Аптуков В.Н., Скрябина Н.Е., Фрушар Д. Энергетические условия, определяющие размерный диапазон области образования гидрида магния // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2023. – № 6. С. 5–17. DOI: 10.15593/perm.mech/2023.6.01

Aptukov V.N., Skryabina N.E., Fruchart D. Energy conditions determining size range impacting formation of magnesium hydride. *PNRPU Mechanics Bulletin,* 2023, no. 6, pp. 5-17. DOI: 10.15593/perm.mech/2023.6.01

пермский политех

ВЕСТНИК ПНИПУ. МЕХАНИКА
№ 6, 2023
PNRPU MECHANICS BULLETIN
https://ered.pstu.ru/index.php/mechanics/index



Научная статья

DOI: 10.15593/perm.mech/2023.6.01
УДК 539.3

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ РАЗМЕРНЫЙ ДИАПАЗОН ОБЛАСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРИДА МАГНИЯ

В.Н. Аптуков[1], Н.Е. Скрябина[1], Д. Фрушар[2]

[1]Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Российская Федерация
[2]Университет Гренобль-Альпы, Институт Нееля, Гренобль, Франция

О СТАТЬЕ

Получена: 09 марта 2023 г.
Одобрена: 10 октября 2023 г.
Принята к публикации: 31 ноября 2023 г.

Ключевые слова:

магний, гидрид магния, область гидридного превращения, энергетические соотношения, механические факторы.

АННОТАЦИЯ

Водород – один из самых распространенных элементов в природе, является потенциально приемлемым для зарядки, производства и потребления энергии, а также для использования его в различных отраслях промышленности. Наиболее безопасный способ аккумулирования водорода – металлогидридный, например, в виде гидрида магния, что дает возможность безопасно хранить и транспортировать его.

Существенным показателем эффективности системы «металл – водород» является скорость гидридного превращения, которая у магния недостаточно высока. Известно, что при оптимальных термодинамических условиях насыщения магния водородом на кинетику сорбции основное влияние оказывают размер частиц (площадь поверхности), размер кристаллитов/зерен (протяженность границ), различные добавки – катализаторы.

Расчеты, выполненные в настоящем исследовании и определяющие возможность зарождения гидрида, основаны на предложенном авторами новом энергетическом соотношении, учитывающем как физико-химические, так и механические факторы. Показано, что оценка размера области фазового превращения на основе минимума полной энергии системы адекватно отражает процессы, происходящие при гидридообразовании в магнии. Размер критического зародыша при фазовом (гидридном) превращении в твердой фазе (магнии) контролируется в том числе соотношением объема и поверхности зарождающейся фазы, аналогично кристаллизации из раствора. Учет механического отклика системы на образование гидрида позволил предложить трактовку ряда явлений, которые регулярно фиксируют в процессе проведения экспериментов. Речь идет о влиянии специальных добавок и механической текстуры, инициирующих ускорение гидридообразования. Полученные результаты позволяют предложить механизм ориентированного зарождения гидрида в текстурированной матрице магния за счет анизотропии упругих характеристик образующейся фазы.

© ПНИПУ

© **Аптуков Валерий Нагимович** – д.т.н., проф., зав. каф. фундаментальной математики, e-mail: aptukov@psu.ru, ID: 0000-0001-8048-3804.
Скрябина Наталия Евгеньевна – д.ф.-м.н., проф., e-mail: natskryabina@mail.ru.
Фрушар Даниель – рук. подразд. QUEST, e-mail: daniel.fruchart@neel.cnrs.fr.

Valery N. Aptukov – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Department of Fundamental Mathematic, e-mail: aptukov@psu.ru, ID: 0000-0001-8048-3804.
Nataliya E. Skryabina – Doctor of Physics and Mathematical Sciences, Professor, e-mail: natskryabina@mail.ru.
Daniel Fruchart – Research Director Emerite at Department of QUEST, 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 DETERMINING SIZE RANGE IMPACTING FORMATION OF MAGNESIUM HYDRIDE

V.N. Aptukov[1], N.E. Skryabina[1], D. Fruchart[2]

[1]Perm State University, Perm, Russian Federation
[2]Université Grenoble Alpes &CNRS, Institut Néel, Grenoble, France

ARTICLE INFO

Received: 09 March 2023
Approved: 10 October 2023
Accepted for publication:
31 November 2023

Keywords:

magnesium, magnesium hydride, hydride transformation area, energy ratios, mechanical factors.

ABSTRACT

Hydrogen, one of the most abundant elements in nature, is potentially suitable to produce, store and consume clean energy, namely for various industrial uses. The safest technique for hydrogen storage is metal hydride, e.g. as MgH_2, with safe facilities to store and transport.

A critical indicator of a metal-hydrogen system is the kinetic of hydrogen sorption, which is known particularly low for magnesium. However, under given thermodynamic conditions, the kinetics of magnesium/hydrogen reaction is especially sensitive to the particle size i.e. specific surface, crystallite/grain size i.e. boundary extension and nature of potential additives as catalysts.

The present calculations aimed at determining the occurrence of hydride nucleation are based on a new energy ratio, as proposed at first time, which takes into account both physics-chemical and mechanical factors. The calculations of the energy ratio are based on the minimum total energy of the system, which correctly reflects the processes occurring during hydride formation in magnesium. The critical size of a nucleus at the phase formation (hydride) in magnesium is controlled by the ratio of the volume and surface area of the emerging component, similarly to a crystallization process from a solution. The influence of the mechanical response of the system to the formation of hydride allows one to propose an interpretation of some phenomena regularly recorded during such experiments, i.e. the influence of special additives and mechanical texture, which lead to the acceleration of hydride formation. The results obtained suggest a mechanism favoring oriented nucleation of the hydride in a textured magnesium matrix thanks to the anisotropy of the elastic characteristics of the newly formed phase.

© PNRPU

Введение

Для улучшения кинетики сорбции/десорбции водорода магнием, который в дальнейшем применяется в качестве накопителя водорода [1], помимо варьирования термодинамических условий [2; 3], часто используют методы интенсивной пластической деформации (ИПД). Существует два принципиальных подхода в выборе такой обработки. Предварительной деформации (перед многократным циклированием сорбция/десорбция) подвергают магний в состоянии поставки (гранулы, стружку, массивные заготовки и т.п.) или уже гидрид магния. В зависимости от выбора исходного материала, методами ИПД могут быть следующие: (i) равноканальное угловое прессование [4; 5]. Метод очень эффективен, поскольку при сравнительно невысоких затратах (финансовых и энергетических) позволяет получить заготовки со средним размером кристаллитов от 100 нм до 2 мкм, при этом в процессе механической обработки не происходит загрязнения исходных компонентов технологическими примесями.

Следующим можно назвать (ii) высокоинтенсивный размол (механоактивация) в шаровых мельницах [6–12]. Данный метод обеспечивает уменьшение размера кристаллитов уже до ~10 нм, хотя сами частицы или их агломераты после размола имеют микронный размер. В этом случае эффективность накопления водорода магнием является результатом увеличения площади поверхности, формирования микро/наноструктур, создания дефектов на поверхности и внутри материала. Дефекты решетки, индуцированные высокоинтенсивным размолом, могут способствовать диффузии водорода в материале, обеспечивая множество центров с пониженной энергией активации диффузии. Высокий уровень микронапряжений [13; 14], наведенных в процессе размола, также способствует диффузии за счет уменьшения гистерезиса давления при абсорбции и десорбции водорода. Дополнительно следует заметить еще одну положительную особенность (ii) вида обработки – в процессе размола разрушаются оксидные пленки на поверхности агломератов гидрида магния/магния, что существенно облегчает диффузию водорода вглубь. Несмотря на все очевидные преимущества метода (ii), у него есть и существенные недостатки. Во-первых, механическое ударное взаимодействие и трение мелющих тел в процессе интенсивного размола приводит к загрязнению порошков примесями. Во-вторых, отмечается [15], что с уменьшением фракционного состава несколько снижается объем запасенного водорода. В-третьих, длительность обработки иногда составляет 20–40 ч, что при незначительном выходе конечного продукта (объем камеры для размола обычно вмещает около 1÷5 кг исходного материала) повышает финансовые и энергетические затраты.

Приведем для примера еще несколько методов, которые имеют ограниченный круг применения, однако наряду с (i) и (ii) показывают аналогичные результаты – измельчение исходных заготовок и последующего

улучшения кинетики сорбции/десорбции водорода. Прежде всего это – (iii) прокатка при температуре выше или ниже температуры рекристаллизации [16; 17]. Такая обработка помимо диспергирования приводит к формированию сильно выраженной текстуры (0002), что часто связывают с одним из условий быстрой кинетики сорбции/десорбции водорода магнием [18–21]. Далее, (iv) кручение под давлением [22] и (v) ударное нагружение [23]. Существуют и другие методы, часто зависящие от имеющегося в распоряжении лаборатории оборудования.

В целом исследователи склоняются к мнению, что использование ИПД приводит к увеличению плотности дефектов (вакансии и дислокации), повышению внутренних напряжений и измельчению исходных агрегатов, что приводит к увеличению площади поверхности реагирующих с водородом частиц, облегчая тем самым проникновение водорода вглубь. Суммарно три перечисленных фактора при малом размере частицы (менее 1 мкм) приводят к быстрому объемному насыщению материала.

Несмотря на то, что в последнее время для улучшения свойств хранения водорода в материалах стали использовать методы интенсивной пластической деформации (i)–(v), уровень понимания конкретного влияния этих методов все еще относительно невелик. Данная ситуация обусловлена, по-видимому, тем, что экспериментально невозможно разделить совокупность факторов влияния, что не позволяет априори выделить главное и предсказать результат воздействия. Определенные попытки скорее предпринимаются с помощью расчетных методов. Например, в [24], используя методы колебательной спектроскопии и ab-initio расчетов, авторы склоняются к заключению, что повышение кинетики сорбции/десорбции водорода происходит в основном за счет уменьшения размера частиц, а не за счет уровня микронапряжений и дефектов. Данное заключение авторы распространяют на любые использованные методы интенсивной пластической деформации.

Следуя логике влияния ИПД на кинетику сорбции водорода, логично было бы предложить совместить, например, первичный цикл введения водорода с измельчением магния одним из вышеперечисленных методов. Вывод, кажущийся очевидным, упирается, во-первых, в технические трудности его реализации. Это обусловлено пирофорностью частиц магния и взрывоопасностью водорода, которые могут проявить себя при спонтанных причинах нарушения условий безопасности. Во-вторых, для достижения значительного успеха, введение водорода необходимо осуществлять при определенных значениях термодинамических параметров (температура/давление) – это еще более затрудняет реализацию, казалось бы, очевидной идеи.

Тем не менее анализ доступных нам источников литературы показал, что попытки экспериментально реализовать высказанное предположение все же предпринимались. Например, авторы [25] показали, что размол порошка магния в шаровой мельнице в атмосфере водорода позволяет получать гидрид магния. Процесс механической активации оказывается достаточно длительным. В течение 23,5 ч обработки давление водорода в камере снизилось на 100 kPa и в дальнейшем не изменялось вплоть до продолжения операции в течение 47,5 ч. Фазовый рентгеноструктурный анализ, проведенный после размола, показал фазовое превращение магния в гидрид магния. Подобная обработка магния получила название «реакционный механический размол» и получила свое продолжение в работах [26–28]. Вариант более сложной реализации реактивного размола уже с применением активирующих добавок представлен в [29]. Авторы предложенного подхода предлагают использовать механическую активацию этого материала в атмосфере водорода в присутствии катализатора при комнатной температуре и давлении 0,2–1 бар в течение 1–2 ч. После механической активации необходимо осуществить нагрев материала до 300 °C в атмосфере водорода при давлении 5–10 бар в течение 1–2 ч, а в качестве катализатора использовать нанокристаллический порошок никеля, железа или кобальта, частицы которого покрыты углеродом с толщиной углеродного покрытия 0,5–2 нм. При этом количество катализатора составляет 5–10 % от общего количества материала. Данные примеры показывают, что существует достаточное количество методов know how, чтобы обеспечить быстрое введение водорода в магний, во всяком случае в процессе первого цикла гидрирования, но конкретных объяснений, почему это работает, до сих пор не сделано. Если суммировать превалирующие объяснения решающего значения размера частиц магния (наблюдаемые чаще всего в эксперименте), можно сказать, что размер частиц играет ключевую роль в улучшении кинетики превращения магния в гидрид.

Тем не менее существует некоторый «предел» в уменьшении размера частиц, ниже которого зависимость улучшения кинетики и объема запасенного водорода от размера частиц не изменяется или даже начинает снижаться, это касается как измельчения чистого магния [30–31], так и магния с добавками, например никеля – элемент, который считается одним из лучших активаторов процесса [32]. Авторы цитированных работ предполагают, что снижение размера наночастиц приводит к затруднению образования зародыша гидрида ввиду очень низкой растворимости водорода в изолированной частице магния. Таким образом, при определенных неизменных термодинамических условиях, когда свойства материала (в макропараметрах) однородны по всему объему, существует «нижний предел» размера порошкового агрегата, определяемый физическими свойствами материала.

Все неоспоримые преимущества ИПД магния (или его гидрида) для улучшения кинетики гидридообразования положительно сказываются в процессе первого цикла введения водорода. Однако при дальнейшем многократном циклировании в режиме сорбция/десорбция, количество дефектов, например, плотности дислокаций

[33], уменьшается, уровень микронапряжений снижается, размер кристаллитов увеличивается вследствие условий введения водорода, одним из требований которого является температура 300 °C, что близко к температуре рекристаллизации магния после ИПД. Иными словами, синергический эффект влияния ИПД на сорбционную активность магния в атмосфере водорода существует, а структурные особенности, возникающие на стадии предварительной обработки, нивелируются температурой уже при первичном гидридообразовании. Единственный параметр, который остается практически без изменений в процессе циклирования, это размер фракции порошков. В процессе первичного гидрирования фракционный состав уменьшается и далее при многократном циклировании практически остаётся без изменений [34]. Однако специально проведенные исследования на эту тему практически отсутствуют, возможно, за исключением недавно опубликованной расчетной работы [35], где авторы отмечают, что при многократном повторении циклов гидрирования исходная зернистость порошка должна уменьшаться с увеличением количества циклов и затем стабилизироваться, достигая механического предела.

На протяжении ряда последних лет нами проведен цикл теоретических исследований [36–46] «механической реакции» системы на процессы образования гидрида. В частности, расчетными методами показано, что эффективным, с позиции улучшении кинетики гидрирования, является «контролируемое измельчение», что подразумевает не только степень дисперсности, но и однородность размера порошинок магния, подвергающихся гидрированию. Отдельного внимания, на наш взгляд, заслуживает работа [5], где показано, что ИПД образцов сложного состава (магний с добавками никеля) приводит к образованию новой фазы ниже температуры фазового превращения на равновесной диаграмме состояния. В данной работе мы модернизировали предложенные ранее авторами новые энергетические условия устойчивости механической системы «магний – гидрид магния» [46] и оценили факторы, способствующие или препятствующие образованию гидрида в магнии.

1. Энергетическое соотношение и методика исследования

Рассмотрим энергетические соотношения образования новой фазы в деформируемом теле объема V (площадью поверхности S), содержащего N зародышей новой фазы с объемами V_{fk} и площадями S_{fk} $(k=\overline{1,N})$ общим объемом $V_f=\sum_{k=1}^{N}\{V_{fk}\}$ (общей площади поверхности $S_f=\sum_{k=1}^{N}\{S_{fk}\}$).

Мы предполагаем, что в энергетическом соотношении, определяющем возможность появления (роста) новой фазы, в явном виде участвуют только механические факторы – это работа внешних сил W_s и энергия упругих деформаций U_e системы. Вся физикохимия процесса фазового превращения (гидрирования) в данной упрощенной модели отражена в дополнительных слагаемых, пропорциональных объему новой фазы $-\gamma_{fV}V_f$ и новой поверхности $+\gamma_{fS}S_f$. Первое дополнительное слагаемое отражает уменьшение потенциала Гиббса при «структурировании» новой фазы в объеме; второе дополнительное слагаемое, пропорциональное площади поверхности новой фазы, отражает увеличение энергетических затрат при создании новой поверхности [47]. Величина вклада физикохимии в процесс фазового превращения (гидрирования) определяется соответствующими коэффициентами γ_{fV}, γ_{fS}.

Таким образом, отличие модернизированного энергетического соотношения в данной статье от предложенного ранее [46] состоит в учете возможности множественного образования зародышей (N) и наличия двух слагаемых $-\gamma_{fV}V_f$ и $+\gamma_{fS}S_f$ (вместо одного ранее), отражающих физикохимию процесса.

С учетом вышесказанного предлагаемое энергетическое соотношение для фазового превращения (гидрирования) можно сформулировать в виде

$$J = U_e - W_s - \gamma_{fV}V_f + \gamma_{fS}S_f \to \min. \qquad (1)$$

Требование (1) аналогично классическому балансу энергии для упругой пластины с подрастающей трещиной (задача Гриффитса [48]) или для упругого пространства при образовании в нем сферических пор [49; 50]. 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.

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 (в рамках приближения малых деформаций) упругие свойства исходного материала (матрицы) и новой фазы определяются соответственно модулями упругости E, E_f и коэффициентами Пуассона ν, ν_f. Работу внешних сил можно записать как

$$W_s=\int_S \sigma_{ij}n_j u_i dS + \int_V F_i u_i dV, \qquad (2)$$

где σ_{ij} – компоненты тензора напряжений; n_j – компоненты вектора нормали к поверхности S; u_i – компо-

ненты вектора перемещения на границе; F_i – компоненты вектора объемных сил.

В работе [45] 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 [51], отвечающие за объемное увеличение гидрида ε_V^{ph} в области фазового превращения V_f:

$$F_i = -3K_f \alpha_f \partial T/\partial x_i, \qquad (3)$$

где K_f, α_f – 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 полной области фазового превращения V_f и его изотропного характера, как уже отмечалось выше. В этом случае во всем объеме V_f объемные силы $F_i = 0$, однако на границах S_{fk} областей V_{fk} возникает скачок бесконечной величины $\partial T/\partial x_i$.

Пусть температура T меняется в малом слое толщины δ вблизи некоторой границы S_{fk} области гидрида V_{fk} по нормали к границе, тогда из (3) следует, что

$$F_{nk} = -3K_{fk} \alpha_{fk} \partial T/\partial x_n.$$

Рассматривая малый приграничный объем и переходя к пределу $\delta \to 0$, получим:

$$\int_V F_i u_i dV = \sum_{k=1}^{N} \{ \int_{V_{fk}} F_i u_i dV \} = \ldots$$

$$\ldots - 3\sum_{k=1}^{N} \{ \int_{S_{fk}} K_f \alpha_f \frac{\partial T}{\partial x_n} u_n dS \} = -3K_f \varepsilon^{ph} \sum_{k=1}^{N} \{ \int_{S_{fk}} u_n dS \}. \qquad (4)$$

Энергия упругих деформаций записывается отдельно для объемов исходной и новой фазы

$$U_e = \frac{1}{2} \int_{V-V_f} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} dV + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N} \{ \int_{V_{fk}} \sigma_{ij}^f \varepsilon_{ij}^f dV \}, \qquad (5)$$

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

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 (2) с учетом (4) представима в виде:

$$W_s = -3K_f \varepsilon^{ph} \sum_{k=1}^{N} \{ \int_{S_{fk}} u_n dS \}. \qquad (6)$$

Два последних слагаемых в энергетическом соотношении (1) выглядят как

$$-\gamma_{fV} V_f + \gamma_{fS} S_f = -\gamma_{fV} \sum_{k=1}^{N} \{V_{fk}\} + \gamma_{fS} \sum_{k=1}^{N} \{S_{fk}\}. \qquad (7)$$

2. Результаты и обсуждение

Рассмотрим применение общего подхода к одномерному случаю образования гидрида в стержне длиной L поперечного сечения S, закрепленного по торцам, в котором образуется гидрид длиной h (рис. 1). Аналогичная задача, но для упрощенного энергетического условия была рассмотрена авторами в [46]. Целью решения поставленной задачи являлось следующее: установить, при каком значении h/L полная энергия системы J достигает минимума. Иными словами, каков энергетически выгодный относительный объем образования гидрида в процессе фазового перехода.

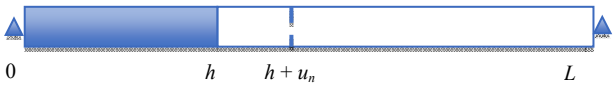


Рис. 1. Схема образования гидрида в стержне

Fig. 1. The hydride formation in a rod. Scheme

Изменение энергии по объемному вкладу контролируется коэффициентом γ_{fV}, причем, возрастание значения этого параметра будет показывать долю выигрыша энергии. Энергетические потери, обусловленные поверхностным вкладом, обозначим коэффициентом γ_{fS}. В данном случае рост γ_{fS} будет означать долю потери энергии при фазовом переходе. Таким образом, вклад в полную энергию механический системы осуществляют факторы, действующие «противоположным образом». Упругая энергия матрицы и гидрида U_e, а также затраты на образование новых поверхностей $\gamma_{fS} S_f$ увеличивают полную энергию. Работа на поверхности матрица-гидрид W_S и слагаемое $\gamma_{fV} V_f$, связанное с изменением структуры гидрида, – уменьшают.

Помимо перечисленных вкладов, приближенно будем учитывать возможность дробного образования гидрида, с этой целью ранее был введен параметр N – количество независимых объемов гидрида.

Данный пример позволяет получить аналитические выражения для всех слагаемых, входящих в энергетическое соотношение для J. Условия равновесия между гидридом и матрицей в стержне (при отсутствии дробности $N = 1$, рис. 1) записывается как

$$\sigma_f = E_f \varepsilon_f = E\varepsilon = \sigma \text{ или } E_f(\varepsilon^{ph} + \frac{u_n}{h}) = -E\frac{u_n}{L-h}, \qquad (8)$$

откуда определяется перемещение границы раздела фаз, необходимое для перехода системы в равновесное состояние

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

Слагаемые (работы) из энергетического соотношения (1) принимают для данного примера следующий вид

$$W_s = -3K_f \varepsilon^{ph} \frac{u_n}{h}(h/L)V,$$

$$U_e = \frac{1}{2}\sigma_f \varepsilon_f V(h/L) + \frac{1}{2}\sigma\varepsilon V(1-h/L),$$

$$-\gamma_{fV}V_f + \gamma_{fS}S_f = -\gamma_{fV}V + \gamma_{fS}S, \qquad (10)$$

где $V = LS$ – объем всего стержня.

Расчеты производили с учетом следующих значений механических констант: E = 45 ГПа (упругий модуль матрицы, магния), E_f = 10 ГПа (упругий модуль гидрида), ν_f = 0,3 (коэффициент Пуассона гидрида), ε_V^{ph} = –0,3 (объемный эффект, сопровождающий фазовое гидридное превращение в магнии). Рассчитанные зависимости полной энергии J, отнесенной к объему стержня и модулю упругости матрицы, от относительного объема гидрида h/L показаны на рис. 2 (и ниже). Стрелками показаны локальные минимумы на кривых, достигаемые при $h/L = h^*/L$, где h^*/L – энергетически выгодный объем гидрида в данных условиях.

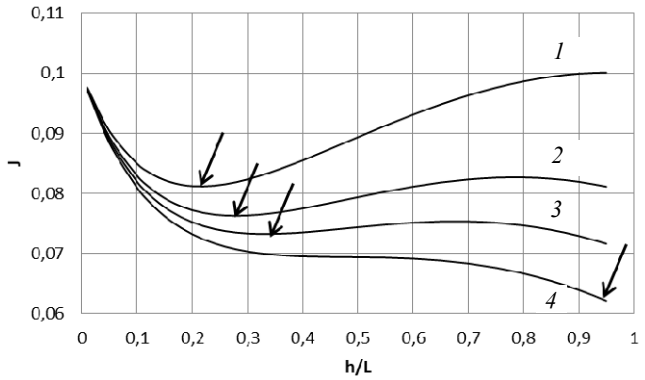


Рис. 2. Зависимость полной энергии от относительного объема гидрида при γ_{fS} = 0,1; N = 1. Значения параметра γ_{fV}: *1* – 0,0; *2* – 0,02; *3* – 0,03; *4* – 0,04

Fig. 2. The dependence of the total energy on the relative volume of hydride at γ_{fS} = 0,1; N = 1. The values of parameter γ_{fV} are *1* – 0,0; *2* – 0,02; *3* – 0,03; *4* – 0,04

Параметры γ_{fV} и γ_{fS}, входящие в базовое соотношение (1) являются размерными величинами: $[\gamma_{fV}]$ = Па, $[\gamma_{fS}]$ = Па·м. В расчетах, результаты которых представлены ниже, использованы безразмерные параметры: γ_{fV}, отнесенный к модулю упругости матрицы, и γ_{fS}, отнесенный к модулю упругости матрицы и к длине стержня.

Из полученных данных (см. рис. 2) следует, что энергетически выгодная величина гидрида, то есть значения h^*/L = 0,22 (кривая *1*); 0,28 (кривая *2*) и 0,34 (кривая *3*), увеличиваются в зависимости от значения параметра γ_{fV}, то есть, с уменьшением внутренней энергии, затраченной на образование единицы объема гидрида. Проведенные расчеты показывают, что существует пороговое значение величины параметра γ_{fV} (в данном случае равное примерно 0,035), при котором энергетически предпочтительный относительный размер гидрида может располагаться в широком диапазоне h/L, в нашем примере от 0,4 и выше. Более того (см. рис. 2, кривая *4*), при дальнейшем увеличении γ_{fV} локальный минимум на кривых исчезает, а абсолютный достигается при h/L = 1, что означает полный переход матрицы в гидрид. То есть при больших значениях γ_{fV} в процессе гидрирования магния экономия внутренней энергии столь значительна, что матрице выгоднее полностью перейти в гидрид. Если же при фазовом переходе не происходит экономии внутренней энергии (γ_{fV} = 0), то энергетически выгодно перейти в гидрид только небольшой части матрицы (кривая *1*). Физический смысл условия γ_{fV} = 0 состоит в наличии сильного энергетического препятствия для роста гидрида.

Следует заметить, что условие γ_{fS} = 0 свидетельствует об отсутствии затрат на образование новых поверхностей – такая ситуация реализуется в случае, когда процессы гидрирования и дегидрирования протекают одновременно без особых энергетических затрат, что возможно в случае флуктуационного появления зародышей. Другим возможным вариантом реализации этого условия является наличие дефектов: дислокаций, пор, трещин в матрице или катализаторов образования гидрида, поверхность которых выступает в качестве затравки для образования зародыша. Проверить влияние увеличения параметра γ_{fS} на вид кривых $J(h/L)$ и расположение локальных минимумов в широком диапазоне изменения его значений в рамках рассмотренного примера не представляется возможным, поскольку величина поверхности S, ограничивающей область гидрида, не меняется при изменении его длины (и соответственно объема) h/L. Тем не менее оценочный расчет для отличного от нуля значения γ_{fS} показал, что вид представленных на рис. 2 кривых сохраняется, равно как и расположение локальных минимумов.

Если спроецировать полученный результат на эксперимент, это может означать факт существования определенной связи между термодинамическими условиями образования гидрида и механическим откликом системы на это событие. Малый выигрыш энергии γ_{fV} будет соответствовать начальной стадии образования гидрида (вблизи границы фазового равновесия магний/гидрид). Превышение порогового значения γ_{fV} (в нашем случае 0,035) можно интерпретировать как

повышение давления водорода или достижение системой границы плато сосуществования двух фаз магний/гидрид [52].

Как видно из соотношений (10), на полную энергию оказывает влияние не только модуль упругости гидрида E_f, но и его объемный модуль K_f, связь между которыми определяется коэффициентом Пуассона ν_f гидрида. Специальных исследований по изучению коэффициента Пуассона гидрида магния до настоящего времени практически не проводилось, за исключением нескольких оценочных анализов, приведенных в [34]. Связано это, прежде всего, с экспериментальными трудностями – получением монокристалла гидрида и измерением его упругих характеристик. Однако наши расчеты, приведенные на рис. 3, показывают, что ростом коэффициента Пуассона (объемного модуля гидрида, определяющего его жесткость при объемном сжатии) увеличивается энергетически выгодный размер зародыша гидрида (от 0,16 до 0,3), а локальный минимум выигрыша энергии становится более глубоким. В контексте полученных результатов представляет интерес оценить, во-первых, саму возможность изменения коэффициента Пуассона, во-вторых, предложить возможный канал реализации такого поведения материала.

Что касается первого пункта, то сама возможность изменения коэффициента Пуассона основана на результатах расчетов, опубликованных в [53]. В работе показано, что для кристаллов тетрагональной сингонии, в частности, для рутила изменение коэффициента Пуассона возможно в интервале значений 0,03 ÷ 0,68 (при среднем значении 0,29) в зависимости от кристаллографического направления (рутил TiO_2 и гидрид магния MgH_2 имеют одинаковую пространственную группу симметрии P42/mnm).

В качестве механизма, за счет которого возможна реализация выигрышного для зарождения гидрида значения ν_f, можно предложить следующее. В общем случае для большинства расчетных задач, касающихся поликристаллических материалов, достаточно хорошим приближением является представление об изотропном/среднем значении ν_f. Однако ряд исследований последнего времени в области механики деформируемого твердого тела показал существование анизотропии коэффициента Пуассона не только в исключительных случаях, например, в метастабильных кристаллах с эффектом памяти формы, обусловленных мартенситным превращением кристаллической решетки [54; 55], но и для «классических» гексагональных кристаллов, в том числе магния, где коэффициент Пуассона изменяется в интервале значений от 0,23 до 0,35 в зависимости от кристаллографического направления [56]. Аналогом выделенного (особого) направления роста монокристалла является механическая текстура поликристаллического образца, которая формируется за счет определенной ориентации главной оси (для магния – оси шестого порядка [57]) в направлении приложенного усилия. Поскольку перед введением водорода магний, как правило, подвергается интенсивной пластической деформации, формирующей хорошо выраженную механическую текстуру [58], мы допустили, что возникновение гидридной фазы может происходить согласованно с кристаллографическим упорядочением в матричной фазе. Данное предположение не лишено оснований. Согласно [59; 60], наличие ориентационных соотношений между исходными и конечными продуктами химических реакций представляет собой закономерность весьма общего характера. Так, в работе [61] приведен обзор исследований по анализу кристаллографической упорядоченности переходов $Mg \rightarrow MgH_2$ и $MgH_2 \rightarrow Mg$, а также наличию определенных ориентационных соотношений характерных для этих переходов. Кроме того, это допущение основано также на результатах, полученных нами ранее. Так, в работе [46] показано, что гидридному зародышу магния энергетически выгодно расти в виде эллипса, что также может формировать анизотропию упругих свойств гидрида. Тогда данные рис. 3 можно интерпретировать следующим образом.

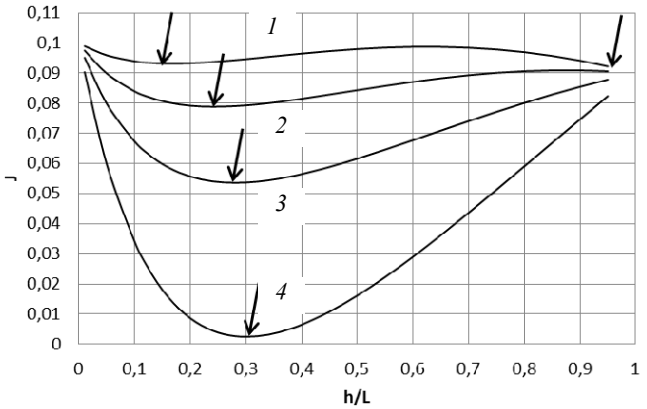


Рис. 3. Зависимость полной энергии от относительного объема гидрида при $\gamma_{fV} = 0{,}01$; $\gamma_{fS} = 0{,}1$. Значения коэффициента Пуассона ν_f: *1* – 0,0; *2* – 0,3; *3* – 0,4; *4* – 0,45

Fig. 3. The dependence of the total energy on the relative volume of the hydride at $\gamma_{fV} = 0{,}01$; $\gamma_{fS} = 0{,}1$. The values of the Poisson's ratio are ν_f: *1* – 0,0; *2* – 0,3; *3* – 0,4; *4* – 0,45

Если в гидриде магния существует ориентационная зависимость коэффициента Пуассона и, как следствие, возможна вариация его значений, то, несомненно, формирование условий (например, текстуры) будет способствовать возникновению зародышей гидрида, а фактически – в этом будет проявляться ускорение кинетики процесса гидридообразования. Этот вывод весьма интересен – возможно, именно в этом заключается факт положительного влияния текстуры на ускорение кинетики образования гидрида при первичном насыщении текстурированного магния водородом.

Рассмотрим теперь влияние дробления гидрида – влияние количества N его отдельных частей при сохранении общего объема гидрида hS. В расчетах предполагается, что область гидрида длиной h (см. рис. 1) разделяется на N отдельных одинаковых частей гидрида длиной h/N, причем величины напряжений в частях

матрицы σ и гидрида σ_f сохраняются. Таким образом, получаем, что слагаемые в полной энергии (1), связанные с объемом, сохраняются, а с поверхностью – увеличиваются в N раз.

На рис. 4 показаны данные для N = 1 (кривая *1*), N = 2 (кривая *2*), N = 5 (кривая *3*) и N = 10 (кривая *4*) при фиксированных значениях γ_{fS} = 0,05, γ_{fV} = 0,04.

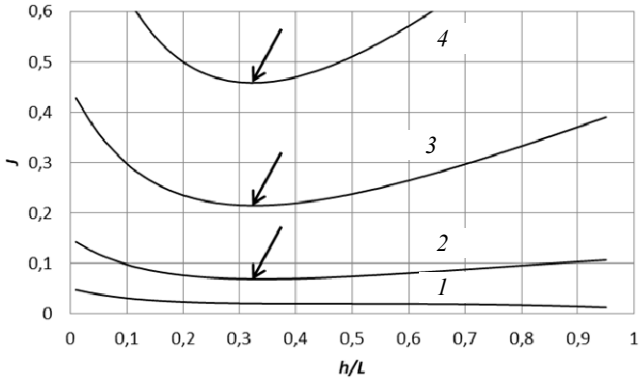


Рис. 4. Зависимость полной энергии от относительного объема гидрида при γ_{fS} = 0,05, γ_{fV} = 0,04. Значения параметра N: *1* – 1; *2* – 2; *3* – 5; *4* – 10

Fig. 4. The dependence of the total energy on the relative volume of the hydride at γ_{fS} = 0,05, γ_{fV} = 0,04. The values of N parameter are *1* – 1; *2* – 2; *3* – 5; *4* – 10

Расчеты показали, что в данных условиях при достаточно высоком коэффициенте γ_{fS} = 0,05 (высокие затраты на образование поверхностей) дробление гидрида (увеличение параметра N) является невыгодным процессом, поскольку приводит к увеличению полной энергии. Причем локальный минимум достигается при h^*/L = 0,33 и не зависит от N при N > 1. Тогда как при N = 1 получаем пологую кривую с абсолютным минимумом при h^*/L = 1.

С другой стороны, если мы можем понизить энергетические затраты на образование новых поверхностей γ_{fS} = 0,01, то картина меняется. На рис. 5 показаны данные для N = 1 (кривая *1*), N = 2 (кривая *2*), N = 3 (кривая *3*) и N = 10 (кривая *4*) при фиксированных значениях γ_{fS} = 0,01, γ_{fV} = 0,04.

Здесь также локальный минимум достигается при h^*/L = 0,33 и не зависит от N при N > 1. Но, в отличие от данных рис. 4, само значение локального минимума полной энергии системы падает с ростом N, что говорит о более выгодной энергетической конфигурации системы в виде мелких зародышей гидрида.

Результаты расчетов, представленные на рис. 4 и 5, на первый взгляд, кажутся противоречивыми. Однако мы нашли им некоторую аналогию, основанную на термодинамических условиях образования гидрида в магнии [52]. Согласно представлениям авторов этой работы, небольшое количество крупных зародышей гидрида появляется, если процесс насыщения контролируется давлением водорода близким к равновесному на плато PCT диаграммы (Pressure – Concentration – Temperature) [62].

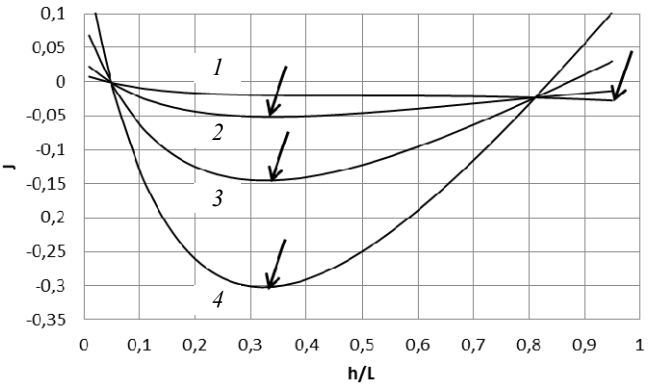


Рис. 5. Зависимость полной энергии от относительного объема гидрида при γ_{fS} = 0, 01, γ_{fV} = 0,04. Значения параметра N: *1* – 1; *2* – 2; *3* – 5; *4* – 10

Fig. 5. The dependence of the total energy on the relative volume of the hydride at γ_{fS} = 0, 01, γ_{fV} = 0,04. The values of the N parameter are *1* – 1; *2* – 2; *3* – 5; *4* – 10

Впоследствии эти зерна вырастают до относительно больших размеров, их рост продолжается, пока внутри частицы магния не образуют полностью замкнутый контур. В нашем случае это аналог результатов, представленных на рис. 4, из которых следует, что энергетически выгодно зарождение крупной частицы, которая впоследствии испытывает полное фазовое превращение.

Если давление водорода на поверхности частицы магния существенно превышает равновесное, одновременно образуется большое количество зародышей, вследствие этого только очень тонкий слой MgH_2 может образоваться на поверхности каждой частицы магния до прекращения реакции. Это связано с тем, что скорость диффузии водорода в MgH_2 на несколько порядков меньше, чем в металлическом Mg [63]. Очень медленная диффузия водорода теперь является стадией реакции, контролирующей скорость и достигнутую гидрирующую способность. Реализация данного варианта превращения имеет определенное сходство с результатами, представленными на рис. 5. Следует отметить важную особенность исходных условий этого рисунка, а именно: γ_{fS} = 0,01. С практической позиции это можно интерпретировать как наличие областей (дефектов, дислокаций, дополнительной фазы, включений и т.п.), облегчающих зарождение гидрида. В свою очередь, нам представляется, что этот результат позволяет объяснить, почему при использовании катализаторов скорость образования гидрида максимальна, если количество определенных веществ находится в интервале значений 4–10 % вес. [28; 64]. По-видимому, большее количество введенных добавок приводит к столь существенной скорости образования гидрида, что образовавшийся сплошной слой препятствует его прорастанию вглубь частицы и дальнейшее увеличение количества добавок не приводит к пропорциональному нарастанию гидридообразования.

Заключение

Наличие корреляции между проведенными нами расчетами, экспериментальными фактами, опубликованными в литературных источниках, и существующими термодинамическими условиями образования гидрида магния позволяет сделать следующее заключение.

Анализ предложенных авторами новых энергетических соотношений образования гидрида показал, что они адекватно отражают процессы, происходящие при гидридообразовании в магнии.

Предпосылкой образования гидридной фазы являются термодинамические условия. Однако размер критического зародыша при фазовом (гидридном) превращении в твердой фазе (магнии) контролируется в том числе соотношением объема и поверхности зарождающейся фазы, аналогично кристаллизации из раствора.

Полученные результаты позволяют предложить механизм ориентированного зарождения гидрида в текстурированной матрице магния за счет анизотропии упругих характеристик образующейся фазы. Несомненно, для доказательства справедливости высказанного предположения требуется провести дополнительные эксперименты и теоретические расчеты.

Нам представляется, что первичная обработка магния водородом может рассматриваться как способ подготовки исходного материала и гомогенизации его фракционного состава. По-видимому, именно благодаря этому процессу первичное гидрирование называют циклом активации порошков. Более того, важно подчеркнуть, что для подготовки материала для первичного введения водорода нет необходимости отдавать предпочтение энергозатратным и дорогостоящим методам измельчения магния, к каким относятся, например, реактивный энергетический размол в шаровых мельницах или кручение под давлением.

Библиографический список

1. Jehan M., Fruchart D. McPhy-energy's proposal for solid state hydrogen storage materials and systems // J. Alloys Compd. – 2013. – Vol. – 580, suppl. 1. – P. S343–S348. DOI: 10.1016/j.jallcom. 2013.03.266
2. Bououdina M., Grant D., Walker G. Review on hydrogen absorbing materials – structure, microstructure, and thermodynamic properties // Int. J. Hydrog. Energy. – 2006. – Vol. 31. – P. 177–182. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2005.04.049
3. Thermodynamic tuning of Mg-based hydrogen storage alloys: a review / M. Zhu, Y. Lu, L. Ouyang, H. Wang // Materials. – 2013. – Vol. 6 – P. 4654–4674. DOI: 10.3390/ma6104654
4. Correlation between hydrogen storage properties and textures induced in magnesium through ECAP and cold rolling / A.M.J. Jr, G.F. de Lima, M.R.M. Triques [et al.] // Int. J. Hydrog. Energy. – 2014. – Vol. 39. – P. 3810–3821. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.154
5. Microstructure Optimization of Mg-Alloys by the ECAP Process Including Numerical Simulation, SPD Treatments, Characterization, and Hydrogen Sorption Properties / N. Skryabina, V. Aptukov, P. Romanov [et al.] // Molecules. – 2019. – Vol. 24, no. 1. – P. 89. DOI: 10.3390/molecules24010089
6. Zaluski L., Zaluska A., Ström-Olsen J.O. Nanocrystalline metal hydrides // J. Alloys Compd. – 1997. – Vol. 253–254. – P. 70–79. DOI: 10.1016/S0925-8388(96)02985-4
7. Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride / J. Huot, G. Liang, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz // J. Alloys Compd. – 1999. – Vol. 293–295. – P. 495–500. DOI: 10.1016/S0925-8388(99)00474-0
8. Zaluska A., Zaluski L., Ström-Olsen J.O. Structure, catalysis and atomic reactions on the nano-scale: a systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage // Appl. Phys. A. – 2001. – Vol. 72, no. 2. – P. 157–165. DOI: 10.1007/s003390100783
9. Correlation between hydrogen storage properties and structural characteristics in mechanically milled magnesium hydride MgH_2 / N. Hanada, T. Ichikawa, S.-I. Orimo, H. Fujii // J. Alloys Compd. – 2004. – Vol. 366. – P. 269–273. DOI: 10.1016/S0925-8388(03)00734-5
10. Hydrogen desorption from ball milled MgH_2 catalyzed with Fe / A. Bassetti, E. Bonetti, L. Pasquini [et al.] // Eur. Phys. J. – 2005. – Vol. 43 B. – P. 19–27. DOI: 10.1140/epjb/e2005-00023-9
11. High-energy ball Milling. Mechanochemical processing of nanopowders / M. Sopicka-Lizer [et al.] / Ed. M. Sopicka-Lizer. – Woodhead Publishing in Materials, Cambridge, 2010. – 440 p.
12. Dimensional effects of nanostructured Mg/MgH_2 for hydrogen storage applications: A review / T. Sadhasivam, H.-T. Kim, S. Jung, S.-H. Roh, J.-H. Park, H.-Y. Jung // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – Vol. 72. – P. 523–534. DOI: 10.1016/j.rser.2017.01.107
13. Berube V., Chen G., Dresselhaus M. Impact of nanostructuring on the enthalpy of formation of metal hydrides// Int. J. Hydrog. Energy. – 2008. – Vol. 33. – P. 4122–4131. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.05.083
14. Zhang J., Yan S., Qu H. Stress/strain effects on thermodynamic properties of magnesium hydride: A brief review // Int. J. Hydrog. Energy. – 2017. – Vol. 42. – P. 16603–16610. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.05.174
15. Tailoring magnesium based materials for hydrogen storage through synthesis: Current state of the art / Y. Sun, C. Shen, Q. Lai [et al.] // Energy Storage Mater. – 2017. – Vol. 10. – P. 168–198. DOI: 10.1016/j.ensm.2017.01.010
16. 16. Asselli A.A.C., Hébert N.B., Huot J. The role of morphology and severe plastic deformation on the hydrogen storage properties of magnesium // Int. J. Hydrog. Energy. – 2014. – Vol. 39. – P. 12778–12783. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.06.042
17. Nanostructured MgH_2 prepared by cold rolling and cold forging / D.R. Leiva, R. Floriano, J. Huot [et al.] // J. Alloys Compd. – 2011. – Vol. 509. – P. S444–S448. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.01.097
18. Formation and dissociation of MgH_2 in epitaxial Mg thin films / R. Kelekar, H. Giffard, S.T. Kelly, B.M. Clemens // J. Appl. Phys. – 2007. – Vol. 101. – P. 114311. DOI: 10.1063/1.2736304
19. Nanoscale structure and the hydrogenation of Pd-capped magnesium thin films prepared by plasma sputter and pulsed laser deposition / S. Singh, S.W.H. Eijt, M.W. Zandbergen, W.J. Legersteee, V.L. Svetchnikov // J. Alloys Compd. – 2007. – Vol. 441, no. 1–2. – P. 344–351. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.09.108
20. H-sorption properties and structural evolution of Mg processed by severe plastic deformation / W.J. Botta, A.M.J. Jr, M. Veron [et al.] // J. Alloys Compd. – 2013. – Vol. 580. – P. S187–S191. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.03.013

21. Improvement of hydrogen storage properties of magnesium alloys by cold rolling and forging / J. Huot, S. Amira, J. Lang, N. Skryabina, D. Fruchart // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2014. – Vol. 63, no.1. – P. 012114. DOI: 10.1088/1757-899X/63/1/012114

22. Nanoscale grain refinement and H-sorption properties of MgH_2 processed by High-Pressure torsion and other mechanical routes / D.R. Leiva, A.M. Jorge, T.T. Ishikawa [et al.] // Adv. Eng. Mater. – 2010. – Vol. 12. – P. 786–792. DOI: 10.1002/adem.201000030

23. Hydrogen storage properties of MgH_2 processed by cold forging / A.A.C. Asselli, D.R. Leiva, G.H. Cozentino [et al.] // J. Alloys Compd. – 2014. – Vol. 615, suppl. 1. – P. S719–S724. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.01.065

24. 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. Mulder // J. Alloys Comp. – 2005. – Vol. 393. – P. 1–4. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.08.102

25. Chen Y., Williams J.S. Formation of metal hydrides by mechanical alloying // J. Alloys Compd. – 1995. – Vol. 217. – P. 181–184. DOI: 10.1016/0925-8388(94)01338-1

26. Song M-Y., Bobet J.-L., Darriet B. Improvement in hydrogen sorption properties of Mg by reactive mechanical grinding with Cr_2O_3, Al_2O_3 and CeO_2 // J. Alloys Compd. – 2002. – Vol. 340. – P. 256–262. DOI: 10.1016/S0925-8388(02)00019-1

27. Hydrogen sorption of Mg-based mixtures elaborated by reactive mechanical grinding / J.-L. Bobet, B. Chevalier, M.Y. Song, B. Darriet, J. Etourneau // J. Alloys Compd. – 2002. – Vol. 336. – P. 292–296. DOI: 10.1016/S0925-8388(01)01883-7

28. Konstanchuk I., Gerasimov K., Bobet J.-L. Mechanochemically prepared magnesium-based materials for hydrogen storage // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology. – 2010. – No. 5. – P. 21–30.

29. Способ гидрирования материала накопителя водорода – магния или титана: пат. № RU2333150C1 / А.Е. Ермаков, Н.В. Мушников, А.А. Мысик, М.А. Уймин. – 2008. – 7 с.

30. Константчук И.Г., Герасимов К.Б., Bobet J.-L. Механохимические подходы к созданию материалов для аккумулирования водорода на основе гидридов металлов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. – № 22. – С. 1–9.

31. Konstanchuk I., Gerasimov K., Bobet J.-L. Cooperative effects at formation and decomposition of magnesium hydride in powders // J. Alloys Compd. – 2011. – Vol. 509, suppl. 2. – P. S576–S579. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.10.120

32. Orimo S., Fujii H. Hydriding properties of the Mg_2Ni-*H* system synthesized by reactive mechanical grinding // J. Alloys Comp. – 1996. – Vol. 232. – P. L16–L19. DOI: 10.1016/0925-8388(95)02079-9

33. Инновационные технологии. Физические принципы формирования наноструктуры сплавов для обратимого хранения водорода / Н.Е. Скрябина, Д. Фрушар, Г. Жирард, С. Мираглиа, В.М. Пинюгжанин, Д. Лева // Вестник ПГУ. Серия Физика. – 2010. – № 1. – С. 91–97.

34. Mechanical behavior of highly reactive nanostructured MgH_2 / S. Nachev, P. de Rango, N. Skryabina [et al.] // Int. J. Hydrog. Energy. – 2015. – Vol. 40. – P. 17065–17074. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.05.022

35. Modeling progressive absorption of a hydride material particle submitted to hydrogen / L. Bebon, A. Maynadier, D. Chapelle, F. Thiébaud // Int. J. Hydrog. Energy. – 2021. – Vol. 46. – P. 10830–10837. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.12.160

36. Аптуков В.Н., Романов П.В., Скрябина Н.Е. Механические свойства образцов магниевых сплавов до и после операции РКУП // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2013. – Т. 18, вып. 4. – С. 1990–1991.

37. Аптуков В.Н., Романов П.В., Скрябина Н.Е. Расчет пластического течения в условиях равноканального углового прессования вариационным методом // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2013. – Т. 18, вып. 4. – С. 1991–1993.

38. Влияние равноканального углового прессования на механические свойства и микроструктуру образцов магниевых сплавов / В.Н. Аптуков, П.В. Романов, Н.Е. Скрябина, Д. Фрушар // Вестник ПНИПУ. Механика. – 2014. – № 3. – С. 113–128. DOI: 10.15593/perm.mech/2014.3.07

39. Grid method for studying deformed Mg-alloys by equal-channel angular pressing / N.E. Skryabina, V.N. Aptukov, P.V. Romanov, D. Fruchart // PNRPU Mechanics Bulletin. – 2018. – No. 1–2. – P. 102–107. DOI: 10.15593/perm.mech/eng.2018.1.13

40. Аптуков В.Н., Романов П.В., Скрябина Н.Е. Приближенное решение задачи пластического течения металлического образца при операции РКУП // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2016. – Т. 21, вып. 3. – С. 1461–1464.

41. Получение мелкодисперсных материалов на основе магния. Результаты численного моделирования и эксперимент / В.Н. Аптуков, П.В. Романов, Н.Е. Скрябина, D. Fruchart // Вестник ПНИПУ. Механика. – 2017. – № 3. – С. 5–16. DOI: 10.15593/perm.mech/2017.3.01

42. Аптуков В.Н., Скрябина Н.Е., Фрушар Д. Исследование механического поведения двухфазной композиции Mg–Ni в процессе быстрого сжатия // Вестник ПНИПУ. Механика. – 2020. – № 2. – С. 5–15. DOI: 10.15593/perm.mech/2020.2.01

43. Effect of temperature on Fast Forging process of Mg-Ni samples for fast formation of Mg_2Ni for hydrogen storage / D. Fruchart, V. Aptukov, N. Skryabina, P. de Rango // Int. J. Hydrog. Energy. – 2020. – Vol. 45. – P. 3008–3015. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.157

44. Fast forging: a new SPD method to synthesize Mg-based alloys for hydrogen storage / P. de Rango, D. Fruchart, V. Aptukov, N. Skryabina // Int. J. Hydrog. Energy. – 2020. – Vol. 45. – P. 7912–7916. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.07.124

45. Значимость теплопроводности и уровня напряжений при фазовом (гидридном) превращении в магнии / В.Н. Аптуков, Ю.И. Цирульник, Н.Е. Скрябина, Д. Фрушар // Вестник ПНИПУ. Механика. – 2021. – № 3. – С. 12–21. DOI: 10.15593/perm.mech/2021.3.02

46. Аптуков В.Н., Скрябина Н.Е., Фрушар Д. Энергетические условия формирования гидрида магния // Вестник ПНИПУ. Механика. – 2022. – № 2. – С. 23–35. DOI: 10.15593/perm.mech/2022.2.03

47. Маллин Дж.У. Кристаллизация / пер. с англ. канд. техн. наук В.Н. Вигдоровича. – М.: Металлургия, 1965. – 342 с.

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

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

50. Nicholson D.W. A note on void growth in ductile metals // Acta Mechanica. – 1979. – Vol. 34, no. 3–4. – P. 263–266. DOI: 10.1007/BF01227991

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

52. Varin R.A., Czujko T., Wronski T.Z. Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage. – N.Y.: Springer, 2009. – 338 p. DOI: 10.1007/978-0-387-77712-2

53. Auxetics among 6-constant tetragonal crystals / R.V. Goldstein, V.A. Gorodtsov, D.S. Lisovenko, M.A. Volkov // Letters on materials. – 2015. – Vol. 5, no. 4. – P. 409–413. DOI: 10.22226/2410-3535-2015-4-409-413

54. Епишин А.И., Лисовенко Д.С. Экстремальные значения коэффициента Пуассона кубических кристаллов // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86, вып. 10. – С. 74–82. DOI: 10.1134/S1063784216100121

55. Муслов С.А. Характеристики упругой анизотропии кристаллов Ti-Ni с памятью формы и их связь с экстремальными значениями коэффициента Пуассона // Письма о материалах. – 2021. – Т. 11, № 1. – С. 28–32. DOI: 10.22226/2410-3535-2021-1-28-32

56. Городцов В.А., Лисовенко Д.С. Модуль Юнга, коэффициент Пуассона и модуль сдвига для гексагональных кристаллов // Вестник ЧГПУ им. И.Я. Яковлева. Серия: Механика предельного состояния. – 2019. – № 2. – С. 91–116. DOI: 10.26293/chgpu.2019.40.2.009

57. Шаскольская М.П. Кристаллография. – М.: Высш. школа, 1984. – 376 с.

58. Huot J., Skryabina N.Ye., Fruchart D. Application of Severe Plastic Deformation Techniques to Magnesium for Enhanced Hydrogen Sorption Properties // Metals. – 2012. – Vol. 2, no. 3. – P. 329–343. DOI: 10.3390/met2030329

59. Палатник Л.С., Папиров И.И. Ориентированная кристаллизация. – М.: Металлургия, 1964. – 408 с.

60. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности: в 2 ч.: пер. с нем. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962. – Ч. 1. – 415 с. DOI: 10.1007/978-3-642-52680-0

61. MgH_2 –> Mg phase transformation driven by a high-energy electron beam: An in situ transmission electron microscopy study / B. Paik, I.P. Jones, A. Walton, V. Mann, D. Book, I.R. Harris // Philosophical Magazine Letters. – 2010. – Vol. 90, no. 1. – P. 1–7. DOI: 10.1080/09500830903272892

62. Friedlmeier G., Groll M. Experimental analysis and modelling of the hydriding kinetics of Ni-doped and pure Mg // J. Alloys Compd. – 1997. – Vol. 253–254. – P. 550–555. DOI: 10.1016/S0925-8388(96)03003-4

63. Measurements of the diffusion of hydrogen atoms in magnesium and Mg_2Ni by neutron scattering / J. Töpler, H. Buchner, H. Säufferer, K. Knorr, W. Prandl // J. Less-Comm. Metals. – 1982. – Vol. 88, no. 2. – P. 397–404. DOI: 10.1016/0022-5088(82)90248-X

Hydrogen desorption kinetics of a mechanically milled MgH_2+ 5at.% V nanocomposite / G. Liang, J. Huot, S. Boily, R. Schulz // J. Alloys Compd. – 2000. – Vol. 305. – P. 239–245. DOI: 10.1016/S0925-8388(00)00708-8.

References

1. Jehan, M., Fruchart, D. McPhy-energy's proposal for solid state hydrogen storage materials and systems, 2013, *J. Alloys Compd*, 580 (Supplement 1), pp. S343-S348. doi:10.1016/j.jallcom. 2013.03.266

2. Bououdina, M., Grant, D., Walker, G. Review on hydrogen absorbing materials—structure, microstructure, and thermodynamic properties, 2006, *Int. J. Hydrog. Energy*, 31, pp. 177-182.https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.04.049

3. Zhu, M., Lu, Y., Ouyang, L., Wang, H. Thermodynamic Tuning of Mg-Based Hydrogen Storage Alloys: A Review, 2013, *Materials*, 6, pp. 4654–4674. doi: 10.3390/ma6104654

4. Jr, A.M.J., de Lima, G.F., Triques, M.R.M., Botta, W.J., Kiminami, C.S., Nogueira, R.P., Yavari, A.R., Langdon, T.G. Correlation between hydrogen storage properties and textures induced in magnesium through ECAP and cold rolling, 2014, *Int. J. Hydrog. Energy,* 39, pp. 3810-3821. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.154

5. Skryabina, N., Aptukov, V., Romanov, P., Fruchart, D., de Rango, P., Girard, G., Grandini, C., Sandim, H., Huot, J., Lang, J., Cantelli, R., Leardini, F. Microstructure Optimization of Mg-Alloys by the ECAP Process Including Numerical Simulation, SPD Treatments, Characterization, and Hydrogen Sorption Properties, 2019, *Molecules,* 24(1) p. 89. https://doi.org/10.3390/molecules24010089

6. Zaluski, L., Zaluska, A., Ström-Olsen, J.O. Nanocrystalline metal hydrides, 1997, *J. Alloys Compd*, 253-254, pp. 70-79. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02985-4

7. Huot, J., Liang,G., Boily, S., Van Neste, A., Schulz, R. Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride, 1999, *J. Alloys Compd*, 293–295, pp. 495-500. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00474-0

8. Zaluska, A., Zaluski, L., Ström-Olsen, J.O. Structure, catalysis and atomic reactions on thenano-scale: a systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage, 2001, *Appl. Phys. A*. 72(2), pp. 157-165. DOI:10.1007/s003390100783

9. Hanada, N., Ichikawa, T., Orimo, S.-I., Fujii, H. Correlation between hydrogen storage properties and structural characteristics in mechanically milled magnesium hydride MgH_2, 2004, *J. Alloys Compd*, 366, pp. 269-273. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00734-5

10. Bassetti, A., Bonetti, E., Pasquini, L., A. Montone, A., Grbovic, J., Vittori Antisari, M. Hydrogen desorption from ball milled MgH2 catalyzed with Fe, 2005, *Eur. Phys. J.*, B 43, pp. 19-27. https://doi.org/10.1140/epjb/e2005-00023-9

11. Sopicka-Lizer M. (Ed.) High-Energy Ball Milling. Mechanochemical Processing of Nanopowders. Cambridge, Woodhead Publishing in Materials, 2010. 440 p.

12. Sadhasivam, T., Kim, H.-T., Jung, S., Roh, S.-H., Park, J.-H., Jung, H.-Y. Dimensional effects of nanostructured Mg/MgH_2 for hydrogen storage applications: A review, 2017, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72, pp. 523-534. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.107

13. Berube, V., Chen, G., Dresselhaus, M. Impact of nanostructuring on the enthalpy of formation of metal hydrides, 2008, *Int. J. Hydrog. Energy*, 33, pp. 4122–4131. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.05.083

14. Zhang, J., Yan, S., Qu, H. Stress/strain effects on thermodynamic properties of magnesium hydride: A brief review 2017, *Int. J. Hydrog. Energy*, 42, pp.16603–16610. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.174

15. Sun, Y., Shen, C., Lai, Q., Liu, W., Wang, D.-W., Aguey-Zinsou, K.-F. Tailoring magnesium based materials for hydrogen storage through synthesis: Current state of the art, 2017, *Energy Storage Mater*, 10, pp. 168-198. DOI: 10.1016/j.ensm.2017.01.010

16. Asselli, A.A.C., Hébert, N.B., Huot, J. The role of morphology and severe plastic deformation on the hydrogen storage properties of magnesium, 2014, *Int. J. Hydrog. Energy*, 39, pp. 12778-12783. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.042

17. Leiva, D.R., Floriano, R., Huot, J., Jorge Junior, A.M., Bolfarini, C., Kiminami, C.S., Ishikawa, T.T., Botta, W.J.

Nanostructured MgH_2 prepared by cold rolling and cold forging, 2011, *J. Alloys Compd*., 509, pp. S444-8. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.01.097

18. R**.** Kelekar, R., H. Giffard, H., Kelly, S.T., Clemens, B.M. Formation and dissociation of MgH_2 in epitaxial Mg thin films, 2007, *J. Appl. Phys.,* 101, p. 114311. https://doi.org/10.1063/1.2736304

19. Singh, S., Eijt, S.W.H., Zandbergen, M.W., Legersteee, W.J., Svetchnikov, V.L. Nanoscale structure and the hydrogenation of Pd-capped magnesium thin films prepared by plasma sputter and pulsed laser deposition, 2007, *J. Alloys Compd.,* 441, pp. 344-351. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.09.108

20. Botta, W.J., Jr, A.M.J., Veron, M., Rauch, E.F., Ferrie, E., Yavari, A.R., Huot, J., Leiva, D.R. H-sorption properties and structural evolution of Mg processed by severe plastic deformation, 2013, *J. Alloys Compd*., 580, pp. S187-S191. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.013

21. Huot, J., Amira, S., Lang, J., Skryabina, N., Fruchart, D. Improvement of hydrogen storage properties of magnesium alloys by cold rolling and forging, 2014, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 63(1), p. 012114. DOI: 10.1088/1757-899X/63/1/012114

22. 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 MgH_2 processed by High-Pressure torsion and other mechanical routes, 2010*, Adv. Eng. Mater*., 12, pp. 786-792. https://doi.org/10.1002/adem.201000030

23. Asselli, A.A.C., Leiva, D.R., Cozentino, G.H., Floriano, R., Huot, J., Ishikawa, T.T., Botta, W.J. Hydrogen storage properties of MgH_2 processed by cold forging, 2014, *J. Alloys Compd*., 615, Supplement 1, pp. S719–S724. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.065

24. Schimmel, H.G., Johnson, M.R., Kearley, G.J., Ramirez-Cuesta, A.J., Huot, J., Mulder, F.M. Structural information on ball milled magnesium hydride from vibrational spectroscopy and ab-initio calculations, 2005, *J. Alloys Compd.,* 393, pp. 1-4. http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.08.102

25. Chen, Y., Williams, J.S. Formation of metal hydrides by mechanical alloying, 1995, *J. Alloys Compd*., 217, pp. 181-184. https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)01338-1

26. Song, M-Y., Bobet, J.-L., Darriet, B. Improvement in hydrogen sorption properties of Mg by reactive mechanical grinding with Cr_2O_3, Al_2O_3 and CeO_2, 2002, *J. Alloys Copmp*., 340, pp. 256-262. DOI : 10.1016/S0925-8388(02)00019-1

27. Bobet, J.-L., Chevalier, B., Song, M.Y., Darriet, B., Etourneau, J. Hydrogen sorption of Mg-based mixtures elaborated by reactive mechanical grinding, 2002, *J. Alloys Compd.,* 336, pp. 292-296. DOI: 10.1016/S0925-8388(01)01883-7

28. Konstanchuk, I., Gerasimov, K., Bobet, J.-L. Mechanochemically prepared magnesium-based materials for hydrogen storage, 2010, *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*, 5, pp. 21-30. https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00530059

29. Ermakov A. E., Mushnikov N. V., Mysik A. A., Ujmin M.A. Sposob gidrirovaniya materiala nakopitelya vodoroda – magniya ili titana [Method of hydrogenation of material-accumulator of hydrogen-magnesium or titanium], 2008, *Patent RU2333150C1*, 7 p.

30. I.G. Konstanchuk, K.B. Gerasimov, J.-L. Bobet, Mekhanokhimicheskie podkhody k sozdaniiu materialov dlia akkumulirovaniia vodoroda na osnove gidridov metallov. [Mechanochemical approaches to the creation of hydrogen storage materials based on metal hydrides]. *Himiya v interesah ustojchivogo razvitiya – Chemistry for Sustainable Development*, 2014, 22, pp. 1-9.

31. Konstanchuk, I., Gerasimov, K., Bobet, J.-L., Cooperative effects at formation and decomposition of magnesium hydride in powders, 2011, *J. Alloys Compd*., 509, Suppsement 2, pp. S576-S579. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.120

32. Orimo, S., Fujii, H. Hydriding properties of the Mg_2Ni-*H* system synthesized by reactive mechanical grinding, 1996, *J. Alloys Compd.*, 232, pp. L16-L19. https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)02079-9

33. Skryabina, N.E., Fruchar, D., Girard, G., S. Miraglia, S., Piniugzhanin, V.M., Leva, D. Innovatsionnye tekhnologii. Fizicheskie printsipy formirovaniia nanostruktury splavov dlia obratimogo khraneniia vodoroda [Innovation technologies. Physical principles of nanostructure forming of alloys for reversible hydrogen storage]. *Bulletin PGU. Physic*, 2010, No.1, pp. 91-97.

34. Nachev, S., de Rango, P., Skryabina, N., Skachkov, A., Aptukov, V., Fruchart, D., Marty, P. Mechanical behavior of highly reactive nanostructured MgH_2, 2015, *Int. J. Hydrog. Energy*, 40, pp. 17065-17074. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.022

35. Bebon, L., Maynadier, A., Chapelle, D., Thiébaud, F. Modeling progressive absorption of a hydride material particle submitted to hydrogen, 2021, *Int. J. Hydrog. Energy,* 46, pp. 10830-10837. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.12.160

36. Skryabina N.E., Aptukov V.N., Romanov P.V. Mekhanicheskie svoistva obraztsov magnievykh splavov do i posle operatsii RKUP [Mechanical properties of magnesium alloy samples before and after ECAP]. Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriia: Estestvennye i tekhnicheskie nauki [*Bulletin of the Tambov University. Series: Natural and technical sciences*], 2013, 18 (4), pp. 1990-1991.

37. Aptukov V.N., Romanov P.V., Skryabina N.E. Raschet plasticheskogo techeniia v usloviiakh ravnokanal'nogo uglovogo pressovaniia variatsionnym metodom [Calculation of plastic flow under conditions of equal-channel angular pressing by the variational method]. Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriia: Estestvennye i tekhnicheskie nauki [*Bulletin of the Tambov University. Series: Natural and technical sciences*], 2013, 18 (4), pp. 1991-1993.

38. Aptukov V.N., Romanov P.V., Skryabina N.E., Fruchart D. Vliianie ravnokanal'nogo uglovogo pressovaniia na mekhanicheskie svoistva i mikrostrukturu obraztsov magnievykh splavov [Impact of equal-channel angular pressing on mechanical behavior and microstructure of magnesium alloys], *PNRPU Mechanics Bulletin*, 2014, no. 3, pp. 113-128. doi: 10.15593/perm.mech/2014.3.07

39. Skryabina N.E., Aptukov V.N., Romanov P.V., Fruchart D. Grid method for studying deformed Mg-alloys by equal-channel angular pressing, *PNRPU Mechanics Bulletin*, 2018, no. 1-2, pp. 102-107. doi: 10.15593/perm.mech/eng.2018.1.13

40. Aptukov V.N., Romanov P.V., Skryabina N.E. Priblizhennoe reshenie zadachi plasticheskogo techeniia metallicheskogo obraztsa pri operatsii RKUP [Approximate solution of the task of plastic flow for a metal sample during the ECAP operation]. Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriia Estestvennye i tekhnicheskie nauki. Fizika [*Bulletin of the Tambov University. Series: Physic*], 2016, 21(3), pp. 1461-1464.

41. Aptukov V.N., Romanov P.V., Skryabina N.E., Fruchart D. Poluchenie melkodispersnykh materialov na osnove magniia. Rezul'taty chislennogo modelirovaniia i eksperiment [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

42. Aptukov V.N., Skryabina N.E., Fruchart D. Issledovanie mekhanicheskogo povedeniia dvukhfaznoi kompozitsii Mg–Ni v protsesse bystrogo szhatiia [Investigation of the mechanical behav-

ior 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

43. Fruchart D., Aptukov V., Skryabina N., de Rango, P. Effect of temperature on Fast Forging process of Mg-Ni samples for fast formation of Mg_2Ni for hydrogen storage, 2020, *Int. J. Hydrog. Energy*, 45, pp. 3008-3015. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.157

44. de Rango P., Fruchart D., Aptukov V., Skryabina N. Fast forging: a new SPD method to synthesize Mg-based alloys for hydrogen storage, 2020, *Int. J. Hydrogen Energy*, 45, pp. 7912-7916. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.124

45. Aptukov V.N., Tsirulnik I.I., Skryabina N.E., Fruchart D. Znachimost' teploprovodnosti i urovnia napriazhenii pri fazovom (gidridnom) prevrashchenii v magnii [Importance of thermal conductivity and stress level during a phase (hydride) transformation in magnesium], *PNRPU Mechanics Bulletin*, 2021, no. 3, pp. 12-21. doi: 10.15593/perm.mech/2021.3.02.

46. Aptukov V.N., Skyabina N.E., Fruchart D. Energeticheskie usloviia formirovaniia gidrida magniia [Energy conditions for the formation of magnesium hydride], *Vestnik Permskogo nacional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mekhanika – PNRPU Mechanics Bulletin*, 2022, no. 2. – pp. 23–35. doi: 10.15593/perm.mech/2022.2.03.

47. Mullin J.W. Grystallization. Oxford, Butterworth-Heinemann, 2001, 600 p.

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

49. Aptukov V.N. Ob jenergeticheskih uslovijah obrazovanija sfericheskih 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.

50. Nicholson D.W. A note on void growth in ductile metals, 1979, *Acta Mechanica*, 34(3-4), pp. 263-266. https://doi.org/10.1007/BF01227991

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

52. Varin R.A., Czujko T., Wronski T.Z. Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage. NY, Springer, 2009, 338 p. https://doi.org/10.1007/978-0-387-77712-2

53. Goldstein R,V., Gorodtsov V.A., Lisovenko D.S., Volkov M.A. Auxetics among 6-constant tetragonal crystals, 2015, *Letters on materials*, 5 (4), pp. 409-413. https://doi.org/10.22226/2410-3535-2015-4-409-413

54. Epishin, A.I., D. S. Lisovenko D.S. Extreme Values of the Poisson's Ratio of Cubic Crystals, 2016, Technical Physics, 61 (10) pp. 1516-1524. https://doi.org/10.1134/S1063784216100121

55. Muslov S.A. Kharakteristiki uprugoi anizotropii kristallov Ti-Ni s pamiat'iu formy i ikh sviaz' s ekstremal'nymi znacheniiami koeffitsienta Puassona [Characteristics of the elastic anisotropy of Ti-Ni crystals with shape memory and their relationship with extreme values of the Poisson's ratio], *Pis'ma o materialah – Letters on Materials*, 2021,vol.11, no.1, pp.28-32. https://doi.org/10.22226/2410-3535-2021-1-28-32

56. Gorodtsov V.A., Lisovenko D.S. Modul' Iunga, koeffitsient Puassona i modul' sdviga dlia geksagonal'nykh kristallov [Young's modulus, Poisson's ratio and shear modulus for hexagonal crystals], Vestnik ChGPU im. I. Ia. Iakovleva. Seriia: Mekhanika predel'nogo sostoianiia [I. Yakovlev Chuvash State Pedagogical University Bulletin. Series: Mechanics of a limit state], 2019, no 2, pp. 91–116. DOI: 10.26293/chgpu.2019.40.2.009

57. Shaskolskaya M.P. Kristallografiia [Crystallography]. M.: Vyssh. Shkola – M.: Graduate School, 1984, 376 p.

58. Huot J., Skryabina N.Ye., Fruchart D. Application of Severe Plastic Deformation Techniques to Magnesium for Enhanced Hydrogen Sorption Properties, 2012, Metals, 2(3), pp. 329-343. https://doi.org/10.3390/met2030329

59. Palatnik L.S., Papirov I.I. Orientirovannaia kristallizatsiia [Oriented crystallization]. M. : Metallurgiya – M.: Metallurgy, 1964, 408 p.

60. Hauffe K. Reaktionen in und an Festen Stoffen. Berlin, Heidelberg, Springer, 1955, 696 p. https://doi.org/10.1007/978-3-642-52680-0)

61. Paik, B., Jones, I.P., Walton, A., Mann, V., Book, D., Harris, I.R. MgH_2 –> Mg phase transformation driven by a high-energy electron beam: An in situ transmission electron microscopy study, 2010, *Philosophical Magazine Letters*, 90(1), pp. 1-7. http://dx.doi.org/10.1080/09500830903272892

62. Friedlmeier G., Groll M. Experimental analysis and modelling of the hydriding kinetics of Ni-doped and pure Mg, 1997, *J. Alloys Compd*., 253–254, pp. 550-555. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)03003-4

63. Töpler J., Buchner H., Säufferer H., Knorr K., Prandl W. Measurements of the diffusion of hydrogen atoms in magnesium and Mg2Ni by neutron scattering, 1982, *J. Less-Comm. Metals* 88(2), pp. 397-404. https://doi.org/10.1016/0022-5088(82)90248-X

Liang, G., Huot, J., Boily, S., Schulz R. Hydrogen desorption kinetics of a mechanically milled MgH_2+5at.% V nanocomposite, 2000, *J. Alloys Compd.,* 305, pp. 239-245. ttps://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00708-8

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.
Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
Вклад авторов равноценен.

Financing. The study was not sponsored.
Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.
The contribution of the authors is equivalent.