

На правах рукописи

СМИРНОВА Татьяна Николаевна

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГИДРИДОВ В СИСТЕМАХ
Ti(Zr)-Mn-V-H₂ В ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ ФАЗЫ
ЛАВЕСА**

(Специальность 02.00.01 — неорганическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва
2002

Работа выполнена на кафедре химии и физики высоких давлений химического факультета Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова.

Научные руководители:

доктор химических наук,
заведующий лабораторией
В.Н.ВЕРБЕЦКИЙ

кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник
С.В.МИТРОХИН

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник
А.Л. ШИЛОВ

кандидат химических наук,
доцент
Ю.Д.СЕРОПЕГИН

Ведущая организация:

Институт проблем химической физики (ИПХФ
РАН) (г.Черноголовка)

Защита диссертации состоится 22 марта 2002 года в 15³⁰ на заседании Диссертационного совета Д 501.001.51 по химическим наукам при Московском Государственном Университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, г.Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-2, МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, ауд.446.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Автореферат разослан 21 февраля 2002 г.

Ученый секретарь

Диссертационного Совета Д 501.001.51,
кандидат химических наук

Л.Н. Решетова

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Интенсивное развитие химии гидридов интерметаллических соединений (ИМС) в последние два десятилетия обусловлено как научным интересом, так и перспективами применения этих соединений в металлургических технологиях. К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал, касающийся исследования взаимодействия двух- и многокомпонентных ИМС с водородом.

Прогресс в исследовании гидридов ИМС позволяет уже в настоящее время подбирать для решения конкретных технических задач водородной энергетики вполне определенные гидриды с заданными свойствами – температурой и давлением, при которых происходит образование и разложение гидридов, термодинамическими характеристиками процесса гидридообразования.

Известно, что сплавы на основе ИМС LaNi_5 и TiFe , являющихся базовыми для создания аккумуляторов водорода, обладают рядом недостатков, затрудняющих их широкое практическое применение. В связи с этим особую актуальность приобретает проблема поиска новых, более эффективных металлических композиций для аккумуляции водорода, например, композиций на основе ИМС со структурой фаз Лавеса. Это одна из наиболее многочисленных групп соединений, образуемых металлами. Содержание водорода в гидридах ИМС титана и циркония со структурой фаз Лавеса в ряде случаев достигает значения 2.1 масс.%. При этом легированием компонентов можно в широких пределах изменять величину давления разложения гидридов при заданной температуре практически без изменения сорбционной емкости. Все эти свойства делают их более перспективными по сравнению с гидридами на основе модельных соединений LaNi_5 и TiFe .

Среди ИМС со структурой фаз Лавеса наибольшее внимание, с точки зрения практического применения, уделяется бинарному соединению TiMn_2 , которое отличается необычно широкой областью гомогенности.

Сорбционные характеристики бинарных Ti-Mn-сплавов изучены к настоящему времени достаточно полно и дальнейшее их совершенствование возможно только на пути создания многокомпонентных композиций.

Замещение основных компонентов ИМС $TiMn_2$ d-переходными металлами приводит к изменению физико-химических свойств гидридов этих сплавов, при сохранении их структуры (тип C14). Однако, известные данные весьма ограничены и зачастую противоречивы, что затрудняет проведение направленного поиска оптимальных композиций. В то же время, изучение влияния переходных металлов на сорбционные характеристики $TiMn_2$ в области гомогенности имеет не только практическое, но и теоретическое значение, поскольку расширяет представления о природе взаимодействия "металл-водород" и позволяет вести целенаправленный поиск материалов с заранее заданными по отношению к водороду свойствами.

Цель работы:

1. Определение фазовой границы области существования фазы Лавеса C14 в системах Ti-V-Mn и $(Ti_{0.9}Zr_{0.1})-V-Mn$.
2. Исследование легирующего влияния ванадия и циркония на характер гидридообразования и сорбционные характеристики TiMn-сплавов, со структурой фазы Лавеса.

В качестве методов исследования были использованы: электронная микроскопия, электронно-зондовый микроанализ, рентгенофазовый анализ, метод времяпролетной нейтронографии, метод измерения PCT-изотерм и математическое описание экспериментальных данных.

Научная новизна работы. В результате выполнения работы:

1. Исследован фазовый состав сплавов систем Ti-V-Mn и $(Ti_{0.9}Zr_{0.1})-V-Mn$. Впервые определены концентрационные интервалы фазы Лавеса в трех- и четырехкомпонентной системах и фазовые области, граничащие с областью фазы Лавеса. Обнаружена большая растворимость ванадия (до 26 ат.%) в ИМС $TiMn_2$. Установленные фазовые границы области существования C14-фазы в системах $(Ti,Zr)-V-Mn$, позволили провести систематические

исследования влияния ванадия и циркония на сорбционные свойства ИМС $TiMn_2$.

2. Впервые исследовано взаимодействие с водородом 23 трех- и 23 четырехкомпонентных сплавов со структурой фазы Лавеса нестехиометрического состава в температурном интервале 250-350К. Изучено влияние химического состава на основные сорбционные характеристики сплавов систем $Ti-V-Mn$ и $(Ti_{0.9}Zr_{0.1})-V-Mn$. Установлена зависимость сорбционных свойств (энтальпии реакции разложения гидридной фазы и давления десорбции водорода) от кристаллохимических параметров сплавов.
3. Методами рентгено- и нейтронографии впервые исследована структура дейтерида $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.25}V_{0.25}D_{2.8}$.
4. Предложена модель математического расчета кристаллохимических параметров сплавов и термодинамических характеристик (ΔH и ΔS) процесса гидридообразования в системах $Ti-V-Mn-H_2$ и $(Ti_{0.9}Zr_{0.1})-V-Mn-H_2$. Зависимость этих параметров от концентрации образующих ИМС компонентов представлена полиномом второй степени.

Практическая ценность.

1. Информация о фазовом составе сплавов систем $Ti-V-Mn$ и $(Ti_{0.9}Zr_{0.1})-V-Mn$ может быть использована для построения диаграмм состояния этих систем.
2. Полученные в работе трех- и четырехкомпонентные сплавы со структурой фазы Лавеса C14 характеризуются высокими водородсорбционными характеристиками и могут быть использованы как основа для создания эффективных аккумуляторов водорода.
3. Проведенное исследование влияния замещения титана и марганца в ИМС $TiMn_2$ ванадием и цирконием на особенности процесса гидридообразования, позволило установить корреляции между кристаллохимическими характеристиками исходных ИМС и физико-химическими свойствами образующихся на их основе гидридных фаз, что дает возможность проводить целенаправленный подбор составов трех- и

четырёхкомпонентных композиций, образующих гидриды, с заданным комплексом свойств.

4. Полученный экспериментальный материал, свидетельствует о том, что замена дорогостоящего ванадия в сплавах систем Ti-V-Mn и (Ti_{0.9}Zr_{0.1})-V-Mn со структурой фазы Лавеса на феррованадий позволяет сохранить высокие водородсорбционные свойства, что показывает перспективность таких систем для разработки эффективных сплавов – аккумуляторов водорода.

Апробация работы. Результаты работы доложены на следующих Международных конференциях: Конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов-2000, 2001”; 1st International Seminar on Safety and Economy of Hydrogen Transport (Саров, 2000); 13th World Hydrogen Energy Conf.(China, Beijing, 2000); Int. Conf. Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications (Noosa, Australia 2000), VIth, VIIth Int. Conf. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides (Crimea, Ukraine, 1999, 2001); Int. Symp. HYPOTHESIS IV (Germany, Stralsund, 2001).

Публикации. Материалы работы опубликованы в 9 работах, в том числе в 3 статьях в зарубежных научных журналах и 7 тезисах докладов на международных научных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 210 страницах машинописного текста, иллюстрирована 114 рисунками и 53 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 201 ссылку.

Работа состоит из введения, литературного обзора, двух разделов экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы и приложения.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, определяются цель и объекты исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В **литературном обзоре** приводятся характеристики двойных металлических систем, образованных титаном, марганцем, ванадием и

цирконием, а также имеющиеся в литературе данные, касающиеся трех- и четырехкомпонентных систем Ti-V-Mn и Ti-Zr-V-Mn. Рассмотрены и проанализированы результаты исследования взаимодействия с водородом интерметаллических соединений $TiMn_2$ и $ZrMn_2$, которые выступают базовыми в данной работе. Особое внимание уделено структуре и свойствам гидридных фаз. Приведены сведения о свойствах и сорбционных характеристиках сплавов многокомпонентных систем $Ti_{1-x}Zr_xMn_y$, $TiMn_{\alpha-y}V_y$, $Ti_{1-x}Zr_xMn_{\alpha-y}V_y$. Проведен анализ данных о легирующем влиянии замещающих титан и марганец компонентов на физико-химические свойства гидридных фаз на основе Ti-Mn-сплавов. Обзор литературы завершает постановка задачи, в которой обосновывается выбор объектов исследования, основные направления работы и методы ее выполнения.

Экспериментальная часть состоит из двух разделов. **В первом разделе** приведены методики приготовления исходных сплавов, проведения физико-химического исследования и аппаратного оформления.

1. Методика эксперимента.

Для приготовления сплавов были использованы йодидный титан – 99.99%, электролитический марганец – 99.9%, йодидный цирконий – 99.99%, электролитический ванадий – 99.9%. Сплавы готовили сплавлением шихты из исходных компонентов на медном водоохлаждаемом поду электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона под давлением 1-1.5 атм. Для получения однородных по составу сплавов образцы переплавляли 3-4 раза. Марганец брали с небольшим избытком, определенным экспериментально (4 ат.%), для компенсации потерь от угара. Гомогенизирующий отжиг проводился в эвакуированных кварцевых ампулах, заполненных аргоном, при остаточном давлении 0.1Па. Продолжительность отжига составляла 240 часов при температуре 850⁰С. После отжига сплавы медленно охлаждались со скоростью 0.5⁰С/мин.

Состав сплавов и их гомогенность контролировали методом электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа на рентгеновском

микроанализаторе JXA-733 в комплексе с микроаналитической компьютерной системой ЛИНК-2 (совместно с сотрудниками лаборатории 28 ВИЛС).

Гидрирование образцов и исследование равновесия в системе “ИМС-водород” проводили в специальной установке. Давление водорода в системе контролировали образцовым манометром класса точности 0.4 в интервале давлений 1-100 атм., и образцовым вакуумметром класса точности 0.4 в интервале давлений 0.01-1 атм.

В работе использовали водород, полученный десорбцией из гидридной фазы на основе LaNi_5 (чистота 99.9999%).

Рентгенофазовый анализ исходных сплавов и гидридных фаз на их основе проводили на дифрактометре ДРОН-2 с использованием излучения CuK_α , никелевый фильтр и на автоматическом порошковом дифрактометре STADI-P на $\text{CuK}_{\alpha 1}$ излучении с линейным координационным детектором. В качестве внутреннего стандарта использовали кристаллический кремний.

Структурные исследования гидридных фаз проводили совместно с сотрудниками РИЦ “Курчатовский институт” и Объединенного Института Ядерных Исследований (г.Дубна) методом времяпролетной нейтронографии. Нейтронограммы снимали на спектрометре ДН-12 реактора ИБР-2 (канал 12).

Во втором разделе экспериментальной части представлены результаты исследования фазового состава сплавов металлических систем Ti-V-Mn и $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{-V-Mn}$, особенности их взаимодействия с водородом и структурные исследования гидридных фаз.

2. Металлические системы Ti-V-Mn и $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{-V-Mn}$.

Для исследования систем $\text{Ti}(\text{Zr})\text{-V-Mn}$ было приготовлено 94 трехкомпонентных и 82 четырехкомпонентных сплава. Следует отметить, что четырехкомпонентные сплавы готовили таким образом, что соотношение Ti:Zr не изменялось и составляло 9:1.

Основываясь на полученных экспериментальных данных, определены концентрационные интервалы существования фазы Лавеса в системе Ti-V-Mn: Ti-26-42 ат.%, Mn-38-63 ат.%, V-0-25 ат.%.

Легирование сплавов системы Ti-V-Mn цирконием, приводит к незначительному расширению границ области существования C14 фазы:

(Ti_{0.9}Zr_{0.1})-22-45 ат.%, Mn-36-65 ат.%, V-0-26 ат.%.

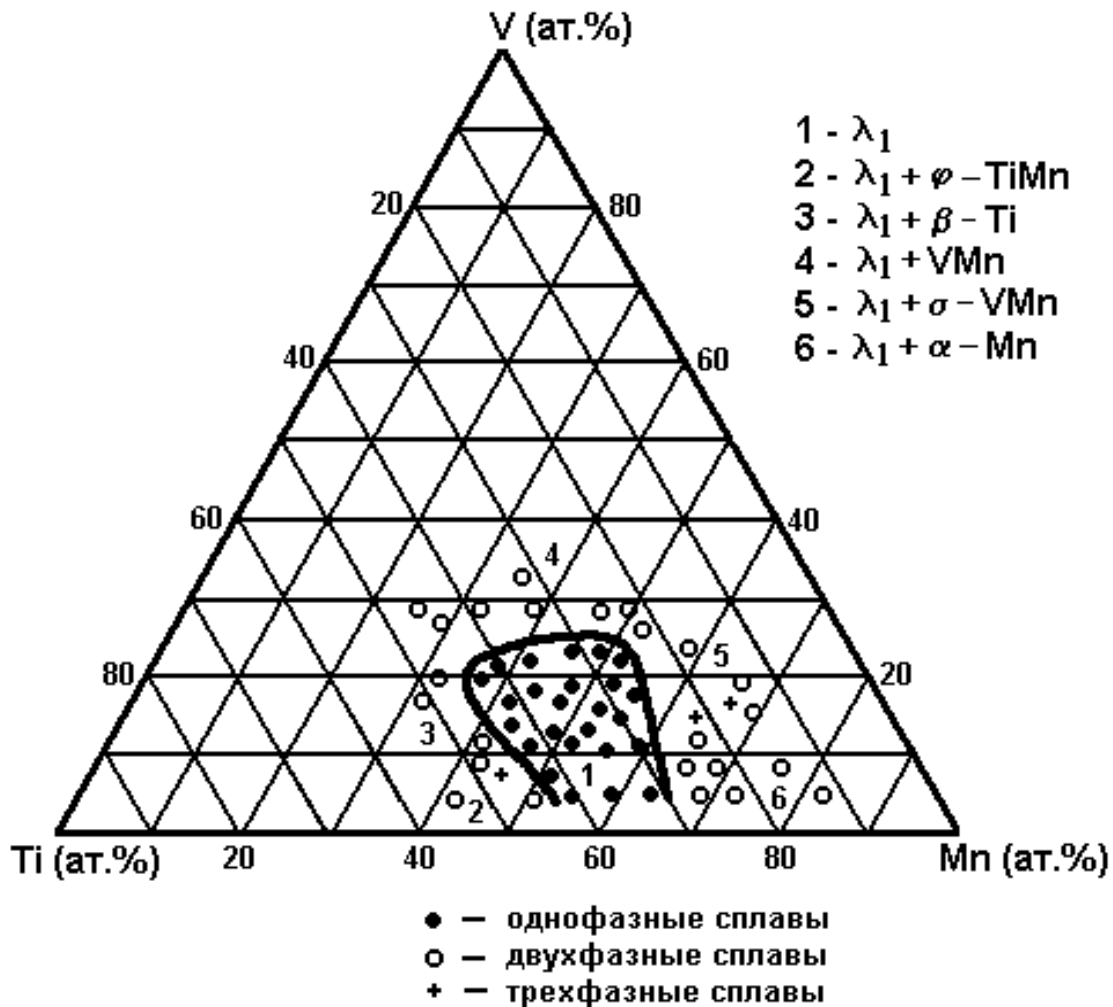


Рис.1. Фазовый состав сплавов системы Ti-V-Mn.

В исследованном интервале концентраций металлических систем (Ti,Zr)-V-Mn установлено существование одной однофазной области (C14) и пяти двухфазных областей (C14+ φ -TiMn, C14+ β -Ti, C14+VMn, C14+ σ -VMn, C14+ α -Mn). Фазовый состав сплавов систем (Ti,Zr)-V-Mn приведен на рис.1 и 2.

Следует отметить достаточно большую растворимость ванадия (до 26 ат.%) в ИМС TiMn₂. Кроме того, введение ванадия приводит к существенному увеличению диапазона нестехиометрии составов от AV_{1.4} до AV_{2.8} для системы

Ti-V-Mn и от $AB_{1,2}$ до $AB_{3,5}$ для системы (Ti,Zr)-V-Mn, в отличие от бинарной системы Ti-Mn ($AB_{1,3}$ - $AB_{2,1}$).

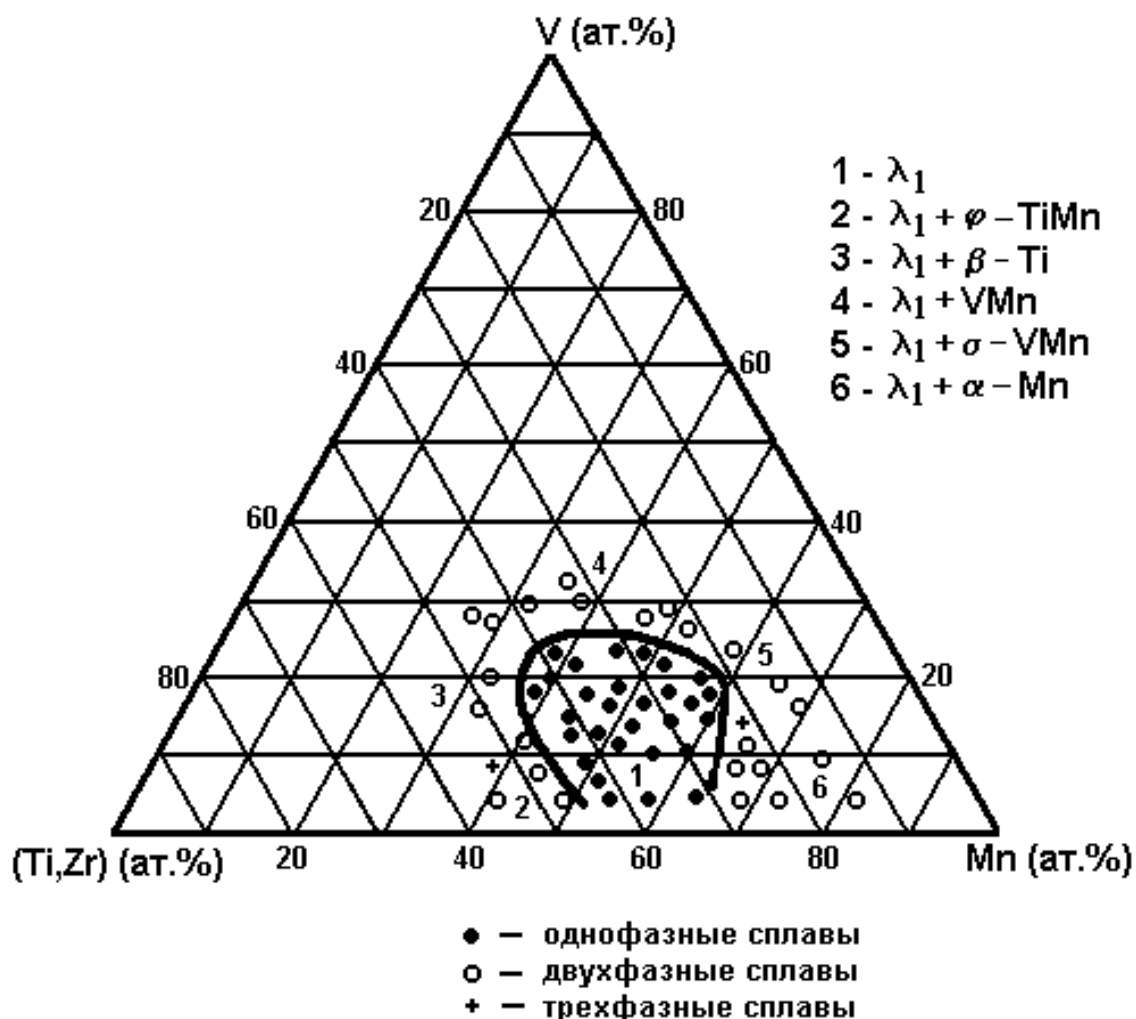


Рис.2. Фазовый состав сплавов системы (Ti,Zr)-Mn-V.

По данным рентгенофазового анализа параметры элементарной ячейки однофазных образцов закономерно увеличиваются при возрастании содержания титана и ванадия. Такая линейная зависимость уже не характерна для многофазных сплавов, что позволило, независимо от данных электронной микроскопии и электронно-зондового анализа, уточнить границы однофазной области.

3. Взаимодействие с водородом сплавов системы Ti-V-Mn.

Исследовано взаимодействие с водородом 23 сплавов со структурой фазы Лавеса в температурном интервале 253-349К. Для каждого образца были

измерены изотермы десорбции водорода при трех различных температурах. На рис.3 представлен ряд изотерм десорбции водорода в системе Ti-V-Mn-H₂ для образцов с различным равновесным давлением разложения гидридных фаз. В табл.1 приведены характеристики исходных ИМС системы Ti-V-Mn со структурой фаз Лавеса, исследованных в настоящей работе и гидридных фаз на их основе. Поглощение водорода происходит без изменения структуры металлической матрицы и сопровождается изотропным расширением кристаллической решетки интерметаллидов, которое достигает 24 % для TiMn_{1.1}V_{0.4}H_{2.0}.

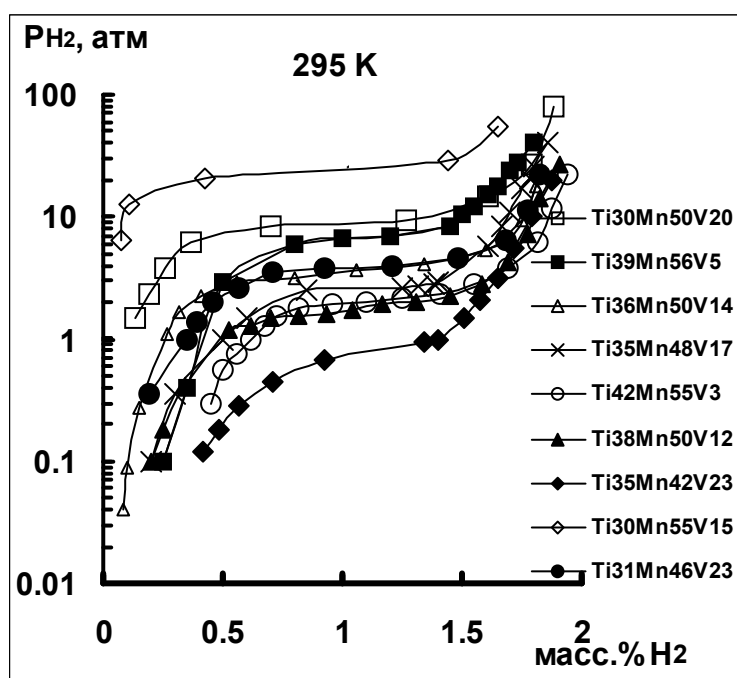


Рис.3. Изотермы десорбции водорода в системе Ti-V-Mn-H₂ при 295 К.

Используя значения равновесного давления диссоциации гидроида, соответствующее середине области плато при различных температурах, по уравнению Вант-Гоффа ($\ln P_{\text{дисс.}} = A + B/T$, где $A = \Delta H/R$ и $B = \Delta S/R$), были рассчитаны термодинамические характеристики реакции $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода (табл.1)

Установлено, что реакция гидрирования для большинства изученных ИМС протекает без индукционного периода. При комнатной температуре и давлении 10-50 атм. происходит активное поглощение водорода образцом. Процесс первичного поглощения водорода заканчивается через 10-20 мин.

Однако, следует отметить, что сплавы с большим содержанием марганца (>55 ат.%) предварительно активировали, повышая давление водорода до 70-85 атм. и охлаждая их до температуры 0°C – 20°C . Содержание водорода в гидридных фазах в зависимости от состава исходного сплава составляет 1.7-2.1 масс.% H_2 . Сплавы с содержанием марганца более 60 ат.% водород практически не абсорбируют, образуя при давлении до 100 атм лишь α -растворы с содержанием водорода не более 0.1 масс.%.

Равновесное давление десорбции водорода изменяется в зависимости от соотношений компонентов в образцах, от 24 атм. (сплав 14*) до 0.4 атм. (сплав 21).

Исследовано влияние на водородсорбционные свойства концентрации отдельных компонентов сплавов системы Ti-V-Mn, со структурой фаз Лавеса. Установлено, что для сплавов с постоянным содержанием марганца ($C_{\text{Mn}}=45$ ат.% - образцы 8, 13, 15, 19, 20; $C_{\text{Mn}}=50$ ат.% - образцы 1, 4, 7, 17 и $C_{\text{Mn}}=55$ ат.% - образцы 2, 3, 6, 14), с увеличением концентрации титана равновесное давление диссоциации гидридов уменьшается практически линейно. При постоянном содержании титана ($C_{\text{Ti}}=30$ ат.% - 1, 12, 14, 15 и $C_{\text{Ti}}=35$ ат.% - образцы 3, 4, 5, 8, 11, 20), с ростом концентрации ванадия также наблюдается тенденция понижения равновесного давления диссоциации гидрида. С повышением концентрации марганца при постоянном содержании ванадия ($C_{\text{V}}=10$ ат.% - образцы 3, 16, 17; $C_{\text{V}}=15$ ат.% - образцы 4, 13, 14 и $C_{\text{V}}=20$ ат.% - образцы 1, 8, 12, 20), давление диссоциации гидридных фаз увеличивается линейно.

Таким образом, найденная зависимость величины $P_{\text{дисс.}}$ гидридных фаз от состава ИМС позволяет сделать вывод, что увеличение содержания титана и ванадия приводит к понижению равновесного давления десорбции водорода в системе Ti-V-Mn- H_2 , в то время как увеличение концентрации марганца его повышает.

* Здесь и далее в разделе номера сплавов даются по табл.1

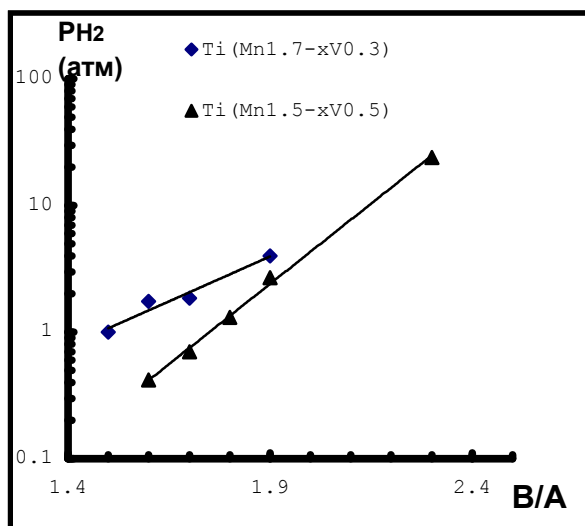
Таблица 1

Водородсорбционные свойства сплавов системы Ti-V-Mn, со структурой фазы Лавеса.

№	Состав ИМС	Кристаллографические параметры ИМС			Масс.% H ₂ (295К)	Т, К	P _{e.} , атм.	ΔH, кДж/моль H ₂	ΔS, Дж/К·моль
		a, Å	c, Å	V, Å ³					
1	Ti ₃₀ Mn ₅₀ V ₂₀ TiMn _{1.65} V _{0.65}	4.860(1)	7.956(2)	162.33	1.98±0.04	297 276 253	10 4.2 1.3	28.1±0.4	116.8±1
2	Ti ₃₉ Mn ₅₆ V ₅ TiMn _{1.4} V _{0.1}	4.865(4)	7.958(2)	162.92	1.86±0.04	313 293 273	20 6.5 2.7	29.0±1	94.0±2
3	Ti ₃₅ Mn ₅₅ V ₁₀ TiMn _{1.6} V _{0.3}	4.870(2)	7.960(3)	163.02	1.73±0.03	313 293 273	7 4 1.8	32.3±1	125.0±0.8
4	Ti ₃₆ Mn ₅₀ V ₁₄ TiMn _{1.4} V _{0.4}	4.875(1)	7.963(3)	163.96	1.81±0.04	313 294 274	8 3.4 1.3	33.2±1.2	123.2±1.5
5	Ti ₃₅ Mn ₄₈ V ₁₇ TiMn _{1.4} V _{0.5}	4.879(1)	7.970(2)	164.15	1.86±0.04	313 293 273	9.5 2.7 1.6	35.2±1	137.1±1.2
6	Ti ₄₂ Mn ₅₅ V ₃ TiMn _{1.3} V _{0.1}	4.888(1)	7.977(3)	164.91	1.96±0.04	334 314 295	9 4.7 2.1	35.1±0.5	109.9±1
7	Ti ₃₈ Mn ₅₀ V ₁₂ TiMn _{1.3} V _{0.3}	4.881(2)	7.971(2)	164.56	1.91±0.04	333 313 293	9.5 4.2 1.75	35.0±1	121.6±0.8
8	Ti ₃₆ Mn ₄₅ V ₁₉ TiMn _{1.3} V _{0.5}	4.887(3)	7.994(3)	166.08	1.99±0.04	339 315 296	12 3.9 1.3	37.1±1	117.9±1
9	Ti ₃₃ Mn ₆₀ V ₇ TiMn _{1.8} V _{0.2}	4.828(2)	7.916(1)	159.8	0.1	-	-	-	-
10	Ti ₃₅ Mn ₆₂ V ₃ TiMn _{1.8} V _{0.1}	4.839(1)	7.920(2)	160.64	0.1	-	-	-	-
11	Ti ₃₅ Mn ₄₂ V ₂₃ TiMn _{1.3} V _{0.7}	4.908(1)	7.998(3)	167.22	1.87±0.04	334 314 298	4.7 1.85 0.8	41.0±0.3	134.4±0.4
12	Ti ₃₀ Mn ₅₁ V ₁₉ TiMn _{1.7} V _{0.6}	4.853(1)	7.945(1)	162.11	1.73±0.03	294 275 253	9 4 1.45	27.5±0.5	111.6±1
13	Ti ₄₁ Mn ₄₄ V ₁₅ TiMn _{1.1} V _{0.4}	4.999(1)	8.011(3)	168.43	1.76±0.03	349 325 298	4 1.6 0.45	43.1±0.5	127.8±1.5
14	Ti ₃₀ Mn ₅₅ V ₁₅ TiMn _{1.8} V _{0.5}	4.845(1)	7.937(3)	161.39	1.65±0.03	296 275 253	24 11.5 4	26.3±1	114.5±3
15	Ti ₃₁ Mn ₄₆ V ₂₃ TiMn _{1.5} V _{0.7}	4.871(1)	7.990(2)	164.30	1.87±0.04	335 316 295	18.5 8.7 3.5	34.2±0.3	126.2±2
16	Ti ₃₇ Mn ₅₂ V ₁₁ TiMn _{1.4} V _{0.3}	4.868(2)	8.011(4)	164.39	1.85±0.04	275 293 315	1.25 2.3 7.5	33.1±2	118.8±1.3
17	Ti ₄₀ Mn ₄₉ V ₁₁ TiMn _{1.2} V _{0.3}	4.882(4)	7.984(2)	164.77	1.91±0.04	293 315 335	1 2.65 5.4	32.8±0.7	112.1±1.5
18	Ti ₃₁ Mn ₆₅ V ₆ TiMn _{1.85} V _{0.15}	4.795(1)	7.875(1)	156.83	0.1				

Таблица 1. (Продолжение)

№	Состав ИМС	Кристаллографические параметры ИМС			Масс.% H ₂ (295К)	Т, К	P _{e.} , атм.	ΔH, кДж/моль H ₂	ΔS, Дж/К·моль
		a, Å	c, Å	V, Å ³					
19	Ti ₃₂ Mn ₄₅ V ₂₃ TiMn _{1.4} V _{0.7}	4.889(1)	7.986(2)	165.29	1.83±0.04	296 314 334	3.1 6.4 12.8	34.7±0.3	113.0±0.5
20	Ti ₃₆ Mn ₄₄ V ₂₀ TiMn _{1.2} V _{0.5}	4.915(2)	8.011(3)	167.59	1.91±0.04	294 315 335	0.70 2.0 4.25	41.0±1	119.9±1
21	Ti ₃₉ Mn ₄₃ V ₁₈ TiMn _{1.1} V _{0.5}	4.935(3)	8.012(4)	168.98	1.83±0.04	296 315 335	0.42 1.1 2.55	38.1±0.5	121.7±0.8
22	Ti ₂₉ Mn ₅₉ V ₁₂ TiMn _{2.0} V _{0.4}	4.837(1)	7.947(1)	161.07	0.1				

Рис.4. Зависимость величины P_{дисс.} при 295К от стехиометрии сплавов в системах Ti(Mn_{1.7-x}V_{0.3})-H₂ и Ti(Mn_{1.5-x}V_{0.5})-H₂.

Наличие протяженной области гомогенности фазы Лавеса в системе Ti-V-Mn (38-63 ат.%Mn) приводит к существенным отклонениям в составе от стехиометрии AB₂, характерной для фаз Лавеса, т.е. появляется так называемая нестехиометричность составов (AB_{2±x}), которая также влияет на сорбционные свойства сплавов в этой системе. На рис.4 показана зависимость значения равновесного давления диссоциации гидридов от стехиометрии исходных сплавов, выраженной как отношение B-атомов (Mn,V) к A-атомам (Ti).

Уменьшение стехиометрического коэффициента (B/A=2-x) приводит к уменьшению величины равновесного давления диссоциации гидридов.

4. Взаимодействие с водородом сплавов системы (Ti_{0.9}Zr_{0.1})-V-Mn.

Изучено взаимодействие с водородом 23 четырехкомпонентных сплавов со структурой фазы Лавеса. Результаты, полученные при исследовании равновесий в системе Ti_{0.9}Zr_{0.1}-V-Mn-H₂ методом измерения изотерм десорбции водорода при различных температурах вместе с рассчитанными по уравнению Вант-Гоффа термодинамическими характеристиками (ΔH и ΔS) реакции разложения гидридной фазы представлены в табл.2.

Исходные интерметаллиды уже при комнатной температуре и давлениях порядка 10-50 атм. поглощают значительные количества водорода (1.8-2.0 масс.% H₂) без предварительной активации. После проведения первого цикла "абсорбция-десорбция" бóльшая часть водорода (80-90%) поглощается в течение 10 минут. Однако, сплавы, содержащие более 60 ат.% Mn и менее 27 ат.% Ti, практически не сорбируют водород в этих условиях. На рис.5 приведен ряд изотерм десорбции водорода в системе (Ti_{0.9}Zr_{0.1})-V-Mn-H₂ для образцов с различным равновесным давлением разложения гидридных фаз.

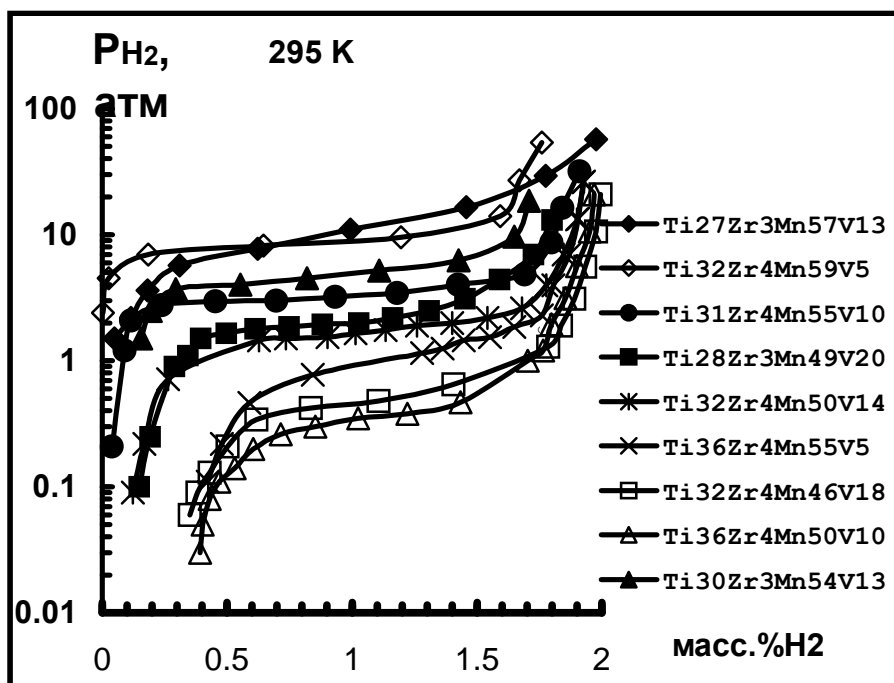


Рис.5. Изотермы десорбции водорода в системе (Ti_{0.9}Zr_{0.1})-V-Mn-H₂ при 295К.

При поглощении водорода структура ИМС не меняется, происходит лишь изотропное увеличение объема элементарной ячейки. Увеличение объемов элементарной ячейки в расчете на один атом водорода составляет $3.5-4.0 \text{ \AA}^3$ и сравнимо с аналогичными величинами для гидридов гексагональных фаз Лавеса ($3.0-4.0 \text{ \AA}^3$).

Стабильность образующихся гидридов различна (табл.2), т.е. величина равновесного давления диссоциации гидридов изменяется в интервале значений от 14 до 0.1 атм. и определяется, прежде всего, составом исходных ИМС, а именно соотношением компонентов в сплавах.

Исследованно влияние отдельных компонентов в исходных сплавах системы $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{-V-Mn}$ на их водородсорбционные свойства на примере ряда сплавов с постоянным содержанием одного из компонентов системы. Установлено, что для сплавов, с постоянной концентрацией А-компонента ($\text{A}=\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}$), ($\text{C}_\text{A}=30$ ат.% - образцы 1*, 4, 14, 17; $\text{C}_\text{A}=35$ ат.% - образцы 2, 3, 5, 8; $\text{C}_\text{A}=40$ ат.% - образцы 6, 7, 9, 18, 21), увеличение количества ванадия в исходных ИМС приводит к понижению давления диссоциации гидридов, эта тенденция носит линейный характер. При постоянном содержании марганца ($\text{C}_\text{Mn}=45$ ат.% - образцы 8, 14, 15, 21; $\text{C}_\text{Mn}=50$ ат.% - образцы 4, 5, 7, 9, 10, 16, 17; $\text{C}_\text{Mn}=55$ ат.% - образцы 3, 6, 13), с увеличением количества титана в образцах величина давления диссоциации гидридов также практически линейно уменьшается. В то же время, при постоянным содержанием ванадия ($\text{C}_\text{V}=5$ ат.% - сплавы 2, 6, 10; $\text{C}_\text{V}=10$ ат.% - сплавы 3, 7, 9, 19; $\text{C}_\text{V}=15$ ат.% - сплавы 5, 13, 21, 22 и $\text{C}_\text{V}=20$ ат.% - сплавы 4, 17, 16), величина равновесного давления диссоциации гидридных фаз линейно увеличивается с ростом концентрации марганца в сплавах системы $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{-V-Mn}$.

Как и в случае системы Ti-V-Mn-H_2 , с увеличением концентрации титана и ванадия стабильность гидридных фаз увеличивается линейно, а повышение в сплаве концентрации марганца уменьшает стабильность образующихся гидридов в системе $(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{-V-Mn-H}_2$.

* Здесь и далее в разделе номера сплавов даны по табл.2.

Таблица 2.

Водородсорбционные свойства сплавов системы (Ti,Zr)-Mn-V со структурой фазы Лавеса.

№	Состав ИМС	Кристаллографические параметры ИМС			Масс.% H ₂ (295K)	Т, К	P _{с.} , атм.	ΔH, кДж/моль H ₂	ΔS, Дж/К·моль
		a, Å	c, Å	V, Å ³					
1	Ti ₂₇ Zr ₃ Mn ₅₇ V ₁₃ Ti _{0.9} Zr _{0.1} Mn _{1.9} V _{0.4}	4.861(1)	7.980(1)	162.12	1.98±0.04	294 274 253	11 4.2 1.5	29.0±1	121.7±1
2	Ti ₃₂ Zr ₄ Mn ₅₉ V ₅ Ti _{0.9} Zr _{0.1} Mn _{1.7} V _{0.1}	4.859(1)	7.961(1)	163.41	1.76±0.03	299 276 253	8 3 1	30.1±1	112.9±1.3
3	Ti ₃₁ Zr ₄ Mn ₅₅ V ₁₀ Ti _{0.9} Zr _{0.1} Mn _{1.6} V _{0.3}	4.861(1)	7.980(3)	164.19	1.90±0.04	294 275 253	3.5 1.5 0.45	33.5±0.5	116.3±0.5
4	Ti ₂₈ Zr ₃ Mn ₄₉ V ₂₀ Ti _{0.9} Zr _{0.1} Mn _{1.6} V _{0.7}	4.879(2)	7.991(2)	165.26	1.81±0.04	335 314 298	9.7 4.7 2	34.1±1.2	124.5±1
5	Ti ₃₂ Zr ₄ Mn ₅₀ V ₁₄ Ti _{0.9} Zr _{0.1} Mn _{1.4} V _{0.4}	4.891(1)	7.990(1)	165.74	1.93±0.04	333 315 298	6.8 3.2 1.65	34.3±1.4	116.4±2
6	Ti ₃₆ Zr ₄ Mn ₅₅ V ₅ Ti _{0.9} Zr _{0.1} Mn _{1.4} V _{0.1}	4.911(3)	8.010(2)	167.06	1.93±0.04	335 314 299	5 2 0.75	35.5±1.3	114.6±2
7	Ti ₃₄ Zr ₅ Mn ₅₀ V ₁₁ Ti _{0.9} Zr _{0.1} Mn _{1.3} V _{0.3}	4.908(1)	8.062(1)	167.25	1.85±0.04	315 295 273	1.8 0.65 0.24	36.1±1	117.3±1
8	Ti ₃₂ Zr ₄ Mn ₄₆ V ₁₈ Ti _{0.9} Zr _{0.1} Mn _{1.3} V _{0.5}	4.921(2)	8.070(2)	168.04	2.04±0.04	335 313 297	2.55 1.1 0.46	37.0±1.2	123.3±2
9	Ti ₃₆ Zr ₄ Mn ₅₀ V ₁₀ Ti _{0.9} Zr _{0.1} Mn _{1.2} V _{0.2}	4.915(1)	8.056(2)	168.57	1.97±0.04	334 314 294	2.25 1 0.38	38.0±0.5	115.5±2
10	Ti ₃₉ Zr ₆ Mn ₄₉ V ₅ Ti _{0.9} Zr _{0.1} Mn _{1.1} V _{0.1}	4.941(1)	8.072(4)	169.68	1.97±0.04	362 333 294	1.9 0.73 0.12	39.2±1	109.3±1.5
11	Ti ₂₇ Zr ₃ Mn ₆₅ V ₅ Ti _{0.9} Zr _{0.1} Mn _{2.2} V _{0.1}	4.839(2)	7.949(3)	161.24	0.5	-	-	-	-
12	Ti ₂₆ Zr ₄ Mn ₆₁ V ₉ Ti _{0.9} Zr _{0.1} Mn _{1.7} V _{0.1}	4.849(1)	7.951(2)	161.35	0.1	-	-	-	-
13	Ti ₃₀ Zr ₃ Mn ₅₄ V ₁₃ Ti _{0.9} Zr _{0.1} Mn _{1.6} V _{0.4}	4.881(1)	8.015(2)	165.15	1.70±0.03	295 313 275	4.5 9 1.5	32.7±0.4	125.9±1
14	Ti ₂₇ Zr ₃ Mn ₄₆ V ₂₄ Ti _{0.9} Zr _{0.1} Mn _{1.5} V _{0.8}	4.889(3)	8.011(1)	166.11	1.86±0.04	335 319 295	5.9 3.15 1.0	35.2±0.7	123.9±2
15	Ti ₂₈ Zr ₄ Mn ₄₄ V ₂₄ Ti _{0.9} Zr _{0.1} Mn _{1.4} V _{0.8}	4.922(2)	8.040(2)	168.51	1.88±0.04	335 314 297 273	3 1.3 0.47 0.16	36.4±0.6	117.9±2
16	Ti ₂₈ Zr ₄ Mn ₅₀ V ₁₈ Ti _{0.9} Zr _{0.1} Mn _{1.6} V _{0.6}	4.871(3)	7.991(1)	164.37	1.75±0.04	314 298 273	7.55 4 1.25	33.1±0.1	116.4±0.4
17	Ti ₂₆ Zr ₃ Mn ₅₁ V ₂₀ Ti _{0.9} Zr _{0.1} Mn _{1.8} V _{0.7}	4.860(1)	8.001(2)	163.99	1.65±0.03	296 275 253	5.5 2.2 0.6	31.1±1	123.01±2

Таблица 2. (Продолжение)

№	Состав ИМС	Кристаллографические параметры ИМС			Масс.% H ₂ (295K)	Т, К	P _{e.} , атм.	ΔH, кДж/моль H ₂	ΔS, Дж/К·моль
		a, Å	c, Å	V, Å ³					
18	Ti ₃₆ Zr ₄ Mn ₅₇ V ₃ Ti _{0.9} Zr _{0.1} Mn _{1.4} V _{0.1}	4.891(1)	8.045(2)	166.49	1.82±0.04	297 315 338	1.15 3.1 7	34.5±0.3	124.9±1
19	Ti ₂₈ Zr ₄ Mn ₅₈ V ₁₀ Ti _{0.9} Zr _{0.1} Mn _{1.9} V _{0.3}	4.852(1)	7.940(1)	161.67	1.74±0.04	293 273 253	14 6 2	28.3±0.9	120.2±2
20	Ti ₂₅ Zr ₃ Mn ₅₉ V ₁₃ Ti _{0.9} Zr _{0.1} Mn ₂ V _{0.45}	4.900(2)	7.921(3)	160.90	0.1	0	0	0	0
21	Ti ₃₆ Zr ₅ Mn ₄₅ V ₁₄ Ti _{0.9} Zr _{0.1} Mn _{1.1} V _{0.3}	4.913(1)	8.14(2)	170.16	1.91±0.04	293 326 347	0.1 0.54 1.4	41.2±0.5	121.4±1
22	Ti ₃₄ Zr ₃ Mn ₄₈ V ₁₅ Ti _{0.9} Zr _{0.1} Mn _{1.3} V _{0.4}	4.907(4)	8.050(2)	167.95	1.91±0.04	293 315 336	0.4 1.3 2.8	37.8±0.5	120.6±1.8
23	Ti ₂₃ Zr ₃ Mn ₅₄ V ₂₀ Ti _{0.9} Zr _{0.1} Mn _{2.1} V _{0.8}	4.841(1)	7.962(1)	161.49	0.1	0	0	0	0

Установлено, что сплавы с объемом элементарной ячейки меньше 160\AA^3 , не взаимодействуют с водородом при давлениях меньше 100 атм.

Существование протяженной области гомогенности фазы Лавеса общей формулы AB_2 (36-65 ат.%Mn) в системе $Ti_{0.9}Zr_{0.1}-V-Mn$ также как и в тройной позволяет проследить влияние нестехиометрии на стабильность образующихся в этой системе гидридных фаз (рис.6) Уменьшение стехиометрического коэффициента ($B/A=2-x$) приводит к увеличению стабильности гидридов.

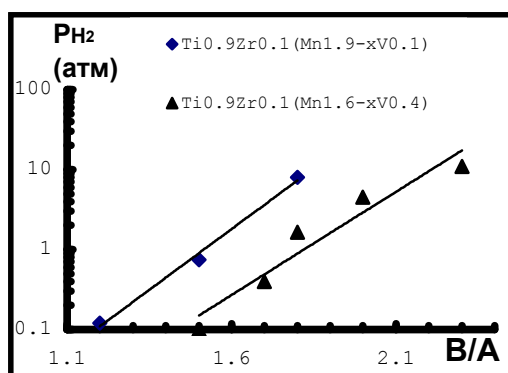


Рис.6. Зависимость величины $P_{дисс.}$ при 295К от стехиометрии сплавов в системах $Ti_{0.9}Zr_{0.1}(Mn_{1.9-x}V_{0.1})$ и $Ti_{0.9}Zr_{0.1}(Mn_{1.6-x}V_{0.4})$.

Замена 10% титана его 4d-аналогом цирконием значительно стабилизирует гидридные фазы сплавов системы $(Ti_{0.9}Zr_{0.1})-Mn-V$ и, несмотря на увеличение молекулярной массы четырехкомпонентных сплавов, гидриды

сплавов системы $Ti_{0.9}Zr_{0.1}-V-Mn$ не уступают по массовому содержанию водорода гидридам сплавов системы $Ti-V-Mn$.

5. Кристаллическая структура соединений $TiMn_{1.5}V_{0.5}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.25}V_{0.25}$ и $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.25}V_{0.25}D_{2.8}$.

Проведено рентгено- и нейтронографическое исследование структуры ИМС стехиометрического состава $TiMn_{1.5}V_{0.5}$ и нестехиометрического состава $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.25}V_{0.25}$ и дейтерида $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.25}V_{0.25}D_{2.8}$.

Интерметаллид $TiMn_{1.5}V_{0.5}$ кристаллизуется в структурном типе $MgZn_2$, ПГ $R\bar{6}_3/mmc$ с параметрами элементарной ячейки $a=4.8937(2)\text{\AA}$ и $c=8.0191(3)\text{\AA}$, $c/a=1.638$. Особенность структуры заключается в неравномерном распределении атомов ванадия между двумя эквивалентными позициями марганца 2(a) и 6(h).

Так как состав второго интерметаллида $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.25}V_{0.25}$ нестехиометричный, устойчивость данного ИМС определяется способностью атомов А-компонента занимать в структуре кристаллохимические позиции В-компонента. Позиции титана частично заняты атомами циркония в соотношении 0.88:0.12, а в позициях марганца распределяются атомы ванадия и сверхстехиометрические атомы титана, в 2(a) позициях преимущественно локализируются атомы ванадия в соотношении 0.40Mn:0.60V, а в 6(h) позиции распределяются атомы марганца и титана в соотношении 0.85Mn:0.15Ti. Таким образом состав интерметаллида описывается формулой $Ti_{0.88}Zr_{0.12}(Mn_{1.47}V_{0.3}Ti_{0.23})$. Следует отметить, что рассеивающие способности (в случае рентгенографического анализа) и амплитуды когерентного рассеяния нейтронов ядрами титана и марганца близки ($b_{Ti} = -3.438 \cdot 10^{-12}\text{см}$; $b_{Mn} = -3.73 \cdot 10^{-12}\text{см}$) и различить эти атомы в одной кристаллографической позиции не представляется возможным ни одним из примененных методов исследования структуры, поэтому заселенности позиций этими атомами были зафиксированы в соответствии с составом.

При поглощении водорода структура ИМС $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.25}V_{0.25}$ не меняется, происходит лишь увеличение объема элементарной ячейки на 20%.

Таблица 3.

Структурные характеристики дейтерида $Ti_{0.89}Zr_{0.11}(Mn_{1.47}V_{0.31}Ti_{0.22})D_{2.8}$.

Атомы	Позиции атом	Кристаллографические параметры при различных температурах					
		295К			17К		
		Координаты атомов	Заселенность позиций	В, Å ²	Координаты атомов	Заселенность позиций	В, Å ²
Ti:Zr	4(f) (1/3,2/3,z)	z=0.0721	0.89:0.11	1.5	z=0.0576	0.89:0.11	1.5
Mn:V	2(a) (0,0,0)		0.39:0.61	1.5		0.39:0.61	1.5
Mn:Ti	6(h) (x,2x,1/4)	x=0.824	0.85:0.15	1.5	x=0.832	0.85:0.15	1.5
D ₁	24(l) (x,y,z)	x=0.089 y=0.391 z=0.565	0.310	2.0	x=0.149 y=0.356 z=0.558	0.291	2.0
D ₂	12(k ₁) (x,2x,z)	x=0.472 z=0.607	0.230	2.0	x=0.499 z=0.593	0.294	2.0
D ₃	6(h ₁) (x,2x,1/4)	x=0.444	0.168	2.0	x=0.507	0.114	2.0
Расчит. формула		$Ti_{0.89}Zr_{0.11}Mn_{1.47}V_{0.31}Ti_{0.22}D_{2.8}$			$Ti_{0.89}Zr_{0.11}Mn_{1.47}V_{0.3}Ti_{0.23}D_{2.79}$		
Периоды решетки		a=5.228(2) Å c=8.553(3) Å v=202.66 Å ³			a=5.232(1) Å c=8.540(4) Å v=201.79 Å ³		

Согласно кристаллохимическому анализу, в структуре гексагональной фазы Лавеса C14 имеется 7 видов тетраэдрических пустот, доступных для локализации в них атомов водорода. Нейтронографическое исследование дейтерида $Ti_{0.89}Zr_{0.11}(Mn_{1.47}V_{0.31}Ti_{0.22})D_{2.8}$ показало, что атомы дейтерия распределяются в позициях 24(l), 12(k₁), 6(h₁). Из всех трех позиций, атомами дейтерия максимально занята пустота 24(l), с огранкой [A₂B₂], в образование которой больший вклад вносят гидридообразующие атомы (Ti, Zr, V). При понижении температуры (T=17К) набор занимаемых атомами водорода позиций не изменяется, атомы дейтерия распределяются в тех же трех позициях – 24(l), 12(k₁), 6(h₁) (табл.5), т.е набор занимаемых водородом позиций от температуры не зависит.

Анализ данных, полученных в настоящей работе, в совокупности с данными различных структурных работ позволил определить, что в структурах

гидридов гексагональных фаз Лавеса типа C14 существует определенный набор предпочтительных для заполнения водородом тетраэдрических пустот, с точки зрения их огранки и размера, который не зависит от состава интерметаллида и температуры; это 4 наиболее доступные позиции 24(l), 12(k₁), 6(h₁), 6(h₂) с огранкой [A₂B₂], образованные максимальным количеством активного гидридообразующего металла A-Zr, Ti, Nb, V.

6. Взаимодействие в системе Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}(V_{0.22}Fe_{0.28})-H₂

Исследовано влияние замены дорогостоящего ванадия более дешевым промышленным материалом - феррованадием на рабочие характеристики ИМС состава Ti_{0.9}Zr_{0.1}V_{0.5}Mn_{1.3} (сплав 8 табл.2). Рассчитанное количество ванадия в исходном сплаве было заменено эквивалентным количеством феррованадия, при этом стехиометрия исходного интерметаллида не изменялась.

Условия приготовления сплава были приближены к условиям приготовления опытно-промышленных сплавов, т.е образец не подвергали гомогенизирующему отжигу. По данным рентгенографических исследований, полученный сплав является однофазным и кристаллизуется в гексагональной структуре фазы Лавеса типа C14. Методом измерения изотерм десорбции водорода при различных температурах (274-335K) изучены особенности процесса гидридообразования сплава. Полученные результаты приведены в табл.4 в сравнении с кристаллографическими характеристиками исходного ИМС Ti_{0.9}Zr_{0.1}V_{0.5}Mn_{1.3} и термодинамическими характеристиками (ΔH и ΔS) реакции разложения гидридной фазы.

Таблица 4.
Характеристики исходных ИМС и гидридных фаз на их основе.

№	Состав ИМС	a, Å	c, Å	V, Å ³	Масс. % H ₂	T, K	P _{H₂} , атм	ΔH, кДж/мольH ₂	ΔS Дж/К·моль
1	Ti _{0.9} Zr _{0.1} V _{0.5} Mn _{1.3}	4.921(2)	8.070(2)	168.1	2.04	335	2.55	37.0±1.2	123.3±2
						313	1.1		
						297	0.46		
2	Ti _{0.9} Zr _{0.1} Mn _{1.3} (V _{0.22} Fe _{0.28})	4.888(1)	8.014(3)	165.8	1.80	335	5.9	22.8±0.5	83±2
						298	2.2		
						274	0.95		

Несмотря на замену ванадия феррованадием и отсутствие гомогенизирующего отжига, активное поглощение водорода образцом происходит без индукционного периода и предварительной активации.

Как видно из рис.11, гидрид сплава с феррованадием менее стабилен по сравнению с гидридом исходного четырехкомпонентного сплава. Однако, предельная емкость по водороду ИМС с феррованадием меняется незначительно и полученный гидрид характеризуется высокой сорбционной емкостью - 1.8 масс.%H₂.

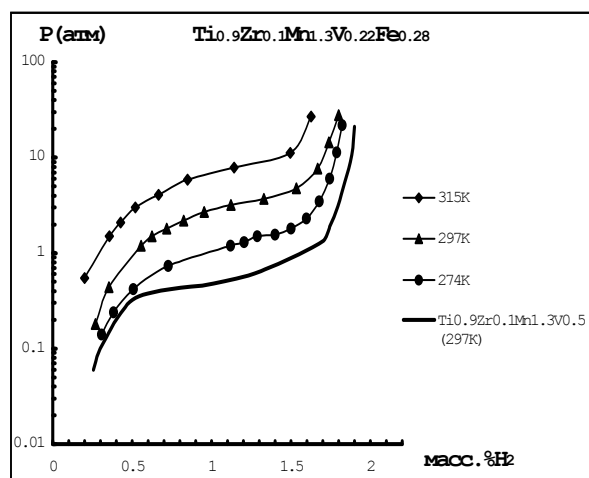


Рис. 11. Изотермы десорбции водорода в системе Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}(V_{0.22}Fe_{0.28})-H₂

Таким образом, показано, что замена дорогостоящего ванадия на феррованадий в сплавах систем Ti-V-Mn и (Ti_{0.9}Zr_{0.1})-V-Mn со структурой фазы Лавеса позволяет сохранить их высокие водородсорбционные свойства.

7. Обсуждение результатов.

Из полученных результатов по исследованию взаимодействия с водородом сплавов систем Ti-V-Mn и (Ti_{0.9}Zr_{0.1})-V-Mn следует, что изменения основных сорбционных характеристик сплавов двух систем, определяемые их химическим составом, во многом идентичны. Наличие таких аналогий позволило найти общие зависимости величины энтальпии процесса разложения гидридной фазы (рис.12) и производной от нее величины давления диссоциации (рис.13) от объема элементарной ячейки, как для трех- и четырехкомпонентных систем.

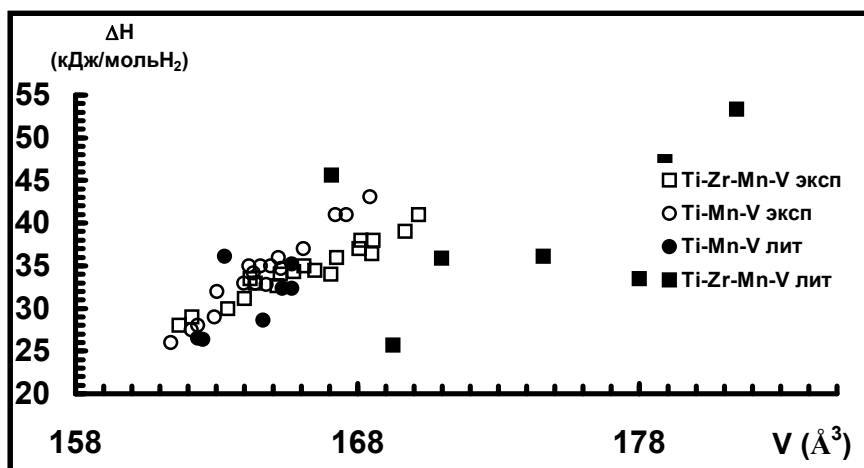


Рис.12. Зависимость энтальпии разложения гидридов ИМС систем Ti-V-Mn и $(Ti_{0.9}Zr_{0.1})$ -V-Mn от объема элементарной ячейки ИМС.

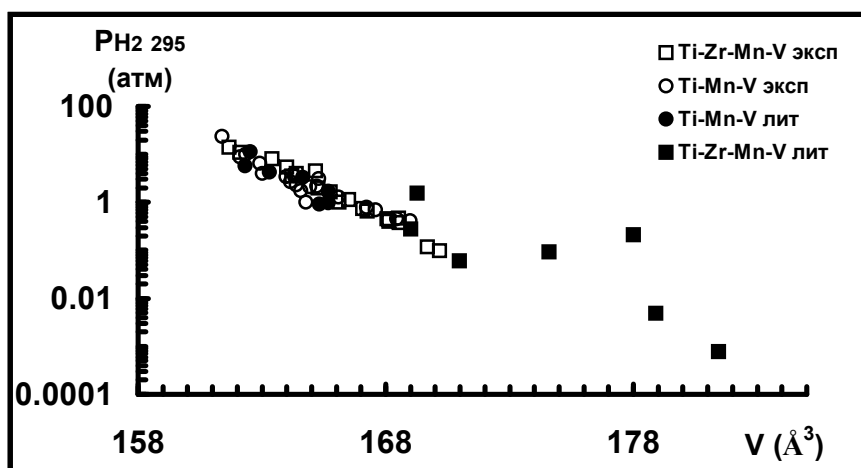


Рис.13. Зависимость величины равновесного давления разложения гидридной фазы сплавов систем Ti-V-Mn и $(Ti_{0.9}Zr_{0.1})$ -V-Mn от объема элементарной ячейки ИМС.

Прослеживается практически линейная тенденция возрастания величины энтальпии реакции разложения гидридной фазы с увеличением объема решетки ИМС. Литературные данные для родственных стехиометрических сплавов хорошо согласуются с предложенной зависимостью.

Установленные экспериментальные зависимости энтальпии реакции разложения гидридной фазы и давления десорбции водорода от объема решетки сплава позволяют прогнозировать отношение ИМС в этих системах к водороду, что является важной информацией и дает возможность проводить целенаправленный подбор состава трех- и четырехкомпонентных композиций, образующих гидриды, с заданными свойствами - равновесным давлением

диссоциации гидридных фаз, термодинамическими характеристиками процесса гидридообразования и т.д.

Найденные тенденции, которые носят монотонный характер, характерные для двух систем, позволили математически описать основные кристаллохимические параметры сплавов систем Ti-V-Mn и (Ti_{0,9}Zr_{0,1})-V-Mn и термодинамические характеристики реакции образования гидридов. Имея достаточный массив экспериментальных данных, используя математические методы эти характеристики были аппроксимированы функцией. В простейшем случае функция, описывающая монотонную зависимость "состав-свойство", может быть представлена в виде полинома второй степени в котором аргументами являются концентрации образующих ИМС компонентов (x_i, x_j):

$$F(x) = Y_0 + \sum A_i x_i + \sum B_{ij} x_i x_j$$

Используя экспериментальные данные, были определены коэффициенты уравнений (Y_0, A_i, B_{ij}) для параметров ячеек и термодинамических характеристик реакции с водородом. Расчет коэффициентов полинома дает следующие уравнения для функций определяемых параметров:

$$a(C) = 6.50 - 1.74C_{Ti} - 3.28C_{Mn} - 0.19C_V + 3.21C_{Ti}^2 - 1.73C_{Ti}C_{Mn} + 0.14C_{Ti}C_V + 2.59C_{Mn}^2 - 0.83C_{Mn}C_V - 1.21C_V^2;$$

$$c(C) = 9.56 - 1.40C_{Ti} - 1.78C_{Mn} - 1.57C_V + 0.53C_{Ti}^2 - 0.05C_{Ti}C_{Mn} - 0.76C_{Ti}C_V - 0.17C_{Mn}^2 + 0.57C_{Mn}C_V + 0.33C_V^2;$$

$$\Delta H(C) = 208.01 - 227.79C_{Ti} - 375.88C_{Mn} + 45.86C_V + 376.57C_{Ti}^2 - 101.15C_{Ti}C_{Mn} - 34.13C_{Ti}C_V + 292.58C_{Mn}^2 - 184.84C_{Mn}C_V - 73.88C_V^2;$$

$$\Delta S(C) = 191.99 + 22.09C_{Ti} - 361.43C_{Mn} + 94.15C_V + 316.57C_{Ti}^2 - 519.99C_{Ti}C_{Mn} + 359.43C_{Ti}C_V + 558.73C_{Mn}^2 - 275.25C_{Mn}C_V - 61.30C_V^2.$$

Таблица 5.

Термодинамические параметры сплавов систем Ti-V-Mn и (Ti,Zr)-V-Mn.

Состав ИМС	Термодинамические параметры				Р _{дисс.,атм.} T=295K	
	расчет		эксперимент		расчет	эксперимент
	ΔH, кДж/мольH ₂	ΔS, Дж/К·моль	ΔH, кДж/мольH ₂	ΔS, Дж/К·моль	Р _{дисс}	Р _{дисс}
TiMn _{1,25} V _{0,5}	36.4	124.0	37.0±1	117.9±1	1.1	1.3
TiMn _{1,4} V _{0,7}	34.2	123.5	34.6±0.3	113.0±0.5	2.5	3.1
Ti _{0,9} Zr _{0,1} Mn _{1,3} V _{0,4}	40.1	120.0	37.8±0.5	120.6±1.8	0.1	0.1
Ti _{0,9} Zr _{0,1} Mn _{1,6} V _{0,4}	30.0	116.5	32.7±0.4	125.9±1	6.1	4.5
TiMn _{1,3} V _{0,2} *	34.2	113.6	32.4	109.1	0.77	0.93
TiMn _{1,3} V _{0,6} *	35.2	123.8	35.8	119.3	1.71	0.97

*-литературные данные

Проверку адекватности модели проводили на основании серии контрольных экспериментов, а также сравнением расчета с известными литературными данными (табл.5).

Как видно из представленных данных, полученные функции, позволяют достаточно корректно предсказать водородсорбционные свойства как стехиометрических, так и нестехиометрических фаз Лавеса систем Ti(Zr)-V-Mn.

Выводы

1. Методами электронной микроскопии, электронно-зондового микроанализа, рентгенофазового анализа впервые определены границы области существования гексагональной фазы Лавеса в системах Ti-V-Mn и $(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{-V-Mn}$.
2. Впервые исследовано взаимодействие водорода с нестехиометрическими сплавами систем Ti-V-Mn и $(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{-V-Mn}$, со структурой фазы Лавеса C14. Установлено, что сплавы абсорбируют до 2.1 масс.% водорода в мягких условиях. Стабильность образующихся гидридов определяется составом исходных интерметаллических соединений. Определены термодинамические характеристики образующихся гидридных фаз.
3. Показано, что замещение титана и марганца цирконием и ванадием в сплавах со структурой фазы Лавеса приводит к повышению стабильности гидридных фаз. Наблюдается корреляция между кристаллохимическими характеристиками исходных ИМС и физико-химическими свойствами образующихся на их основе гидридов.
4. Впервые проведено рентгено- и нейтронографическое исследование структуры $\text{TiMn}_{1.5}\text{V}_{0.5}$, $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{1.25}\text{V}_{0.25}$ и $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{1.25}\text{V}_{0.25}\text{D}_{2.8}$. Установлено, что атомы дейтерия располагаются в тетраэдрических пустотах 24(l), 12(k₁), 6(h₁) с максимальным содержанием активных к водороду компонентов.
5. Показано, что замена дорогостоящего ванадия более дешевым сплавом - феррованадием, не приводит к ухудшению водород-сорбционных

характеристик сплавов Ti-V-Mn и (Ti_{0.9}Zr_{0.1})-V-Mn, со структурой фазы Лавеса.

6. Предложена модель математического расчета кристаллохимических параметров сплавов и термодинамических характеристик процесса гидридообразования в системах Ti-V-Mn и (Ti_{0.9}Zr_{0.1})-V-Mn, которая достаточно корректно предсказывает водородсорбционные свойства как стехиометрических, так и нестехиометрических сплавов со структурой фаз Лавеса.

Основное содержание работы изложено в следующих работах:

1. Bezuglaya T.N., Mitrokhin S.V. and Verbetsky V.N. Study of structure and hydrogen absorption properties of alloys of Ti-V-Mn system // Proc. VIth Int. Conf. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides, Katsiveli, Yalta, Ukraine, September 2-8, 1999. p.106
2. Bezuglaya T.N., Mitrokhin S.V. and Verbetsky V.N. New hydrogen absorbing alloys of Laves phase type // International Scientific Journal for alternative Energy and Ecology. 2000. V.1. P.153-162.
3. Mitrokhin S.V., Bezuglaya T.N. and Verbetsky V.N. Nonstoichiometric Laves Phase Alloys as Efficient Hydrogen Storage Media // Proc. 13th World Hydrogen Energy Conf., Beijing, 11-15 June 2000, p.534-539.
4. Безуглая Т.Н. Фазовые равновесия и взаимодействие с водородом сплавов систем Ti(Zr)-V-Mn. // Тез. Научн. Конф. МГУ" Ломоносовские чтения-2000", 12-15 апр., Москва. 2000.с. 89.
5. Bezuglaya T.N., Mitrokhin S.V. and Verbetsky V.N. HYDROGEN INTERACTION WITH ALLOYS OF Ti(Zr)-Mn-V SYSTEMS // Proc. VIIth Int. Conf. Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides, 16-23 September 2001, Crimea, Ukraine, p.242.
6. Bezuglaya T.N., Mitrokhin S.V., Somenkov V.A., Glazkov V.P., Savenko B.N., Verbetsky V.N. Structure investigation of nonstoichiometric Ti(Zr)-V-Mn hexagonal Laves phases and their hydrides // Proc. 7th Int. Conf. Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides, 16-23 September 2001, Crimea, Ukraine, p.130.
7. S.V.Mitrokhin, T.N.Bezuglaya and V.N.Verbetsky. Some useful hydrogen sorption properties of Laves phase hydrogen storage alloys // Proc. Int. Symp. HYPOTHESIS IV, 9-14 September 2001, Stralsund, Germany, Fachhochschule Stralsund, 2001, v.2, p.266-273.
8. Безуглая Т.Н. Структура и водородсорбционные свойства сплавов системы Ti(Zr)-V-Mn, со структурой фазы Лавеса. // Тез. Научн. Конф. МГУ" Ломоносовские чтения-2001", 12-15 апр., Москва. 2001.с. 109.
9. 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. V.330-332. P.146-151.