frac{b^3}{a^3} \right) / C \right], \quad (14)$$

где $C = 1 - 2\nu + 0,5(1 + \nu) \frac{b^3}{a^3}$.

Выражения для работы внешних сил W_s , энергии, необходимой на образование новой фазы W_ω и упругой энергии U_e ,

$$W_s = -3K_1\epsilon^{ph}u_n 4\pi a^2, \quad W_\omega = \gamma \frac{4}{3} \pi a^3,$$

$$U_e = \frac{1}{2} 3r_1\epsilon_{r1} \frac{4}{3} \pi a^3 + \frac{1}{2} 4\pi \int_a^b (\sigma_r\epsilon_r + 2\sigma_\theta\epsilon_\theta) r^2 dr. \quad (15)$$

Ниже приведены результаты расчетов для следующих принятых механических характеристик матрицы и гидрида: $E = 45$ ГПа; $\nu = 0,3$; $E_1 = 10$ ГПа; $\nu_1 = 0,3$.

На рис. 3 показаны зависимости полной энергии от относительного радиуса гидрида при свободном расширении 30 % (a) и 15 % (b). Видно, что в случае (a) минимум полной энергии достигается при $a/b = 0,05$ – то есть энергетически оптимальный размер зародыша очень мал (соотношение объемов гидрида и сферической ячейки, для плоского случая всего 0,0025). Причем изменение параметра γ от 0,01 до 10 практически не сказывается на результате.

С уменьшением величины деформации свободного расширения в два раза (до 15 %) минимум энергии достигается при $a/b = 0,2$ – это соответствует соотношению объемов 0,04 (4 %).

Необходимо обратить внимание на два аспекта, которые следуют из расчетов. Во-первых, независимо от величины объема гидридной фазы на кривых существует точка минимума энергии, соответствующая устойчивому зародышу. Во-вторых, разница в значении расчи-

танной полной энергии составляет порядок величины. На наш взгляд, результаты, представленные на рис. 3, можно интерпретировать следующим образом. Одновременное выполнение условий расширения гидридной фазы 30 % и незначительного выигрыша энергии (см. рис. 3, a), по-видимому, соответствуют интенсивному характеру превращения, когда образовавшаяся частица или слой гидрида представляет собой совокупность мелких «зародышей превращения». В этом случае скорость превращения, в первую очередь, обусловлена интенсивным образованием «новых» гидридных кристаллов, но не их ростом, поскольку рост уже существующего зародыша должен поддерживаться диффузионным перераспределением водорода, что является лимитирующим фактором скорости реакции и требует определенного времени. Неудивительно, что количество гидрида в этом случае будет мало.

Напротив, в том случае, когда энергия превращения возрастает, но объемные изменения менее значимые, чем в предыдущем случае (см. рис. 3, b), можно предположить, что наряду со спонтанным образованием зародышей реализуется и их рост, что требует определенных энергетических затрат. Область превращения будет шире за счет размера растущих кристаллов. Поскольку по условиям постановки задачи количество водорода остается в системе неизменным, рост новой фазы ограничен исчерпанием его количества. Гидридный слой при этом будет неоднородным по характеру распределения испытывающих превращение областей.

Из представленных на рис. 3 результатов следует общее заключение: начиная с некоторого значения (в зависимости от величины объемного расширения) радиуса частицы фазовое превращение оказывается невыгодным, то есть образование гидрида останавливается и, как следствие, часть металла (при данных термодинамических условиях) оказывается не превращенной. «Полное» превращение возможно только в случае мелко кристаллической исходной фазы. В этом есть хорошая корреляция с экспериментом [9], где авторы констатируют, что именно мелкокристаллический зародыш

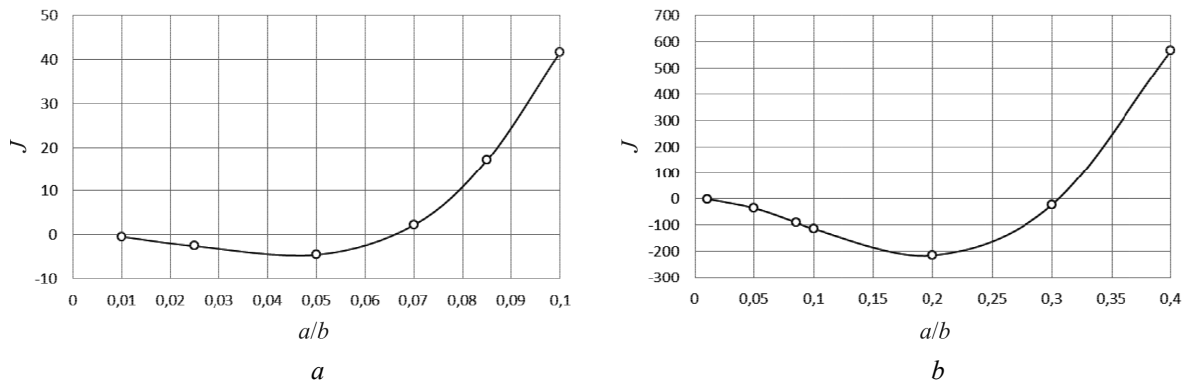


Рис. 3. Зависимость полной энергии от относительного радиуса гидрида. Расширение гидридной фазы: a – 30 %, b – 15 %

Fig. 3. Dependence of the total energy versus the relative radius of the hydride. Expansion of the hydride phase: a – 30 %, b – 15 %

(не менее нескольких десятков нанометров) наиболее оптимален для введения водорода, в противном случае, трудно ожидать сквозного образования гидрида по всему объему частицы при первичном насыщении.

1.3. Анализ влияния формы зародыша при фазовом превращении

Сопоставление результатов, полученных в п. 1.2 и примере п. 1.1, показывает, что условие энергетической целесообразности появления новой фазы зависит от вида напряженного состояния системы. Это побудило нас использовать аналогичный подход для анализа энергетического требования (6) в зависимости от формы зародыша гидрида в матрице магния, поскольку энергия упругих деформаций U_e и работа внешних сил W_s в этом случае могут значительно изменяться.

Рассмотрим ПЭ в виде квадрата со стороной $2d$, содержащий эллипсоидальное включение новой фазы (симметричное по отношению к сторонам квадрата) с полуосями a и b , нагруженное по периметру равномерно распределенной сжимающей нагрузкой q . Эллипсоидальное включение имеет одинаковую площадь $S = \pi ab$ при различных соотношениях полуосей a и b .

В силу наличия двух линий симметрии, совпадающих с полуосями a и b , расчетная схема содержит одну четверть ПЭ. По линиям симметрии нормальное перемещение отсутствует. На остальных двух сторонах, ограничивающих ПЭ, задано давление. Для примера на рис. 4 показан результат расчетной схемы с сеткой и полем касательных напряжений для случая $a = 5, b = 1,8$.

Механические характеристики зародыша и магния остались прежними, как и в разделе 1.2. В процессе реализации решения задачи рассмотрено 8 вариантов эллипсоида (включая круг) с различными соотношениями осей a и b . Расчет полной энергии J учитывал энергию упругих деформаций U_e , работу внешних сил W_s и энергию W_ω , необходимую на образование объема новой фазы. Результаты серии численных решений серии упругих задач представлены на рис. 5 в виде зависимости полной энергии от длины горизонтальной полуоси эллипсоидального гидрида.

Расчеты показали, что независимо от величины свободного расширения гидрида, его форма в виде вытянутого эллипсоида является энергетически более выгодной. Причем для слабо вытянутого эллипсоида меньшие затраты энергии получены для варианта с расширением 15 %. Для сильно вытянутого эллипсоида выигрыш по энергии достигается для гидрида с расширением 30 %.

Таким образом, в приближении данной модели (сравнение гидридов одинаковой площади) энергетически более выгодным оказался вариант гидрида в форме эллипса. Более того, наиболее устойчивым будет зародыш с существенной разницей в величине полуосей (сильно вытянутый эллипс). Так как исходная и новая фазы полагаются изотропными, то для эллипсов с большей полуосью b будут получены аналогичные результаты.

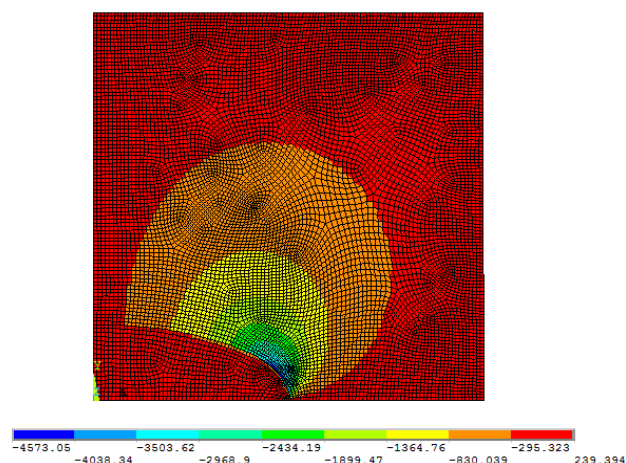


Рис. 4. Расчетная область четверти ПЭ с сеткой и эллипсоидальным включением новой фазы. Эллипсоидальное включение расположено в левой нижней части квадранта с полуосями: a – горизонтальная, b – вертикальная

Fig. 4. Computation domain: 1/4 of a representative element. It shows both the grid and the inclusion of a new phase in form of ellipsoid. The inclusion is located in the lower left part of the quadrant with semi axes: a – horizontal, b – vertical

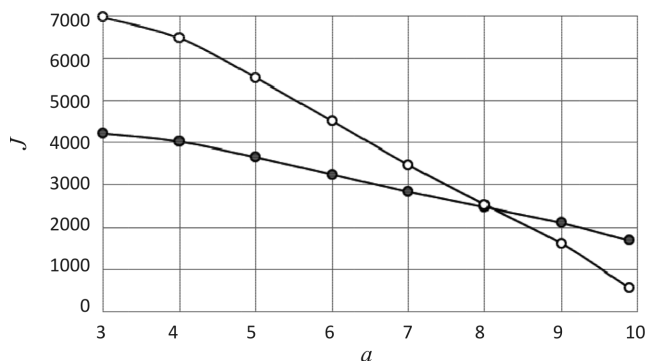


Рис. 5. Зависимость величины J от полуоси a эллипсоидального включения новой фазы при условии постоянства площади гидрида. Деформация свободного расширения: открытый символ (○) – 30 %, закрытый символ (●) – 15 %

Fig. 5. Dependence of J on the semi-axis a of an ellipsoidal inclusion of a new phase under the condition of constant hydride area. Free expansion deformation: open symbol (○) – 30 %, closed symbol (●) – 15 %

Полученный результат имеет особое значение как для интерпретации уже существующих экспериментальных данных, так и развития фундаментальных представлений взаимодействия водорода с металлами. На наш взгляд, гипотеза об эллиптической форме зародыша находится в хорошем соответствии с примером эффективного применения некоторых видов интенсивной пластической деформации (ИПД) на стадии подготовки материала к введению водорода. Известно, что такие виды ИПД, как ковка [39], равноканальное угловое прессование [41], прокатка [42; 43], существенно улучшают кинетику проникновения водорода. Если допустить, что эллиптическая форма зародыша является

предпочтительной и сохраняется в процессе роста [15], то становится понятным, почему формирование механической текстуры в процессе деформирования исходных порошков создает благоприятные условия для роста определенным образом ориентированных зародышей гидридов. Кристалл в виде эллипса существенно легче ориентируется в неоднородном поле напряжений, чем зародыш круглой формы, для которого все направления эквивалентны. Более того, как следует из результатов, представленных на рис. 5, с увеличением деформации свободного расширения (в некотором смысле можно считать, что с увеличением количества гидрида) существенно неравноосный зародыш окажется более устойчивым, и при малом размере матричной фазы (исходной частицы магния) существует вероятность его прораствания вглубь за значительно более короткое время.

2. Анализ напряженно-деформированного состояния в окрестности гидрида

Как было отмечено выше, гидридное превращение в магнии сопровождается скачкообразным увеличением объема (около 30 %) новой фазы по сравнению с матричной. В процессе превращения происходит нарушение симметрии исходной фазы: металлический магний имеет гексагональную элементарную ячейку, гидрид магния – объёмно-центрированную тетрагональную. Понятно, что в процессе превращения на стыке двух фаз возникает некогерентная граница, обусловленная несоответствием параметров структуры и элементарных ячеек и, как следствие, возникают напряжения. Учитывая объёмное несоответствие исходной и новой фазы, становится ожидаемым, что гидридное превращение сопровождается появлением существенных внутренних напряжений.

В общем случае наличие напряжений, сопровождающих фазовое превращение, приводит к уменьшению выигрыша свободной энергии Гиббса, однако в нашем случае следует учитывать, что фазовое превращение обусловлено диффузией водорода в металл, а напряжения и локальные искажения решетки металла-растворителя способствуют его накоплению и перераспределению [44]. Именно это послужило отправной точкой постановки задачи о характере распределения напряжений вблизи фазовой границы в процессе гидридного превращения.

2.1. Упругий случай для сферического зародыша

При реализации численного эксперимента полагали, что матрица и гидрид являются упругими (механические свойства соответствуют указанным в параграфе 1.2), размеры гидрида варьировались в диапазоне относительных значений радиуса $0 \leq a/b \leq 0,5$. Нужно отметить, что в этой задаче не наблюдается строго радиальной симметрии, поскольку зародыш круглый, а внешние границы матрицы ПЭ представляют собой квадрат. Тем не менее вблизи круглого зародыша относительно небольшого радиуса можно говорить о наличии радиаль-

ной симметрии, поэтому ниже употребляются термины «радиальное и окружное напряжения».

На рис. 6, 7 показаны примеры зависимости радиального и окружного напряжений от выбранного значения радиуса гидрида: 1 – $a/b = 0,1$; 2 – $a/b = 0,3$; 3 – $a/b = 0,5$.

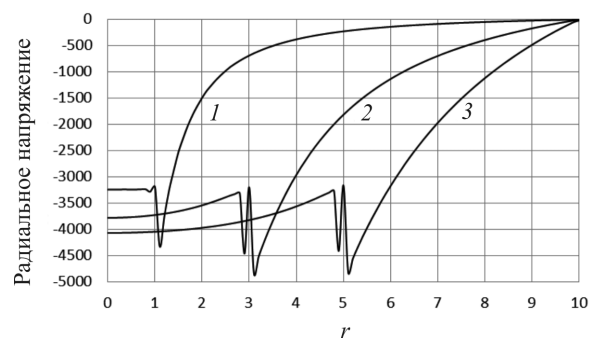


Рис. 6. Радиальное напряжение

Fig. 6. Radial stress

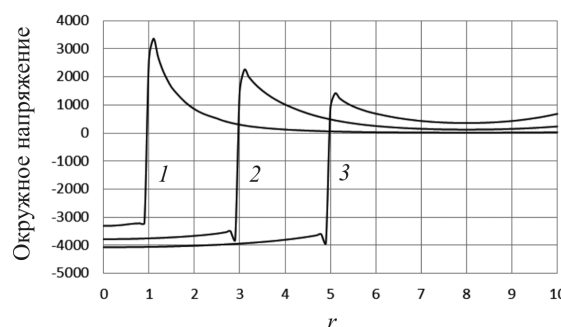


Рис. 7. Окружное напряжение

Fig. 7. Circumferential stress

Результаты, представленные на этих рисунках, позволяют заключить, что как в зародыше, так и в матрице (в условиях постановки задачи), будет наблюдаться высокий уровень радиальных напряжений сжатия, испытывающих скачки на границе с матрицей. Расчеты показали, что окружные напряжения внутри зародыша также сжимающие. Далее на границе контакта матрицы и гидрида окружные напряжения резко меняют знак и выходят в положительную область, достигая в этой зоне максимальных значений.

Интересным с практической точки зрения оказался результат расчета зависимостей касательных напряжений от радиуса, представленный на рис. 8. Сильный скачок касательных напряжений в матрице вблизи контактной границы с гидридом может быть интерпретирован как зона инициирования пластических деформаций и/или микроразрушений. Концентрация касательных напряжений в совокупности с фактом наличия сильных растягивающих напряжений (рис. 7) позволяет высказать следующее предположение: согласно исследованию [44] концентрация водорода существенно увеличивается в областях деформации растяжения, даже если при этом не произошло существенной пластической деформации. Иными словами, образование гидрида и

спровоцированный этим процессом рост напряжений вблизи него создает условия для появления градиента концентрации водорода – диффузию в зону роста гидрида, что приводит к его ускоренному росту.

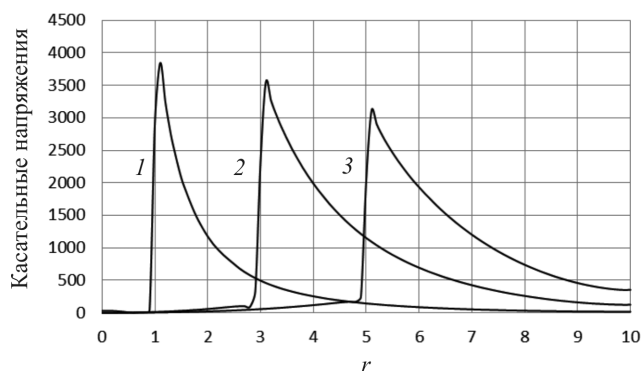


Рис. 8. Распределение касательных напряжений:
1 – $a/b = 0,1$; 2 – $a/b = 0,3$; 3 – $a/b = 0,5$

Fig. 8. Shear stress distribution:
1 – $a/b = 0,1$; 2 – $a/b = 0,3$; 3 – $a/b = 0,5$

В целом анализ результатов, приведенных в этом разделе, позволяет представить следующую схему поведения магния при взаимодействии с водородом. При образовании сферического зародыша гидрида в центре сферической ячейки магния зародыш находится в состоянии сильного объемного сжатия и расширяет внешнюю, по отношению к нему, матрицу. Процесс фазового превращения приводит к сильным растягивающим напряжениям в магнии, на границе (и не только) с зародышем, образованию системы радиальных трещин. Косвенным выводом из приведенного решения является заключение, что энергетически образование сферического зародыша внутри сферической ячейки очень невыгодно, поскольку требует значительного расширения всей сферической матрицы. Тем не менее результат расчета – повышение уровня напряжений – на практике может явиться фактором, стимулирующим диффузию водорода в зону контакта «зародыш – матрица».

2.2. Упругопластический случай для сферического зародыша

В данной постановке задачи полагали, что гидрид является упругим, а матрица – упругопластической. Упругие характеристики имеют прежние значения (п. 1.2), отношение предела текучести при растяжении-сжатии к модулю упругости матрицы 0,001. Поскольку вариант расчета упругих матрицы и гидрида показал существенно неоднородное распределение напряжений вблизи межфазной границы, представляло интерес провести расчет с учетом пластических свойств матрицы. Такой подход позволяет снизить расчетный уровень напряжений и получить более реальную картину полей напряжений в окрестности гидрида. Как и в предыдущем случае, расчетные поля интенсивности пластиче-

ской деформаций ε_p были получены с шагом радиуса гидрида $a = 1$ в интервале относительных значений радиуса $0 \leq a/b \leq 0,5$. В таблице представлены результаты расчета: $R_{пл}$ – радиус границы пластической деформации, $h_{пл}$ – ширина зоны развитой пластической деформации, $\varepsilon_{max p}$ – максимальное значение интенсивности пластической деформации ε_p .

Результаты расчета параметров пластической деформации при образовании круглого зародыша гидрида в упругопластической матрице магния

Results of the calculation of plastic deformation parameters in the formation of a circular shape hydride nucleus in an elastic-plastic magnesium matrix

| a/b | $R_{пл}/b$ | $h_{пл}$ | $h_{пл}/R$ | $\varepsilon_{max p}, \%$ |
|-------|------------|----------|------------|---------------------------|
| 0,1 | 0,29 | 0,30 | 0,300 | 60,4 |
| 0,2 | 0,48 | 0,50 | 0,250 | 51,2 |
| 0,3 | 0,59 | 0,65 | 0,220 | 48,0 |
| 0,4 | 0,69 | 0,70 | 0,175 | 37,3 |
| 0,5 | 0,78 | 0,80 | 0,160 | 35,3 |

Из данных таблицы следует, что с увеличением относительного радиуса гидрида от 0,1 до 0,5 увеличивается протяженность области пластической деформации и ширина зоны развитой пластической деформации. По сути это означает, что там, где возникают области сильной пластической деформации, возможно появление различного рода дефектов – дислокаций, трещин (транс и интеркристаллитных), которые являются ослабленными по механическим свойствам зонами. Известно, что гидриду энергетически более выгодно образовываться вблизи ослабленных областей – наличие пустот, нарушение регулярного расположения атомов вблизи границ зерен, включения другого менее жесткого материала, области трещиноватости самой матрицы – способствуют этому процессу.

На рис. 9 показаны расчетные поля главного σ_1 напряжения для различных относительных радиусов гидрида a/b , относительный радиус R_{max}/b показывает, где достигается максимальное локальное значение главного напряжения: $a - a/b = 0,1$; $R_{max}/b = 0,34$; $b - a/b = 0,3$; $R_{max}/b = 0,58$; $c - a/b = 0,5$; $R_{max}/b = 1,0$.

Таким образом, из проведенных расчетов следует, что вблизи поверхности, ограничивающей зародыш гидрида, формируется область сильных растягивающих напряжений, которые могут способствовать образованию дефектов в этой зоне матрицы или облегчить дальнейший рост зародыша. Такая закономерность сохраняется вплоть до относительных значений $a/b = 0,3$. С увеличением радиуса гидрида заметно изменяется характер распределения напряжений: начиная со значений $a/b \geq 0,3$, максимальные напряжения сконцентрированы уже не на поверхности гидридов, а на некотором удалении (рис. 9, с). Этот результат хорошо согласуется

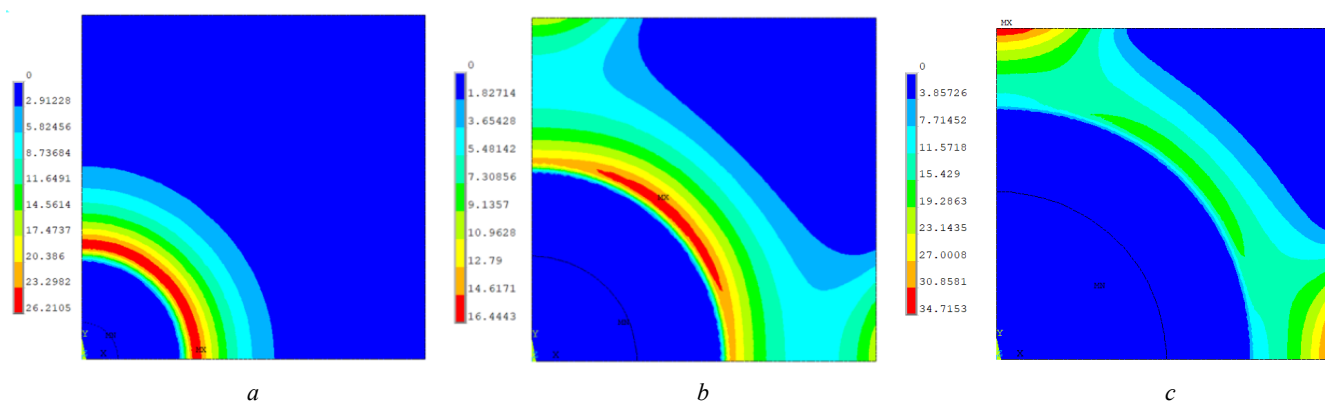


Рис. 9. Поле главных напряжений σ_1

Fig. 9. Main stress field σ_1

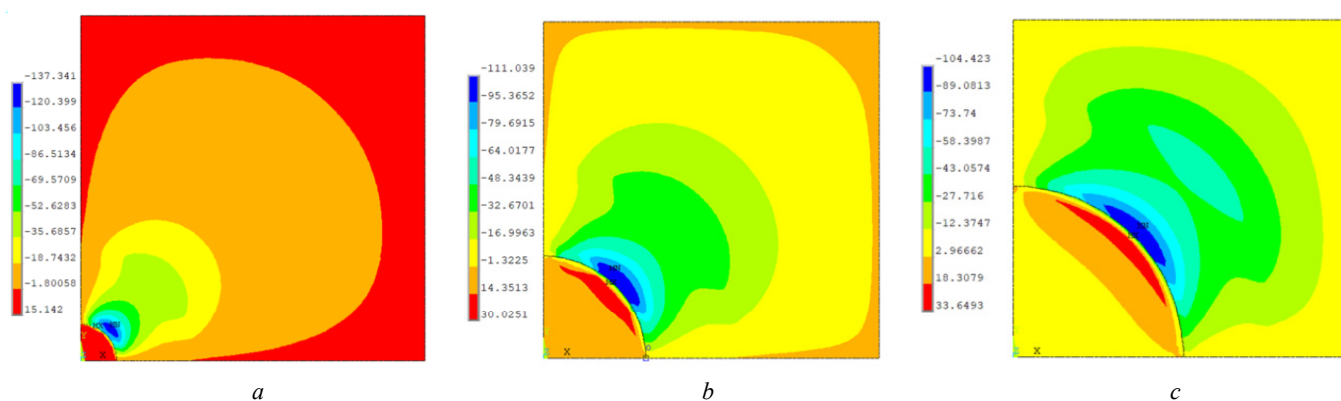


Рис. 10. Поле касательных напряжений τ_{xy}

Fig. 10. Shear stress field τ_{xy}

с представлениями, сформулированными в п. 2.1, рис. 6–7: с увеличением радиуса зародыша напряжения на границе раздела «гидрид – матрица» начинают снижаться. Однако в случае упругопластической постановки задачи появился новый аспект, позволяющий говорить о характере их распределения. В данном случае с увеличением радиуса гидрида возникают (в некотором смысле) дальнедействующие поля напряжений, локализованные на удалении от поверхности гидрида. Не исключено, что наличие этих напряжений способно инициировать появление «свежих» дефектов (дислокаций, микротрещин), что опять же приведет к увеличению эффективного коэффициента диффузии водорода и/или может привести к уменьшению фракционного состава порошкового материала.

На рис. 10 показаны расчетные поля касательного τ_{xy} напряжения для различных относительных радиусов гидрида: $a - a/b = 0,1$; $\tau_{\max} = 137$ МПа; $b - a/b = 0,3$; $\tau_{\max} = 111$ МПа; $c - a/b = 0,5$; $\tau_{\max} = 104$ МПа. Следует обратить внимание на качественную согласованность результатов с решением задачи в упругой постановке (2.1). Результаты расчетов, представленные рис. 10, $a-c$, также показывают, что касательные напряжения уменьшаются с увеличением радиуса зародыша.

Максимальные значения касательных напряжений равны 137, 123 и 111 МПа (соответственно варианты на рис. 10, $a-c$), что означает их превышение над пре-

делом текучести при сдвиге в 2,63; 2,37 и 2,13 раза соответственно.

Обращает на себя внимание и формирование вытянутой по диагонали ПЭ зоны напряжений. Если учесть, что зона напряжений является предпочтительным местом диффузии водорода, то можно предположить, что это еще один аргумент в пользу формирования неравноосного зародыша, его «вытягиванию» при дальнейшем росте и превращению в четырехконечную «звездочку» (с острыми или эллиптическими лучами), ориентированную под 45 градусов к осям главных напряжений.

2.3. Упругопластический случай для эллипсоидального зародыша

Логическим продолжением (завершением в рамках настоящего исследования) расчетов является задача, сочетающая в себе наиболее важные с практической позиции результаты. Речь пойдет об упругопластической матрице, в которой возникает зародыш упругого гидрида эллипсоидальной формы. Механические свойства матрицы (магний) сохраняют значения, указанные в п. 1.2 и 2.2.

С целью проведения сравнительного анализа эффективности роста предполагаемого круглого или эллипсоидального зародышей рассмотрены два варианта эллипсоида с полуосями 5,0/1,86 и 7,0/1,35, которые

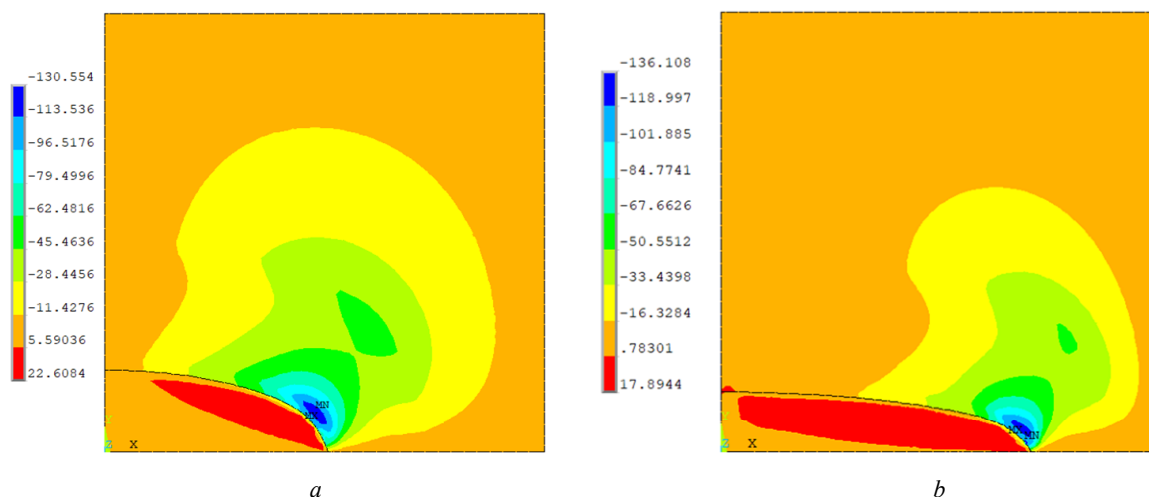


Рис. 11. Поле касательных напряжений, МПа

Fig. 11. Shear stress field, Мpa

имеют площадь, одинаковую с круглым зародышем гидрида, с относительным радиусом 0,3. То есть на образование гидрида как круглой, так и эллиптической формы затрачивается одинаковая энергия, пропорциональная объему (в плоской задаче – площади) новой фазы. Выбор именно этих численных значений радиусов зародыша продиктован, прежде всего, результатами представленных здесь расчетов. В частности, из рис. 9 следует, что начиная со значения $a/b = 0,3$ характер распределения напряжений становится качественно иным.

Расчеты показали, что с увеличением разницы в отношении длины полуосей максимальная пластическая деформация падает с 55,0 до 46,7 %. Аналогично уменьшается и полная упругопластическая работа напряжений в ПЭ, соответственно на: 1 % (круглый зародыш); на 3,4 % (зародыш с полуосями 5/1,86); на 7,5 % (зародыш с полуосями 7/1,35). Этот результат означает, что энергетически более выгодным (как и в упругом случае) оказывается рост зародыша вытянутой (эллипсоидальной) формы (среды рассмотренных вариантов) новой фазы.

На рис. 11 показаны поля касательных напряжений для двух вариантов эллипсоидального включения: a – соотношение полуосей 5/1,86; b – 7/1,35. Максимальные по абсолютной величине касательные напряжения возникают вблизи кончика вытянутой части полуоси гидрида. Результат решения этой задачи является еще одним аргументом в пользу предположения, что гидридная частица в магнии на этапе своего начального роста имеет форму эллипса с существенно неравными осями.

Заключение

В статье впервые сформулированы энергетические условия формирования гидрида магния, выявляе-

ны энергетически выгодные величины и формы зародыша в условиях принятых допущений. Энергетические условия появления устойчивого зародыша следует рассматривать, как дополнительные ограничения к термодинамическим факторам контроля фазового превращения. Более того, есть все основания предполагать, что именно они ответственны за кинетику превращения при неизменных температуре и концентрации водорода.

Характер изменения полей напряжений является следствием суперпозиции напряженного состояния гидрида вблизи фронта возникшего (или растущего) зародыша и матрицы металла. Установлено, что независимо от постановки задачи (упругая или упругопластическая модель) и расчетной схемы наиболее высокий уровень напряжений, обусловленный ростом частиц гидрида в матрице металла, соответствует области межфазного пространства и приграничной матричной фазы, непосредственно контактирующей с фронтом роста зародыша, при этом распределение напряжений не является однородным.

Результаты расчетов позволяют считать, что эллипсоидальная форма зародыша гидрида со значимым различием в значении размера полуосей является предпочтительной по сравнению с формой в виде сферы. Обсуждение важности данного заключения для практики выходит за рамки настоящей работы, однако здесь стоит упомянуть, что этот вывод позволяет говорить об ориентированном, например, в поле напряжений росте зародыша новой фазы, что в свою очередь может объяснить быструю кинетику образования гидрида в текстурированном материале, предварительно подвергнутом интенсивной пластической деформации.

Библиографический список

1. Schlapbach, L., Züttel, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications // *Nature*. – 2001. – Vol. 414. – P. 353–358. DOI: <https://doi.org/10.1038/35104634>
2. 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: 10.1016/j.jallcom.2013.03.266
3. Review of magnesium hydride based materials: development and optimisation [Электронный ресурс] / J.C. Crivello, B. Dam, R.V. Denys, M. Dornheim, D.M. Grant, J. Huot, T.R. Jensen, P. de Jongh, M. Latroche, C. Milanese, D. Milčius, G.S. Walker, C.J. Webb, C. Zlotea, V.A. Yartys // *Appl. Phys.* – 2016. – Vol. 122. – P. 97. DOI: 10.1007/s00339-016-9602-0 (дата обращения: 10.01.2022).
4. Колачев Б.А., Шалин Р.Е., Ильин А.А. Сплавы – накопители водорода: справочное издание. – М.: Металлургия, 1995. – 384 с.
5. 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: <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/17/15/041>
6. 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: 10.1016/j.jallcom.2005.05.037
7. 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: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.08.102>
8. Elements of hydride formation mechanisms in nearly spherical magnesium powder particles / B. Vegholm, K. Jensen, B. Larsen, P.A. Schröder // *Journal of the Less Common Metals*. – 1987. – Vol. 131, no. 1–2. – P. 133–141. DOI: 10.1016/0022-5088(87)90509-1
9. 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
10. Значимость теплопроводности и уровня напряжений при фазовом (гидридном) превращении в магнии / В.Н. Аптуков, Ю.И. Цирульник, Н.Е. Скрыбина, Д. Фрушар // *Вестник Пермского национального исследовательского университета. Механика*. – 2021. – № 3. – С. 12–13. DOI: 10.15593/perm.mech/2021.3.02.
11. Karty A., Grunzweig-Genossar J., Rudman P.S. Hydriding and dehydriding kinetics of Mg/Mg 2 Cu eutectic alloy: Pressure sweep method // *J. Appl. Phys.* – 1979. – Vol. 50. – P. 7200–7209. DOI: 10.1063/1.325832
12. Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride / J. Huot, G. Liang, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz // *Journal Alloys and Compounds*. – 1999. – Vol. 293–295. – P. 495–500.
13. The crystallization kinetics of Co doping on Ni–Mn–Sn magnetic shape memory alloy thin films / C. Tan, J. Zhu, Z. Wang, K. Zhang, X. Tian, W. Cai // *RSC Advances*. – 2018. – Vol. 8, no. 45. – P. 25819–25828. DOI: 10.1039/c8ra04618b
14. Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения / пер. с англ. К.Н. Золотовой, Д.О. Чаркина; под ред. В.П. Зломанова. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 400 с.
15. Uravnenie Dzhonsona [Электронный ресурс]. – URL: <https://ru.freejournal.org/3729435/1/uravnenie-dzhonsona-mela-avrani-kolmogorova.html> (дата обращения: 10.01.2022).
16. Edalati K., Akiba E., Horita Z. High-pressure torsion for new hydrogen storage materials // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2018. – Vol. 19. – P. 185–193. DOI: 10.1080/14686996.2018.1435131.
17. Enhanced hydrogen storage in accumulative roll bonded Mg-based hybrid / M. Faisal, A. Gupta, S. Shervani, K. Balani, A. Subramaniam // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – Vol. 40, no. 35. – P. 11498–11505. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.03.095.
18. Rabkin E., Skripnyuk V., Estrin Y. Ultrafine-Grained Magnesium Alloys for Hydrogen Storage Obtained by Severe Plastic Deformation / *Frontiers in Materials*. – 2019. – Vol. 6, no. 240.
19. Nanoscale Grain Refinement and H-Sorption Properties of MgH₂ Processed by High-Pressure Torsion and Other Mechanical Routes / D.R. Leiva, A.M. Jorge, T.T. Ishikawa, J. Huot, D. Fruchart, S. Miraglia, C.S. Kiminami, W.J. Botta // *Advanced Engineering Materials*. – 2010. – Vol. 12, no. 8. – P. 786–792. DOI: 10.1002/adem.201000030.
20. The effect of ball milling and equal channel angular pressing on the hydrogen absorption/desorption properties of Mg–4.95 wt % Zn–0.71 wt % Zr (ZK60) alloy / V.M. Skripnyuk, E. Rabkin, Y. Estrin, R. Lapovok // *Acta Materialia*. – 2000. – Vol. 52. – P. 405–414. DOI: 10.1016/j.actamat.2003.09.025.
21. Improving hydrogen storage properties of magnesium based alloys by equal channel angular pressing / V.M. Skripnyuk, E. Rabkin, Y. Estrin, R. Lapovok // *International journal of hydrogen energy*. – 2009. – Vol. 34, no. 15. – P. 6320–6324. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.05.136.
22. Jeong H.G., Jeong Y.G., Kim W.J. Microstructure, superplasticity of AZ31 sheet Fabricated by Differential Speed Rolling // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 483. – P. 279–282. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.08.130.
23. Применение метода сеток при изучении процессов равноканального углового прессования магниевых сплавов / Н.Е. Скрыбина, В.Н. Аптуков, П.В. Романов, Д. Фрушар // *Вестник Пермского национального исследовательского университета. Механика*. – 2015. – № 3. – С. 133–145. DOI: 10.15593/perm.mech/2015.3.10.
24. Получение мелкодисперсных материалов на основе магния. Результаты численного моделирования и эксперимент / В.Н. Аптуков, П.В. Романов, Н.Е. Скрыбина, Д. Фрушар // *Вестник Пермского национального исследовательского университета. Механика*. – 2017. – № 3. – С. 5–16. DOI: 10.15593/perm.mech/2017.3.01.
25. Effect of temperature on Fast Forging process of Mg – Ni samples for fast formation of Mg₂Ni for hydrogen storage / N. Skryabina, V. Aptukov, P. de Rango, D. Fruchart // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol. 45. – P. 3008–3015. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.157.
26. Аптуков В.Н., Скрыбина Н.Е., Фрушар Д. Исследование механического поведения двухфазной композиции Mg–Ni в процессе быстрого сжатия // *Вестник Пермского национального исследовательского университета. Механика*. – 2020. – № 2. – С. 5–15. DOI: 10.15593/perm.mech/2020.2.01.
27. Alapati S.V., Johnson J.K., Sholl D.S. Identification of destabilized metal hydrides for hydrogen storage using first

principles calculations // *J Phys Chem B*. – 2006. – Vol. 110. – P. 8769–8776. DOI: 10.1021/jp060482m

28. Hydrogen storage in Mg-based hydrides and hydride composites / M. Dornheim, S. Doppiu, G. Barkhordarian, U. Boesenberg, T. Klassen, O. Gutfleisch, R. Bormann // *Scripta Mater.* – 2007. – Vol. 56. – P. 841–846. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2007.01.003

29. Krozer A., Kasemo B. Hydrogen uptake by Pd-coated Mg: absorption-decomposition isotherms and uptake kinetics // *J Less-Common Met.* – 1990. – Vol. 160. – P. 323–342. DOI: 10.1016/0022-5088(90)90391-V

30. Thermodynamic investigation of the magnesium hydrogen system / B. Bogdanovic, K. Bohmhammel, B. Christ, A. Reiser, K. Schlichte, R. Vehlen, U. Wolf // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1999. – Vol. 282. – P. 84–92.

31. Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2007. – Vol. 32. – P. 1121–1140. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.11.022

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

33. Качанов Л.М. Основы механики разрушения. – М.: Наука, 1974. – 312 с.

34. Аптуков В.Н. Об энергетических условиях образования сферических микродефектов в упругопластической среде // Деформирование и разрушение композитов. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985. – С. 61–67.

35. Nicholson D.W. A note on void growth in ductile metals // *Acta Mechanica*. – 1979. – Vol. 34, no. 3–4. – P. 263–266.

36. Черняева Т.П., Грицина В.М. Характеристики ГПУ-металлов, определяющие их поведение при механическом,

термическом и радиационном воздействии // Вопросы атомной науки и техники. – 2008. – № 2. – С. 15–27.

37. Федоров В.А., Тялин Ю.И., Тялина В.А. Дислокационные механизмы разрушения двойняющихся материалов. – М.: Машиностроение-1, 2004. – 336 с.

38. Черепанов Г.П. Механика хрупкого разрушения. – М.: Наука, 1974. – 640 с.

39. The effect of ball milling and equal channel angular pressing on the hydrogen absorption/desorption properties of Mg–4.95 wt % Zn–0.71 wt % Zr (ZK60) alloy / V.M. Skripnyuk, E. Rabkin, Y. Estrin, R. Lapovok // *Acta Mater.* – 2004. Vol. 52, no. 2. – P. 405–414. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2003.09.025>

40. Hydrogen storage properties of MgH₂ processed by cold forging / A.A.C. Asselli, D.R. Leiva, G.H. Cozentino, R. Floriano, J. Huot, T.T. Ishikawa, W.J. Botta // *Journal Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 615. – P. S719–S724. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.01.065

41. Muralidhar A., S. Narendranath S., Nayaka H.S. Effect of equal channel angular pressing on AZ31 wrought magnesium alloys // *Journal of Magnesium and Alloys*. – 2013. – Vol. 1. – P. 336–340. DOI: 10.1016/j.jma.2013.11.007

42. Bellemare J., Huot J. Hydrogen storage properties of cold rolled magnesium hydrides with oxides catalysts // *Journal Alloys and Compounds*. – 2012. – Vol. 512. – P. 33–38. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.08.085

43. Nanostructured MgH₂ prepared by cold rolling and cold forging / D.R. Leiva, R. Floriano, J. Huot, A.M. Jorge, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, T.T. Ishikawa, W.J. Botta // *Journal Alloys and Compounds*. – 2011. – Vol. 509. – P. S444–S448. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.01.097

44. Hydrogen in metals II. Application-Oriented Properties / G. Alefeld [et al.]; edited by G. Alefeld and J. Volkl. – Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1978. – 404 p.

References

1. Schlapbach, L., Züttel, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications, *Nature*, 2001, 414, pp. 353–358. DOI: 10.1038/35104634

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

3. J.C. Crivello, B. Dam, R.V. Denys, M. Dornheim, D.M. Grant, J. Huot, [et al.] Review of magnesium hydride based materials: development and optimisation, *Appl. Phys. A*, 2016, vol. 122, no 97, available at: DOI: 10.1007/s00339-016-9602-0

4. Kolachev B.A., Shalin R.E., Il’in A.A. Splavy – Nаkopiteli vodoroda: Spravochnoe izdanie [Hydrogen Storage Alloys: Handbook]. Moscow, Metallurgy, 1995, 384 p.

5. 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. DOI: 10.1088/0957-4484/17/15/041

6. 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, 407 (1–2), pp. 249–255. DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.05.037

7. 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

8. Vigeholm, B., Jensen, K., Larsen, B., Schröder, P.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

9. 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

10. Aptukov V.N., Tsirolnik I.I., Skryabina N.E., Fruchart D. Importance of thermal conductivity and stress level during a phase (hydride) transformation in magnesium, *PNRPU Mechanics Bulletin*, 2013, no. 3, pp. 12–21. DOI: 10.15593/perm.mech/2021.3.02

11. Karty, A., Grunzweig-Genossar, J., Rudman, P.S. Hydrogen and dehydrogenation kinetics of Mg/Mg 2 Cu eutectic alloy: Pressure sweep method, 1979, *J. Appl. Phys*, 50, pp. 7200–7209.

12. Huot J., Liang G., Boily S., Van Neste A., Schulz R. Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride, *Journal Alloys and Compounds*, 1999, 293–295, pp. 495–500.

13. Tan, C., Zhu, J., Wang, Z., Zhang, K., Tian, X., Cai, W. The crystallization kinetics of Co doping on Ni–Mn–Sn magnetic shape memory alloy thin films, 2018, *RSC Advances*, 8 (45), pp. 25819–25828. DOI: 10.1039/c8ra04618b

14. Gottstein G. Physical Foundations of Materials Science. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004, 502 p.

15. available at: <https://ru.freejournal.org/3729435/1/uravnenie-dzhonsona-mela-avrani-kolmogorova.html>

16. Edalati, K., Akiba, E., Horita, Z. High-pressure torsion for new hydrogen storage materials, 2018, *Science and*

Technology of Advanced Materials, 19, pp. 185-193. DOI: 10.1080/14686996.2018.1435131.

17. Faisal, M., Gupta, A., Shervani, S., Balani, K., Subramaniam, A. Enhanced hydrogen storage in accumulative roll bonded Mg-based hybrid, 2015, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (35), pp. 11498-11505. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.03.095.

18. Rabkin, E., Skripnyuk, V., Estrin, Y. Ultrafine-Grained Magnesium Alloys for Hydrogen Storage Obtained by Severe Plastic Deformation, *Frontiers in Materials*, 2019, vol. 6, no. 240, available at: DOI: 10.3389/fmats.2019.00240

19. Leiva, D.R., Jorge, A.M., Ishikawa, T.T., Huot, J., Fruchart, D., Miraglia, S., Kiminami, C.S., Botta, W.J. Nanoscale Grain Refinement and H-Sorption Properties of MgH₂ Processed by High-Pressure Torsion and Other Mechanical Routes, 2010, *Advanced Engineering Materials*, 12 (8), pp. 786-792. DOI: 10.1002/adem.201000030

20. Skripnyuk, V.M., Rabkin, E., Estrin, Y., Lapovok, R. The effect of ball milling and equal channel angular pressing on the hydrogen absorption/desorption properties of Mg-4.95 wt % Zn-0.71 wt % Zr (ZK60) alloy, 2000, *Acta Materialia*, 52, pp. 405-414. DOI: 10.1016/j.actamat.2003.09.025.

21. Skripnyuk, V. M., Rabkin, E., Estrin, Y. and Lapovok, R. Improving hydrogen storage properties of magnesium based alloys by equal channel angular pressing, 2009, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (15), pp. 6320-6324. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.05.136

22. Jeong, H.G., Jeong, Y.G., Kim, W.J. Microstructure, superplasticity of AZ31 sheet Fabricated by Differential Speed Rolling, 2009, *Journal of Alloys and Compounds*, 483, pp. 279-282. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.08.130

23. Skryabina N.E., Aptukov V.N., Romanov P.V., Fruchart D. A grid method quantifying deformed Mg-alloys by Equal-Channel Angular Pressing, *PNRPU Mechanics Bulletin*, 2015, no. 3, pp. 133-145. DOI: 10.15593/perm.mech/2015.3.10

24. Aptukov, V.N., Romanov, P.V., Skryabina, N.E., Fruchart, D. Processing fine magnesium materials. Numerical simulation and experimental analysis, *PNRPU Mechanics Bulletin*, 2017, no. 3, pp. 5-16. DOI: 10.15593/perm.mech/2017.3.01

25. Skryabina, N., Aptukov, V., de Rango, P., Fruchart, D. Effect of temperature on Fast Forging process of Mg-Ni samples for fast formation of Mg₂Ni for hydrogen storage, 2020, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, pp. 3008-3015. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.157.

26. Aptukov, V.N., Skryabina, N.E., Fruchart, D. Investigation of the mechanical behavior of a two-phase Mg-Ni compound during fast compression process, *PNRPU Mechanics Bulletin*, 2020, no. 2, pp. 5-15. DOI: 10.15593/perm.mech/2020.2.01.

27. Alapati, S.V., Johnson, J.K., Sholl, D.S. Identification of destabilized metal hydrides for hydrogen storage using first principles calculations, 2006, *J Phys Chem B*, 110, pp. 8769-8776. DOI: 10.1021/jp060482m

28. Dornheim, M. Doppiu, S. Barkhordarian, G. Boesenberg, U. Klassen, T. Gutfleisch, O. Bormann, R. Hydrogen storage in Mg-based hydrides and hydride composites, 2007, *Scripta Mater.*, 56, pp. 841-846. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2007.01.003

29. Krozer, A. Kasemo, B. Hydrogen uptake by Pd-coated Mg: absorption-decomposition isotherms and uptake kinetics, 1990,

J Less-Common Met., 160, pp. 323-342. DOI: DOI: 10.1016/0022-5088(90)90391-V

30. Bogdanovic B. Bohmhammel K, Christ B, Reiser A, Schlichte K, Vehlen R, Wolf U. Thermodynamic investigation of the magnesium hydrogen system. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, vol. 282, pp. 84-92.

31. Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F., Hirscher, M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review, 2007, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, pp. 1121-1140. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.11.022

32. Timoshenko, S.P., Goodier, J.N. Theory of Elasticity. – New York, Toronto, London, McGRAW-HILL Book Company, 1951, 506 p.

33. Kachanov L.M. Osnovy mehaniki razrusheniya [Fundamentals of fracture mechanics]. Moscow, Logos, 1974, 312 p.

34. Aptukov V.N. Ob jenergeticheskikh usloviyah obrazovaniya sfericheskikh mikrodefektov v uprugoplasticheskoj srede [On the energy conditions for the formation of spherical microdefects in an elastic-plastic medium]. V kn.: Deformirovanie i razrushenie kompozitov (In the book: Deformation and fracture of composites). *Sverdlovsk: Ubas USSR*, 1985, pp. 61-67.

35. Nicholson D.W. A note on void growth in ductile metals. *Acta Mechanica*, 1979, vol. 34, no. 3-4, pp. 263-266.

36. T.P. Chernyayeva, V.M. Grytsyna. Characteristics of HCP metals determining their behavior under mechanical, thermal and radiation exposure. *Problems of atomic science and technology*, 2008, no. 2. pp. 15-27.

37. Fedorov V.A., Tjalina J.I., Tjalina V.A. Dislokacionnye mehanizmy razrusheniya dvojnukujushhihsja materialov [Dislocation mechanisms of materials destruction with twinning mode deformation]. Moscow, "Publishing house Mashinostroyeniye-1", 2004, 336 p.

38. Cherepanov G.P. Mehanika hrupkogo razrusheniya [Mechanics of brittle fracture] Moscow, Logos, 1974. 640 p.

39. Skripnyuk, V.M., Rabkin, E., Estrin, Y., Lapovok, R. The effect of ball milling and equal channel angular pressing on the hydrogen absorption/desorption properties of Mg-4.95 wt % Zn-0.71 wt % Zr (ZK60) alloy, 2004, *Acta Mater.*, 52 (2), pp. 405-414. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2003.09.025>

40. Asselli, A.A.C., Leiva, D.R., Cozentino, G.H., Floriano, R., Huot, J., Ishikawa, T.T., Botta, W.J. Hydrogen storage properties of MgH₂ processed by cold forging, 2014, *Journal Alloys and Compounds*, 615, pp. S719-S724. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.01.065

41. Muralidhar, A., S. Narendranath, S., Nayaka, H.S. Effect of equal channel angular pressing on AZ31 wrought magnesium alloys, 2013, *Journal of Magnesium and Alloys*, no. 1, pp. 336-340. DOI: 10.1016/j.jma.2013.11.007

42. Bellemare, J., Huot, J. Hydrogen storage properties of cold rolled magnesium hydrides with oxides catalysts, 2012, *Journal Alloys and Compounds*, 512, pp. 33-38. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.08.085

43. Leiva, D.R., Floriano, R., Huot, J., Jorge, A.M., Bolfarini, C., Kiminami, C.S., Ishikawa, T.T., Botta, W.J. Nanostructured MgH₂ prepared by cold rolling and cold forging, 2011, *Journal Alloys and Compounds*, 509, pp. S444-S448. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.01.097

44. G. Alefeld, [et al.] Hydrogen in metals II. Application-Oriented Properties. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg, 1978. – 404 p.

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Financing. The study was not sponsored.

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.