

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-3-211-218>

УДК: 620.92, 620.93, 662.769

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СПЕКАНИЯ СИСТЕМЫ $\text{LaNi}_5\text{-Al}$ ДЛЯ ВОДОРОДО-АККУМУЛИРУЮЩИХ СИСТЕМ ПУТЕМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

А. Ж. Миниязов^{1,2}, М. К. Скаков¹, Н. М. Мухамедова^{2*}, Ж. Н. Оспанова², Б. Е. Бекмагамбетова²

¹ РГП «Национальный ядерный центр Республики Казахстан», Курчатов, Казахстан

² «Центр технологических компетенций в сфере водородной энергетики»
филиала ИАЭ РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

* E-mail для контактов: bakayeva@nnc.kz

В данной работе представлены результаты моделирования фазовых равновесий в системе La-Ni-Al с использованием программного обеспечения Thermo-Calc. Целью расчетов являлась оптимизация состава и режимов спекания материалов, легированных алюминием, с целью сохранения структуры типа CaCu_5 и обеспечения стабильных гидридообразующих свойств. Были построены сечения фазовых диаграмм при температурах 750–950 °C для содержаний 5–20 мас.% Al, а также рассчитаны соответствующие термодинамические параметры, включая энергию Гиббса и энтальпию. Результаты показали, что при содержании 5–10 мас.% Al сохраняется фазовое поле LaNi_5 с минимальным количеством вторичных фаз, тогда как при 15–20 мас.% наблюдается формирование интерметаллидов NiAl (ОЦК_B2) и редкоземельных соединений La_2Ni_7 , а также появление жидкой фазы. Проведенный расчет по правилу Шайле показал перераспределение алюминия в жидкой фазе при превышении критического порога – 10 мас.%, что приводит к разрушению исходной структуры и ухудшению водородных характеристик материала. Полученные данные позволяют определить оптимальные условия синтеза и легирования для создания эффективных металлгидридных накопителей водорода нового поколения.

Ключевые слова: материалы для хранения водорода, термодинамическое моделирование, LaNi_5 , легирование алюминием, фазы ОЦК_B2, метод CALPHAD, Thermo-Calc.

ВВЕДЕНИЕ

Состояние мировой энергетики, основанной на традиционных углеводородных источниках, оценивается как предкризисное, даже по оптимистичным прогнозам. Это связано с исчерпаемостью этих ресурсов и растущим негативным воздействием на окружающую среду, что подчеркивает необходимость перехода к возобновляемым источникам энергии [1, 2]. Водородная энергия наряду с другими альтернативными источниками энергии имеет высокие перспективы применения. Развитие водородной энергетики также способствует решению главных задач по снижению выброса парниковых газов, повышению энергетической и экологической безопасности [3, 4]. Для стран, имеющих компетенции и инфраструктуру в этой области, водородная энергетика может стать одним из ключевых основ обеспечения энергетической безопасности. Активный темп развития водородной энергетики образует новый мировой рынок в энергетике.

Получение, хранение и дальнейшее использование водорода в качестве топлива – это ключевые проблемы в развитии водородной экономики в целом. Основная причина, связанная с получением водорода, заключается в его экологически чистой генерации без углеродного следа. В случае мобильного хранения и транспортировки полученного сырья возрастает интерес к новым многокомпонентным сплавам, позволяющим накапливать водород в себе в химически связанном состоянии [5–9].

В настоящее время в Национальном ядерном центре РК ведутся работы в области развития водородной энергетики, в том числе разработка технологий и материалов для хранения водорода [10–12].

Среди многочисленных металлгидридных материалов особое внимание уделяется интерметаллидам с гексагональной структурой типа CaCu_5 , в частности системе LaNi_5 , благодаря ее высокой обратимой водородной емкости (до 1,5 мас.%), приемлемому рабочему давлению (2 атм при 25 °C) и стабильному температурному диапазону эксплуатации [13–15].

Однако эксплуатация LaNi_5 сопровождается рядом ограничений: деградацией сорбционной емкости при многократном циклировании, образованием поверхностных оксидов, ухудшением теплопередачи и повышенной чувствительностью к загрязнению газовой среды [16–18]. Кроме того, термодинамические параметры гидрирования, такие как энтальпия образования гидроксида и равновесное давление, требуют дополнительной коррекции для повышения эффективности материала [19].

Одним из перспективных путей улучшения характеристик LaNi_5 является частичное замещение атомов никеля алюминием. Исследования последних лет показывают, что легирование алюминием ($x=0,1\text{--}0,5$ в $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$) приводит к снижению равновесного давления десорбции [20–22]. В работе [21] авторы показали, что введение 0,3 ат.% Al снижает гистерезис и ускоряет кинетику первого гидрирования, а авторы в работе [22] отметили улучшение микроструктурной стабильности. Исследования в работе [23]

подтвердили положительное влияние алюминия на активацию материала при низких давлениях.

Тем не менее оптимальное содержание алюминия и режимы синтеза (температура и давление спекания, скорость охлаждения, параметры микроструктуры) остаются недостаточно изученными [24]. Для их обоснования требуется комплексный подход, включающий экспериментальные исследования и термодинамическое моделирование.

Методы CALPHAD позволяют прогнозировать фазовый состав системы La-Ni-Al при различных технологических параметрах, выявлять термодинамически стабильные фазы и минимизировать образование нежелательных соединений [25–28].

Целью настоящего исследования является термодинамическое моделирование системы La-Ni-Al с последующей оптимизацией режимов синтеза интерметаллидов типа LaNi₅, легированных алюминием, для создания металлгидридных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками для хранения водорода.

Научная новизна работы заключается в комплексном применении CALPHAD-моделирования и анализа фазовых превращений в системе La-Ni-Al для целенаправленной оптимизации состава и технологических режимов спекания, что позволяет прогнозировать и управлять свойствами материала еще на этапе проектирования.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данном исследовании использовалось термодинамическое моделирование системы La-Ni-Al с помощью программного обеспечения Thermo-Calc 2025a для расчета фазовых равновесий, термодинамических функций и диаграмм состояния. Расчеты проводились в рамках CALPHAD-подхода, основанного на минимизации полной энергии Гиббса многокомпонентной системы:

$$G^{tot} = \sum_i x_i G_i^0 + RT \sum_i x_i \ln x_i + G^{excess}, \quad (1)$$

где x_i – мольная доля компонента i ; G_i^0 – стандартная молярная энергия Гиббса; $RT \sum_i x_i \ln x_i$ – идеальный вклад смешения; G^{excess} – избыточная энергия, учитывающая взаимодействия между компонентами.

Для каждой фазы использовалась подрешеточная модель, описывающая распределение атомов La, Ni и Al в кристаллической решетке. Минимизация энергии Гиббса позволяет определить стабильный фазовый состав при заданных температуре (T), давлении (P) и общем составе системы.

Температурные зависимости фазовых долей ($\varphi_i(T)$) по формуле:

$$\varphi_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}, \quad (2)$$

где n_i – количество вещества i -й фазы.

Для анализа начала и конца плавления в сплавах используется критерий равновесного состояния фаз, получаемый из условия минимизации Гиббса:

$$\sum \mu_i^{жидк.} = \sum \mu_i^{тверд.}, \quad (3)$$

где химический потенциал каждой фазы:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G^{tot}}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}. \quad (4)$$

По этим условиям Thermo-Calc рассчитывает линию ликвидус (начало плавления) и линию солидус (окончание плавления) при изменении содержания Al. При расчете фазового состава определяется доля каждой фазы по формуле:

$$\varphi_i(T) = \frac{n_i(T)}{\sum_j n_j(T)}, \quad (5)$$

где $n_i(T)$ – количество вещества i -й фазы при температуре T . Это позволяет построить кривые фазовых превращений при спекании.

При моделировании неравновесного затвердевания использовалось уравнение Шайля:

$$C_L = C_0 (1 - f_s)^{k-1}, \quad C_S = k C_L, \quad (6)$$

где C_L – концентрация элемента в жидкой фазе; C_S – концентрация элемента в твердой фазе; C_0 – начальная концентрация; f_s – доля затвердевшей фазы; k – коэффициент распределения (partition coefficient).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Расчет равновесного состояния с использованием функции Гиббса

Для оценки влияния алюминия на фазовый состав и стабильность системы La-Ni-Al были построены равновесные диаграммы состояния. Расчеты выполнены в диапазоне температур от 300 до 1500 К [29–31], что позволяет охватить как режимы спекания, так и возможные эксплуатационные условия материала. В упомянутых ранее работах рассматривались аналогичные температурные области, однако фазовые границы не были детально определены, а выводы основывались преимущественно на экспериментальных данных. Особое внимание на термодинамической диаграмме рисунка 1 уделено области, соответствующей составам, близким к стехиометрии LaNi₅, где формируются целевые водородоаккумулирующие фазы: Al + LaNi₅, ОЦК_B2-типа фазы [32].

В нижней части диаграммы, где содержание алюминия минимально, отчетливо выделяется область двухфазного равновесия Al + LaNi₅, что соответствует составам, близким к стехиометрии LaNi₅. Эта зона является первой целевой, так как именно здесь формируется фаза LaNi₅ с минимальным количеством сопутствующих фаз.

С увеличением доли алюминия (до 5–10 мас.% Al) фазовое поле LaNi₅ постепенно сужается, а в

равновесии начинают появляться ОЦК В2-типа фазы и интерметаллиды Laves-типа (C15_Laves). При содержании алюминия является второй целевой зоной около 15–20 мас.% формируется тройное равновесие ОЦК В2 + LaNi_5 + L12 ГЦК, что свидетельствует о перераспределении Ni и La в сторону более стабильных соединений с участием алюминия.

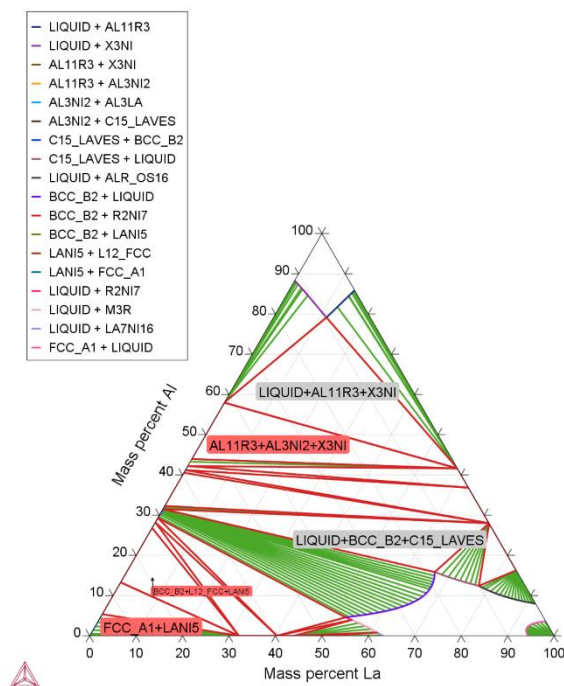


Рисунок 1. Термодинамическая диаграмма фазового равновесия системы La-Ni-Al

В центральной части диаграммы (30–50 мас.% Al) появляются многокомпонентные области, содержащие жидкую фазу (LIQUID), соединения типа $\text{Al}_{11}\text{Ni}_3$, Al_3Ni_2 и сложные никелидные фазы La_3Ni , AlNi_3 , $(\text{Al},\text{La})_3\text{Ni}$. Эти зоны указывают на то, что при избыточном алюминии стабильность решетки LaNi_5 резко снижается, и формируются новые алюминиевые интерметаллиды.

Таким образом, из анализа фазовой диаграммы видно, что допустимое количество алюминия, при котором сохраняется стабильность LaNi_5 -подобной фазы, ограничено узким диапазоном (от 5 до 20 мас.% Al). При большем легировании начинается образование вторичных фаз, которые могут ухудшить водородоаккумулирующие свойства [33].

Таблица 2. Равновесный фазовый состав и термодинамические параметры системы La-Ni-Al при 1000 K в зависимости от содержания Al

Al, мас.%	Основные стабильные фазы	Доля фаз, об. %	Энергия Гиббса, Дж	Энтальпия, Дж	Ключевые особенности
5	LaNi_5 (58%), L12_ГЦК (37%), ГЦК_A1 (4%)	58 / 37 / 4	-75 945	-13 229	целевая фаза LaNi_5 преобладает, структура стабильна
10	LaNi_5 (53%), ОЦК В2 (42%), L12_ГЦК (5%)	53 / 42 / 5	-84 920	-23 650	появляется Ni-Al (ОЦК В2), но LaNi_5 сохраняется
15	ОЦК В2 (62%), La_2Ni_7 (38%)	62 / 38	-92 274	-32 295	LaNi_5 исчезает, формируются Ni-Al и La_2Ni_7
20	ОЦК В2 (68%), LIQUID (32%)	68 / 32	-98 514	-36 346	появляется жидкая фаза, разрушение фазового поля LaNi_5

2. Термодинамическое моделирование равновесия для отдельных стехиометрических диапазонов

Для уточнения влияния алюминия на фазовый состав вблизи технологически значимых температур был проведен расчет равновесий в диапазоне 750–950 °C, который соответствует рекомендуемым режимам спекания системы La-Ni-Al . Такой температурный интервал выбран с учетом того, что при более низких температурах кинетика диффузии, как видно из рисунка 1 становится ограничивающей, а при превышении 950 °C возрастает риск появления жидкой фазы и образования нежелательных соединений.

Для каждого рассчитанного нами состава 5, 10, 15 и 20 мас.% Al, указанных в таблице 1, были построены температурные сечения фазовых диаграмм, отражающие стабильность целевой фазы LaNi_5 и возможное формирование дополнительных интерметаллидных фаз (ОЦК В2, C15_Laves , L12_ГЦК).

Таблица 1. Доля содержания каждого элемента в системе La-Ni-Al

Содержание, мас. %			Описание состояния системы
La	Ni	Al	
19,2	75,8	5,0	минимальное легирование, ожидается сохранение LaNi_5 -подобной фазы
19,2	70,8	10,0	начало сужения области стабильности LaNi_5
19,2	65,8	15,0	появление ОЦК В2 и Laves фаз
19,2	60,8	20,0	образование многокомпонентных алюминиевых интерметаллидов

Далее для анализа термодинамических характеристик системы La-Ni-Al при различных концентрациях алюминия были выполнены расчеты с использованием модуля Equilibrium Calculator в программном комплексе Thermo-Calc. В каждом случае задавался общий состав системы (согласно таблице 1) по формулам (2)–(5), количество вещества 1 моль и фиксированная температура в выбранном диапазоне (750–950 °C). В таблице ниже представлены результаты термодинамических расчетов системы La-Ni-Al при содержании алюминия от 5 до 20 мас.% и температуре 1000 K (≈ 727 °C).

Проведенные расчеты показали, что при легировании алюминием до 5–10 мас.% в системе La-Ni-Al сохраняется стабильность целевой фазы LaNi_5 , которая составляет более половины фазового объема (58% при 5 мас.% Al и 53% при 10 мас.% Al).

Это согласуется с данными [13], где отмечено, что малое количество алюминия способствует частичному замещению никеля без разрушения гексагональной структуры интерметаллида и лишь незначительно изменяет водородоаккумулирующие свойства.

При дальнейшем увеличении содержания алюминия до 15 мас.% происходит исчезновение фазы LaNi_5 и образование новых равновесных соединений Ni-Al интерметаллида ОЦК_B2 (62%) и редкоземельного интерметаллида La_2Ni_7 (38%). Аналогичные тенденции наблюдались в работах [34, 35], где показано, что чрезмерное замещение никеля алюминием снижает стабильность LaNi_5 , увеличивает долю фаз Laves-типа и ухудшает водородопоглощение.

При 20 мас.% Al структура полностью разрушается – появляется жидкая фаза (32%), что указывает на потерю стабильности интерметаллида и переход системы в область Ni-Al расплавов. Подобные выводы делали [36], где отмечено, что критический предел легирования алюминием для сохранения гидридообразующих свойств не превышает 10 мас.%.

Дополнительно анализ термодинамических параметров (энергии Гиббса и энтальпии) показывает, что с ростом содержания алюминия система становится термодинамически более стабильной, однако эта стабильность связана с образованием фаз, не обладающих требуемыми водородоаккумулирующими характеристиками. Таким образом, оптимальный диапазон легирования алюминием ограничен 5–10 мас.%, при котором достигается баланс между повышением термической стабильности и сохранением фазового поля LaNi_5 . Для наглядного представления полученные данные по фазовому составу при различном содержании алюминия отражены на диаграмме зависимости фазового состава от легирования на рисунке 2, где показана эволюция фаз LaNi_5 , ОЦК_B2 и вторичных соединений.

Таким образом, достигнув порога в 10 мас.% Al, система La-Ni-Al начинает претерпевать качественные фазовые перестройки. Это связано с тем, что алюминий, имеющий меньший атомный радиус и более высокую химическую активность к никелю, вытесняет никель из гексагональной решетки LaNi_5 , нарушая ее упорядоченность и приводя к зарождению фаз с иной симметрией – в первую очередь ОЦК_B2 и соединений Laves-типа [37].

Кроме того, увеличение доли алюминия изменяет термодинамическую кривую Гиббса, смещая энергетический минимум в область Ni-Al фаз. В результате энергетически выгоднее формировать алюминиды никеля, а не редкоземельные интерметаллиды типа LaNi_5 . Важно отметить, что подобное разрушение фазового поля наблюдается и в ряде других редкоземельных систем (например, La-Ni-Si , La-Ni-Fe), где превышение оптимальной концентрации легирующего элемента приводит к потере гидридообразующей способности [38]. В нашем случае превышение 10 мас.% Al является критическим, так как алюминий не только изменяет электронную концентрацию решетки, но и существенно снижает содержание никеля, необходимого для стабилизации структуры типа CaCu_5 .

С учетом выявленного критического предела легирования алюминием, особое значение приобретает температурный режим спекания, поскольку именно он определяет, какие фазы будут стабилизированы при охлаждении. Диапазон 750–950 °C (1023–1223 K) является наиболее технологически значимым: с одной стороны, он достаточно высок для активного диффузионного перераспределения атомов, но с другой – ниже области интенсивного плавления, что позволяет формировать более однородную микроструктуру без образования избытка жидкой фазы.

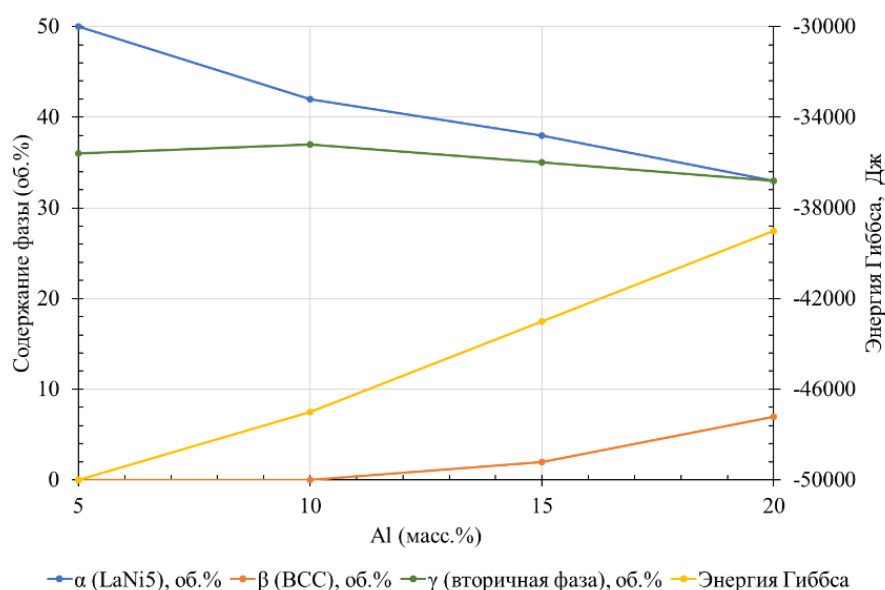


Рисунок 2. Диаграмма изменения фаз LaNi_5 , B2 и вторичных фаз в зависимости от содержания Al

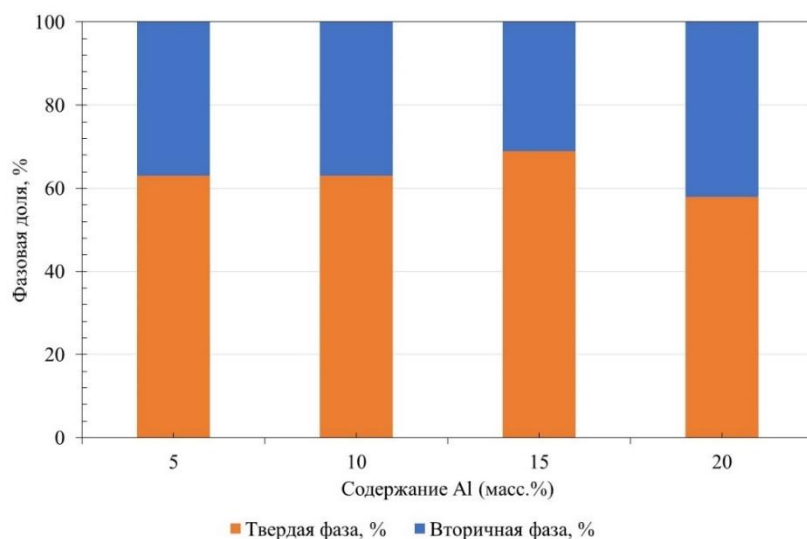


Рисунок 3. Диаграмма распределения фаз при затвердевании сплавов $\text{LaNi}_5\text{-Al}$ по модели Шайле

В этом температурном интервале возможен переход через двухфазные области диаграммы, где сосуществуют целевая фаза LaNi_5 и вторичные соединения (ОЦК_B2, Laves). При медленном охлаждении сплава из области высоких температур фазовое равновесие стремится к термодинамически стабильному состоянию, что ведет к постепенному вытеснению LaNi_5 алюминидными фазами. Напротив, при ускоренном охлаждении (квазиквазиравновесные условия) сохраняется метастабильная структура, более богатая LaNi_5 .

Такой эффект был отмечен в экспериментальных исследованиях [39], где показано, что режим спекания и скорость охлаждения напрямую влияют на долю LaNi_5 и кинетику гидридообразования. Наши расчеты позволяют уточнить эти зависимости: при содержании до 10 мас.% Al возможно сохранение целевого фазового поля даже при равновесном охлаждении, тогда как при 15–20 мас.% Al система неизбежно входит в область затвердевания с жидкой фазой, что приводит к полной перестройке микроструктуры.

3. Расчет распределения фаз при затвердевании по приближенной модели Шайле

Для количественного анализа процесса затвердевания в выбранном температурном диапазоне было применено правило рычага Шайле и рассчитана доля жидкой и твердой фаз по формуле (6) в зависимости от температуры и содержания алюминия. Изменение твердой и вторичной фазы при легировании алюминием изображены на диаграмме рисунка 3.

Понимание физики затвердевания по правилу Шайле позволяет интерпретировать поведение системы La-Ni-Al при различном содержании алюминия. В двухфазной области диаграммы фазового равновесия кристаллизация происходит с постепенным изменением состава остаточной фазы, по мере роста доли вторичной фазы ОЦК_B2 алюминий концентрируется в оставшемся расплаве, тогда как LaNi_5

сохраняет практически постоянный состав [40]. Это объясняет плавное уменьшение доли целевой фазы при увеличении общего содержания алюминия. При превышении критического порога (10 мас.%) объем вторичной фазы возрастает настолько, что термодинамически выгоднее полностью вытеснить LaNi_5 , формируя алюминидные соединения с более низкой энергией Гиббса.

На диаграмме это отражается изменением наклона кривых фазового равновесия и появлением областей, где фазовый переход сопровождается выделением жидкой фазы. Таким образом, модель затвердевания по Шайле наглядно описывает, почему даже небольшое изменение состава способно вызвать резкую перестройку фазового поля и деградацию гидридообразующих свойств [41], что согласуется с термодинамическим расчетом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного термодинамического моделирования системы La-Ni-Al методом CALPHAD установлено, что оптимальный диапазон содержания алюминия составляет 5–10 мас.%, при котором сохраняется фазовое поле LaNi_5 в объеме ~53–62%, а образование вторичных интерметаллидов ограничено не более чем 35–40%. При дальнейшем увеличении концентрации Al до 15–20 мас.% происходит разрушение структуры типа CaCu_5 : доля целевой фазы снижается до нуля, формируются алюминидные соединения ОЦК_B2 в объеме 62–68%, а также редкоземельные интерметаллиды La_2Ni_7 (~32%). При 20 мас.% Al появляется жидкая фаза в количестве до 43%, что свидетельствует о переходе системы в область расплава и полной деградации исходного фазового поля.

Расчеты энергии Гиббса показали ее снижение с –75945 Дж при 5 мас.% Al до –98514 Дж при 20 мас.% Al, что отражает возрастание термодинамической стабильности системы за счет образования

алюминидов никеля. Однако эта устойчивость достигается ценой потери гидридообразующих свойств, так как фазы OЦК_B2 и La_2Ni_7 обладают низкой водородной емкостью и плохой циклической стабильностью. Анализ затвердевания по правилу Шайле подтвердил, что при содержании алюминия свыше 10 мас.% происходит перераспределение Al в жидкой фазе, увеличивая объем вторичных соединений и препятствуя формированию однородной микроструктуры.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан в рамках программно-целевого финансирования проекта BR21882200 «Разработка и исследование инновационных технологий, материалов и устройств для производства, хранения водорода и генерации электроэнергии».

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Умирзаков С. А., Баймуратов А. С. Перспективы развития водородной энергетики в Республике Казахстан // Вестник НИЯУ МИФИ. Казахстанское издание. – 2021. – № 3(11). – С. 57–63. [Umirzakov S. A., Baymuratov A. S. Perspektivy razvitiya vodorodnoy energetiki v Respublike Kazakhstan // Vestnik NIYaU MIFI. Kazakhstanskoe izdanie. – 2021. – No. 3(11). – P. 57–63. (In Russ.)]
2. Сарсембаев А. Е., Мукашева А. К. Развитие возобновляемых источников энергии как приоритетное направление энергетической политики Казахстана // Известия КазННТУ. Серия энергетика и энергосбережение. – 2022. – № 1(25). – С. 29–35. [Sarsembaev A. E., Mukasheva A. K. Razvitiye vobnovlyayemykh istochnikov energii kak prioritetnoye napravleniye energeticheskoy politiki Kazakhstana // Izvestiya KazNITU. Seriya energetika i energosberezhenie. – 2022. – No. 1(25). – P. 29–35. (In Russ.)]
3. Бухарбаев А. Ж., Исаков Н. Б. Потенциал водородной энергетики в Республике Казахстан: экологические и экономические аспекты // Известия НАН РК. Серия энергетика. – 2022. – № 4. – С. 35–42. [Bukharbaev A. Zh., Isakov N. B. Potentsial vodorodnoy energetiki v Respublike Kazakhstan: ekologicheskie i ekonomicheskie aspekty // Izvestiya NAN RK. Seriya energetika. – 2022. – No. 4. – P. 35–42. (In Russ.)]
4. International Renewable Energy Agency (IRENA). Hydrogen: A Renewable Energy Perspective. – Abu Dhabi: IRENA, 2019. – 52 p.
5. Жантасов М. Ж., Абдрахманов К. А. Энергетическая стратегия Республики Казахстан: переход к «зеленой» экономике // Вестник КазНТУ им. К. И. Сатпаева. – 2021. – № 2(148). – С. 45–52. [Zhantassov M. Zh., Abdrakhmanov K. A. Energeticheskaya strategiya Respubliki Kazakhstan: perekhod k “zelenoy” ekonomike // Vestnik KazNTU im. K. I. Satpaeva. – 2021. – No. 2(148). – P. 45–52. (In Russ.)]
6. Тулегенов Б. Т., Ашимов А. С. Развитие альтернативной энергетики в Республике Казахстан // Известия НАН РК. Серия энергетика. – 2020. – № 3. – С. 21–28. [Tulegenov B. T., Ashimov A. S. Razvitiye al'ternativnoy energetiki v Respublike Kazakhstan // Izvestiya NAN RK. Seriya energetika. – 2020. – No. 3. – P. 21–28. (In Russ.)]
7. Калдыгулова Г. К., Абдуллина А. М. Потенциал возобновляемых источников энергии в Казахстане и пути его реализации // Энергетика Казахстана. – 2019. – № 4. – С. 14–20. [Kaldygulova G. K., Abdullina A. M. Potentsial vobnovlyayemykh istochnikov energii v Kazakhstane i puti ego realizatsii // Energetika Kazakhstana. – 2019. – No. 4. – P. 14–20. (In Russ.)]
8. Айтмуратов Е. М., Ахметов Б. М. Анализ энергетического баланса Казахстана в условиях модернизации топливно-энергетического комплекса // Вестник Карагандинского университета. Серия: Техническая физика. – 2022. – № 1(105). – С. 33–40. [Aytmuratov E. M., Akhmetov B. M. Analiz energeticheskogo balansa Kazakhstana v usloviyakh modernizatsii toplivno-energeticheskogo kompleksa // Vestnik Karagandinskogo universiteta. Seriya: Tekhnicheskaya fizika. – 2022. – No. 1(105). – P. 33–40. (In Russ.)]
9. Министерство энергетики Республики Казахстан. Национальный доклад о состоянии и перспективах развития энергетики в РК. – Астана: МЭ РК, 2023. – 84 с. [Ministerstvo energetiki Respubliki Kazakhstan. Natsional'nyy doklad o sostoyanii i perspektivakh razvitiya energetiki v RK. – Astana: ME RK, 2023. – 84 p.]
10. Baklanov, V., Zhanbolatova, G., Skakov, M., Miniyaazov, A., Sokolov, I., Tulenbergenov, T., Kozhakhmetov, Y., Bukina, O., & Orazgaliev, N. Study of the temperature dependence of a carburized layer formation on the tungsten surface under plasma irradiation // Materials Research Express. – 2022. – Vol. 9(1), 016403. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac4626>
11. Mukhamedova N. M. et al. Evolution of Phase Transformations in the Mg-Ni-Ce System After Mechanical Synthesis and Spark Plasma Sintering // Materials. – 2025. – Vol. 18. – No. 9. – P. 2131. <https://doi.org/10.3390/ma18092131>
12. Skakov, M., Kozhakhmetov, Y., Mukhamedova, N., Miniyaazov, A., Sokolov, I., Urkunbay, A., Zhanbolatova, G., Tulenbergenov, T. Effect of a High-Temperature Treatment on Structural-Phase State and Mechanical Properties of IMC of the Ti-25Al-25Nb at.% System // Materials. – 2022. – Vol. 15. – No. 16. – P. 5560. <https://doi.org/10.3390/ma15165560>
13. Todorova S., Abrashev B., Rangelova V., Vassileva E., Spassov T. Effect of low Al content on the electrode performance of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ hydrogen storage alloys // J. Chem. Technol. Metallurgy. – 2023. – Vol. 58. – No. 1. – P. 200–207.
14. Briki C., et al. Experimental investigation of microstructures and hydrogen properties in Al substituted LaNi_5 alloys // Int. J. Hydrogen Energy. – 2023.
15. Liu Y., et al. Optimization of LaNi_5 hydrogen storage properties by mechanical alloying and Al substitution // Int. J. Hydrogen Energy. – 2024. – Vol. 53. – P. 394–402.
16. Sleiman S., et al. Mechanism of hydrogen absorption by LaNi_5 // Materials Today Energy. – 2024. – Vol. 5. – Art. 021.
17. Sato T., et al. Hydrogen absorption reactions of LaNi_5 under various pressures // Molecules. – 2023. – Vol. 28(3). – Art. 1256.
18. Liao X., et al. CALPHAD analysis of La-Ni-Al system and Al solubility in LaNi_5 // Materials Sci. – 2020.

19. Palumbo M., Dematteis E., Fenocchio L., Cacciamani G., Baricco M. Advances in CALPHAD methodology for modeling hydrides: a comprehensive review // CALPHAD. – 2024.
20. Hannappel P., et al. Predicting hydrogen-storage properties of multicomponent metal hydrides: modeling of pressure capacity hysteresis and slope // Comput. Mater. Sci. – 2025.
21. Hannappel P., et al. Advanced thermodynamic modeling of metal hydrides within CALPHAD framework // CALPHAD. – 2025.
22. Nemukula E., Mtshali C. B., Nemangwele F. Metal hydrides for sustainable hydrogen storage: a review // Int. J. Energy Res. – 2025. – Art. 6300225.
23. Yartys V. A., et al. Effects of Al partial substitution for Ni on properties of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ alloys // Int. J. Hydrogen Energy. – 2020.
24. Liu C., et al. Effect of Al and Mn substitution on hydrogen activation and surface stability of LaNi_5 // Int. J. Hydrogen Energy. – 2024.
25. Singh A., Maiya M. P., Murthy S. S. Heat exchanger design in solid state hydrogen storage devices ($\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ etc.) // Int. J. Hydrogen Energy. – 2019.
26. Todorova S., Abrashev B. Influence of very low Al substitution ($x < 0.1$) on hydrogen capacity and cycling life of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ electrodes // J. Chem. Technol. Metall. – 2023. – Vol. 58. – No. 1. – P. 200–207.
27. Liao X., Wang X., et al. Effects of Al partial substitution for Ni on structure and volume expansion of LaNi_5 alloys // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2020. – Vol. 30, S1. – P. S967–S971.
28. Kunselman C., Bocklund B., Otis R., Arroyave R. Analytical gradient based optimization of CALPHAD model parameters // arXiv. – 2025.
29. Zhang D., Prasad A., Birmingham M. J., et al. Grain refinement in LaNi_5 -based alloys via additive manufacturing and Al doping // Acta Materialia. – 2020.
30. Dematteis E., Palumbo M., et al. CALPHAD modeling of metal hydrogen systems: a review // CALPHAD. – 2014.
31. Delsante S., Parodi N., Novakovic R., Borzone G. Phase relations of the Sm–Ni–Al ternary system at 800 °C // J. Phase Equilib. Diffus. – 2024.
32. Sleiman, S.; Shahgaldi, S.; Huot, J. Investigation of the First Hydrogenation of LaNi_5 // Reactions. – 2024. – Vol. 5. – P. 419–428. <https://doi.org/10.3390/reactions5030021>
33. Chen B., Chen Y., Ren H., Hu R., Zhang J. Effect of Al substitution on the microstructure and hydrogen storage properties of LaNi_5 -based alloys // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46, Issue 62. – P. 31786–31796. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.171>
34. Liu Y., Chabane D., El-Kedim O., Bouzabata B., Liu Z., Zhang X., Liu X. Optimization of LaNi_5 hydrogen storage properties by the combination of mechanical alloying and element substitution // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – Vol. 53. – P. 394–402. – <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.12.038>
35. Cao D.L., Yang X.G., Zhu Y.J., Zhang M. Effects of Al partial substitution for Ni on properties of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ // Transactions of Nonferrous Metals Society of China.
36. Ye R., Wang J., Liu S., Zhang J. Effects of Al and Mn substitution on the hydrogen storage performance of LaNi_5 alloys // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46, Issue 4. – P. 3767–3777. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.099>
37. Available at: <https://materialsproject.org> (accessed: July 28, 2025)
38. Xie, L., Cheng, N., Yang, X., Lin, W., Xie, L., Li, X., Zheng, J. Pd-modified LaNi_5 nanoparticles for efficient hydrogen storage in a carbazole type liquid organic hydrogen carrier. – 2022.
39. Patel R., Patel K., Upadhyay R.V., Mehta R.V. Effect of cooling rate on structural and hydrogen storage properties of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ intermetallics // Materials Today: Proceedings. – 2019. – Vol. 18. – P. 5374–5379. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S223878541930465X>
40. Faghihi D., Ziaei-Rad S., Shodja H.M. A coupled thermoelastic–plastic damage model for ductile failure // Computational Mechanics. – 2015. – Vol. 56, No. 4. – P. 613–632. <https://doi.org/10.1007/s00466-015-1243-1>
41. Zhou W., Zhang Y., Wang D., Sun Q., Li W., Chen Y. Hydrogen storage performances and mechanisms of LaNi_5 alloy with hollow structure // Journal of Materials Science & Technology. – 2023. – Vol. 142. – P. 125–134. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.03.038>

СУТЕК САҚТАУ ЖҮЙЕЛЕРІНЕ АРНАЛҒАН $\text{LaNi}_5\text{-Al}$ ЖҮЙЕСІН
ТЕРМОДИНАМИЯЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ АРҚЫЛЫ ОҢТАМАЛАНДЫРУ

А. Ж. Миниязов^{1,2}, М. К. Сқақов¹, Н. М. Мұхамедова^{2*}, Ж. Н. Оспанова², Б. Е. Бекмағамбетова²

¹ «Қазақстан Республикасының Ұлттық ядролық орталығы» РМК, Курчатов, Қазақстан

² «Сутегі энергетикасындағы технологиялық құзыреттілік орталығы» ҚР ҰЯО РМК АЭИ филиалы,
Курчатов, Қазақстан

* Байланыс үшін E-mail: bakayeva@nnc.kz

Бұл жұмыста Thermo-Calc бағдарламалық қамтамасын қолдану арқылы La-Ni-Al жүйесіндегі фазалық тепе-теңдікті термодинамикалық модельдеу нәтижелері ұсынылған. Зерттеу мақсаты - алюминиймен легирленген материалдардың құрамын және синтерлеу режимдерін оңтайландыру арқылы CaCu_5 құрылымын сақтау және тұрақты гидридтік қасиеттерге қол жеткізу. Температурасы 750–950 °C аралығында болатын жағдайда, алюминийдің массалық үлесі 5–20% болған кездегі фазалық диаграмма қималары салынды және Гиббс энергиясы мен энтальпиясы секілді термодинамикалық параметрлер есептелді. Нәтижелер көрсеткендей, егер алюминийдің мөлшері 5–10 масс.% аралығында болса, LaNi_5 фазалық аймағы сақталады және екінші реттік фазалар өте аз түзіледі. Ал 15–20 масс.% деңгейінде болса, NiAl (ОЦК_B2) интерметалликтері мен La_2Ni_7 сияқты сирек жер элементтері қосылыстары түзіледі және сұйық фаза пайда болады. Шайле ережесі бойынша жүргізілген есептеулер көрсеткендей, алюминийдің 10 масс.% шегінен асқан кезде ол сұйық фазаға ауысады, бұл бастапқы құрылымның бұзылуына және материалдың сутегімен жұмыс істеу қасиеттерінің нашарлауына алып келеді. Алынған нәтижелер жаңа буынға арналған металлгидридті сутегі сақтау жүйелерін жасау үшін тиімді синтез және легирлеу жағдайларын анықтауға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: сутегі сақтау материалдары, термодинамикалық модельдеу, LaNi_5 , алюминиймен легирлеу, ОЦК_B2 фазалары, CALPHAD әдісі, Thermo-Calc.

OPTIMIZATION OF SINTERING CONDITIONS OF $\text{LaNi}_5\text{-Al}$ SYSTEM
FOR HYDROGEN STORAGE SYSTEMS BY THERMODYNAMIC MODELLING

A. Zh. Miniyazov^{1,2}, M. K. Skakov¹, N. M. Mukhamedova^{2*}, Zh. N. Ospanova², B. E. Bekmagambetova²

¹ RSE “National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan”, Kurchatov, Kazakhstan

² “Center for Technological Competence in Hydrogen Energy” branch IAE RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

* E-mail for contacts: bakayeva@nnc.kz

This work presents the results of phase equilibrium modeling in the La-Ni-Al system using the Thermo-Calc software. The aim of the calculations was to optimize the composition and sintering parameters of aluminum-alloyed materials to preserve the CaCu_5 -type structure and ensure stable hydride-forming properties. Phase diagram sections were constructed for temperatures of 750–950 °C at aluminum concentrations ranging from 5 to 20 wt.%, and corresponding thermodynamic parameters such as Gibbs free energy and enthalpy were calculated. The results showed that at 5–10 wt.% Al, the LaNi_5 phase field is preserved with a minimal amount of secondary phases, while at 15–20 wt.% Al, the formation of NiAl (BCC_B2) intermetallics and rare-earth compounds such as La_2Ni_7 occurs, along with the appearance of a liquid phase. The Scheil solidification calculation revealed that when the critical aluminum threshold of 10 wt.% is exceeded, aluminum redistributes into the liquid phase, leading to the breakdown of the original structure and degradation of the material's hydrogen storage properties. The obtained data enable the determination of optimal synthesis and alloying conditions for developing efficient next-generation metal hydride hydrogen storage systems.

Keywords: hydrogen storage materials, thermodynamic modeling, LaNi_5 , aluminum alloying, BCC_B2 phases, CALPHAD method, Thermo-Calc.