

ВПЛИВ ЗАМІНИ МАРГАНЦЮ ХРОМОМ НА СТРУКТУРУ ТА ВОДНЕВОСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕВТЕКТИЧНОГО СПЛАВУ $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$

Т. В. ПРЯДКО, В. А. ДЕХТЯРЕНКО, К. М. ХРАНОВСЬКА, Г. С. МОГИЛЬНИЙ

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ

Досліджено вплив легування хромом на структуру, фазовий склад та сорбцію-десорбцію водню евтектичним сплавом $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$. Показано, що введення в сплав хрому змінює тип кристалічної ґратки фази Лавеса з гексагональної С14 на кубічну С15. Виявлено, що ця зміна на сорбцію водню не впливає. Встановлено, що гідриди, отримані на основі фаз Лавеса С14 та С15, мають різну термічну стабільність.

Ключові слова: *евтектика, фаза Лавеса, ОЦК-твердий розчин, воднева ємність, сорбція-десорбція.*

Вступ. Раніше показано [1, 2], що для безпечного зберігання та транспортування водню у зв'язаному стані розроблено новий клас матеріалів – акумуляторів водню, які є природними композитами, утвореними під час евтектичної кристалізації. Використання евтектичних сплавів на основі системи Ti–Zr–Mn, які складаються з ОЦК-твердого розчину β -(Ti,Zr,Mn) (висока воднева ємність) і фази Лавеса $(Ti,Zr)Mn_{2-x}$, (прийнятні для експлуатації робочі температури, сорбційна ємність $\sim 1,0$ Н/Ме [3, 4] та висока швидкість гідрування [5, 6]), призводить як до істотного збільшення сорбційної ємності, так і до поліпшення кінетичних і термодинамічних параметрів гідрування і дегідрування внаслідок об'єднання переваг кожної з фаз. Крім того, завдяки евтектичній кристалізації в сплавах стабілізується β -фаза у вихідному стані, автоматично реалізується вимога мінімального вмісту марганцю в інтерметаліді і утворюється надзвичайно розгалужена система міжфазних меж.

Сорбційні властивості сплавів залежать від багатьох чинників: способів отримання сплавів (механічне легування або індукційне плавлення [7], дугове плавлення або формування тонких стрічок з розплаву [8]), параметрів термообробки [8, 9], структурного і фазового складу вихідних сплавів [6, 10], відхилення від стехіометрії фази Лавеса [4, 11, 12].

Важливою особливістю фаз Лавеса в системі Ti–Zr–Mn є надзвичайно широка для цього класу інтерметалідів область гомогенності (~ 10 at.%) [13]. Вона характеризується спектром стабільного існування нестехіометричних композицій зі значним відхиленням від стехіометрії ($B/A = 2 \pm x$) [14]. Завдяки оптимальному співвідношенню титану і цирконію [15], яке дало змогу істотно знизити нижню межу області гомогенності інтерметаліду, вдалося підвищити сорбційну ємність сплаву $(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{1,2}$ до $H/Me \approx 1,5$ (для $Ti_{1-x}Zr_xMn_{1,4}$ $H/Me = 1,21$ [11], $Ti_{1-x}Zr_xMn_2$ $H/Me = 0,9$ [3]), а також досягти 100% реверсної ємності.

Вибрали ванадій як легувальний елемент, оскільки в системі Ti–V є можливість отримати гідриди з підвищеною сорбційною ємністю [16], а за результатами [17, 18] легування ванадієм поліпшує сорбційні властивості інтерметалідів системи Ti–Zr–Mn. Враховуючи, що ванадій є β -стабілізатором для титанових

сплавів, а з цирконієм утворює фази Лавеса типу AB_2 , за часткової заміни компонентів евтектичного сплаву на основі системи Ti–Zr–Mn відбувається його розподіл між складовими евтектики, а в інтерметалідах – заміщення як компоненти А, так і компоненти В. Ванадій збільшує діапазон нестехіометрії складів, посуваючи межу області гомогенності інтерметаліду $(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{1,1}V_{0,1}$ в напрямку твердого розчину [19]. Таке легування призводить до утворення ширшого спектра тетраедричних порожот з різним огрануванням, де в нестехіометричних сплавах позиції марганцю частково зайняті титаном, а як В-компонента виступає ще один гідридоутворювальний метал – ванадій. Таким чином, збільшення частки активних стосовно водню В-компонентів призвело до значного, як для інтерметалідів, збільшення сорбційної ємності сплавів (1,8...2,2 mass% H_2).

Ще одним металом, здатним підвищити сорбційну ємність, є хром. Досліджуючи структуру, фазовий склад та сорбційні-десорбційні властивості сплавів Ti–V–Cr–Mn, виявили [20], що збільшення вмісту Cr у сплавах до 19 mass% призводить до появи фази Лавеса C15, і, як наслідок, до зростання водневої ємності та плоского плато сорбції. Визначили [21], що за однакової сорбційної ємності плато сорбції-десорбції фази C15 суттєво вище, але пологіше, ніж фази C14, що дає змогу збільшити реверсивну ємність. Змінюючи хімічний склад сплавів системи Ti–V–Cr–Mn, визначили [22], що зі зростанням співвідношення Ti/Cr у складі сплаву, максимальна сорбційна ємність водню поліпшується внаслідок зміни об'ємних часток фаз та збільшення параметрів елементарних комірок як C15, так і C14.

Мета роботи – визначити співвідношення компонентів в евтектичних сплавах, дослідити еволюцію мікроструктури і фазового складу сплавів під час легування, які б дозволили поліпшити термодинамічні та кінетичні параметри фізико-хімічної взаємодії сплавів з воднем і дали б можливість отримати оптимальні характеристики наводнення за досягнення максимальної можливої водневої ємності.

Матеріали та методи дослідження. Для дослідження вибирали складі сплавів $Ti_{45,6}Zr_{28,8}Mn_{21,6}V_2Cr_2$, $Ti_{45,6}Zr_{28,8}Mn_2V_2Cr_{21,6}$, $Ti_{47,5}Zr_{30}Cr_{22,5}$ так, щоб зберегти евтектичну структуру. Під час їх виготовлення використовували (%): титан (99,95) та цирконій (99,975) йодидні; ванадій (99,9), марганець (99,9) та хром (99,95) електролітичні.

Сплави масою до 30 g виплавляли у лабораторній електродуговій печі з невитратним вольфрамовим електродом на охолоджуваному мідному поді шестиразовим переплавленням у середовищі очищеного аргону. Відхилення складу сплаву від номінального (табл. 1) визначали за результатами контрольного зважування та флуоресцентного рентгеноспектрального аналізу (VRA-30). Збіг з номінальним складом – в межах похибки вимірювань ($\pm 0,03\%$).

Щоб визначити фазовий склад та параметри кристалічних ґраток, використовували рентгенівський фазовий аналіз (РФА) на дифрактометрі ДРОН-3М зі стандартним гоніометром ГУР-8 (CuK_{α} -випромінювання в інтервалі сканування для 2θ від 20 до 120° з кроком 0,05° та експозицією в кожній точці 5 s). Лінії дифрактограм проіндексовані з використанням бази даних JCPDS – International Center for Diffraction Data.

Металографічні дослідження здійснювали на сканувальному електронному мікроскопі VEGA3 TESCAN з детектором EDX XFlash610M (Bruker).

Взаємодію сплавів з воднем вивчали за методом Сівертса на установці ІВГМ-2М [23] у режимі нагріву зі швидкістю 0,125°C/s та ізотермічної витримки

Таблиця 1. Номінальний склад сплавів

Склад сплавів, at. %				
Ti	Zr	Mn	V	Cr
45,6	28,8	21,6	2	2
45,6	28,8	2	2	21,6
47,5	30	–	–	22,5

за температури 500°C і тиску водню 0,6 МПа. Кількість поглиненого водню розраховували за зміною тиску в замкнутому об'ємі та визначали зважуванням на вагах ВЛР 20 з точністю $1,5 \times 10^{-5}$ г. Під час дослідження використовували тунельні тиглі для запобігання втрати маси зразків за вакуумування, а також потрапляння різних домішок у продукт гідрування.

Результати та їх обговорення. Металографічний аналіз показав, що для усіх сплавів зберігається евтектична структура. Однак на відміну від вихідного евтектичного сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$ [1] у структурі сплавів $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_{21,6}\text{V}_2\text{Cr}_2$, $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_2\text{V}_2\text{Cr}_{21,6}$ з'являються первинні кристали інтерметаліду, про що свідчить чітке ограновання утворених кристалів (рис. 1a, b). Повна заміна марганцю хромом призвела до появи первинних кристалів твердого розчину (рис. 1c), які мають дендритну структуру. Щоб підтвердити, що у сплаві $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Cr}_{22,5}$ утворені первинні кристали є саме твердим розчином, за допомогою енергодисперсного аналізу EDAX визначили їх хімічний склад 62,61Ti–29,92Zr–7,47Cr (at.%).

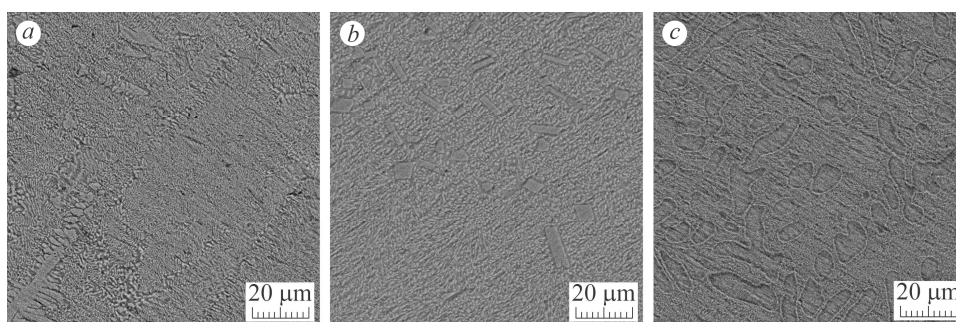


Рис. 1. Мікроструктура досліджуваних сплавів:
a – $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_{21,6}\text{V}_2\text{Cr}_2$; b – $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_2\text{V}_2\text{Cr}_{21,6}$; c – $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Cr}_{22,5}$.

Fig. 1. Microstructure of investigated alloys:
a – $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_{21,6}\text{V}_2\text{Cr}_2$; b – $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_2\text{V}_2\text{Cr}_{21,6}$; c – $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Cr}_{22,5}$.

За результатами РФА на дифрактограмах усіх сплавів присутні рефлекси ОЦК-твердого розчину, який має кубічну ґратку просторової групи $Im\bar{3}m$ (структурний тип W). У сплаві $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_{21,6}\text{V}_2\text{Cr}_2$ у склад евтектики входить фаза Лавеса C14, яка має гексагональну ґратку просторової групи $P6_3/mmc$ (структурний тип MgZn_2), а у сплавах з високим вмістом хрому (21,6... 22,5 at.%) – фаза Лавеса C15 (просторова група $Fd\bar{3}m$, структурний тип MgCu_2) (рис. 2). Пояснити зміну типу кристалічної ґратки фази Лавеса за заміни марганцю хромом, можна подвійними діаграмами стану Ti–Cr і Zr–Cr [24], згідно з якими, за кімнатної температури існує кубічна фаза Лавеса C15. Параметри кристалічних ґраток фаз наведені у табл. 2.

Таблиця 2. Параметри кристалічних ґраток фаз**

Сплав	Литий			Гідрований			Після часткової десорбції		
	β-фаза	λ-фаза C15	λ-фаза C14	δ-фаза	λ-фаза C15	λ-фаза C14	δ-фаза	λ-фаза C15	λ-фаза C14
1*	$a=0,3365$	–	$a=0,5186$ $c=0,8519$	$a=0,4594$	–	$a=0,5612$ $c=0,9217$	$a=0,4603$	–	$a=0,5528$ $c=0,9080$
2*	$a=0,3375$	$a=0,7241$	–	$a=0,4594$	$a=0,7719$	–	$a=0,4564$	$a=0,7441$	–
3*	$a=0,3383$	$a=0,7222$	–	$a=0,4590$	$a=0,7694$	–	$a=0,4573$	$a=0,7432$	–

* 1 – $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_{21,6}\text{V}_2\text{Cr}_2$; 2 – $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_2\text{V}_2\text{Cr}_{21,6}$; 3 – $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Cr}_{22,5}$.

** – точність визначення в межах $\pm 0,0009$ nm.

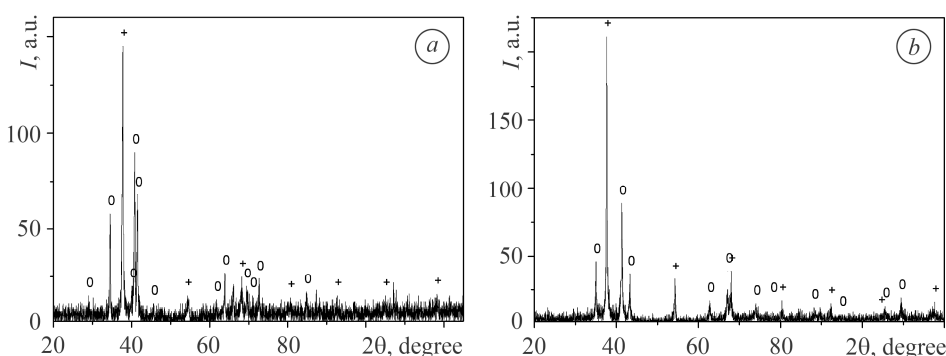


Рис. 2. Дифрактограми вихідних сплавів $Ti_{45.6}Zr_{28.8}Mn_{21.6}V_2Cr_2$ (a) та $Ti_{45.6}Zr_{28.8}Mn_2V_2Cr_{21.6}$ (b): 0 – фаза Лавеса C14 (a) та C15 (b); + – ОЦК-твердий розчин.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the initial $Ti_{45.6}Zr_{28.8}Mn_{21.6}V_2Cr_2$ (a) and $Ti_{45.6}Zr_{28.8}Mn_2V_2Cr_{21.6}$ (b) alloys: 0 – phase Laves C14 (a) and C15 (b); + – BCC-solid solution.

Оскільки Ti, V, Cr та Mn розташовані уздовж одного періоду таблиці Менделєєва, кількість електронних рівнів атомів не змінюється, але електронів зростає, відповідно і радіус атомів зменшується за переходу від титану до марганцю [25]. Тому часткова заміна марганцю ванадієм і хромом очікувано призвела до збільшення параметрів кристалічних ґраток твердого розчину (табл. 2), і, як наслідок, до зростання як об'єму ґратки в цілому, так і розмірів тетраедричних порожнин.

Проаналізувавши мікроструктуру сплавів за допомогою програми ImageJ та уточнивши кристалічну структуру і параметри ґраток визначених фаз за методом Рітвельда (програма Maud), встановили об'ємне співвідношення утворених фаз (рис. 3). Передбачали, що ванадій, введений у сплав $Ti_{47.5}Zr_{30}Mn_{22.5}$, сприятиме стабілізації ОЦК-твердого розчину за кімнатної температури. Однак введення в сплав хрому нівелює вплив ванадію, знижуючи об'ємну частку β -фази для інтерметаліду C14, а частки фаз для евтектик тільки з марганцем і тільки з хромом – співмірні.

Рис. 3. Співвідношення фаз у сплаві:

- 1 – $Ti_{47.5}Zr_{30}Mn_{22.5}$ [1];
- 2 – $Ti_{45.6}Zr_{28.8}Mn_{21.6}V_2Cr_2$;
- 3 – $Ti_{45.6}Zr_{28.8}Mn_2V_2Cr_{21.6}$;
- 4 – $Ti_{47.5}Zr_{30}Cr_{22.5}$;
- I – C14; II – C15.

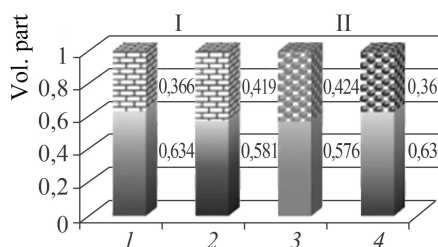


Fig. 3. Ratio of phases in alloy: 1 – $Ti_{47.5}Zr_{30}Mn_{22.5}$ [1]; 2 – $Ti_{45.6}Zr_{28.8}Mn_{21.6}V_2Cr_2$; 3 – $Ti_{45.6}Zr_{28.8}Mn_2V_2Cr_{21.6}$; 4 – $Ti_{47.5}Zr_{30}Cr_{22.5}$; I – C14; II – C15.

Часткова заміна марганцю ванадієм та хромом, згідно з результатами електронної мікроскопії та РФА, суттєво не вплинула на структуру сплаву ($Ti_{47.5}Zr_{30}Mn_{22.5}$) в литому стані, для всіх сплавів вона залишається близькою до евтектичної. Тому їхні сорбційні властивості досліджували за нагріву до температури $500^\circ C$ зі швидкістю $0,125^\circ C/s$ та тиску водню $0,6 MPa$. Активне поглинання, незалежно від елементного та фазового складу сплавів, за першого гідрування розпочалося при $465 \pm 5^\circ C$ (рис. 4a), а концентрація поглинутого водню становила $\sim 2,7 \pm 0,05 mass\%$ (для вихідного евтектичного сплаву $Ti_{47.5}Zr_{30}Mn_{22.5}$ – це $565^\circ C$ та $2,57 mass\%$ [1]). Для всіх сплавів притаманний досить тривалий період повільного гідрування, після чого відбувається надзвичайно інтенсивне поглинання до максимального значення сорбційної ємності (рис. 4b). Причому тривалість періоду повільного

гідрування суттєво більша для сплавів з фазою Лавеса C15 і стрибок швидкості поглинання відбувається за вищої концентрації уже сорбованого водню.

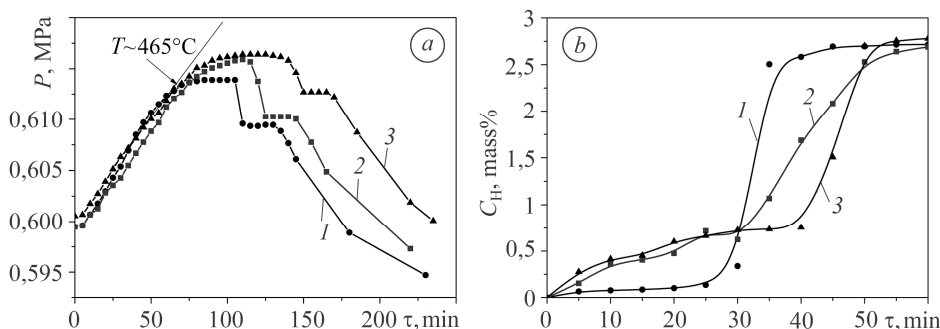


Рис. 4. Зміни тиску у замкнутому об'ємі під час гідрування (а) та концентрації водню у продуктах гідрування (b) з часом:

1 – $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_{21,6}\text{V}_2\text{Cr}_2$; 2 – $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_2\text{V}_2\text{Cr}_{21,6}$; 3 – $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Cr}_{22,5}$.

Fig. 4. Changes in the pressure in a closed volume during hydrogenation (a) and hydrogen concentration in products of hydrogenation (b) with time:

1 – $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_{21,6}\text{V}_2\text{Cr}_2$; 2 – $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_2\text{V}_2\text{Cr}_{21,6}$; 3 – $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Cr}_{22,5}$.

Враховуючи температуру гідрування, можемо стверджувати, що активація зразка починається на матриці, яка складається з твердого розчину на основі титану. Збільшення її об'єму під час проникнення водню руйнує тонку поверхневу оксидну плівку, спричиняючи інтенсивну сорбцію, яка триває з високою швидкістю завдяки крихкості фази Лавеса і відкриття на ній чистих поверхонь.

За результатами РФА під час наводнення сплавів утворюються гідриди тільки на основі вихідних фаз (табл. 2). Гідрування не змінює тип структури фаз C14 і C15, а тільки супроводжується ізотропним збільшенням об'єму їх елементарної комірки, що збігається з результатами [26]. Оскільки за наводнення розпад фаз не відбувається, вважаємо, що співвідношення молярних часток гідридів, отриманих на основі кожної з фаз, зберігається рівним співвідношенню молярних часток у вихідному стані. Розрахований приріст об'єму елементарної комірки фази Лавеса на один металевий атом дав змогу оцінити її сорбційну ємність, а залишкову кількість поглинутого водню віднести на рахунок δ -гідриду на основі твердого розчину (рис. 5). Збільшення водневої ємності сплавів можна пояснити зниженням вмісту марганцю в фазі Лавеса, перерозподілом активних до водню металевих атомів у вузлах тетраедричних пустот, а також збільшенням частки гідридоутворювальних компонентів і об'єму елементарної комірки.

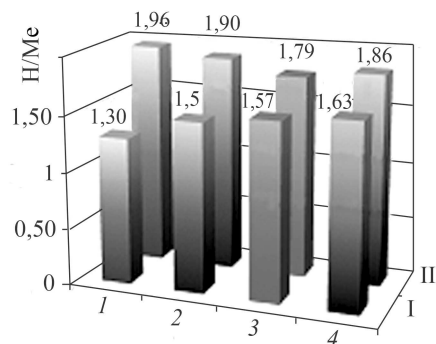


Рис. 5. Співвідношення сорбційної ємності фаз: 1 – $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$ [1]; 2 – $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_{21,6}\text{V}_2\text{Cr}_2$; 3 – $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_2\text{V}_2\text{Cr}_{21,6}$; 4 – $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Cr}_{22,5}$; I – фаза Лавеса; II – ОЦК-твердий розчин.

Fig. 5. The ratio of the sorption capacitance of the phases: 1 – $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$ [1]; 2 – $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_{21,6}\text{V}_2\text{Cr}_2$; 3 – $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_2\text{V}_2\text{Cr}_{21,6}$; 4 – $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Cr}_{22,5}$; I – Laves phase; II – BCC-solid solution.

За часткової або повної заміни марганцю ванадієм та хромом вдалось збільшити сорбційну ємність сплавів у цілому та фази Лавеса, зокрема (рис. 5), причо-

му суттєве зростання спостерігали для фази С15, а ємність твердого розчину дещо зменшилась.

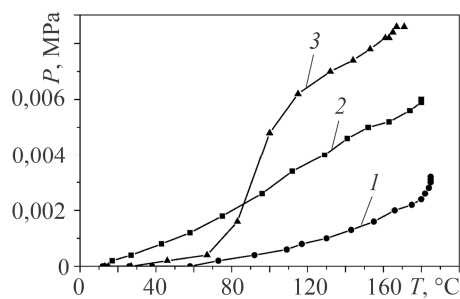
Щоб встановити відмінності у кінетиці десорбції для фази Лавеса типу С14 та С15, продукти гідрування нагрівали до температури 200°C. За цієї температури під час десорбції участь бере лише фаза Лавеса. В сплавах $Ti_{47,5}Zr_{30}Cr_{22,5}$ та $Ti_{45,6}Zr_{28,8}Mn_2V_2Cr_{21,6}$ з фазою Лавеса типу С15 у структурі виділення водню розпочинається з початком нагріву, тоді як для сплаву з С14 лише з 60°C (рис. 6), при цьому і кількість десорбованого водню суттєво відрізняється.

Раніше показано, що зменшення частки твердого розчину знижує температуру десорбції і збільшує реверсивну ємність [27]. І хоча частки фаз для евтектик тільки з марганцем і тільки з хромом співмірні, введення хрому поліпшує кінетику як сорбції, так і десорбції. Відповідно до літературних результатів, понизити термічну стабільність (без істотної втрати водневої ємності) отриманих гідридів на основі фази Лавеса можна частковим заміщенням *a* або *b* атомів іншими елементами [28, 29], при цьому це зниження може бути спричинене як геометричними параметрами і щільністю пакування, так і електронними або хімічними ефектами [30, 31].

Рис. 6. Зміна тиску водню у замкнутому об'ємі під час дегідрування сплавів:

1 – $Ti_{45,6}Zr_{28,8}Mn_{21,6}V_2Cr_2$;
2 – $Ti_{45,6}Zr_{28,8}Mn_2V_2Cr_{21,6}$; 3 – $Ti_{47,5}Zr_{30}Cr_{22,5}$.

Fig. 6. Change of the hydrogen pressure in a closed volume during dehydrogenation of alloys: 1 – $Ti_{45,6}Zr_{28,8}Mn_{21,6}V_2Cr_2$;
2 – $Ti_{45,6}Zr_{28,8}Mn_2V_2Cr_{21,6}$; 3 – $Ti_{47,5}Zr_{30}Cr_{22,5}$.



Відповідно до результатів [32], у фазі Лавеса С14 присутні тільки тетраедричні пустоти. Показано, що в гексагональній структурі AB_2 , існують три типи пустот, які зменшуються за розміром у такій послідовності: $[A_2B_2] > [AB_3] > [B_4]$. За розчинення водень займає лише $[A_2B_2]$ пустоти, оскільки вони мають найбільшу кількість активних до водню атомів (титан, цирконій). Фаза Лавеса С15 має гранецентровану кубічну ґратку, в якій присутні як тетраедричні, так і октаедричні пустоти. Можна припустити, що заміна марганцю хромом призводить до зменшення термічної стабільності отриманих гідридів на основі фази Лавеса через зміну геометричних параметрів пустот, а також місць розташування атомів водню. Внаслідок повної руйнації монолітних зразків та утворення в результаті гідрування порошків з активованою поверхнею, починаючи з другого циклу сорбції-десорбції, водень поглинається за кімнатної температури.

ВИСНОВКИ

За часткової або повної заміни марганцю хромом структура сплаву залишається евтектичною і складається з фази Лавеса та ОЦК-твердого розчину. Зниження вмісту марганцю в фазі Лавеса внаслідок його заміни ванадієм та хромом, перерозподіл активних до водню металевих атомів у вузлах тетраедричних пустот, збільшення частки гідридоутворювальних компонентів і об'єму елементарної комірки дозволяє підвищити водневу ємність порівняно з вихідною евтектикою (~2,7 та 2,5 mass% відповідно).

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние легирования хромом на структуру, фазовый состав и сорбцию-десорбцию водорода эвтектическим сплавом $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$. Показано, что введение в сплав хрома изменяет тип кристаллической решетки фазы Лавеса с гексагональной С14 на кубическую С15. Выявлено, что это изменение на сорбцию водорода не

влияет. Установлено, что гидриды, полученные на основе фаз Лавеса C14 и C15, имеют различную термическую стабильность.

Ключевые слова: эвтектика, фаза Лавеса, ОЦК-твердый раствор, водородная емкость, сорбция-десорбция.

SUMMARY. The influence of chromium doping on structure, phase composition and the process of sorption-desorption of hydrogen by eutectic $\text{Ti}_{47.5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22.5}$ alloy is investigated. It is shown that the chromium addition in the alloy changes the type of crystal lattice of the Laves phase with hexagonal C14 to the cubic C15. Change of the type of crystal lattice does not affect the process of hydrogen sorption. It is found that hydrides obtained on the basis of the Laves phases C14 and C15 have different thermal stability.

Keywords: eutectic, Laves phase, bcc-solid solution, hydrogen capacity, sorption-desorption

1. 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.
2. Иванченко В. Г., Дехтяренко В. А., Прядко Т. В. Сорбционные свойства гетерофазных сплавов $\beta(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Mn}) + (\text{Ti}, \text{Zr})\text{Mn}_{2-x}$ // Металлофизика и новейшие технологии. – 2011. – **33**, № 11. – С. 479–484.
3. Oesterreicher H. and Bittner H. Studies of Hydride Formation in $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Mn}_2$ // Mat. Res. Bull. – 1978. – **13**. – P. 83–88.
4. Hydrogen absorption-desorption behavior of zirconium-substituting Ti–Mn based hydrogen storage alloys / H. Taizhong, W. Zhu, Y. Xuebin, C. Jinzhou, X. BaoJia, H. Tiesheng, and X. Naixin // Intermetallics. – 2004. – **12**, № 1. – P. 91–96.
5. Morita Y., Gamo T., and Kuranaka S. Effects of nonmetal addition on hydriding properties for Ti–Mn Laves phase alloys // J. Alloys and Compounds. – 1997. – **253–254**. – P. 29–33.
6. Phase structure and hydrogen sorption performance of Ti–Mn-based alloys / X. Yu, B. Xia, Z. Wu, N. Xu // Mat. Sci. and Eng. A. – 2004. – **373**, № 1–2. – P. 303–308.
7. Hydrogen storage properties of $\text{Ti}_{0.72}\text{Zr}_{0.28}\text{Mn}_{1.6}\text{V}_{0.4}$ alloy prepared by mechanical alloying and copper boat induction melting / M. Kazempour, H. Salimijazi, A. Saidi, A. Saatchi, and A. Arefarjmand // Int. J. Hydrogen Energy. – 2014. – **39**, № 24. – P. 12784–12788.
8. Hydrogenation thermokinetics and activation behavior of non-stoichiometric Zr-based Laves alloys with enhanced hydrogen storage capacity / Y. Zhang, J. Li, T. Zhang, T. Wu, H. Kou, X. Xue // J. Alloys and Compounds. – 2017. – **694**. – P. 300–308.
9. Annealing effects on Laves phase-related body-centered-cubic solid solution metal hydride alloys / K. Young, T. Ouchi, J. Nei, and L. Wang // J. Alloys and Compounds. – 2016. – **654**. – P. 216–225.
10. Enhancement of hydrogen storage capacity of Ti–V–Cr–Mn BCC phase alloys / X. B. Yu, Z. Wu, B. J. Xia, and N. X. Xu // J. Alloys and Compounds. – 2004. – **372**, № 1–2. – P. 272–277.
11. Yoshida M. and Akiba E. Hydrogen absorbing-desorbing properties and crystal structure of the Zr–Ti–Ni–Mn–V AB_2 Laves phase alloys // J. Alloys and Compounds. – 1995. – **224**, № 1. – P. 121–126.
12. Choi M. J., Hong H. S., and Lee K. S. Electrochemical characteristics of the composite metal hydride of TiFe and TiMn_2 synthesized by mechanical alloying // J. Alloys and Compounds. – 2003. – **358**, № 1–2. – P. 306–311.
13. Structural study of hyperstoichiometric alloys ZrMn_{2+x} and their hydrides / L. Pontonnier, S. Miraglia, D. Fruchart, J. L. Soubeyroux, and P. Boyer // J. Alloys and Compounds. – 1992. – **186**. – P. 241–248.
14. Mayer H. W., Alasafi K. M., Bernauer O. Strukturuntersuchungen an $\text{TiMe}_{1.87}$ und $\text{TiMe}_{1.87}\text{D}_{2.36}$ ($\text{Me} \equiv \text{V}_{0.40}\text{Mn}_{0.60}$) mittels Neutronenbeugung // J. Less-Common Metals. – 1982. – **88**, № 2. – P. 7–10.
15. Иванченко В. Г., Дехтяренко В. А., Прядко Т. В. Водневсорбційні властивості сплаву на основі інтерметаліду $(\text{Ti}, \text{Zr})\text{Mn}_{2-x}$ // Порошковая металлургия. – 2013. – № 5/6. – P. 129–134.
16. Прядко Т. В. Особенности гидрирования сплавов системы Ti–V // Металлофизика и новейшие технологии. – 2015. – **37**, № 2. – P. 243–245.
17. 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. – P. 1344–1348.

18. 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.
19. Дехтяренко В. А. Структура и водородсорбционные свойства сплава $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2015. – **37**, № 5. – P. 683–685.
20. Effects of Cr, Zr, V, Mn, Fe, and Co to the hydride properties of Laves phase-related body-centered-cubic solid solution alloys / K. Young, T. Ouchi, J. Nei, and T. Meng // *J. of Power Sources*. – 2015. – **281**. – P. 164–172.
21. Effect of Cr content on hydrogen storage properties for Ti–V-based BCC-phase alloys / X. B. Yu, J. Z. Chen, Z. Wu, B. J. Xia, and N. X. Xu // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2004. – **29**, № 13. – P. 1377–1381.
22. Effect of Mn, Ti/Cr ratio, and heat treatment on hydrogen storage properties of Ti–V–Cr–Mn alloys / R.-R. Jeng, C.-Y. Chou, S.-L. Lee, Y.-C. Wu, and H.-Y. Bor // *J. Chinese Institute of Engineers*. – 2011. – **34**, № 5. – P. 601–608.
23. Кобзенко Г. Ф., Школа А. А. Реакторное устройство для исследования физико-химических процессов газонасыщения // *Заводская лаборатория*. – 1990. – № 7. – С. 41–45.
24. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. Справ. в 3 т. / Под общ. ред. акад. РАН Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001.
25. Мануйлов А. В., Родионов В. И. Основы химии. – М.: ЗАО Изд-во “Центрполиграф”, 2014. – 416 с.
26. Mitrokhin S. V. Regularities of hydrogen interaction with multicomponent Ti(Zr)–Mn–V Laves phase alloys // *J. Alloys and Compounds*. – 2005. – **404–406**. – P. 384–387.
27. Прядко Т. В., Дехтяренко В. А. Влияние частичной замены марганца хромом на структуру и кинетику гидрирования сплава на основе интерметаллида $(\text{Ti}, \text{Zr})(\text{V}, \text{Mn})_{2-x}$ // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2018. – **40**, № 5. – С. 649–660.
28. Young K. N. and Nei J. The current status of hydrogen storage alloy development for electrochemical applications // *Materials (Basel)*. – 2013. – **6**, № 10. – P. 4574–4608.
29. Yadav T. P., Shahi R. R., and Srivastava O. N. Synthesis, characterization and hydrogen storage behavior of AB_2 (ZrFe_2 , $\text{Zr}(\text{Fe}_{0,75}\text{V}_{0,25})_2$, $\text{Zr}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})_2$) type materials // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2012. – **37**, № 4. – P. 3689–3696.
30. Stein F., Palm M., and Sauthoff G. Structure and stability of Laves phases: P. I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability // *Intermetallics*. – 2004. – **12**, № 7–9. – SPEC. ISS. – P. 713–720.
31. Thoma D. J. and Perepezko J. H. A geometric analysis of solubility ranges in Laves phases // *J. Alloys and Compounds*. – 1995. – **224**, № 2. – P. 330–341.
32. Вербецкий В. Н., Митрохин С. В. Свойства металлгидридов и перспективы их использования // *Материаловедение*. – 2009. – № 1. – С. 48–59.

Одержано 21.01.2019