Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственнй университет, 2019

УДК 544.022.22:[546.3-14:546.3-161]

Оригинальная статья

СПЕЦИФИКА ФОРМИРОВАНИЯ КЛАСТЕРНЫХ СТРУКТУР ФРИАУФА, 2D – УПАКОВОК КАГОМЕ И ФАЗ ЛАВЕСА ПРИ ГИДРИРОВАНИИ СПЛАВОВ ТИТАНА. КИНЕТИКА ВОДОРОДА

В.А. Полухин, Р.М. Белякова

ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук»

620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

p.valery47@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.345

Аннотация. На основе результатов компьютерного моделирования и эксперимента проведен анализ влияния водорода и его кинетики на характер формирования в сплавах кластерно-блочных конфигураций – фаз Лавеса на основе полиэдров Фриауфа и структур кагоме, определяющих характеристики перспективных материалов с целью дальнейшего развития экологичных энергосберегающих технологий получения сверхчистого водорода и его аккумуляирования в сплавах.

Ключевые слова: *сплавы титана, гидрирование, кристаллизация, моделирование, полиэдры Фриауфа, диффузия, плотноупакованные конфигурации, наноструктуры кагоме, симметрия кластеров, фазы Лавеса.*

1. Введение

Структура Ti существует в двух аллотропических модификациях согласно его диаграмме равновесных состояний: это устойчивая свыше 1150 К – β -модификация с объёмно центрированной кубической решёткой, и α -модификация (в нижней части диаграммы) с гексагональной плотноупакованной решёткой. Недостатком, сдерживающим широкое использование Ti в промышленности является его высокая химическая активность (при $T > 970$ К) с газами – кислородом, двуокисями углерода и другими. Обычно наличие гидридов $Ti-H$ в сплавах нежелательно, но для новых направлений водородной энергетики гидрирования его сплавов ($TiCr_2$, $Ti-Cu-Zr$ и других) является важной технологической операцией.

2. Методика исследований

В представленной работе первично исследовано методами молекулярной динамики и статистической геометрии многогранников Вороного и Делоне влияние концентрационных добавок H_2 на структуру и свойства α и β модификаций Ti , как важнейшего элемента в создаваемых новых материалах [3-5]. Расчеты многочастичных потенциалов проводились и на основе методик [6, 7] с учетом прямых и перекрестного взаимодействий тройных систем прямых взаимодействия $Ti-Ti$, $V-V$, $Cr-Cr$, и перекрестных $Ti-V$, $Ti-Cr$ и $V-Cr$ с учетом гибридизованных связей [3, 6]. При варьируемых скоростях по заданным в моделях профилям нагрева, охлаждения и кристаллизации, а также с подобранными

пропорциями вводимого в расплавы Ti и водорода проанализированы межатомные перераспределения элементов, образования и рекристаллизации блоков α и β модификаций фаз с оценкой их потенциальных и кинетических энергий и структурные типы блоков многогранников с координационными углами и межатомными расстояниями между ними [3-5].

3. Результаты исследований

В условиях варьируемых скоростей нагрева, плавления и в состояниях глубоких переохлаждений при сверхскоростных охлаждениях многокомпонентных расплавов (на основе Ti , Fe , Ni , Zr) водород эффективно расширяет интервалы значительного переохлаждения стеклования, нуклеации и кристаллизации со значительным снижением температур (на $200^\circ C$) с образования новых фазовых композиций [4,8]. Именно производство интерметаллических сплавов интерметаллоидного типа (с фазами Франка-Каспера и AB_2 –Лавеса: гексагональной $C14$, кубической $C15$ и ди-гексагональной $C36$ [9] не только на основе бинарных $Cu-Zr$ [3,10] и $Ti-Cr$ [11, 12] актуально для водородной энергетики. Активно изучаются экспериментальными и теоретическими методами (МД-моделирование и его квантовые версии) мембранные тройные сплавы, как на основе Ti [3, 7], так и на основе бинарных VNi_{15} , а также сплавы накопители водорода (TiC_2 , $Ti-V-Cr$) с наличием в них стабильных фаз Лавеса в интервале $200-850$ К [8, 12]. Так тройные сплавы состава $Ti_{1-x}-V_x-Cr_{0,15-y}$ [9, 12] подвергались термообработке в интервале $700-900$ К до 200 часов с последующим испытанием на растяжение при $25^\circ C$ с сохранением функциональности. При наличии в сплаве V образуются гидриды с двумя соответствующими плато на диаграмме низкого давления гидриды – VH_1 и VH_2 при $25^\circ C$ [8].

Из проведенных рентгенографических исследований [3, 8, 13] следует, что в анализируемых нами сплавах $(TiCr_2)_{1-x}V_x$ ($x=7,5\%$) на фазу ОЦК приходится более 5% объема после проведенной часовой термообработки при 1673 К. При концентрациях менее 10 ат.% V , в сплаве фаза Лавеса присутствует наряду с таковой и ОЦК фаза даже после термообработки – с нагревом от 368 К до 1573 К с часовой выдержкой. Сплав в этой композиции обладает приемлемыми механическими свойствами и обладает хорошей стойкостью против воздействия водородом даже при умеренно высокой температуре, а также обладает способностью поглощения H при стартовом гидрировании (до 4 масс.% H). Проводимое нами МД-моделирование гидрирования сплавов $Ti-Cu-Zr$, $Ti-V-Ni$ [3] также показали их достаточно высокие

характеристики прочности, а устойчивости структуры – до 1300 К. При этом в теоретических исследованиях основное внимание уделялось воздействию водорода на структуру с учетом его диффузии в сплавах $Ti-V-Cr$ и $TiCr_2$. Эти моделируемые сплавы показали, как эффективность поглощения H , так и его устойчивости структур Лавеса с его пребыванием. Это и транспорт H по каналам «открытых» структур ОЦК Cr и V , так и удержание водорода с распределением его атомов на орбитах вблизи Ti в гексагональных структурах фаз Лавеса твердых растворов [12].

Принимая во внимание, что параметры решетки ОЦК тройного сплава $Ti_{0,35}V_{40-x}Cr_x$ при наличии Cr до $x=0,43$ только слегка возрастают до 0,3050 нм из-за малого размеров радиуса Cr в сравнении с таковыми Ti и V . Так что плато давления поглощаемого водорода определяется отношением радиусов Ti/Cr ($R_{Ti}/R_{Cr} > 1,4$) при практическом использовании этих сплавов [9, 12].

В процессе гидрирования в рассматриваемых сплавах водород диффундирует с энергией активации $-E_a > 430$ мэВ выхода из междоузлий с конфигурацией $2Ti_2Cr$ или из ловушек с энергией отрыва, как вакансионных, так и дислокационных/дисклинационных дефектов упаковки ($E_a > 500$ мэВ), присутствующих в твердом растворе, где и локализуются атомы водорода ($TiCr_2H_{0,5}$) с образованием гибридных связей $H-Ti$ (с энергией диссоциации 750–900 мэВ при десорбции). В длительных циклических режимах (свыше 5) сорбции/десорбции при температурах 25–30 °С происходит одновременно с началом деградации, связанной со фазово-структурной трансформацией фаз Лавеса, идет заметное снижение в сплавах водородной емкости. Так, в гидрированном сплаве $H:TiCr_2$ в зависимости от соотношения концентраций и барьеров в трех локальных устойчивых позициях локализации водорода (закрепления или «захвата» водорода), идет процесс его размещения и перераспределения а) с энергией разрыва связи $H-Me$ в кластере Фриауфа: $E_b > 480$ мэВ; б) при выходе из кластера Фриауфа, $E_b > 600$ мэВ; а с возможным выходом из вакансионных ловушек (в позициях фазы $2Ti_2Cr$) требуется самая высокая энергия активации таких связей: $E_b > 800$ мэВ с разрывом гибридных связей в стабильной гидридной фазе (гидрид $TiCr_2H_{0,5}$).

4. Функциональная роль фазы Лавеса, характер диффузии и специфика междоузлий в гидрированных сплавах

Теоретическими и экспериментальными исследования структуры

переохлажденных жидких, аморфных поликристаллических сплавов выявлены локальные конфигурации, представленные высокоплотными структурами икосаэдрических координаций: в фазах Франка-Каспера вписанными в куб) и структурами фаз Лавеса, сформированных на основе координационных-полиэдров Фриауфа. Начало процесса формирования фаз Лавеса в сплавах $TiCr_2$ и $Ti-V-Cr$, как следует из анализа рентгеновских дифрактограмм, зафиксировано в области температур интервале от 1270 до 1580 К. На диаграмме $Ti-H$ в результате гидрирования Ti область с последовательным фазообразованием – первой $\alpha - H^\alpha$, затем с добавлением и $\beta - H^{\alpha+\beta}$, а при более высоких температурах (существенно выше температуры ликвидуса 573 К) не только H^β , но и $H^{\beta+\delta}$, а также $H^{+\delta}$ и $H^{-\delta}$ фазообразования (модификации $\delta-TiH$) в концентрационном интервале с наибольшим содержанием водорода около 50% и в широком температурном интервале свыше 1100 К. При избытке водорода большая часть его атомов не покидает сплав, а переключает связи на образование гидридов с атомами Ti .

Процесс формирования фазовых состояний реализуется на основе многогранников Фриауфа, рис. 1 а сборкой структурных конфигураций с элементарными ячейкам фаз Лавеса C14, C15 и C36 [9, 11, 12], на рис. 1 в, г) представлены наиболее простые фазы из трех C14 и C15 (кроме C36). Как следует из рисунка рис. 1 а водород размещается в 18 центральных позициях полиэдров Фриауфа – в окружении 12 атомов Cr , находящихся в вершинах трех гексагонов (с 6 атомами H в каждом), формирующих полиэдр Фриауфа, не только центрированного атомом Ti , но и атомами Ti , накрывающими еще две гексагональных гранях, образованных атомами Cr . Так что предельное теоретически возможное размещение атомов водорода с образованием гибридных связей $Ti-H$ соответствует 18 по числу вершин треугольников всех трех гексагонов. При этом плоскостные сетки из треугольников и шестиугольников формируют стопки плоскостных конфигураций – кагOME, рис. 1 б – по типу паркетов-мозаик Пенроуза (в соответствии с процедурой построения 2D-упаковок).

Таким образом из размещенных в конфигурациях из взаимно сочлененных кластеров Фриауфа формируется подрешетка по типу сфалерита, а в фазах Лавеса $NiCr_2$ (C14, C15, C36) образуются по 17 тетрагональных междоузлий: 12 – $2Ti-2Cr$; 4 – $1Ti-3Cr$; 1 – $4Cr$. Из треугольников и шестиугольников с построения структур «кагOME» [9, 14]. Применимость такого подхода укладки слоев кагOME с одновременным их сдвигом (synchronous shift) в противоположных направлениях для построения фаз Лавеса была предложена в [14], и напоминает армирование графеном слоистых структур композитов [16].

Рис. 1. а) на основе многогранника Фриауфа [15] (в вершинах усеченного тетраэдра – размещены атомы Cr) представлен кластер в центре которого и над шестиугольниками размещены атомы Ti (с учетом их размеров: $R_{Ti}/R_{Cr} > 1,4$), по шесть атомов водорода в гексагоне, с 18 в одном кластере; б) образец послойного заполнения в соотношении с размерами атомов Ti , Cr и H с их окраской в позициях $2D$ – (плоскостных) структур кагоме (вид с боку), как фрагмента одной из фаз Лавеса; элементарные ячейки фаз Лавеса: в) $C14$, г) $C15$.

Гидрирование фаз Лавеса – кубической $C15$ и гексагональных $C14$ и $C36$ вызывает все же заметные в них структурно-фазовые трансформации, но разные ввиду специфики образований MeH . При гидрировании водород не сильно изменяет параметры решеток – для фазы $TiCr_2 - C36$, соответственно, до гидрирования $a = 0,4928$ нм и $c = 1,5983$ нм и после гидрирования (с концентрацией $H_{0,4}$), и увеличением объема от $0,334$ нм³ до $0,344$ нм³. Значения параметров гидрированной с $H_{0,5}$ в фазе $C36$ они возрастают от $a = 0,4928$ нм и $c = 1,5983$ нм до $a = 0,4961$ нм и $c = 1,6224$ нм [9, 17]. В проводимом нами компьютерном МД-исследовании фиксировались энергии барьеров в кластерах Фриауфа и оценивались

энергии активации диффузии водорода в зависимости от концентрации введённого в сплав водорода. На этапе гидрирования наблюдается его диффузия (в виде протона частично экранированного отрицательно заряженной «электронной плотностью») по каналам, имеющихся в открытых ОЦК- структурах, с преодолением барьеров благодаря приобретаемой кинетической энергии. Полученная им энергия при поглощении в металле позволяет достичь одну из 18 позиций (см. рис. 1 а) еще не занятой в ближайшем кластере Фриауфа. Эта же кинетическая энергия, приходящаяся на один водород, средне-статистически (в соответствии с термодинамикой системы) сопоставима с суммарной энергией – колебания и поступательных движений, приходящихся условно на один атом металла (хрома или ванадия). Водород будет пребывать в этой позиции вблизи Ti , опять же сохраняя (средне-статистически) приобретенную им энергию в виде частот – осцилляций и круговых вращений вокруг Ti . При нагреве сплава атомы водорода также наращивают свою «условно, кинетическую энергию» вплоть до преодоления барьера E_{bs} связанного состояния с приобретением достаточной по величине активационной энергии. При повышенных концентрациях, заданных для МД-моделей (в сравнении с моделью $TiCr_{1,8}H_{2,8}$) для $TiCr_{1,8}H_{5,3}$ (H 3,6 масс. % – почти при занятых 3/4 от возможных 18 позиций) междоузлия будут заняты водородом, фактически блокируя диффузионное движение.

На рис. 2 приведены рассчитанные методом молекулярной динамики коэффициенты диффузии водорода D_H по его траекториям движения и в зависимости от концентрации в гидрированном сплаве $TiCr_2$, а также показаны на рис. 2 и экспериментальные данные, определенные при комнатной температуре с оценкой энергетических барьеров и энергий, активации E_a [18]. Так опытные величины потенциальных барьеров, как и соответствующих им активационных энергий реализованных диффузионных смещений водорода в разных направлениях составили – по кольцу пятигранника с барьером $\rightarrow U_{bs}=0,14$ эВ, с противоположным движением через барьер $\leftarrow U_{bs}=0,38$ эВ, движение по контуру внутри шестиугольников с барьером $U_{bs}=0,17$ эВ, а смещение атомов H между смежными кольцами составило $U_{bs}=0,44$ эВ. Это не сильно отличается от экспериментальных величин эффективной энергии активации для рассматриваемых сплавов $TiCr_2$ с разным содержанием в них водорода, так диффузия его атомов реализуется при активационной (кинетической) энергии в $E_a=0,19$ эВ (при концентрации $H_{0,55}$) и $E_a=0,25$ эВ (с $H_{2,6}$). На стадии десорбции активируемое нагревом сплава тепловое движение

способствует росту коэффициента диффузии водорода с преодолением более высоких миграционных барьеров (с повышенной кинетической энергией) с заметным изменением наклон кривой Аррениуса на интервале нагрева: значения коэффициента диффузии водорода значительно возрастают: от $D_H = 9 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ до $5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ даже при относительно небольших изменениях его концентрации C_H , в работе [19] при стартовой сорбции H при 25°C составил $D_H = 3,1 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ (менее $H_{0,5}$).

Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии D_H от концентрации водорода C_H в интервале комнатной температуры (при 25°C). Крестиками отмечены результаты работы [19].

Рабочие нагрузки циклирования сорбция/десорбция сплавов накопителей водорода (рассматриваемых нами $TiCr_2$ и $Ti-Cr-V$) и мембранных сплавов VNi_{15} и $Ti_{1-x}V_xNi_{0,15}$ ($0,05 \leq x \leq 0,10$) вызывают необратимые нарушения прежде всего структуры (той же ОЦК ванадия и фаз Лавеса в сплавах $TiCr_2$ и $Ti-Cr-V$) со снижением емкости интерметаллических накопителей даже после нескольких циклов сорбция/десорбция существенно падает, так для упомянутого $Ti-Cr-V$ с кубической структурой [12, 20] с затруднением каналирования водорода к позициям в отсутствии спецпокрытий [21].

5. Заключение

Нами воссозданы компьютерные модели со когерентным сращиванием структур ОЦК (фаза $C15$), гексагональная ($C14$) и дигексагональной ($C36$)— сборкой конфигураций из взаимно сочлененных кластеров Фриауфа и послойной упаковкой $2D$ —плоскостных структур

кагоме, с формированием соответствующих подрешеток по типу сфалерита с образованием 17 тетрагональных междоузлий: $12 - 2Ti-2Cr$; $4 - 1Ti-3Cr$; $1 - 4Cr$. Показано, что именно благодаря присутствию в них более «открытой» для водорода полиэдрической структуре ОЦК, как в мембранных VNi_{15} и $Ti_{1-x}V_xNi_{0,15}$ ($0,05 \leq x \leq 0,10$) так и гидридообразующих $TiCr_2$ и $Ti_{1-x}V_xCr_{0,15}$ ($0,05 \leq x \leq 0,10$) реализован транспорт и распределение атомов водорода в позиции структур более высокоплотных фаз Лавеса. Выявлено, что процессы гидрирования влияют на структуры фаз Лавеса в разной степени в зависимости от концентраций H . Так в гексагональной фазе при одних и тех же термодинамических условий, но с разным содержанием H проявляется даже структурная гидридная двухфазность [12, 20]. При этом на всех циклических стадиях сорбции/десорбции водород, как эффективный инструмент тонкой настройки может создавать условия реструктуризации, а при повышенных его концентрациях вызывать и нежелательные эффекты – отрицательного влияния на механические свойства – хрупкости, пористости и даже с образованием флокенов, которые могут быть нейтрализованы присутствием Ti и поглощения им избыточного водорода.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 18-10-3-28) и программой фундаментальных исследований УрО РАН (тема 19-2, регистрационный номер проекта № 0396-2019-0002).

Библиографический список:

1. **Suryanarayana, C.** Bulk metallic glasses / C. Suryanarayana, A. Inoue. – 2nd ed. – Boca Raton, London, New York: CRC press, 2017. – 646 p.
2. **Tsukahara, M.** Hydrogenation properties of vanadium-based alloys with large hydrogen storage capacity / M. Tsukahara // Materials Transactions. – 2011. – V. 52. – I. 1. – P. 68-72.
3. **Полухин, В.А.** Предкристаллизационные изменения структурно-динамических характеристик аморфизируемых металлических расплавов при глубоком охлаждении, стекловании и гидрировании / В.А. Полухин, Н.И. Сидоров, Н.А. Ватолин // Расплавы. – 2018. – № 5. – С. 495-534.
4. **Vatolin, N.A.** Simulation of the influence of hydrogen on the structural properties of amorphous iron / N.A. Vatolin, V.A. Polukhin, R.M. Belyakova, E.A. Pastukhov // Materials Science and Engineering. – 1988. – V. 99. – I. 1-2. – P. 551-554.
5. **Полухин, В.А.** Моделирование аморфных металлов / В.А. Полухин, Н.А. Ватолин. – М.: Наука, 1985. – 288 с.
6. **Mansoori, G.A.** Principles of nanotechnology: Molecular-based study of condensed matter in small systems / G.A. Mansoori. – World Scientific Publishing Co, 2005. – 360 p.
7. **Li, F.** Hydrogen storage behavior in $C15$ Laves phase compound $TiCr_2$ by first principles / F. Li, J. Zhao, D. Tian, et al. // Journal of Applied Physics. – 2009. – V. 105. – I. 4. – P. 043707-1-043707-9.
8. **Dolan, M.D.** Non- Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation /

- M.D. Dolan // Journal of Membrane Science. – 2010. – V. 362. – I. 1-2. – P. 12-28.
9. **Murashkina, T.L.** Cyclic stability of the $C36$ -type $TiCr_2$ Laves phase synthesized in the abnormal glow discharge plasma under hydrogenation / T.L. Murashkina, M.S. Syrtanov, R.S. Laptev, A.M. Lider // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 44. – I. 13. – P. 6709-6719.
10. **Endo, N.** Hydrogen absorption in the intermetallic compounds Zr_2TM ($TM = Cu, Ag$ and Au) with $MoSi_2$ -type structure ($C11_b$) / N. Endo, S. Kameoka, A.P. Tsai, et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – V. 490. – I. 1-2. – P. L24-L27.
11. **Sato, R.** Kinetics of hydrogen absorption by $TiCr_2$ and $Ti-Cr$ based alloys at low temperatures / R. Sato, I. Tajima, T. Nakagawa, H. Uchida // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – V. 580. – Suppl. 1. – P. S21-S24.
12. **Itoh, H.** Improvement of cyclic durability of BCC structured $Ti-Cr-V$ alloys / H. Itoh, H. Arashima, K. Kubo, T. Kabutomori, K. Ohnishi // Journal of Alloys and Compounds. – 2005. – V. 404. – P. 417-420.
13. **Voyt, A.** Hydrogen solubility in $V_{85}Ni_{15}$ alloy / A. Voyt, N. Sidorov, I. Sipatov, et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – V. 42. – I. 5. – P. 3058-3061.
14. **Allen, C.W.** Electron microscopic studies of the Laves phases $TiCr_2$ and $TiCo_2$ / C.W. Allen, P. Delavignette, S. Amelinckx // Physica Status Solidi a. – 1972. – V. 9. – I. 1. – P. 237-246.
15. **Friauf, J.B.** The crystal structures of two intermetallic compounds / J.B. Friauf // Journal of the American Chemical Society. – 1927. – V. 49. – I. 12. – P. 3107-3114.
16. **Polukhin, V.A.** Thermal stability and deformation mechanisms in graphene- or silicene-reinforced layered and matrix metallic composites / V. A. Polukhin. N. A. Vatolin // Russian Metallurgy (Metally). – 2018. – V. 2018. – I. 8. – P. 685-699.
17. **Sakintuna, B.** Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review / B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – V. 32. – I. 9. – P. 1121-1140.
18. **Bowman Jr., R.C.** Diffusion behavior in titanium-chromium hydrides / R.C. Bowman Jr., B.D. Craft, A. Attalla, J.R. Johnson // International Journal of Hydrogen Energy. – 1983. – V. 8. – I. 10. – P. 801-808.
19. **Skripov, A.V.** Hydrogen diffusion in Laves-phase compounds / A.V. Skripov // Defect and Diffusion Forum. – 2004. – V. 224-225. – P. 75-92.
20. **Wang, J.Y.** Comparing the hydrogen storage alloys – $TiCrV$ and vanadium-rich $TiCrMnV$ / J.Y. Wang, R.R. Jeng, J.K. Nieh, et al. // International journal of hydrogen energy. – 2007. – V. 32. – I. 16. – P. 3959-3964.
21. **Ozaki, T.** Preparation of palladium-coated V and $V-15Ni$ membranes for hydrogen purification by electroless plating technique / T. Ozaki, Y. Zhang, M. Komaki, C. Nishimura // International Journal of Hydrogen Energy. – 2003. – V. 28. – I. 3. – P. 297-302.

References:

1. **Suryanarayana, C.** Bulk metallic glasses / C. Suryanarayana, A. Inoue. – 2nd ed. – Boca Raton, London, New York: CRC press, 2017. – 646 p.
2. **Tsukahara, M.** Hydrogenation properties of vanadium-based alloys with large hydrogen storage capacity / M. Tsukahara // Materials Transactions. – 2011. – V. 52. – I. 1. – P. 68-72.
3. **Polukhin, V.A.** Pre-crystallization changes in the structural and dynamic characteristics of

- amorphizable metal melts during deep cooling, glass transition and hydrogenation / V.A. Polukhin, N.I. Sidorov, N.A. Vatolin // *Rasplavy*. – 2018. – № 5. – P. 495-534. (In Russian).
4. **Vatolin, N.A.** Simulation of the influence of hydrogen on the structural properties of amorphous iron / N.A. Vatolin, V.A. Polukhin, R.M. Belyakova, E.A. Pastukhov // *Materials Science and Engineering*. – 1988. – V. 99. – I. 1-2. – P. 551-554.
5. **Polukhin, V.A.** Amorphous metal modeling / V.A. Polukhin, N.A. Vatolin. – M.: Nauka, 1985. – 288 p. (In Russian).
6. **Mansoori, G.A.** Principles of nanotechnology: Molecular-based study of condensed matter in small systems / G.A. Mansoori. – World Scientific Publishing Co, 2005. – 360 p.
7. **Li, F.** Hydrogen storage behavior in C15 Laves phase compound $TiCr_2$ by first principles / F. Li, J. Zhao, D. Tian, et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – V. 105. – I. 4. – P. 043707-1-043707-9.
8. **Dolan, M.D.** Non-*Pd* BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation / M.D. Dolan // *Journal of Membrane Science*. – 2010. – V. 362. – I. 1-2. – P. 12-28.
9. **Murashkina, T.L.** Cyclic stability of the C36-type $TiCr_2$ Laves phase synthesized in the abnormal glow discharge plasma under hydrogenation / T.L. Murashkina, M.S. Syrtanov, R.S. Laptev, A.M. Lider // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44. – I. 13. – P. 6709-6719.
10. **Endo, N.** Hydrogen absorption in the intermetallic compounds Zr_2TM ($TM = Cu, Ag$ and Au) with $MoSi_2$ -type structure ($C11_b$) / N. Endo, S. Kameoka, A.P. Tsai, et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 490. – I. 1-2. – P. L24-L27.
11. **Sato, R.** Kinetics of hydrogen absorption by $TiCr_2$ and $Ti-Cr$ based alloys at low temperatures / R. Sato, I. Tajima, T. Nakagawa, H. Uchida // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 580. – Suppl. 1. – P. S21-S24.
12. **Itoh, H.** Improvement of cyclic durability of BCC structured $Ti-Cr-V$ alloys / H. Itoh, H. Arashima, K. Kubo, T. Kabutomori, K. Ohnishi // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2005. – V. 404. – P. 417-420.
13. **Voyt, A.** Hydrogen solubility in $V_{85}Ni_{15}$ alloy / A. Voyt, N. Sidorov, I. Sipatov, et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 42. – I. 5. – P. 3058-3061.
14. **Allen, C.W.** Electron microscopic studies of the Laves phases $TiCr_2$ and $TiCo_2$ / C.W. Allen, P. Delavignette, S. Amelinckx // *Physica Status Solidi a*. – 1972. – V. 9. – I. 1. – P. 237-246.
15. **Friauf, J.B.** The crystal structures of two intermetallic compounds / J.B. Friauf // *Journal of the American Chemical Society*. – 1927. – V. 49. – I. 12. – P. 3107-3114.
16. **Polukhin, V.A.** Thermal stability and deformation mechanisms in graphene- or silicene-reinforced layered and matrix metallic composites / V. A. Polukhin. N. A. Vatolin // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2018. – V. 2018. – I. 8. – P. 685-699.
17. **Sakintuna, B.** Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review / B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2007. – V. 32. – I. 9. – P. 1121-1140.
18. **Bowman Jr., R.C.** Diffusion behavior in titanium-chromium hydrides / R.C. Bowman Jr., B.D. Craft, A. Attalla, J.R. Johnson // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 1983. – V. 8. – I. 10. – P. 801-808.
19. **Skipov, A.V.** Hydrogen diffusion in Laves-phase compounds / A.V. Skipov // *Defect and Diffusion Forum*. – 2004. – V. 224-225. – P. 75-92.

20. **Wang, J.Y.** Comparing the hydrogen storage alloys – *TiCrV* and vanadium-rich *TiCrMnV* / J.Y. Wang, R.R. Jeng, J.K. Nieh, et al. // International journal of hydrogen energy. – 2007. – V. 32. – I. 16. – P. 3959-3964.

21. **Ozaki, T.** Preparation of palladium-coated *V* and *V-15Ni* membranes for hydrogen purification by electroless plating technique / T. Ozaki, Y. Zhang, M. Komaki, C. Nishimura // International Journal of Hydrogen Energy. – 2003. – V. 28. – I. 3. – P. 297-302.

Original paper

**THE SPECIFICS OF THE FORMATION OF FRIAUF CLUSTER STRUCTURES,
2D PACKAGING OF THE KAGOME AND LAVES PHASES DURING
THE HYDROGENATION OF TITANIUM ALLOYS. KINETICS OF HYDROGEN**

V.A. Polukhin, R.M. Belyakova

Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.345

Abstract: Using the results of computer modeling and experiment, an analysis has been made of the effect of hydrogen and its kinetics on the nature of the formation of cluster-block configurations in alloys – Laves phases based on Friauf polyhedra and kagome structures that determine the characteristics of new materials with the aim of advancing the ecological and energy-saving technologies for producing ultrapure hydrogen and then its accumulation in the concerning alloys.

Keywords: *titanium alloys, hydrogenation, crystallization, modeling, Friauf polyhedra, diffusion, close-packed configurations, kagome nanostructures, cluster symmetry, Laves phases.*

Полухин Валерий Анатольевич – д.ф.-м.н., главный научный сотрудник ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук»

Белякова Римма Михайловна – к.т.н., старший научный сотрудник ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук»

Valeriy A. Polukhin – Dr. Sc., Chief Researcher, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

Rimma M. Belyakova – Ph. D., Senior Researcher, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

Поступила в редакцию/received: 10.09.2019; после рецензирования/revised: 18.10.2019; принята/accepted 18.11.2019.