

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ВОДОРОДО– СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННОГО ВАНАДИЕМ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СПЛАВА $Ti_{0,475}Zr_{0,3}Mn_{0,225}$

В. Г. ИВАНЧЕНКО, В. А. ДЕХТЯРЕНКО, Т. В. ПРЯДКО,  
Д. Г. САВВАКИН, И. К. ЕВЛАШ

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, Киев*

Методом Сиверта исследованы сорбционные свойства и кинетические параметры процессов гидрирования и дегидрирования отожженных эвтектических сплавов системы Ti–Zr–Mn–V. Установлено, что независимо от структуры и химического состава исходных литых сплавов термическая обработка приводит к коагуляции структурных составляющих эвтектики и образованию крупных фазовых агрегатов. Выявлено, что, увеличивая реакционную поверхность для диссоциации молекул водорода, можно повысить сорбционную емкость как каждой из фаз, так и сплавов в целом при комнатной температуре и невысоком давлении (0,6 МПа). При этом твердый раствор на основе титана абсорбирует водород с такой же кинетикой, как и сорбирует водород интерметаллид, и при комнатной температуре достигает высокой водородной емкости.

**Ключевые слова:** *гетерофазные сплавы, химический и фазовый состав, гидрирование, дегидрирование, продукты гидрирования, сорбционная емкость.*

В настоящее время к основным причинам, определяющим необходимость скорейшего перехода к альтернативной энергетике, в частности, к экологической, экономической, социальной, добавляются и политические. Страна, которая освоит альтернативную энергетику, способна претендовать на свой путь развития и фактически быть независимой от цены на энергетические ресурсы. Не последнее место в перечне альтернативных источников занимает водородная энергетика. Решение проблем, связанных с хранением и транспортировкой водорода, позволит в полной мере развивать эту отрасль [1]. Обычные методы хранения, разработанные для жидкого и газообразного водорода, неприемлемы по целому ряду причин: высокое давление, значительная масса и объем контейнеров в расчете на единицу массы водорода; большие затраты энергии на сжижение [2, 3]. Поэтому перспективными являются твердые соединения – металлические гидриды. Этот класс материалов отличается тем, что объем поглощенного ими водорода на несколько порядков превышает объем исходного сплава. Однако к ним выдвигают ряд требований, в частности, обратимость процессов поглощения и выделения, высокие сорбционная емкость и скорость реакции с водородом.

Твердые растворы на основе Ti с ОЦК-структурой имеют значительную водородную емкость, даже по сравнению с широко применяемым интерметаллическим соединением  $LaNi_5$ . Тем не менее, они никогда не были коммерческими из-за необходимости предварительной термоактивации, низкой скорости гидрирования и значительного рабочего интервала температур [4, 5]. Исследуя процессы гидрирования твердых растворов, определили [6], что лучшие кинетические и сорбционные параметры присущи сплаву  $TiV_{0,9}Mn_{1,1}$ , в составе которого, кроме

ОЦК фазы, присутствует фаза Лавеса (C14). При этом поведение твердого раствора при гидрировании такое же, как и сосуществующей с ним фазы Лавеса.

Авторы работ [7, 8], изучая процессы гидрирования интерметаллидов, установили, что лучшие кинетические и сорбционные параметры присущи сплавам, в которых с фазой Лавеса сосуществовал ОЦК твердый раствор, характеризующийся стабильностью образованных гидридов и кинетикой реакции, практически идентичной интерметаллидам. Они предложили новую концепцию создания сплавов с высокой водородной емкостью – “Laves phase-related BCC solid solution”.

В наших предыдущих исследованиях было доказано, что при использовании в качестве аккумуляторов водорода эвтектических сплавов на основе системы Ti–Zr–Mn, состоящих из ОЦК твердого раствора  $\beta$ -(Ti, Zr, Mn) с высокой водородной емкостью и фазы Лавеса (Ti, Zr)Mn<sub>2-x</sub> с приемлемыми для эксплуатации рабочими температурами и легкостью активации поверхности, существенно увеличивается сорбционная емкость и улучшаются кинетические и термодинамические параметры процессов гидрирования и дегидрирования благодаря совместности преимуществ каждой из фаз [9–11]. При этом сорбционная емкость как  $\beta$ -твердого раствора, так и фазы Лавеса (Ti, Zr)Mn<sub>2-x</sub> в составе эвтектики больше, нежели при их индивидуальном гидрировании в этих же условиях. Изучая наводороживание эвтектического сплава Ti<sub>0,475</sub>Zr<sub>0,3</sub>Mn<sub>0,225</sub>, обнаружили, что при давлении водорода 0,5 МПа без предварительной термообработки при комнатной температуре можно получить гидрид с максимальной емкостью 2,62 mass.% (62,6 at.%) [9].

Сорбционные свойства эвтектических сплавов также удается улучшить легированием как фазы Лавеса, так и ОЦК твердого раствора ( $\beta$ -фазы). Установлено [12, 13], что в системе Ti–V можно получить гидриды с повышенной сорбционной емкостью, а по данным работ [14–16], легирование ванадием улучшает сорбционные свойства интерметаллидов системы Ti–Zr–Mn. Учитывая, что ванадий является  $\beta$ -стабилизатором для титановых сплавов, а с цирконием образует фазу Лавеса типа АВ<sub>2</sub>, при частичной замене компонентов эвтектического сплава на основе системы Ti–Zr–Mn предполагали его распределение между составляющими эвтектики, а в интерметаллидах – замещение как компонента А, так и В.

Однако при исследовании сорбционных свойств четырехкомпонентных литых эвтектических сплавов Ti–Zr–Mn–V возможность их гидрирования при комнатной температуре и давлении водорода ~0,6 МПа, как для исходной эвтектики Ti<sub>47,5</sub>Zr<sub>30</sub>Mn<sub>22,5</sub>, не подтвердилась. Очевидно, для инициации активного поглощения водорода при комнатной температуре необходима некая критическая объемная доля интерметаллида на поверхности образца, а при нарушении соотношения долей фаз вследствие легирования ванадием гидрирование при данных параметрах оказалось невозможным.

Исследованием влияния ванадия на структуру и фазовый состав эвтектического сплава установили, что при отжиге происходит коагуляция эвтектики со значительным укрупнением зерен фазовых составляющих [17]. Поэтому оптимизация параметров предварительной термической обработки этих сплавов перспективна для увеличения сорбционной емкости и улучшения кинетических параметров гидрирования.

Цель данного исследования – установить влияние термической обработки на водородную емкость и кинетику процессов сорбции и десорбции четырехкомпонентных эвтектических сплавов (Ti, Zr, V)–(Mn, V).

**Материалы и методы.** При выборе составов четырехкомпонентных эвтектических сплавов (Ti, Zr, V)–(Mn, V) за основу взяли эвтектический сплав 47,5Ti–30Zr–22,5Mn (здесь и далее составы сплавов приведены в at.%). Принцип

легирования заключался в частичной замене каждого из его компонентов на 2 и 5% ванадия (табл. 1).

**Таблица 1. Номинальный состав сплавов**

Тип замещения	Полученный состав, at.%			
	Ti	Zr	Mn	V
2 Mn → V	47,5	30	20,5	2
5 Mn → V	47,5	30	17,5	5
2 Zr → V	47,5	28	22,5	2
5 Zr → V	47,5	25	22,5	5
2 Ti → V	45,5	30	22,5	2
5 Ti → V	42,5	30	22,5	5

Сплавы изготавливали в электродуговой лабораторной печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на охлаждаемой медной подине путем шестикратного переплава в среде очищенного аргона с использованием в качестве исходных компонентов йодидных титана (чистотой 99,95%) и циркония (99,975%), а также электролитических ванадия (99,9%) и марганца (99,9%). Химический состав определяли методом флуоресцентного рентгеноспектрального анализа на спектрометре VRA-30. Совпадение с номинальным составом – в пределах погрешности измерений ( $\pm 0,03\%$ ).

Чтобы снять напряжения, возникшие в материале при кристаллизации и механической обработке, образцы отжигали в печи СНВЛ-1.3.1/16М2 в вакууме  $10^{-3}$  Ра со скоростью нагрева  $\sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ . Температуру изотермической выдержки выбрали  $900^\circ\text{C}$ , чтобы обеспечить максимальную скорость диффузии компонентов сплава и при этом не допустить его оплавления. Особенностью предложенного режима является то, что его осуществляли в два этапа, каждый из которых включал нагрев, изотермическую выдержку в течение 30 h (I этап) и 40 h (II этап) с последующим охлаждением (суммарная продолжительность  $\approx 70$  h). Это позволило после каждого этапа методом оптической микроскопии контролировать изменение микроструктуры сплава в процессе отжига. Перед дальнейшими исследованиями образцы обтачивали на станке, чтобы удалить оксидный слой, образовавшийся на их поверхности при отжиге.

Фазовый состав и параметры кристаллических решеток определяли методом рентгеновского фазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М со стандартным гониометром ГУР-8 в монохроматизированном  $\text{FeK}_\alpha$ -излучении путем съемки как плоских монокристаллических, так и порошковых образцов. Линии дифрактограмм индицировали с помощью базы данных JCPDS – International Center for Diffraction Data. Уточняли кристаллическую структуру и параметры решеток определенных фаз по методу Ритвельда, применяя программу Maud.

Взаимодействие сплавов с водородом изучали по методу Сивертса в установке ИВГМ-2М [18] при комнатной температуре и давлении  $\sim 0,6$  МПа. Сорбционно очищенный водород вводили в рабочий реактор установки при достижении в нем вакуума  $1,33 \cdot 10^{-6}$  МПа. В процессе эксперимента непрерывно регистрировали изменение давления водорода в рабочем реакторе. Количество поглощенного водорода определяли взвешиванием с точностью  $1,5 \cdot 10^{-5}$  g и рассчитывали по изменению давления в замкнутом объеме.

**Результаты и их обсуждение.** Результаты изучения влияния ванадия на структуру и фазовый состав эвтектического сплава 47,5Ti–30Zr–22,5Mn приведены ранее [17].

Исследования эволюции микроструктуры и фазового состава сплавов при термической обработке свидетельствуют, что отжиг в вакууме  $10^{-3}$  Па при 900°C приводит к коагуляции структурных составляющих эвтектики. С увеличением продолжительности изотермической выдержки дисперсность системы вследствие укрупнения частиц фазовых составляющих и образования более или менее крупных фазовых агрегатов уменьшается (рис. 1).

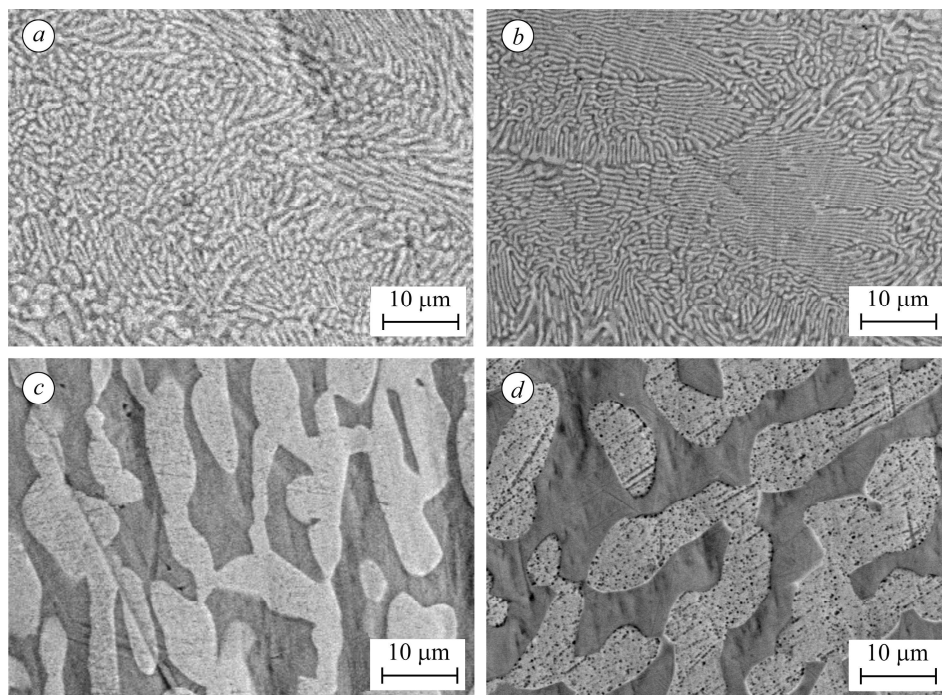


Рис. 1. Микроструктура сплава с частичной заменой 2 и 5% циркония ванадием в литом состоянии (*a, b*) и после отжига при 900°C в течение 70 h (*c, d*).

Fig. 1. The microstructure of the alloy with partial replacement of 2 to 5% vanadium, zirconium in the cast state (*a, b*) and after annealing at 900°C for 70 h (*c, d*).

При анализе микроструктур сплавов с помощью программы ImageJ установили, что площадь зерен интерметаллида после 70 h отжига возросла с 2...8 (для литых сплавов) до 80...320  $\mu\text{m}^2$  (для отожженных). При этом удельная поверхность межфазных границ уменьшилась в 10–15 раз. Также во всех сплавах в процессе отжига в результате перераспределения компонентов изменилось соотношение долей фаз  $S_\lambda/S_\beta$ : с (44...45)% / (56...55)% до (47...49)% / (53...51)% для эвтектических сплавов и (39...41)% / (61...59)% до (43...45)% / (57...55)% для сплавов с первичными кристаллами твердого раствора. Анализировали одни и те же шлифы до и после отжига, данные усредняли по нескольким срезам слитков.

Сорбционные свойства отожженных сплавов изучали при комнатной температуре и давлении водорода 0,6 МПа. В этих условиях инкубационный период для исходного эвтектического сплава составлял ~3 h, продолжительность гидрирования ~1 h, количество поглощенного водорода при комнатной температуре 2,62 mass.%.

Из-за возрастания площади зерен интерметаллида на поверхности гидрирования отожженных сплавов происходило при комнатной температуре. Однако с уменьшением протяженности межфазных границ время процесса увеличилось (табл. 2), так как коэффициент диффузии водорода примерно в  $10^3$  раз выше по границам зерен, чем по объему.

**Таблица 2. Кинетические параметры процессов гидрирования сплавов**

Замещение компонентов сплава, at. %	Инкубационный период	Время гидрирования	Концентрация водорода $C_H$ , mass. %		H/Me
			$P_{hydr}$	$P_{atm}$	
2 Mn → V	4	3	2,72	2,67	1,70
5 Mn → V	3	3	2,85	2,73	1,74
2 Zr → V	3	2,5	2,74	2,67	1,68
5 Zr → V	3	3	2,73	2,69	1,66
2 Ti → V	1	0,5	2,69	2,63	1,68
5 Ti → V	4	0,5	2,67	2,60	1,66

Методом РФА установили, что конечный продукт гидрирования всех сплавов состоит из гидридов, образуемых только на основе исходных фаз:

–  $\delta$ -гидрид на основе твердого раствора (Ti, Zr, V, Mn) $H_{2-x}$  с ГЦК структурой типа  $CaF_2$ ;

–  $\epsilon$ -гидрид на основе твердого раствора (Ti, Zr, V, Mn) $H_{2-x}$  с тетрагональной структурой типа  $ThH_2$ ;

–  $\lambda$ -гидрид на основе фазы Лавеса (Ti, Zr)(V, Mn) $_{2-x}H_{1+x}$  с кристаллической структурой типа  $MnZn_2$ .

Это дает право утверждать, что декомпозиционирования фаз при гидрировании сплавов не происходит. Параметры кристаллических решеток исходных сплавов, а также продуктов их гидрирования и дегидрирования приведены в табл. 3.

Для отдельной оценки водородной емкости  $\beta$ -твердого раствора и фазы Лавеса рассчитали соотношение их молярных долей по методу Ритвельда. Поскольку при наводороживании декомпозиционирования фаз не выявлено, можно считать, что соотношение молярных долей гидридов, полученных на основе каждой из фаз, сохраняется равным их соотношению в исходном состоянии. По вычисленному приросту объема элементарной ячейки фазы Лавеса на один металлический атом оценили сорбционную емкость интерметаллида, а остаточное количество поглощенного водорода отнесли к  $\delta$ - и  $\epsilon$ -гидридам на основе твердого раствора.

Расчеты показали, что легирование ванадием приводит к увеличению сорбционной емкости как каждой из фаз, так и сплавов в целом (рис. 2 и табл. 2). Особенно это свойственно сплавам, в которых негидридообразующий Mn заменен на гидридообразующий V. При этом кинетика абсорбирования водорода твердым раствором и интерметаллидом идентична, и в данных условиях гидрирования  $\beta$ -фаза достигает высокой водородной емкости из-за ее кристаллической ОЦК структуры, для которой при комнатной температуре коэффициент диффузии водорода почти на два порядка выше, чем для  $\alpha$ -фазы с ГПУ структурой [19].

Таблица 3. Результаты РФА продуктов гидрирования сплавов

Замещение компонентов сплава, at. %	Параметры кристаллических решеток $\pm 0,0009$ (nm)							
	исходный		гидрированный			дегидрированный		
	$\lambda$ -фаза	$\beta$ -фаза	$\lambda$ - гидрид	$\delta$ -гидрид	$\epsilon$ -гидрид	$\lambda$ -фаза	$\beta$ -фаза	$\alpha$ -фаза
2 Mn $\rightarrow$ V	$a=0,5179$ $c=0,8508$	$a=0,3352$	$a=0,5590$ $c=0,9182$	$a=0,4476$	$a=0,4535$ $c=0,4681$	$a=0,5206$ $c=0,8551$	$a=0,3388$	$a=0,2992$ $c=0,4761$
5 Mn $\rightarrow$ V	$a=0,5195$ $c=0,8434$	$a=0,3365$	$a=0,5592$ $c=0,9186$	$a=0,4474$	$a=0,4535$ $c=0,4682$	$a=0,5184$ $c=0,8515$	$a=0,3371$	$a=0,2976$ $c=0,4735$
2 Zr $\rightarrow$ V	$a=0,5195$ $c=0,8534$	$a=0,3365$	$a=0,5567$ $c=0,9145$	$a=0,4433$	$a=0,4510$ $c=0,46561$	$a=0,5197$ $c=0,8536$	$a=0,3388$	$a=0,2975$ $c=0,4734$
5 Zr $\rightarrow$ V	$a=0,5186$ $c=0,8519$	$a=0,3368$	$a=0,5572$ $c=0,9153$	$a=0,4452$	$a=0,4540$ $c=0,4687$	$a=0,5198$ $c=0,8538$	$a=0,3381$	$a=0,2974$ $c=0,4733$
2 Ti $\rightarrow$ V	$a=0,5200$ $c=0,8542$	$a=0,3372$	$a=0,5583$ $c=0,9171$	$a=0,4470$	$a=0,4532$ $c=0,4678$	$a=0,5199$ $c=0,8539$	$a=0,3384$	$a=0,2978$ $c=0,4739$
5 Ti $\rightarrow$ V	$a=0,5202$ $c=0,8545$	$a=0,3383$	$a=0,5591$ $c=0,9184$	$a=0,4468$	$a=0,4533$ $c=0,4679$	$a=0,5222$ $c=0,8578$	$a=0,3377$	$a=0,2994$ $c=0,4764$

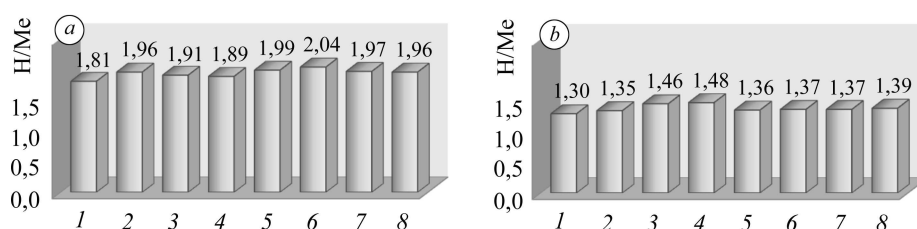


Рис. 2. Сорбционная емкость ( $\delta+\epsilon$ )-гидридов на основе твердого раствора (a) и гидридов на основе фазы Лавеса (b) в зависимости от замещения компонентов отожженного эвтектического сплава  $Ti_{0,475}Zr_{0,3}Mn_{0,225}$ : 1 – при индивидуальном гидрировании фаз; 2 – в исходной эвтектике; 3 – 2 Mn  $\rightarrow$  V; 4 – 5 Mn  $\rightarrow$  V; 5 – 2 Zr  $\rightarrow$  V; 6 – 5 Zr  $\rightarrow$  V; 7 – 2 Ti  $\rightarrow$  V; 8 – 5 Ti  $\rightarrow$  V.

Fig. 2. Sorption capacity of ( $\delta+\epsilon$ )-hydrides based on solid solution (a) and hydrides based on Laves phases (b) depending on the substitution of the components of the annealed eutectic  $Ti_{0,475}Zr_{0,3}Mn_{0,225}$  alloy: 1 – during individual hydration of phases; 2 – in initial eutectics; 3 – 2 Mn  $\rightarrow$  V; 4 – 5 Mn  $\rightarrow$  V; 5 – 2 Zr  $\rightarrow$  V; 6 – 5 Zr  $\rightarrow$  V; 7 – 2 Ti  $\rightarrow$  V; 8 – 5 Ti  $\rightarrow$  V.

Учитывая, что активное поглощение водорода происходит при комнатной температуре, можно утверждать, что гидрирование начинается с интерметаллида, поверхность активируется вследствие нескомпенсированности межатомных связей фазы Лавеса. В результате этого облегчается диссоциация молекул водорода, он быстро проникает в интерметаллидную матрицу и распространяется по межфазным границам [11, 20]. Существенное увеличение объема элементарной ячейки (табл. 3) обуславливает разрушение интерметаллида и образование чистой (без оксидной пленки) поверхности не только для него, но и для  $\beta$ -твердого раст-

вора, тем самым вовлекая последний в процесс гидрирования при комнатной температуре.

Десорбцию продуктов гидрирования исследовали после вакуумирования реактора до давления  $\sim 2 \cdot 10^{-4}$  МПа. Установили, что дегидрирование для всех сплавов начинается уже при комнатной температуре, однако в этих условиях удалили только 4% от количества поглощенного водорода. Возобновить десорбцию удалось при нагреве, а завершить – при достижении температуры 470°C. Сравнение параметров кристаллических решеток исходных, гидрированных и дегидрированных сплавов свидетельствует об их практически 100% реверсивной емкости (табл. 3).

Исследования влияния циклирования сорбция–десорбция–сорбция на кинетические и сорбционные свойства данной группы сплавов свидетельствуют, что гидрирование при втором и последующих циклах начинается также при комнатной температуре, но более низком давлении – 0,23 МПа, и с первых секунд контакта образца с водородсодержащей средой со средней скоростью  $2 \div 4 \cdot 10^{-3}$  mass.%/s. Такое улучшение кинетических параметров отожженных сплавов связано с диспергированием образца при первом цикле гидрирования, а также очисткой поверхности частиц продуктов гидрирования от оксидной пленки при выделении водорода во время десорбции.

#### **ВЫВОДЫ**

Увеличивая реакционную поверхность для диссоциации молекул водорода вследствие существенного роста размера зерна интерметаллида при отжиге гетерофазных сплавов, можно получить гидрид с высокой водородной емкостью при комнатной температуре, невысоком давлении (0,6 МПа) и за относительно короткое время. Существенное сокращение протяженности границ зерен после отжига не влияет на сорбционную емкость гетерофазных сплавов, но вносит коррективы в кинетические параметры гидрирования на первом этапе. После цикла сорбция–десорбция размер исходного зерна интерметаллида уже не влияет на инкубационный период и скорость гидрирования, а основную роль играет площадь поверхности образовавшихся частиц и отсутствие оксидных пленок.

*РЕЗЮМЕ.* Методом Сивертса досліджено сорбційні властивості і кінетичні параметри процесів гідрювання і дегідрювання відпалених евтектичних сплавів системи Ti–Zr–Mn–V. Встановлено, що незалежно від структури та хімічного складу вихідних литих сплавів термічна обробка призводить до коагуляції структурних складових евтектики і утворення великих фазових агрегатів. Виявлено, що зі збільшенням реакційної поверхні для дисоціації молекул водню можна підвищити сорбційну ємність як кожної з фаз, так і сплавів загалом за кімнатної температури та невисокого тиску (0,6 МПа). При цьому твердий розчин на основі титану абсорбує водень з кінетикою, яка подібна до кінетики сорбції водню інтерметалідом, і при кімнатній температурі досягає високої водневої ємності.

*SUMMARY.* Sorption properties and kinetic parameters of the processes of hydrogenizing and dehydrogenization of annealed Ti–Zr–Mn–V eutectic alloys are investigated by the Sieverts method. It is established that irrespective of the structure and chemical composition of the initial cast alloys, heat treatment leads to coagulation of the structural components of the eutectic and the formation of large aggregates. It is shown that an increase in the reaction surface for the dissociation of hydrogen molecules makes it possible to increase the sorption capacity both of each of the phases and alloys in general at room temperature and low pressure (0.6 MPa). The titanium-based solid solution absorbs hydrogen with kinetics similar to hydrogen sorption kinetics of intermetallic and at ambient temperature reaches a high level of hydrogen capacity.

1. McAuliffe C. A. Hydrogen and energy. – London: Gulf Publishing Company, 1980. – P. 147.
2. Легасов В. А., Пономарев-Стенной Н. Н., Проценко А. Н. Атомно-водородная энергетика (прогноз развития) // Атомно-водородная энергетика и технология. – М.: Наука, 1978. – 1. – С. 11–36.

3. Березин И. В., Варфоломеев С. Д., Титов П. П. Солнечно-водородная энергетика // Атомно-водородная энергетика и технология. – М.: Атомиздат, 1979. – 2. – С. 48–56.
4. Ono S., Nomura K., and Ikeda J. The reaction of hydrogen with alloys of vanadium and titanium // J. Less.-Common. Met. – 1982. – 72, № 2. – P. 159–165.
5. Improvement of cyclic durability of BCC structured Ti–Cr–V alloys / H. Itoh, H. Arashima, K. Kubo, T. Kabutomori, and K. Ohnishi // J. Alloys and Compounds. – 2005. – 404. – P. 417–420.
6. Crystal structure of two hydrides formed from a Ti–V–Mn BCC solid solution alloy studied by time-of-flight neutron powder diffraction – a NaCl structure and a CaF<sub>2</sub> structure / Y. Nakamura, Oikawa Ken-ich, T. Kamiyama, and E. Akiba // J. Alloys and Compounds. – 2001. – 316. – P. 284–289.
7. Iba H. and Akiba E. Hydrogen absorption and modulated structure in Ti–V–Mn alloys // J. Alloys and Compounds. – 1997. – 253–254. – P. 21–24.
8. Akiba E. and Iba H. Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution // Intermetallics. – 1998. – 6. – P. 461–470.
9. Hydrogen absorbing properties of a Ti–Zr–Mn eutectic alloy / V. Ivanchenko, T. Pryadko, V. Dekhtyarenko, and T. Kosorukova // Chemistry of metals and alloys. – 2008. – 1, № 2. – P. 133–136.
10. Иванченко В. Г., Дехтяренко В. А., Прядко Т. В. Зміна параметрів наводнення сплавів системи Ti–Zr–Mn з вмістом 20 at.% Zr в залежності від структури // Металознавство та обробка металів. – 2010. – № 1. – С. 4–7.
11. Иванченко В. Г., Дехтяренко В. А., Прядко Т. В. Сорбционные свойства гетерофазных сплавов  $\beta(\text{Ti, Zr, Mn}) + (\text{Ti, Zr})\text{Mn}_{2-x}$  // Металлофизика и новейшие технологии. – 2011. – 33, спецвып. – С. 479–484.
12. Иванченко В. Г., Кобзенко Г. Ф., Прядко Т. В. Исследование процессов гидрирования сплавов титана с ванадием // Металлофизика и новейшие технологии. – 2003. – 25, № 2. – С. 235–242.
13. Прядко Т. В. Особенности гидрирования сплавов системы Ti–V // Металлофизика и новейшие технологи. – 2015. – 37, № 2. – С. 245–257.
14. Anikina E. A. and Verbetsky V. N. Calorimetric Investigation of the Hydrogen Interaction with  $\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{Mn}_{1,2}\text{V}_{0,1}$  // Int. J. Hydrogen Energy. – 2011. – 36, № 1. – С. 1344–1348.
15. Mitrokhin S. V., Bezuglaya T. N., and Verbetsky V. N. Structure and hydrogen sorption properties of (Ti, Zr)–Mn–V alloys // J. Alloys and Compounds. – 2002. – 330–332. – P. 146–151.
16. Shudo Y., Ebisawa T., and Itoh H. Characterization of Ti–Zr–Mn–V-based Laves phase alloys for MH refrigeration system // J. Alloys and Compounds. – 2003. – 356–357. – P. 497–500.
17. Иванченко В. Г., Дехтяренко В. А., Прядко Т. В. Влияние V на структуру и фазовый состав эвтектического сплава  $\text{Ti}_{0,475}\text{Zr}_{0,3}\text{Mn}_{0,225}$  // Металлофизика и новейшие технологии. – 2014. – 36, № 6. – С. 803–813.
18. Кобзенко Г. Ф., Школа А. А. Реакторное устройство для изучения реакции металл–газ // Заводская лаборатория. – 1990. – 56, № 7. – С. 41–45.
19. Wasilewski R. I. and Kehl G. L. Diffusion of hydrogen in Titanium // Metalurgia. – 1954. – 50, № 301. – P. 225–230.
20. Иванченко В. Г., Дехтяренко В. А., Прядко Т. В. Водневосорбційні властивості сплаву на основі інтерметаліду (Ti, Zr)Mn<sub>2-x</sub> // Порошковая металлургия. – 2013. – № 5/6. – С. 129–134.

Получено 20.04.2015